

# *FENÓMENOS DE TRASPORTE EN METALURGIA EXTRACTIVA*

*Clase 03/05*

*Transporte de Masa*

Prof. Leandro Voisin A, MSc., Dr.

Académico – Universidad de Chile

Jefe del Laboratorio de Pirometalurgia

Investigador Senior - Tohoku University, Japan.

## ***Difusión de masa en estado no estacionario***

*La concentración de las especies cambia con el tiempo. Se debe desarrollar una serie de ecuaciones que permitan calcular la composición en función del tiempo y la localización. Para hacer esto se usa la expresión general de balance de material:*

$$\mathbf{Acumulación = Entrada + Generación - Salida - Consumo}$$

*En el caso de un sistema no reactivo sin los términos de generación y consumo se tiene:*

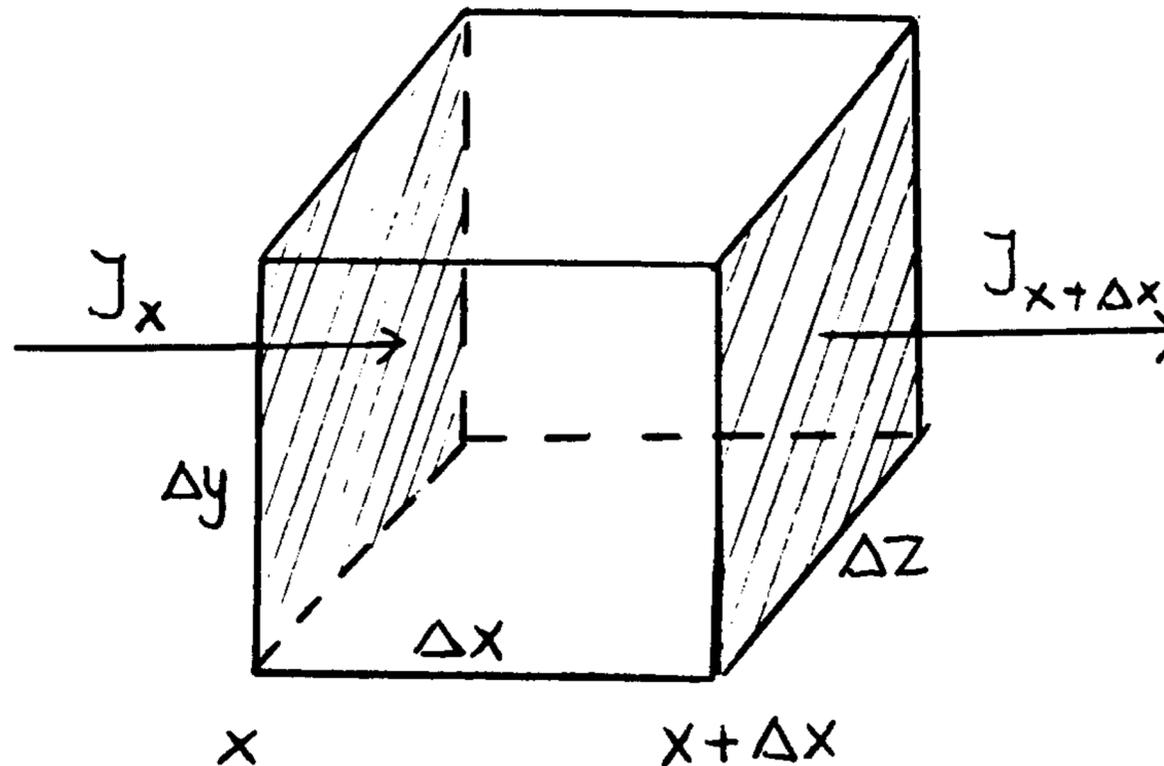
$$\mathbf{Acumulación = Entrada - Salida}$$

*Esto se aplica al sistema total ó a un volumen de control que se quiere encontrar. Para transferir esto a una expresión matemática se debe*

- i) especificar el volumen de control con sus límites bien definidos, y*
- ii) reemplazar sus términos con ecuaciones matemáticas.*

## ***Difusión de masa en estado no estacionario***

*Para desarrollar una ecuación unidimensional consideremos la figura siguiente con un coeficiente de difusión constante*



## Difusión de masa en estado no estacionario

Las moléculas de A difunden en la dirección  $x$  dentro del volumen de control  $\Delta x \Delta y \Delta z$  a través de un área seccional  $\Delta y \Delta z$  en una ubicación  $x + \Delta x$ . En la ubicación  $x$  el flujo (mol A/s) de moléculas de A que entran en el volumen elemental es:

$$J_x = -D_{AB} \Delta y \Delta z \left( \frac{d[A]}{dx} \right)_x$$

Donde  $(d[A]/dx)$  es el gradiente de concentración en la ubicación  $x$ . el flujo que sale en  $x + \Delta x$  es:

$$\begin{aligned}
 J_{x+\Delta x} &= -D_{AB} \Delta y \Delta z \left( \frac{d[A]}{dx} \right)_{x+\Delta x} = -D_{AB} \Delta y \Delta z \left( \frac{d([A]) + \frac{d[A]}{dx} \Delta x}{dx} \right) = \dots \\
 &\dots - D_{AB} \Delta y \Delta z \left( \frac{d[A]}{dx} + \frac{d^2[A]}{dx^2} \Delta x \right)
 \end{aligned}$$

## Difusión de masa en estado no estacionario

El flujo neto dentro del sistema (flujo entra – flujo sale) es:

$$J_x - J_{x+\Delta x} = D_{AB} \Delta x \Delta y \Delta z \frac{d^2 [A]}{dx^2} = D_{AB} \Delta V \frac{d^2 [A]}{dx^2}$$

Este flujo neto conduce a un cambio en la concentración dentro del volumen elemental:

$$\text{Cambio} = \Delta V \cdot \frac{d[A]}{dt} = J_x - J_{x+\Delta x} = D_{AB} \Delta V \cdot \frac{d^2 [A]}{dx^2}$$

Así, se obtiene la llamada segunda ley de difusión de Fick:

$$\frac{d[A]}{dt} = D_{AB} \frac{d^2 [A]}{dx^2}$$

Para resolver esta ecuación se necesitan dos ecuaciones de borde y las condiciones iniciales.

# Difusión de masa en estado no estacionario

**Tabla 1.**

*ecuaciones de difusión en estado no estacionario para distintas geometrías considerando gradiente de concentración sólo en -x ó -r.*

Sólido	Ecuación
Placa plana	$\frac{d[A]}{dt} = D_{AB} \frac{d^2[A]}{dx^2}$
Cilindro	$\frac{d[A]}{dt} = \frac{D_{AB}}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d[A]}{dr} \right)$
Esfera	$\frac{d[A]}{dt} = \frac{D_{AB}}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d[A]}{dr} \right)$

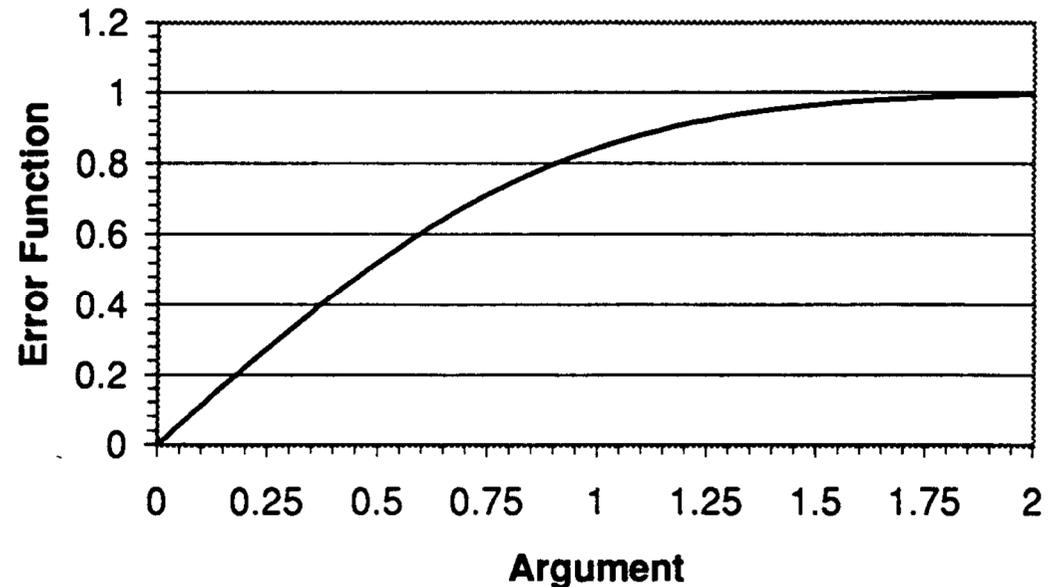
## *Modelo semi-infinito*

- ✓ *Este modelo asume que el cambio de concentración que toma lugar en la superficie no tiene tiempo para afectar todo el sistema.*
- ✓ *Es aplicable cuando el proceso se efectúa en un corto período de tiempo ó el sistema es muy grande.*
- ✓ *Se asume en casos en que la difusión de las especies penetran una corta distancia dentro del sólido.*
- ✓ *En términos de difusión: en un sólido semi infinito con una concentración constante en la superficie después del tiempo cero, la concentración en función del tiempo y la posición esta dada por:*

$$\frac{[A(x, t)] - [A_s]}{[A_0] - [A_s]} = \text{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} \right)$$

## Difusión de masa en estado no estacionario

$$\frac{[A(x,t)] - [A_s]}{[A_0] - [A_s]} = \text{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} \right)$$



donde:

$A(x,t)$  - concentración de A a una distancia  $x$  de la superficie

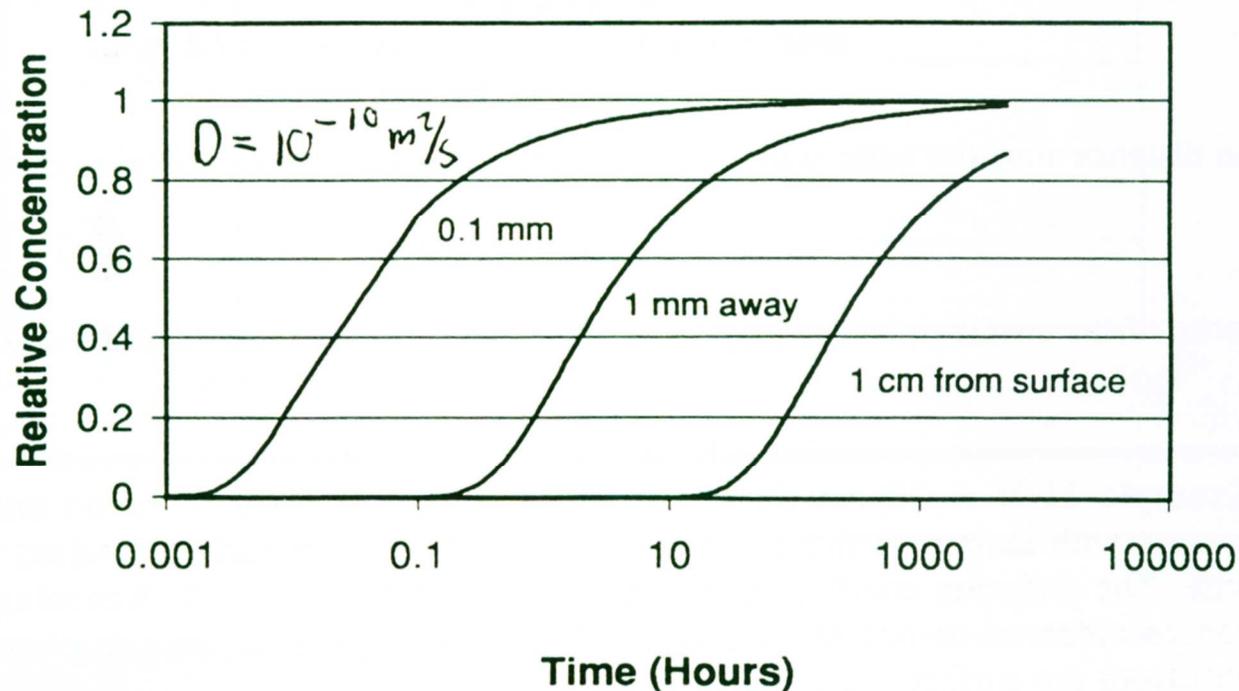
$A_s$  - concentración en la superficie

$A_0$  - concentración inicial

$D_{AB}$  - coeficiente de difusión de A en el sólido.

Esta ecuación es similar a aquella de conducción de calor en estado no estacionario. La función error «erf» varía de cero a 1 así como el argumento  $x/(4D_{AB}t)^{1/2}$  aumenta de 0 a  $\infty$ .

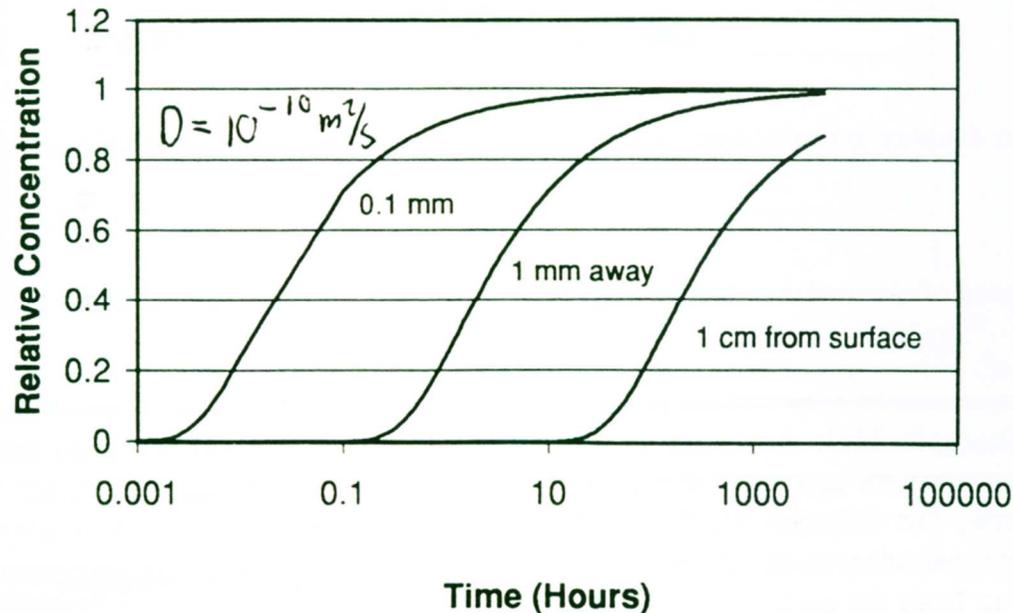
## *Difusión de masa en estado no estacionario*



*Inmediatamente que el cambio ha tomado lugar en la superficie, el tiempo  $t$  es básicamente cero, y el argumento que es proporcional a  $1/t^{1/2}$ , es muy grande.*

*La función error es entonces 1 y la concentración  $A(x,0)$  en cualquier ubicación fuera de la superficie es igual a su valor inicial  $A_0$ . La concentración de  $A$  en la superficie desde un  $t = 0$  aumenta a  $t = 1$ .*

## Difusión de masa en estado no estacionario



$$F_o = \frac{D_{AB} \cdot t}{L^2}$$

*Se debe notar que de 1 a 10 mm fuera de la superficie, toma un tiempo relativamente largo como para que tome lugar cualquier cambio. Los procesos difusivos en sólidos son procesos muy lentos.*

*Para difusión de masa, el número de Fourier se define como:*

*Cuando el número de Fourier es mucho menor que 1 ( $F_o \ll 1$ ), significa que el proceso de difusión sólo ha comenzado sin llegar al otro extremo de la placa.*

## *Difusión de masa en estado no estacionario*

$$F_o = \frac{D_{AB} \cdot t}{L^2}$$

*Para números de  $F_o$  menores a 0,01 no ocurren cambios en toda la cara opuesta a la zona afectada. En estos casos se puede usar el modelo semi infinito.*

*El otro extremo es para números de  $F_o$  muchos mayores que uno ( $F_o > 5$ ). En tales casos el equilibrio en estado estacionario se aproxima al equilibrio.*

*Para números de Fourier entre 0,1 y 5, el sistema es más difícil de analizar porque no se puede aplicar el modelo semi infinito ni se ha alcanzado el estado estacionario.*

## *Difusión de masa en estado no estacionario*

*El número de Fourier se puede usar para estimar cuanto tiempo ha tomado lugar la transferencia de masa..*

*Para placas planas podemos estimar el tiempo requerido en alcanzar el otro extremo definiendo el número de Fourier igual a 0,1.*

*Por ejemplo, para una placa de acero de 1 mm de espesor a 750 °C, con  $D_{CA} = 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ , el t. requerido para que el C sea percibido en el extremo opuesto de la superficie es:*

$$\text{tiempo} \approx 0,1 \frac{0,001^2}{10^{-12}} \text{ s} = 10^5 \text{ s} = 27,8 \text{ h}$$

*La distancia dentro del sólido que es notoriamente afectada por cualquier cambio en la superficie esta dada por:*

$$L = \sqrt{10D_{AB}t}$$

## *Difusión de masa en estado no estacionario*

### *Ejemplo 9:*

*Una placa de 10 cm de espesor de hierro puro a 1000 °C se pone en contacto por uno de sus lados con carbón, de tal manera que la concentración aumenta súbitamente de 0 a 0,5 % en peso. El coeficiente de difusión del carbón en hierro es  $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ .*

*Asumiendo que la concentración de carbón en la superficie permanece constante a 0,5%. Se pide determinar la concentración a 1 mm de la superficie después de 1 hora.*

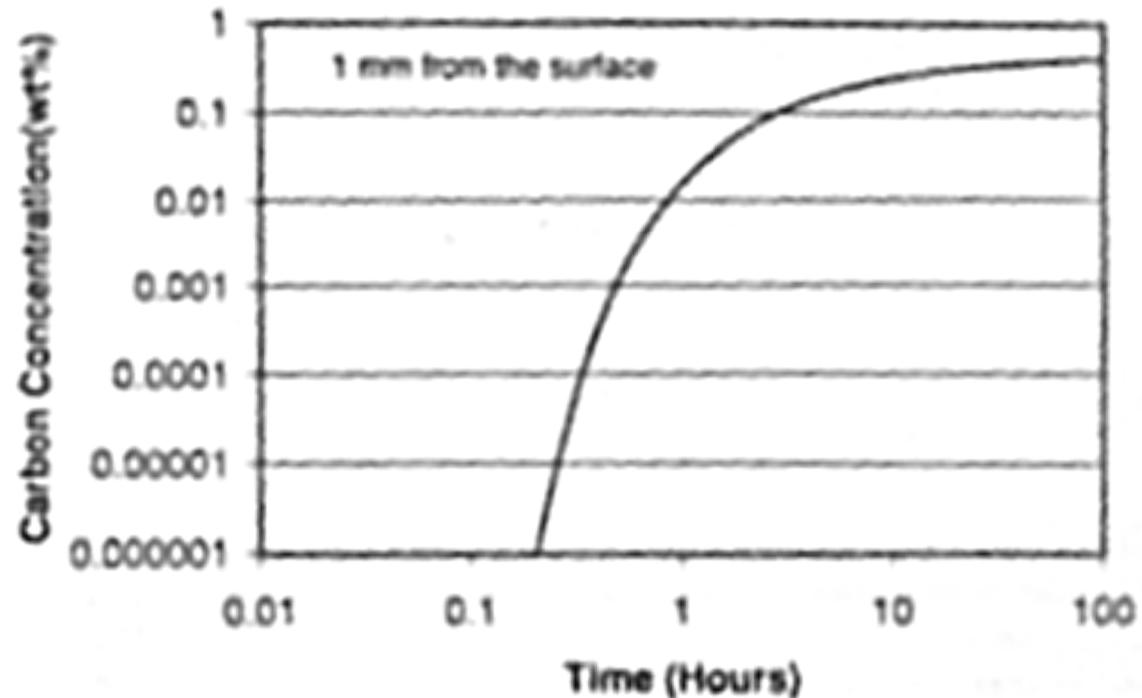
*Ejemplo 9, Solución:*

$$\frac{[C(x,t)] - [C_s]}{[C_0] - [C_s]} = \frac{[C(x,t)] - 0,5}{0 - 0,5} = \text{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} \right)$$

*Asumiendo que el modelo semi infinito es válido, por inserción de los datos entregados, siendo  $[C(\text{wt}\%)]$  la concentración de carbón a la distancia  $x$  de la superficie*

## Difusión de masa en estado no estacionario

*[C] v/s f(t),  
1 mm desde la superficie*



$$[C(\text{ wt}\%)] = 0,5 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{\sqrt{4D_{AB}t}} \right) \right] = 0,5 \cdot [1 - \operatorname{erf}(1521 \cdot x)]$$

*Recuerde que estos cálculos son válidos sólo si el modelo semi infinito es válido ( $Fo < 1$ ). En este caso particular este es valido hasta un  $t = 0,1L^2/D = 9.200 \text{ h}$ . Para tiempos más largos tenemos que usar métodos numéricos para encontrar la concentración.*

## **Difusión en estado no estacionario**

### **Solución numérica**

- ✓ *Para resolver problemas en estado no estacionario se deben desarrollar ecuaciones unidimensionales, usando un sistema de malla consistente de puntos nodales.*
- ✓ *Cada punto nodal  $(m, i)$  considera una ubicación y un tiempo. La integral  $i$  se define como:  $t = i \cdot \Delta t$  ;  $i = 0, 1, 2, 3, \dots$  donde  $\Delta t$  es el paso del tiempo y  $t$  es el tiempo después de iniciado el proceso.*
- ✓ *La ubicación dentro del sólido está dada por:  $x = m \cdot \Delta x$ ;  $m = 0, 1, 2, 3, \dots, M$ ;  $L = M \cdot \Delta x$ , donde  $L$  es la longitud total del sistema. Para  $t = 0$ , el sistema tiene su concentración inicial.*
- ✓ *Para determinar como cambia con el tiempo, se ha desarrollado un conjunto de ecuaciones que permiten resolver el balance de materia para cada nodal en función del tiempo.*

## **Difusión en estado no estacionario**

### **Solución numérica**

*El balance de materia para el punto nodal (m, i+1) está dado por:*

***mol-ent en el punto nodal (m-1, i) – mol-sal en el punto nodal (m+1, i)***  
***= ganancia molar del punto nodal (m, i+1) versus ese nodo (m, i).***

*Consideremos una especie de A difundiendo en una matriz de B. En términos de nuestra red nodal, el balance molar es expresado por:*

$$-D_{AB} \frac{[A]_{m,i} - [A]_{m-1,i}}{\Delta x} \Delta y \Delta z \Delta t - \left( -D_{AB} \frac{[A]_{m+1,i} - [A]_{m,i}}{\Delta x} \Delta y \Delta z \Delta t \dots \right. \\ \left. \dots = \Delta x \Delta y \Delta z \cdot ([A]_{m,i+1} - [A]_{m,i}) \right)$$

*Para  $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ , la concentración en el nodo (n, i+1) es:*

$$[A]_{m,i+1} = [A]_{m,i} + \frac{D_{AB} \Delta t}{(\Delta x)^2} ([A]_{m-1} + [A]_{m+1} - 2[A]_{m,i})$$

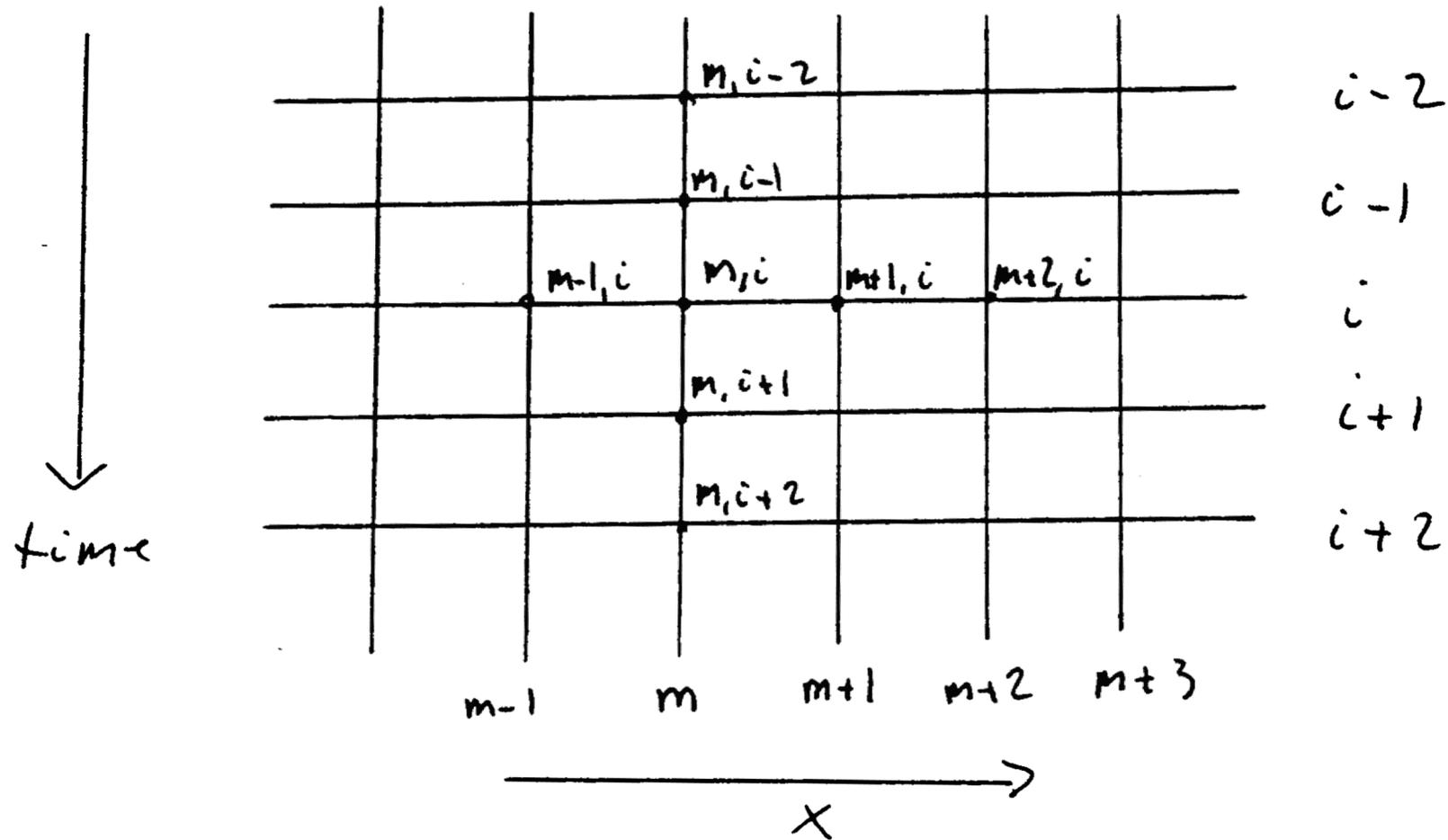
## **Difusión en estado no estacionario**

### **Solución numérica**

- ✓ *Este método de solución es llamado explícito debido a que la concentración del nodo en el nuevo tiempo  $(m, i+1)$  está basada en la concentración conocida en el tiempo presente  $[(m-1,i), (m,i), y (m+1,i)]$ .*
- ✓ *Para resolver el conjunto de ecuaciones algebraicas se utiliza un proceso directo. El factor  $D_{AB}\Delta t/(\Delta x^2)$  es el número nodal de Fourier de difusión.*
- ✓ *Se ha encontrado que la solución converge cuando los pasos tiempo y distancia se encuentran de tal manera que el número de Fourier sea menor ó igual a 0,5.*

# Difusión en estado no estacionario

## Solución numérica



**Red nodal para difusión en estado no estacionario**

## **Difusión en estado no estacionario**

### **Solución numérica**

*Ejemplo 10:*

*Demuestre que la ec. numérica es equivalente a la segunda ley de Fick*

*Ejemplo 10, Solución:*

$$\frac{[A]_{m,i+1} - [A]_{m,i}}{\Delta t} = D_{AB} \frac{([A]_{m+1,i} - [A]_{m,i}) - ([A]_{m,i} - [A]_{m-1,i})}{(\Delta x)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{d[A]}{dt} = D_{AB} \frac{\frac{[A]_{m+1,i} - [A]_{m,i}}{\Delta x} - \frac{[A]_{m,i} - [A]_{m-1,i}}{\Delta x}}{\Delta x} = D_{AB} \frac{d^2[A]}{dx^2}$$

*Se debe notar, que las derivaciones anteriores son válidas para pequeños valores de  $\Delta x$  y  $\Delta t$ . El uso de tiempos más largos y pasos de distancias mayores son las incertezas asociadas al uso de métodos numéricos.*

## ***Difusión en estado no estacionario***

### ***Condiciones de borde***

*Para resolver la ec. numérica no estacionaria unidimensional se necesitan dos condiciones de borde y el perfil de concentración en algún punto en el tiempo, normalmente la condición inicial.*

#### ***Concentración de la superficie fija***

*En situaciones donde la temperatura de la superficie es conocida, se asigna la concentración conocida ( $[A](0,i) = A_s$ ).*

#### ***Superficie adiabática***

*Se refiere a una superficie perfectamente aislada a través de la cual no hay transferencia de masa. Tal superficie se llama adiabática.*

*esta situación ocurre con simetría a través de la interface.*

*Debido a que el punto nodal (0,i) está en la superficie, su volumen es sólo la mitad de cualquiera en el seno del nodo.*

## Difusión en estado no estacionario

### Condiciones de borde

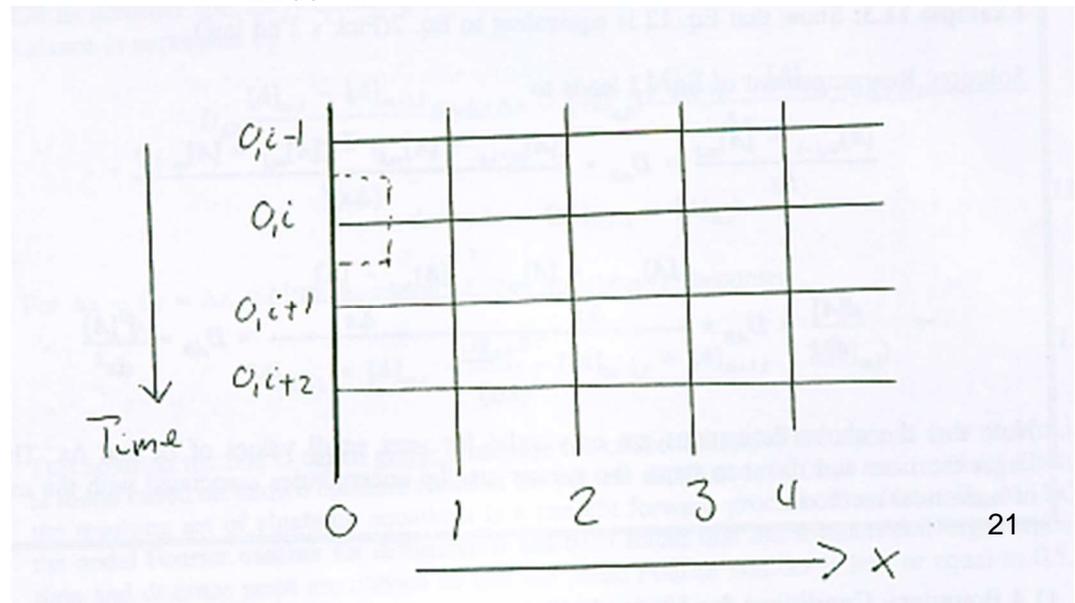
El balance de materia para el punto nodal (0,i) es:

$$0 - (-D_{AB}) \frac{[A]_{1,i} - [A]_{0,i}}{\Delta x} \Delta y \Delta z \Delta t = \frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{2} ([A]_{0,i+1} - [A]_{0,i})$$

Después algunos arreglos la concentración en el nodo (1,i+1) queda como sigue:

$$[A]_{0,i+1} = [A]_{0,i} + \frac{2 D_{AB} \Delta t}{\Delta x^2} ([A]_{1,i} - [A]_{0,i})$$

Red de trabajo nodal para  
interface adiabática sin  
transferencia de masa



# ***Difusión en estado no estacionario***

## ***Solución numérica***

### ***Ejemplo 10:***

*Una placa de acero de 1 cm de espesor tiene inicialmente una concentración de 1 % en peso de carbón.*

*En algún punto ambas superficies son súbitamente expuestas a una atmósfera oxidante conduciendo a la oxidación y remoción del carbón desde su superficie.*

*A 1450 °C, el coeficiente de difusión del carbón en acero es de  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s.*

*Determinar como la concentración de carbón cambia en el tiempo.*

# **Difusión en estado no estacionario**

## **Solución numérica**

### *Ejemplo 10, Solución:*

*Ambos lados de la placa son descarburizados y existe una simetría a lo largo del centro de la placa. Se necesita analizar sólo la mitad de la hoja, con un límite adiabático en el centro (no hay difusión a través de la línea de simetría) y con un contenido de carbón igual a cero en la superficie.*

*Se escoge  $\Delta x = 0,001$  m. eligiendo un paso de tiempo de 3600 s (1h) conduce a un número de Fourier de 0,36 que da el criterio de estabilidad.*

*Este largo período de tiempo indica que tomará un largo tiempo en descarburizarse.*

## ***Difusión en estado no estacionario***

### ***Solución numérica***

*Ejemplo 10, Solución:*

*Insertando éste nodal número de Fourier en la ecuación correspondiente se tiene la siguiente representación en el seno de los nodos:*

$$[C]_{m,i+1} = [C]_{m,i} \cdot 0,36 ([C]_{m-1,i} + [C]_{m+1,i} - 2[C]_{m,i})$$

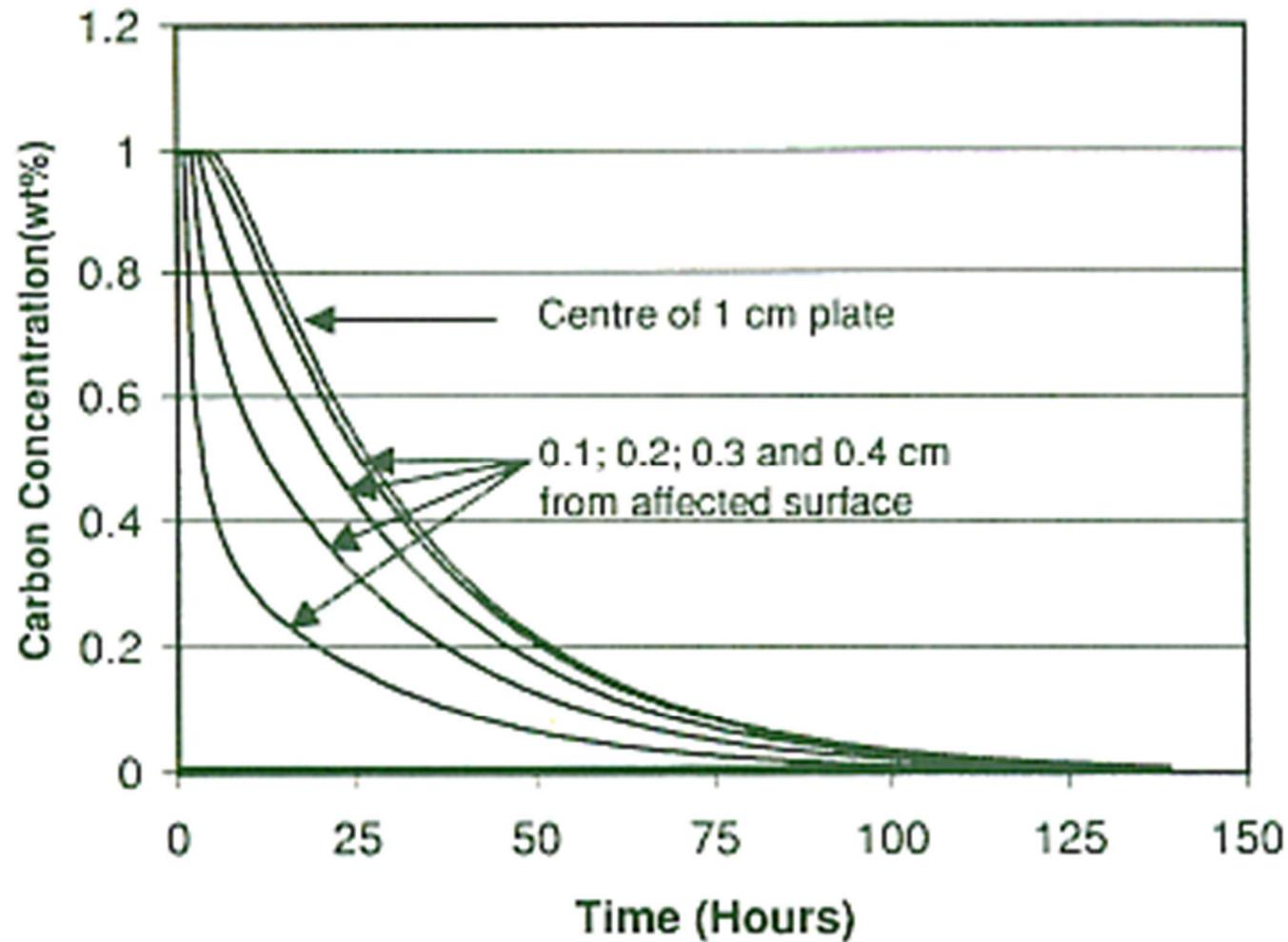
*Los nodos en la superficie (0,i) donde el carbón súbitamente disminuye a cero, tienen un valor asignado de 0 para i mayor ó igual a 1. los nodos (5,i) a través del plano de simetría ( $[C]_{4,i} = [C]_{6,i}$ ) que está perfectamente aislado corresponde a:*

$$[C]_{5,i+1} = [C]_{5,i} + 2 \cdot 0,36 \cdot ([C]_{4,i} - [C]_{5,i})$$

## *Difusión en estado no estacionario*

### *Solución numérica*

*Ejemplo 10, Solución:*



*Perfil de concentración en una hoja de acero en función del tiempo*

## ***Difusión en estado no estacionario***

### ***Solución numérica***

#### *Ejemplo 10, Solución:*

*Con esta representación se obtienen las concentraciones calculadas mostradas en la Figura siguiente.*

*Las concentraciones en los nodos  $(1, i)$  a  $(5, i)$  son dibujados versus el tiempo.*

*Se puede ver que toma cerca de 125 horas antes que la concentración de carbón en el centro de la placa se aproxime a cero.*

*Esto corresponde a un número total de Fourier  $(D \cdot t / L^2)$  de 1,8.*

*Notar que debido a que la placa es afectada por ambos lados la longitud característica  $(L)$  es la mitad de espesor (0,5 cm)*