

Análisis Comparativo de la Difusividad Efectiva, Artificial y Real en Materiales Porosos

Comparative analysis of effective, artificial and real diffusivity in porous materials

Pablo Olivares, Jorge Manríquez
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería
Universidad de Santiago de Chile
jorge.manriquez@usach.cl

Resumen

El presente estudio uso la modelación y simulación numérica mediante un software comercial, para comparar el transporte de una especie a través de un material poroso resolviendo las ecuaciones de Brinkmann que emplea el concepto de la difusividad efectiva, porosidad y tortuosidad, la difusión a través de una estructura porosa simplificada y finalmente una estructura porosa real tomada a través de microscopía electrónica usando las ecuaciones de movimiento acopladas a transporte de especies con términos convectivos y difusivos que varían en el tiempo, es decir, desde un sistema simplificado a lo más real. La concentración alcanza el estado estacionario luego de 0,05 s en el granulo artificial y en 0,055 s en el ramificado y alcanzado el estado estacionario el flujo promedio para el granulo artificial es de $8,051 \times 10^{-3}$ [mol.m²/s] y para el granulo ramificado es de 25×10^{-3} [mol.m²/s]. Esto quiere decir que a medida que la estructura se acerca a un granulo real, el modelo Brinkmann que es una modificación de las ecuaciones de transporte usando una superficie compacta, es menos representativo ya que de difusividad efectiva no es capaz de representar el transporte convectivo – difusivo ni la porosidad y tortuosidad empleadas a una verdadera estructura porosa.

Palabras Clave: Difusividad; Porosidad; Tortuosidad; Difusividad efectiva; Convección.

Abstract

The present study used modeling and numerical simulation supported by commercial software, to compare the transport of a species through a porous material. The Brinkmann equations were solved using the concept of effective diffusivity, porosity and tortuosity, diffusion through a simplified porous structure and finally a real porous structure obtained from electron microscopy using the equations of movement coupled to transport of species with convective and diffusive terms that vary in time; that is, from a simplified system to the most real. The concentration reaches the steady state after 0.050 s in the artificial granule and 0.055 s in the branched state. When the steady state was reached, the average flow for the artificial granule was 8.051×10^{-3} [mol.m²/s] and for the branched granule it was 25×10^{-3} [mol.m² / s]. This result means that as the structure approaches a real granule, the Brinkmann model, that is a modification of the transport equations using a compact surface, is less representative since effective diffusivity is not able to represent the convective-diffusive transport neither the porosity and tortuosity employed to a true porous structure.

Keywords: Diffusivity; Porosity; Tortuosity; Effective diffusivity; Convection.

Introducción

El modelo introduce el concepto de la difusividad efectiva en materiales porosos mediante la comparación del transporte difusivo a través de una estructura porosa artificial y una más cercana a lo que se encuentra en la realidad respecto de una estructura homogénea simplificada.

1. Antecedentes Teóricos

Los poros de un granulo no son rectos, ni cilíndricos; más bien son una serie de trayectos tortuosos, con interconexiones que consisten en caminos de área de sección variable (ver Figura N° 1). Por lo tanto, no se puede plantear que la difusión se produce en todos y en cada uno de los tortuosos caminos de una estructura porosa. Por ello es que se define la difusividad efectiva, que describe una difusión promedio que ocurre dentro de un granulo (Fogler, 2001).

La difusividad efectiva toma en cuenta el hecho de que:

- No toda el área normal a la dirección del flujo está disponible para la difusión de las moléculas (es decir, no es toda hueca).
- Los caminos son tortuosos.
- Los poros tienen área de sección transversal variable.
- La difusividad efectiva (D^{eff}) está relacionada con difusión libre (D) por la siguiente expresión:

$$D^{eff} = D \frac{\epsilon}{\tau} \quad (1)$$

Donde ϵ es la porosidad de la estructura y es la tortuosidad, la primera relaciona el volumen de espacio hueco respecto al volumen total. Mientras que la segunda representa una medida de la longitud real por unidad de longitud efectiva que tiene una molécula para difundir en un granulo poroso (Szekely y Themelis, 1971; Gaskell, 1992; Comsol Multiphysics, 2007; Comsol multiphysics, 2013).

2. Descripción del Modelo

2.1 Geometría

A continuación se presentan las geometrías utilizadas en el programa como gránulos porosos, en la izquierda la estructura porosa artificial y en la

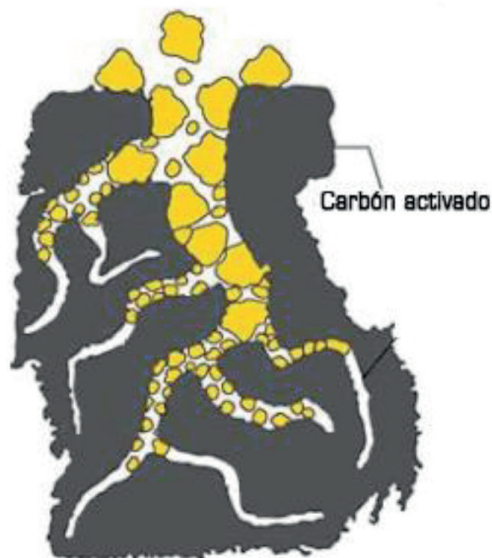


Figura N° 1. Esquema de una estructura porosa, partícula de carbón activado.

derecha la estructura ramificada o más “real”. Ver Figura N° 2.

2.2 Definición del Modelo para el estudio

La ecuación del modelo en el dominio presentado en la Figura N° 2, correspondiente a la física de transporte de especies diluidas, en su condición dependiente del tiempo es:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + u \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot (D \nabla c_i) + R_i \quad (2)$$

El término de la izquierda corresponde a la variación en el tiempo de la concentración del soluto i , $u \cdot \nabla c_i$ representa al mecanismo de transporte de masa por convección, $\nabla \cdot (D \nabla c_i)$ representa al transporte de masa por difusión y finalmente R_i corresponde al término fuente correspondiente a una reacción química.

El modelo a estudiar no considera el término convectivo ni una fuente externa por lo que la ecuación resultante es:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c_i) \quad (3)$$

Donde c_i esta en mol/m^3 y D el coeficiente de difusión en m^2/s .

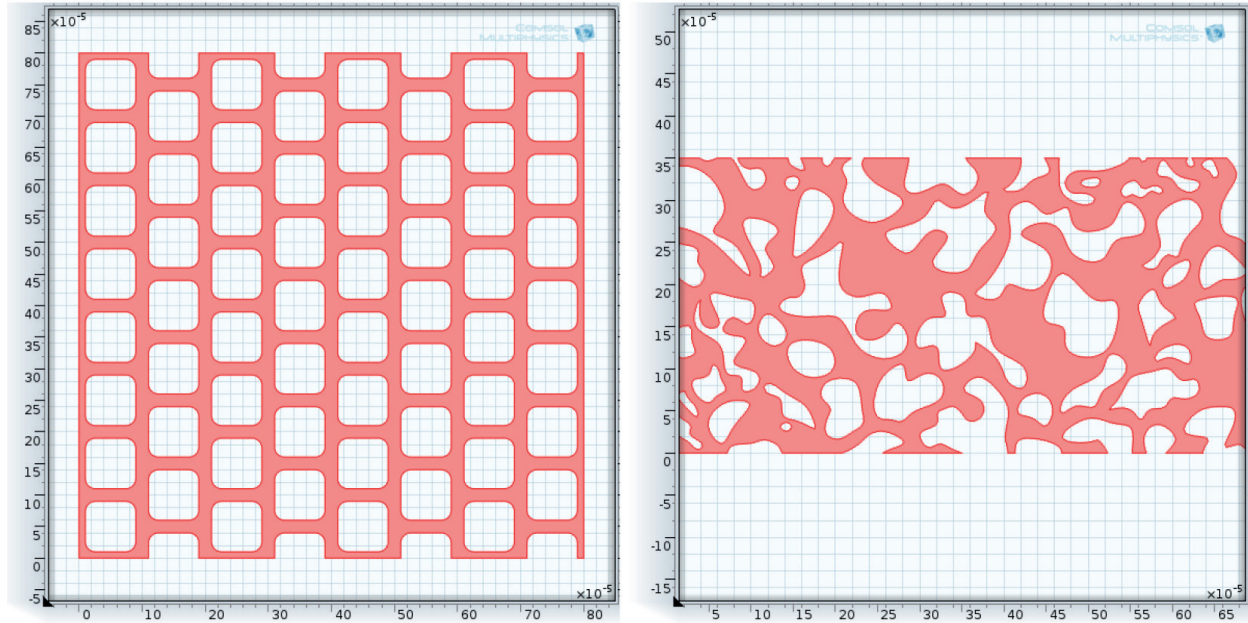


Figura N° 2. Estructuras porosas artificial y real.

2.3 Condiciones de Borde

Las condiciones de borde son de tres tipos. Una condición de borde de concentración aplicada en el lado vertical izquierdo de las estructuras en Figura N° 2 expresada como:

$$c = c_0 \quad (4)$$

Donde c_0 : Concentración inicial [mol/m³]

El borde vertical derecho de las estructuras en Figura N° 2 se establece según:

$$-(D\nabla c_i) \cdot n = k_m(c - c_b) \quad (5)$$

Donde

k_m : Coeficiente de transferencia de masa [m/s]

c_b : Concentración de la solución en el seno del fluido, fuera de la estructura porosa.

Los restantes bordes corresponden a bordes de aislación según:

$$-(D\nabla c_i) \cdot n = 0 \quad (6)$$

La condición inicial está dada por el perfil en forma de campana de la concentración a lo largo del eje x , con su máximo en $x=0$, correspondiente a $c = c_0$.

$$c(t_0) = c_0 \exp(-ax^2) \quad (7)$$

2.4 Parámetros

Tabla N° 1. Parámetros del Sistema.

| Parámetro | Expresión |
|--------------------------------------|--------------------------|
| Coeficiente de Difusión | 10-5 [m ² /s] |
| Concentración inicial | 3[mol/m ³] |
| Coeficiente de transferencia de masa | 5 [m/s] |
| Constante adimensional | 1000 |

3. Resultados y Discusiones

Las simulaciones se ejecutaron desde $t=0$ a $t=0,1$ s para el granulo artificial y desde $t = 0$ a $t = x,11$ para la estructura más real, tiempos en que las estructuras alcanzan el estado estacionario.

La Figura N° 3 muestra el perfil de concentración luego de 0,05 s en el granulo artificial y en 0,055 en el ramificado. En esta etapa la concentración casi ha alcanzado el estado estacionario, lo cual es visible debido al perfil casi lineal de la concentración a través de ambas estructuras.

En la modelación de materiales porosos, conocer el valor exacto de la concentración en la estructu-

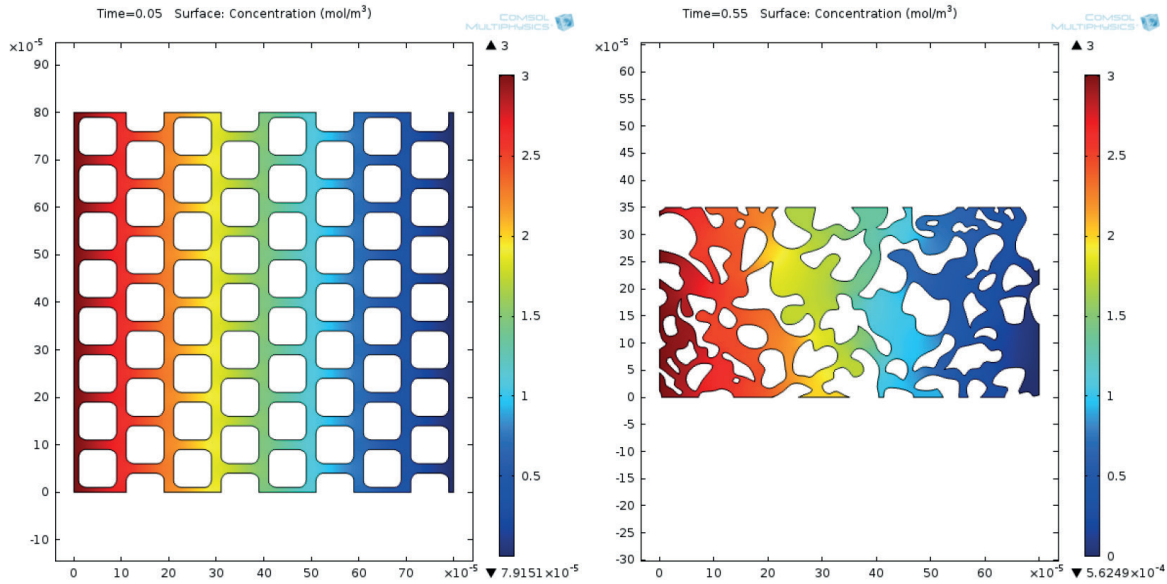


Figura N° 3. Perfil de concentración en estructuras porosas.

ra no es lo más importante debido a que generalmente se asume que el granulo es homogéneo y no detallado tal cual se aprecian las estructuras de la Figura N° 3. En consecuencia lo más interesante es entonces la descripción del flujo. Para calcular el flujo promedio, integramos sobre el borde del flujo y se divide por la longitud L_0 , obteniendo la siguiente expresión:

$$\text{Flujo}_{\text{promedio}} = \frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} k_m (c - c_b) dS \quad (8)$$

El valor del flujo promedio una vez que el sistema alcanza el estado estacionario es de $8,051 \times 10^{-3}$ [mol·m²/s] para el granulo artificial en tanto que el ramificado resulto ser de 0,025 [mol·m²/s] tal cual muestra la Figura N° 4.

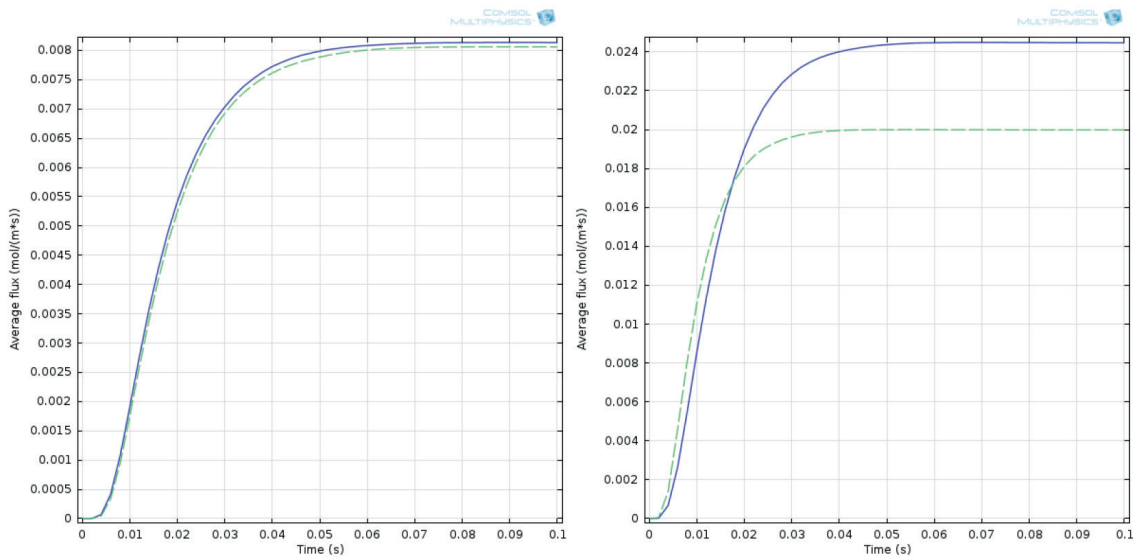


Figura N° 4. Flujo promedio en estructuras porosas, en la izquierda granulo artificial y en la derecha granulo ramificado, las que se identifican con la línea solida azul. Mientras que las segmentadas de color verde representan la aproximación a un modelo 1D homogéneo.

Calculando luego la difusividad efectiva de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Flujo}_{\text{promedio}} = D^{\text{eff}} \frac{(c_0 - c_{\text{out}})}{L_0} \quad (9)$$

En la que c_{out} (mol/m³) es la concentración promedio en la salida y L_0 es la longitud de las geometrías a lo largo del eje x. La concentración promedio se obtiene por medio de la siguiente integral:

$$c_{\text{out}} = \frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} c \, dS \quad (10)$$

Teniendo que $c_{\text{out}} = 1,61 \cdot 10^3$ y de $1,43 \cdot 10^3$ [mol/m³] para el granulo artificial y ramificado respectivamente, utilizando $L_0 = 8 \cdot 10^4$ y $6,4 \cdot 10^4$ [m]. Conocida la concentración de salida y reemplazando el resto en la ecuación 9, obtenemos la difusividad efectiva. Que como se vio anteriormente está relacionada a la difusividad libre a través de la ecuación 1.

La Tabla N° 2 nos entrega los resultados de la difusividad efectiva obtenida de la ecuación 9, la porosidad integrando los huecos y tortuosidad obtenida de la ecuación 1 en ambas estructuras porosas.

Tabla N° 2. Resumen de resultados ($D = 10^{-5}$ [m²/s]).

| Parámetro | Granulo artificial | Granulo ramificado |
|--|----------------------|----------------------|
| Difusividad Efectiva [m ² /s] | $2,15 \cdot 10^{-6}$ | $5,33 \cdot 10^{-6}$ |
| Porosidad | 0,382 | 0,5536 |
| Tortuosidad | 1,73 | 1,03 |

Utilizando los valores de la difusividad efectiva en un granulo homogéneo 1D brinda la posibilidad de comparar el flujo promedio de la estructuras porosas presentadas en la Figura N° 2 respecto a un granulo homogéneo simple 1D. La Figura N° 4 (a la izquierda) muestra que existe una excelente concordancia entre el granulo artificial y el modelo simple 1D en todo el rango de tiempo analizado [0, 0,1s]. La diferencia en el flux promedio es apenas visible en estos casos.

En tanto que la Figura N° 4 (a la derecha) muestra que solo hay una buena concordancia entre el granulo ramificado y uno simple 1D en un rango de tiempo entre [0 y 0,02 s]. A partir de los 0,02 se aprecia un desacople entre ambas estructuras.

Estos resultados nos indican que en el caso del granulo artificial si es posible aproximar su comportamiento a una estructura homogénea simple en una dimensión. Mientras que para una estructura más compleja como el granulo ramificado esta suposición puede ser posible solo para rangos de tiempo acotados, en este caso entre 0 a 0,02 s.

4. Conclusiones

La concentración alcanza el estado estacionario luego de 0,05 s en el granulo artificial y en 0,055 en el ramificado.

Alcanzado el estado estacionario el flujo promedio para el granulo artificial es de $8,051 \times 10^{-3}$ [mol·m²/s] y para el granulo ramificado es de 25×10^{-3} [mol·m²/s].

La concentración promedio en la salida para el granulo artificial es $c_{\text{out}} = 1,61 \cdot 10^3$ utilizando $L_0 = 8 \cdot 10^4$ y para el granulo "real" de $1,43 \cdot 10^3$ [mol/m³] con $L_0 = 6,4 \cdot 10^4$ [m].

La difusividad efectiva, porosidad y tortuosidad muestran que la transferencia de masa es favorecida en una estructura "real".

A medida que la estructura se acerca a un granulo real, el modelo de difusividad efectiva es menos representativo.

5. Recomendaciones

De las dos últimas conclusiones el próximo estudio será la transferencia de masa en distintas estructuras reales, con diferentes porosidades y tortuosidades.

Referencias

COMSOL Multiphysics. 2007. Effective diffusivity in porous materials, Comsol documentation.

COMSOL Multiphysics. 2013. Comsol Documentation, COMSOL 4.3b CPU License No. 2079130.

Fogler HS. 2001. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Pearson Educación, México.

Gaskell DR. 1992. An introduction to transport phenomena in materials engineering. Macmillan Publishing Company, Michigan, USA.

Szekely VJ, Themelis NJ. 1971. Rate phenomena in process metallurgy, John Wiley and Sons, Nueva York, USA.