

MODELADO Y SIMULACIÓN DE LA VAPORIZACIÓN DE $TbCl_3$ EN UN RECTOR VERTICAL

M.O. Barbaglia^{1*} y M.R. Esquivel²

¹ Comisión Nacional de Energía Atómica-Universidad Nacional del Centro de la Pcia. de Buenos Aires
Pinto 399-(B7000GHG)-Tandil-Buenos Aires-Argentina
e-mail: barbagli@exa.unicen.edu.ar

² Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas - Centro Atómico Bariloche-
Av. Bustillo km 9.5 (R8402AGP)-Bariloche-Río Negro-Argentina

En este trabajo se calculan los coeficientes de difusión binarios de $TbCl_3$ en Ar y N_2 y se deduce el coeficiente de transferencia de masa para un sistema crisol-reactor vertical en el rango de temperaturas entre 600 y 950°C, para velocidades lineales de entrada de gas de $4,40 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. Con los datos hallados, se modela y se simula la vaporización de $TbCl_3$ utilizando grado de vaporización (α_{TbCl_3}) y temperatura como parámetros.

Palabras claves: vaporización, $TbCl_3$

In this work, the binary diffusion coefficient of $TbCl_3$ in both Ar and N_2 is calculated in the 600 to 950 °C temperature range and the corresponding mass transfer coefficient is deduced for a vertical reactor containing a hanging crucible. The calculation is performed for gas linear velocity inlet of $4,40 \cdot 10^{-4} \text{ m.s}^{-1}$. The data found are used to model and simulate the vaporization kinetics of $TbCl_3$. Vaporization degree (α_{TbCl_3}) and temperature are used as operation parameters.

Key Word: vaporization, $TbCl_3$

I. INTRODUCCIÓN

Los datos de transporte correspondientes a la evaporación de $TbCl_3$ no han sido citados en la bibliografía. Esto es debido a dos factores:

1) No se conocen sus parámetros críticos, por lo que no se pueden estimar los coeficientes de difusión a partir de ecuaciones teóricas o de correlaciones semiempíricas.¹

2) La determinación experimental de los mismos no es sencilla, este cloruro es higroscópico² y en presencia de atmósferas con oxígeno forma el correspondiente oxicloruro. Estas características demandan el tratamiento de muestras en caja de guantes y limitan las técnicas posibles de uso para la determinación de parámetros de transporte. Sin embargo, es posible determinar estos parámetros a nivel teórico.³⁻⁴ Para ello puede utilizarse una sustancia de referencia para calcular el coeficiente de difusión.⁴ y simular la fluidodinámica en el sistema experimental seleccionado. A partir de la simulación de la fluidodinámica y de los valores del coeficiente de difusión, es posible calcular el coeficiente de transferencia de masa. A partir de éste, es posible simular la cinética de la vaporización, siempre que la misma esté controlada por transferencia de masa en la fase gaseosa. La posibilidad de utilizar este enfoque, que difiere de aquel clásico donde la velocidad de transferencia de masa se supone inversamente proporcional a las de la capa límite promedio⁵ tiene

posibles aplicaciones en el campo tecnológico, ya que puede ser usado en la separación de los cloruros de lantánidos obtenidos como subproducto del tratamiento por vía húmeda o seca de los minerales correspondientes⁶ ha motivado la elaboración de este trabajo.

II. SISTEMA SELECCIONADO Y CONDICIONES DE SIMULACIÓN

El sistema simulado consiste en un reactor cilíndrico vertical conteniendo un porta-muestra prismático hueco. Las dimensiones y características del dispositivo se muestran en la Figura 1.

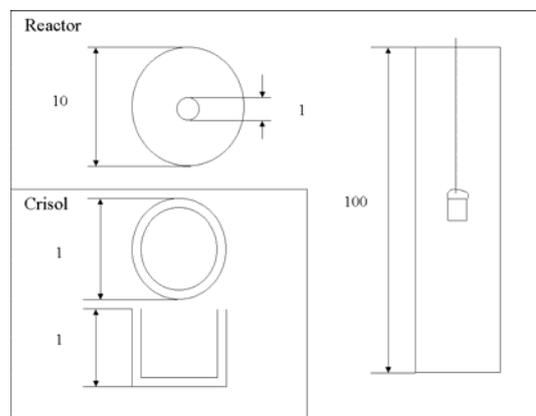


Figura 1. Esquema del dispositivo donde se realiza la simulación. Las dimensiones están dadas en cm.

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

Los fluidos seleccionados fueron Ar y N₂ para una velocidad lineal de entrada de $4.42 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹. Las simulaciones fueron realizadas para un sistema gas ideal compresible en condiciones isotérmicas para temperaturas entre 600 y 900 °C, utilizándose una solución laminar sobre una malla de 29767 celdas y 14500 nodos. La masa de la muestra de TbCl₃ es de 2 mg.

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cálculo de los coeficientes de difusión.

Los coeficientes binarios de difusión de TbCl₃ en Ar y N₂ fueron calculados utilizando el formalismo de la ecuación de Slattery y Bird para gases no polares⁷. La metodología de cálculo y las especies establecidas como referencia fueron presentados previamente.⁴ Un resumen de los resultados hallados se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Coeficientes binarios de difusión.

T (°C)	D _{TbCl₃-Ar} (cm ² .s ⁻¹)	D _{TbCl₃-N₂} (cm ² .s ⁻¹)
600	1,33	1,21
900	1,87	1,69

Expresión del coeficiente de transferencia de masa

En las Figuras 2 y 3 se muestran los contornos de velocidad para Argón obtenidos por simulación del sistema para velocidades lineales de entrada correspondiente a $4.42 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹ y 600 °C.

En la primera, se observa que los valores de velocidad lineal disminuyen a medida que se aproximan a las paredes del reactor, con una zona estanca en las cercanías del crisol (Figura 2).

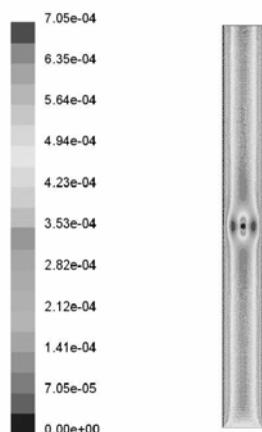


Figura 2. Contornos de velocidad para Ar obtenidos por simulación para velocidades lineales de entrada de $4.42 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹

En el crisol, la distribución es simétrica. La capa de

fluido es estanca en las paredes del crisol y alcanza hasta dos órdenes de magnitud menor en el borde del crisol que la velocidad lineal de entrada.

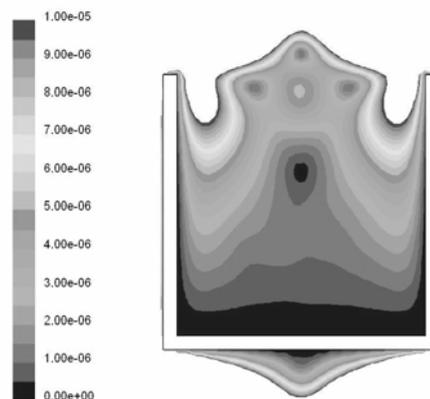


Figura 3. Detalles del crisol de la Figura anterior. Contornos de velocidad obtenidos para Ar para una velocidad lineal de entrada de $4.42 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹.

Un comportamiento similar se observa para la fluidodinámica a 900 °C (Figura 4).

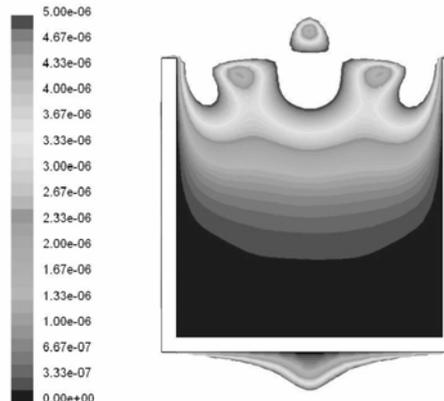


Figura 4. Contornos de velocidad obtenidos por simulación para velocidades lineales de entrada de $4.42 \cdot 10^{-4}$ m.s⁻¹ a 900 °C

No existen mayores diferencias entre los resultados obtenidos para Ar y aquellos para N₂ (las simulaciones no se muestran aquí.). Considerando las simulaciones de las Figuras 2, 3 y 4, podemos observar que, a los efectos de transferencia de masa, se definen tres zonas, esquematizadas en la figura 5. La primera zona está definida por una capa estanca adyacente a la muestra, de espesor l_0 . Inmediatamente adyacente a esta, se muestra una capa de espesor l_1 , definida por la máxima altura del crisol y el borde de la capa límite de espesor l_0 . Finalmente se define una tercera etapa de transferencia de masa de espesor equivalente l_2 , definida dentro del seno del gas.

Considerando la Figura 5, es posible suponer que el coeficiente de transferencia de masa global (k_g) para la vaporización de una muestra de TbCl₃ ubicada en el fondo del crisol que se evapora hacia el seno del fluido está constituida por tres coeficientes de transferencia individuales en serie^{3,4}, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{1}{k_g} = \frac{1}{k_0} + \frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \quad (1)$$

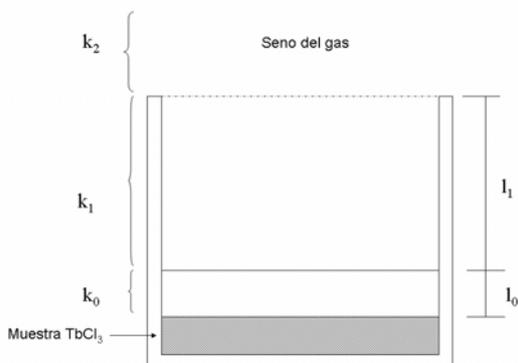


Figura 5. Esquema de las zonas de transferencia de masa.

Donde cada coeficiente tiene las siguientes características:

1) k_0 definido como $k_0 = D/l_0$, donde l_0 es el espesor de la capa límite estanca ubicada sobre la muestra y D representa el coeficiente de difusión binario de $TbCl_3$ en Ar ó N_2 . Los valores de l_0 pueden ser obtenidos a partir de simulaciones. Como ejemplo, podemos mencionar l_0 es igual a 1 mm a 600 °C y de 4 mm a 900 °C.

2) k_1 definido como $k_1 = D/l_1$, donde D tiene el mismo significado anterior y l_1 es una longitud definida por la diferencia entre el borde superior del crisol y el borde superior de la muestra.

l_1 y por ende k_1 , dependen del volumen (masa) de la muestra, ya que a mayor volumen de muestra, menor es esta longitud. El grado de vaporización (α_{TbCl_3}) depende a su vez de la masa por la siguiente relación:

$$\alpha_{TbCl_3} = \frac{(m_0 - m(t))}{m_0} \quad (2)$$

donde m_0 es la masa inicial de cloruro y $m(t)$ es la masa de cloruro a un tiempo t . Si suponemos que la muestra de $TbCl_3$ puede ser distribuida idealmente en el crisol, la misma adoptará la geometría de aquél. Por lo tanto, la altura de la muestra dentro del crisol puede ser representada por la siguiente expresión:

$$h_m = h_{m0}(1 - \alpha_{TbCl_3}) \quad (3)$$

donde h_m representa la altura de la muestra a un tiempo t y h_{m0} es la altura inicial de la muestra. El valor de h_m cambia con el grado de vaporización. Este cambio se ve reflejado en el valor de h_1 de acuerdo a la siguiente expresión:

$$h_1 = h_{10} - h_{m0}(1 - \alpha_{TbCl_3}) \quad (4)$$

donde h_1 es la altura libre entre la superficie de la muestra y el borde del crisol y h_{10} representa el valor inicial de esta variable.

3) k_2 definido como el coeficiente de transferencia de masa en el seno del gas, y que representa la transferencia de masa que ocurre entre la superficie superior del crisol y el seno del gas. Este coeficiente puede ser representado por alguna correlación semiempírica. La siguiente expresión fue desarrollada para fluidos cuya dirección de flujo es paralela a la superficie de transferencia⁹:

$$k_2 = 0.93 \left(\frac{Ae}{v} \right) U^{1/2} Sc^{-2/3} \quad (5)$$

En esta expresión, Ae es el área de transferencia, v es la viscosidad cinemática, U la velocidad lineal y Sc es el número de Schmidt.

Modelado y simulación de la vaporización de $TbCl_3$

La vaporización de $TbCl_3$ puede ser representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{dn_{TbCl_3}}{dt} = k_g \cdot \frac{P_s - P_{sg}}{R_g \cdot T} \cdot Ae \quad (6)$$

donde k_g está representado por la ecuación (1), n , R_g , T , P_s y P_{sg} representan los moles de $TbCl_3$, la constante de los gases, la temperatura absoluta, la presión de $TbCl_3$ en equilibrio en la superficie y la presión de vapor de $TbCl_3$ en el seno del gas, respectivamente.

Reemplazando n , $TbCl_3$ y k_g en función de α_{TbCl_3} se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{m_0}{P.F} \frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{D}{h_{10} - h_{m0}(1 - \alpha) + h_0 + h_2} \right) \cdot \frac{P_s - P_{sg}}{R_g \cdot T} \cdot Ae \quad (7)$$

Donde m_0 y $P.F.$ representan la masa inicial de $TbCl_3$ y el peso fórmula de este compuesto, respectivamente

Si se integra la ecuación (7), se obtiene la siguiente expresión:

$$\alpha^2 + 2\alpha \left(\frac{h_{10} + h_0 + h_2 - h_{m0}}{h_{m0}} \right) = \left(\frac{2 \cdot P.F \cdot D}{h_{m0} \cdot m_0} \cdot Ae \right) \cdot \left(\frac{P_s - P_{sg}}{R_g \cdot T} \right) \cdot t \quad (8)$$

La ecuación (8) puede utilizarse para simular la cinética de vaporización de $TbCl_3$ a distintas temperaturas y a todos los grados de vaporización.

En las Figuras 6 y 7, se muestra la simulación de la vaporización de $TbCl_3$ utilizando la ecuación (8) para atmósferas de Ar y N_2 , respectivamente. La masa inicial de $TbCl_3$ es 2 mg.

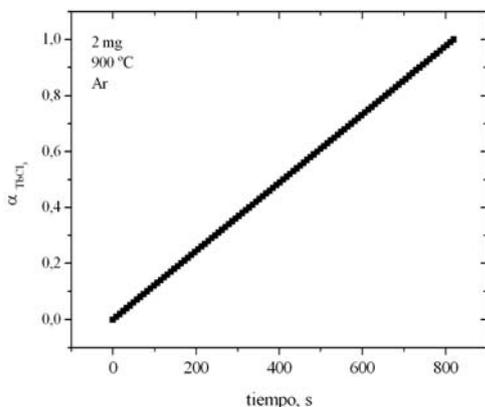


Figura 6. Simulación de la Vaporización de $TbCl_3$ en Ar..

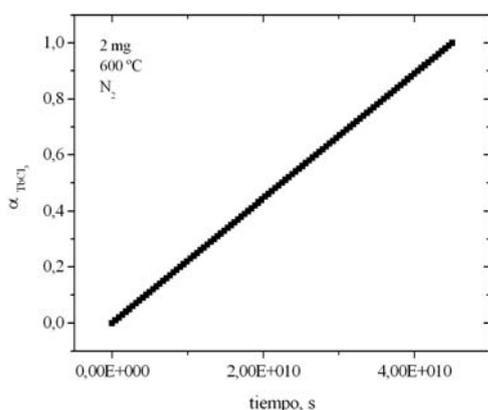


Figura 7. Simulación de la Vaporización de $TbCl_3$ en N_2

IV CONCLUSIONES

En este trabajo se calculan los coeficientes de difusión de $TbCl_3$ en Ar y en N_2 para 600 y 900 °C sobre los cuales no se tienen referencias en la bibliografía.

A partir de las simulaciones realizadas en un sistema reactor-crisol vertical, se deduce la expresión del coeficiente de transferencia de masa. Utilizando estos resultados y considerando que la muestra es un prisma ideal, se obtiene la expresión de la cinética de la vaporización (Ecuación 8) usando temperatura y grado de vaporización (α_{TbCl_3}) como parámetros.

V REFERENCIAS

1 – Treybal, R.E, en “Operaciones de Transferencia de Masa”, Mc Graw-Hill, México D.F., pág. 23-49, (1990).

- 2 – D. Brown, en “Halides of the Lanthanides and Actinides”, Wiley, London, pág. 156, (1968).
- 3 – Barbaglia, M.O y Esquivel, M.R., Anales AFA 2004, 16, 102-104, (2004).
- 4 – Esquivel, M.R. y Barbaglia, M.O, Actas de las Jornadas CONAMET/SAM 2004, 2, 105-109, (2004).
- 5 – Scott Fogler, H., en “Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas”, Prentice Hall, México, pág. 693, (2001).
- 6 – C.K. Gupta, N. Krishnamurthy, Int. Mater. Rev., 37, 5, 197, (1992).
- 7 – J. Szekely, J. Ewans and H.Y. Sohn, en “Gas Solid Reactions”, Academic Press, New York, 2, 8-64, (1976).
- 8 – J.D. Forrester, A. Zalkin, D. Templeton and J.C. Wallman, Inorg. Chem., 3, pág 185 –188, (1964).
- 9 – E.M. Sparrow y G.T.Geiger, Jour. Heat Transf, 107, pág 321 – 326, (1985).