

DISPERSION en MEDIOS POROSOS de DOBLE POROSIDAD: CARBONES ACTIVADOS.

G.Drazer , M.Rosen*

Grupo de Medios Porosos - Departamento de Física - Facultad de Ingeniería- Universidad de Buenos Aires
Pasco Colón 850 - (1065) - Capital Federal - Argentina
e-mail: porosos@aleph.fi.uba.ar

Presentamos en este trabajo experiencias de dispersión de trazador en medios porosos de doble porosidad, de carbón activado, a distintos caudales de inyección. Mediante la utilización de trazadores radioactivos se obtuvieron distribuciones de tiempos de tránsito en distintas secciones transversales a lo largo del medio poroso. Esta técnica permitió una precisa y confiable determinación de los parámetros macroscópicos relacionados con la dispersión longitudinal. Se muestra también la relación de estos parámetros macroscópicos con propiedades fisicoquímicas y geométricas del carbón activado. Se obtuvo un excelente acuerdo entre los valores así estimados y los valores experimentales obtenidos de las curvas de dispersión. Finalmente presentamos una mejora necesaria del modelo macroscópico para caudales de inyección altos y la comparación de las soluciones teóricas (sin parámetros ajustables) con las mediciones experimentales.

We present here tracer dispersion measurements in activated carbon double porosity porous media. Due to a radioactive tagging technique we obtain transit time distributions in different sections all along the porous sample. This technique allows a precise and reliable determination of the macroscopic parameters related to longitudinal dispersion. We also show the relation of these macroscopic parameters with activated carbon physicochemical and geometrical properties. We obtained an excellent agreement between thus estimated values and the experimental values obtained from the dispersion curves. A necessary improvement of the macroscopic model for high injection rates and the comparison of the theoretical solutions (without adjustable parameters) with the experimental measurements are finally presented.

I. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de dispersión consiste en el esparcimiento de un trazador que es transportado por un fluido en un medio desordenado. El estudio de este fenómeno es de gran importancia debido a sus numerosas aplicaciones: desplazamiento de fluidos miscibles, columnas cromatográficas, reactores químicos, recuperación asistida de petróleo, etc.

En este trabajo estudiamos la dispersión de un trazador en medios porosos que presentan una distribución de tamaño poral bimodal: *medios porosos de doble porosidad*. En particular trabajamos con medios porosos consistentes en empaquetamientos de granos de carbón activado, de tamaño uniforme. Los granos de carbón activado presentan una estructura poral con tamaños de poros cercanos a la escala atómica, esto les proporciona una gran superficie específica donde el trazador puede ser adsorbido. Por este motivo son principalmente utilizados como adsorbentes y catalizadores⁽¹⁾. Diversos mecanismos contribuyen a dicha dispersión. A velocidades bajas la difusión molecular es dominante en la dispersión y como mecanismo de transporte. A velocidades altas la dispersión hidrodinámica resulta más importante. Esta se debe a las fluctuaciones espaciales en el campo de velocidades del fluido producidas por la compleja

estructura poral (por este motivo suele llamarse dispersión geométrica). En los medios porosos aparece generalmente un tercer mecanismo dispersivo y es la retención de partículas del trazador, ya sea debido a la adsorción o debido a la presencia de zonas de fluido estancado (*camino cerrado*). En los de doble porosidad además un mecanismo importante involucrado en la dispersión es el intercambio de trazador entre los poros pequeños en el interior de los granos de carbón y los poros de tamaño mayor, correspondientes a los intersticios entre granos. En nuestro caso, debido al enorme contraste de permeabilidad entre las zonas de poros grandes y pequeños, el transporte convectivo en el interior de los granos es despreciable y el mecanismo dominante de intercambio es la difusión molecular. En el interior de los granos la difusión molecular no es la misma que en el fluido libre. Dos contribuciones fundamentales influyen en la difusividad en el interior del carbón activado: una contribución relacionada con la geometría del espacio poral, el grado de tortuosidad, la posible geometría fractal y la presencia de caminos cerrados, y una contribución química relacionada con el tiempo durante el cual una partícula difundiendo resulta adsorbida en la superficie⁽²⁾. El estudio con trazadores radioactivos permite separar estas

* Autor a quién debe dirigirse la correspondencia.

contribuciones y encontrar el coeficiente de autodifusión (D_S), el cual describe el proceso de autodifusión en el interior de los granos de carbón en ausencia de adsorción⁽³⁾.

En este trabajo estudiamos dichos mecanismos básicos de dispersión y su relación con los parámetros usualmente involucrados en modelos macroscópicos como el coeficiente de dispersión longitudinal D_p , la fracción de fluido móvil f , el tiempo medio de entrapamiento τ , etc. Finalmente mostramos como pueden caracterizarse los medios porosos mediante el estudio de la dispersión de trazadores. En particular el estudio de la dependencia de la dispersión longitudinal, con la velocidad media del fluido, brinda información sobre las escalas microscópicas de longitud y tiempo, características del medio poroso.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Caracterización del carbón activado

El carbón activado utilizado proviene del carozo de durazno (precursor). Los granos fueron tamizados de manera de obtener un tamaño medio uniforme $d=(0.13 \pm 0.01)$ cm. Se realizaron previamente distintas experiencias en las cuales se determinaron las principales propiedades de los carbones activados⁽²⁾. Entre ellas, se obtuvo la isoterma de adsorción. La misma es de la forma:

$$S_T = k C_T^n \quad (1)$$

conocida como isoterma de Freundlich⁽⁴⁾. Los valores obtenidos experimentalmente de los parámetros de adsorción k y n , para una solución acuosa de *Nal* se detallan en la Tabla 1. También se muestra el valor obtenido de la porosidad interna ϕ_i .

TABLA 1: CARACTERÍSTICAS DE LOS CARBONES ACTIVADOS

ϕ_i	d [cm]	k	n	D_S [cm ² /s]
0.45 ± 0.05	0.13 ± 0.01	1.0 ± 0.4	0.63 ± 0.13	$1.5 \pm 0.1 \cdot 10^{-6}$

Caraterización del medio poroso

El medio poroso utilizado consiste en el empaquetamiento de dichos granos de carbón en un cilindro de sección transversal $A=5$ cm² y longitud total $L=30$ cm. Las principales características del medio poroso se detallan en la Tabla 2: la porosidad de empaquetamiento ϕ_e , correspondiente a los espacios intersticiales entre granos de carbón, la porosidad total del medio poroso ϕ_T y la fracción del espacio poral correspondiente a zonas de fluido móvil f . Para el cálculo de f usamos el hecho de que la fracción móvil corresponde a la porosidad de empaquetamiento exclusivamente debido al gran contraste de permeabilidad entre canales internos y externos a los granos de carbón⁽³⁾.

TABLA 2: CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO POROSO

ϕ_e	ϕ_T	A	L
0.45 ± 0.02	0.7 ± 0.06	5 cm ²	30 cm

Mediciones de dispersión

Como mencionamos en la introducción se realizaron mediciones de dispersión de trazador. En todos los experimentos se utilizó una solución acuosa 0.1 M de *Nal*, marcada con el radioisotopo ¹³¹I. La técnica empleada es especialmente útil ya que permite obtener la distribución de tiempos de tránsito no solo a la salida del medio poroso, sino en diferentes secciones transversales a lo largo del mismo. Por otro lado, como veremos mas adelante, permite también realizar estas experiencias en un régimen de adsorción *lineal*. En primer término, el medio poroso es saturado con solución 0.1 M de *Nal* y a $t=0$ se inyecta a caudal constante (controlado y medido por una balanza que colecta el efluente) solución de la misma concentración total (0.1 M) marcada con ¹³¹I. Aún cuando la concentración de trazador varia con una función tipo escalón en el origen de tiempos ($0 \rightarrow 1$) la concentración total de soluto en solución C_T y por ende la cantidad total adsorbida en los granos de carbón S_T permanece constante durante la experiencia. Por este motivo la concentración de trazador adsorbido S debe ser proporcional a la concentración de trazador en solución C :

$$S = \frac{S_T}{C_T} C = (k C_T^{n-1}) C \equiv R(C_T) C \quad (2)$$

Para obtener la ec.(2) hemos utilizado la independencia en las probabilidades de estar adsorbido ($\propto S_T$) y de estar marcado (C/C_T) con lo cual la probabilidad de estar adsorbido, estando marcado ($\propto S$) es el producto de las dos.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y MODELOS MACROSCÓPICOS

Se realizaron estas experiencias de inyección a cinco caudales diferentes. En la Figura 1 se muestran los resultados experimentales obtenidos a dos caudales de inyección distintos, caracterizados por la velocidad media del trazador U y por el correspondiente número de Peclet. En este trabajo definimos el número de Peclet mediante la relación $Pe=V d / D_m$ donde V es la velocidad media en los canales externos a los granos de carbón y $D_m=1.52 \cdot 10^{-5}$ cm²/s es el coeficiente de difusión molecular en fluido libre⁽⁵⁾. En las experiencias realizadas el número de Peclet Pe varía entre 10 y 100. Este número es la relación entre transporte convectivo y difusivo o alternativamente (con la misma definición) da el orden de magnitud de la relación entre tiempo de tránsito difusivo y convectivo. El rango de valores

explorado en nuestras experiencias ($Pe > 10$) muestra que el mecanismo de transporte dominante en los canales externos es el convectivo. No así para los canales internos, donde con una definición equivalente de un número de Peclet local Pe^i , correspondiente al interior de los granos de carbón, se obtendría:

$$Pe^i = \frac{ud}{D_m} = \frac{\beta V d}{D_m} = \beta Pe \quad (3)$$

donde u es la velocidad media en los canales internos y β es la relación de permeabilidades $\beta \ll 1$.

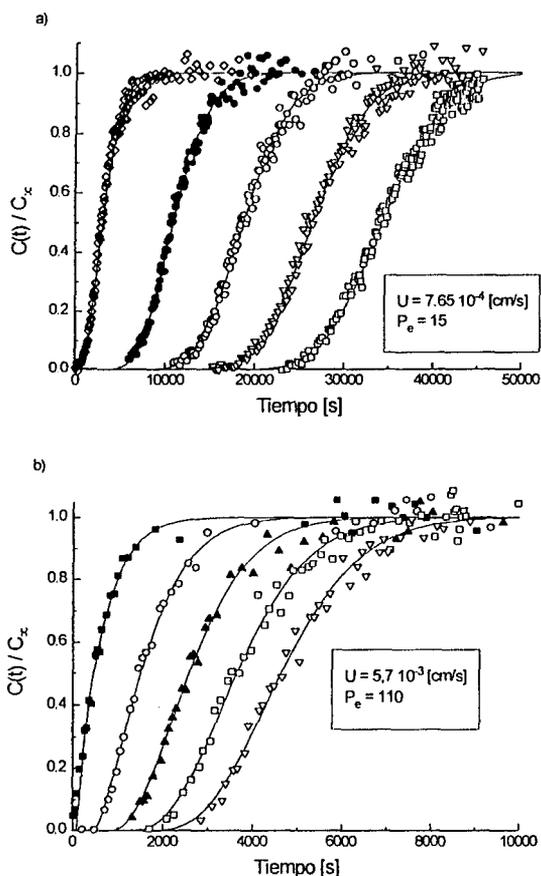


Figura 1: Medición experimental de la variación de concentración en función del tiempo en distintas posiciones a lo largo del medio poroso (a) 2, 8, 14, 20 y 26 cm de la cara de inyección). a) $Pe=15$ b) $Pe=110$. La línea continua representa el ajuste con el modelo del tipo Coats-Smith.

Ecuaciones macroscópicas

Utilizamos como base de la descripción macroscópica el modelo clásico de Coats-Smith⁽⁶⁾. En este modelo se supone que una fracción f del espacio poral está ocupado por fluido móvil (donde predomina la convección como mecanismo de transporte). En nuestro caso, como ya se dijo más arriba, esta fracción f del espacio poral corresponde a la porosidad de empaquetamiento, es decir a los canales intersticiales exteriores a los granos de

carbón. De esta manera el valor estimado de la fracción móvil será:

$$f^{em} = \frac{\Phi_c}{\Phi_T} = 0.65 \pm 0.08 \quad (4)$$

Llamaremos C_m a la concentración de soluto en solución en las zonas móviles. La fracción $(1-f)$ restante de espacio poral corresponde a la porosidad interna de los granos de carbón. Denominaremos C_i a la concentración en dichas zonas. Finalmente llamaremos S a la concentración de soluto adsorbido en el interior del carbón.

El intercambio de trazador entre zonas móviles e inmóviles es puramente difusivo. El tiempo característico τ_0 , asociado al intercambio difusivo puede fácilmente relacionarse con el coeficiente de autodifusión en el interior del carbón:

$$\tau_0 = \frac{d^2}{60 D_S} \quad (5)$$

Esto permite estimar el tiempo característico de intercambio difusivo: $\tau_0^{est} = (190 \pm 40)$ s. Mostraremos más adelante que, como implícitamente se supuso, τ_0 es independiente de la velocidad media del fluido. Para estimar τ_0 utilizamos $D_S = (1.5 \pm 0.1) \cdot 10^{-6}$ cm^2/s . Este valor fue obtenido en experiencias previas de difusión y adsorción en carbones activados⁽³⁾. La disminución en un factor diez del coeficiente de autodifusión en el interior del carbón respecto al valor en el líquido libre se debe a la compleja estructura poral (con características fractales en escalas pequeñas 10-1000 Å).

La ecuación de convección dispersión en un medio poroso de porosidad simple es^(7,8):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \nabla^2 C - v \nabla C \quad (6)$$

En el modelo de Coats-Smith la ec.(6) se complementa con términos que describen las zonas estancadas. Teniendo en cuenta además la adsorción en los carbones se obtiene:

$$f \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1-f) \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} \right) = D \nabla^2 C_m - v \nabla C_m$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = \left(\frac{C_m - C_i}{\tau_0} \right) \quad (7)$$

La segunda de las ec.(7) implica una aproximación a primer orden en el intercambio, donde solo se tiene en cuenta el tiempo medio o tiempo característico τ_0 . En una descripción más detallada debe incluirse la ecuación de difusión en el interior de los granos. Cuando no hay intercambio posible con las regiones estancadas ($\tau_0 \rightarrow \infty$) la ec.(7) recupera la forma de la ec.(5) con $v = fV$ y $D = fD_0$. v es llamada velocidad media superficial ($v = Q/A\phi_T$).

Si suponemos que la adsorción es una variable rápida que sigue instantáneamente el valor

de equilibrio dado por la ec.(2), donde la concentración de trazador en solución viene dada en este caso por C_i , la ec.(7) puede escribirse de la siguiente forma:

$$f_e \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1 - f_e) \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_h \nabla^2 C_m - U \nabla C \quad (8a)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left(\frac{C_m - C_i}{\tau} \right) \quad (8b)$$

donde f_e es la fracción móvil efectiva, teniendo en cuenta el entrapamiento debido a la adsorción:

$$f_e = \frac{f}{f + (1 - f)(1 + R)} \quad (9)$$

En estas experiencias la concentración total de soluto utilizada fue $0.1 M$ con lo cual puede estimarse mediante la isoterma de adsorción el valor de R : $R^{est} = 2.3 \pm 1.5$. Mas adelante discutiremos una estimación mas precisa del valor de R a partir de los resultados de las experiencias. Reemplazando ahora en la ec.(9) las estimaciones hechas para f y R obtenemos $f_e^{est} = 0.4 \pm 0.2$.

U en la ec.(8) es la velocidad media del trazador, relacionada con el caudal de inyección Q mediante la relación:

$$U = f_e V = \frac{f_e Q}{f A \phi_T} \quad (10)$$

La dispersión hidrodinámica (o geométrica) ha sido largamente investigada desde los trabajos iniciales de Taylor⁽⁹⁾ y Saffman⁽¹⁰⁾. En particular su dependencia con la velocidad media del fluido⁽¹⁰⁻¹³⁾:

$$D_h = f_e D_{m,ef} + \xi U \quad (11)$$

donde $D_{m,ef}$ es el coeficiente de difusión molecular efectivo en los canales externos, es decir, es el coeficiente de difusión molecular corregido por un factor que tiene en cuenta la tortuosidad de dichos canales $D_{m,ef} = D_m / T$ y ξ es la longitud de correlación Lagrangiana de la velocidad del fluido. En el caso de un medio homogéneo, no-consolidado, como es el caso de nuestro empaquetamiento de granos de carbón activado, ξ es del orden de magnitud del tamaño de grano⁽¹⁰⁻¹⁵⁾: $\xi^{est} \approx 0.13 \text{ cm}$. El factor de tortuosidad, para un empaquetamiento aleatorio de granos es del orden de $T \approx 3/2$ y representa la relación entre la longitud real de las trayectorias seguidas dentro de los canales externos y la longitud de su proyección en la dirección de la velocidad media.

Finalmente notemos que τ representa el tiempo característico de intercambio incluyendo los efectos de adsorción que hacen mas lento el proceso de difusión⁽³⁾:

$$\tau = \tau_0 (1 + R) \quad (12)$$

Obtendremos una estimación precisa de τ luego de determinar el valor de R mediante las experiencias de dispersión. Sin embargo podemos

concluir que el orden de magnitud de este tiempo debe ser de 500 segundos .

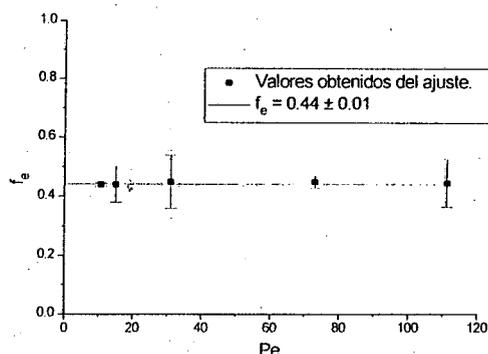


Figura 2: Valores obtenidos de la fracción móvil efectiva, del ajuste de las curvas experimentales con el modelo de cuatro parámetros. La línea llena representa el valor medio.

Análisis cuantitativo de las curvas de dispersión de trazador.

Las curvas experimentales pueden ajustarse con gran precisión con las soluciones del modelo macroscópico (ec.(8)). En la Figura 1 se muestran dos experiencias a caudales bien distintos ($Pe=15$ y $Pe=110$) y las soluciones del modelo macroscópico que mejor ajustan los datos experimentales. Es importante remarcar que en cada experiencia un solo grupo de parámetros es utilizado para ajustar todas las curvas experimentales (distribución de tiempos de tránsito) obtenidas en las diferentes secciones transversales. Los parámetros ajustables son: f_e , D_h , U , τ . Por este motivo suele referirse a este modelo como modelo de cuatro parámetros.

En la Figura 2 mostramos los valores obtenidos de la fracción móvil efectiva f_e , del ajuste con las soluciones del modelo de cuatro parámetros, en las distintas experiencias. Puede observarse que f_e es constante con la velocidad media. El valor medio obtenido $f_e = 0.44 \pm 0.01$ concuerda perfectamente con el valor estimado $f_e^{est} = 0.4 \pm 0.2$.

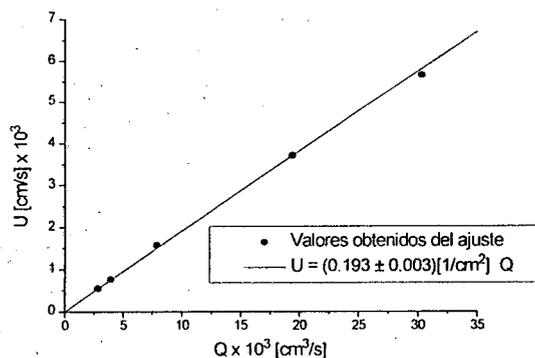


Figura 3: Variación de la velocidad media U con el caudal de inyección Q . La línea llena es correspondiente a una regresión lineal.

En la Figura 3 mostramos la variación de la velocidad media U , calculada de las curvas experimentales, con el caudal de inyección Q . La relación lineal que se observa concuerda con la ec.(10), relación válida cuando el tiempo de tránsito $T_0 = L/U$ es suficientemente largo para permitir que el trazador recorra todo el espacio poral accesible:

$$T_0 \gg \tau (1 - f_e) \quad (13)$$

Notemos que en la ec.(10) tanto ϕ_T , como A son características geométricas del medio poroso, independientes del caudal de inyección y de las suposiciones hechas al construir el modelo macroscópico. Esto nos permite concluir que la relación lineal observada en la Figura 3 implica que el cociente f_e / f también es constante e independiente de la velocidad media del trazador. Siendo constantes tanto f_e como f_e / f es trivial concluir que f también es independiente de U .

De la regresión lineal, con el valor obtenido de f_e de nuestras mediciones de dispersión y usando la ec.(10) obtenemos $f = 0.65 \pm 0.02$, en total concordancia con el valor estimado previamente $f^{est} = 0.65 \pm 0.08$. El valor constante de la fracción móvil confirma que el transporte en el interior de los granos es despreciable frente al transporte convectivo en los canales externos en el rango de Pe en el cual se realizaron las experiencias. El valor constante de la fracción móvil efectiva confirma que la cantidad de trazador adsorbida es independiente de la velocidad media. Estos resultados nos alientan a estimar el tiempo característico de intercambio τ con mayor precisión, suponiendo que los valores obtenidos de f y f_e son los valores reales. Utilizando la ec.(9) obtenemos $R = 1.4 \pm 0.3$. Tomando este como el valor medido de R , el cual es consistente con el anteriormente estimado ($R^{est} = 2.3 \pm 1.5$) y utilizando la ec.(12) obtenemos una estimación bastante precisa del tiempo de intercambio $\tau^{est} = (440 \pm 190)s$.

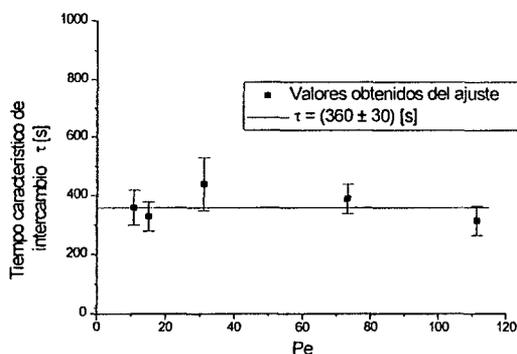


Figura 4: Tiempo característico de intercambio entre el interior y el exterior de los granos de carbón activado τ , obtenido del ajuste de los datos experimentales para las experiencias realizadas a distintos Pe . La línea llena es el valor medio.

En la Figura 4 mostramos los valores de τ obtenidos del ajuste de las curvas experimentales con soluciones del modelo de cuatro parámetros. Mientras que la independencia de f con la velocidad muestra que el transporte de trazador en el interior de los granos es despreciable frente al transporte convectivo en los canales externos, la independencia de τ con la velocidad media significa que el transporte convectivo en el interior de los granos es despreciable frente al transporte por difusión. Concluimos entonces que, como se supuso al escribir la ec.(5), el único mecanismo responsable del intercambio de trazador entre el interior y el exterior de los granos de carbón es la difusión molecular. El valor obtenido $\tau = (360 \pm 30)s$ concuerda plenamente con nuestra estimación.

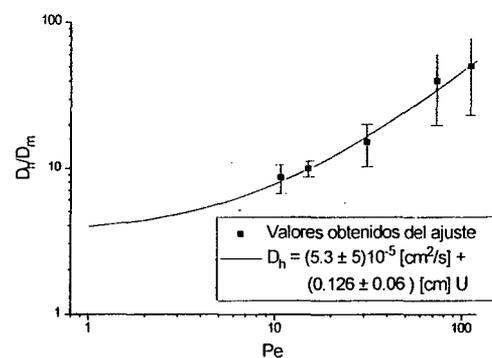


Figura 5: Gráfico en escala log-log del coeficiente de dispersión hidrodinámica reducido (D_h / D_m) en función del número de Peclet. La línea llena corresponde a un ajuste lineal.

Finalmente en la Figura 5 mostramos la variación del coeficiente de dispersión hidrodinámica reducido (D_h / D_m) con el número de Peclet. La línea llena representa un ajuste lineal según la ec.(11): $D_h = (5.3 \pm 5) 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} + (0.13 \pm 0.06) \text{ cm } U$. Los parámetros obtenidos en este ajuste, a pesar de la incertidumbre en la determinación de la dispersión hidrodinámica (como puede verse en la Figura 5), concuerda con los valores esperados. El valor obtenido de la longitud de correlación Lagrangiana $\xi = (0.13 \pm 0.06) \text{ cm}$ es, como esperábamos, del orden de magnitud del tamaño de grano d . Notemos que el término constante en la ec.(11) ($K = f_e D_m / T$) es mucho menor al término lineal, y puede despreciarse a caudales altos de inyección ($\xi U \gg K$). Sin embargo, a pesar de la enorme imprecisión en el valor obtenido de K , este es consistente con el valor estimado para la difusión molecular ($K^{est} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

En la Tabla 3 se resumen los valores estimados para los distintos parámetros macroscópicos como así también los valores obtenidos de los ajustes de los datos experimentales.

TABLA 3: VALORES ESTIMADOS DE LOS PARÁMETROS MACROSCÓPICOS Y LOS RESPECTIVOS VALORES OBTENIDOS DEL AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

	f_c	f	R	τ [s]	ξ [cm]	K [cm ² /s]
valor estimado	0.4 ± 0.2	0.65 ± 0.08	2.3 ± 1.5	440 ± 190	≈ 0.13	5 · 10 ⁻⁶
valor ajustado	0.44 ± 0.01	0.65 ± 0.02	1.4 ± 0.3	360 ± 30	0.13 ± 0.06	(5.3 ± 5) 10 ⁻⁵

Comportamiento a altos caudales de inyección.

Cuando el caudal de inyección aumenta, la aproximación al proceso de intercambio mediante una relajación exponencial, espacialmente homogénea y con un tiempo medio τ , utilizada en el modelo de cuatro parámetros, deja de ser válida. Si el tiempo de tránsito T_0 es comparable o menor al tiempo característico de intercambio, las variaciones de concentración en el fluido móvil tendrán lugar en tiempos también comparables o menores a τ . Este hecho obliga a tener en cuenta las variaciones espaciales en el interior de los granos de carbón y la ec.(8b) carece de sentido físico. En este caso debe describirse el intercambio, entre zonas internas y externas a los granos de carbón, con la ecuación de difusión en el interior de los granos en lugar de utilizar únicamente el tiempo medio τ .

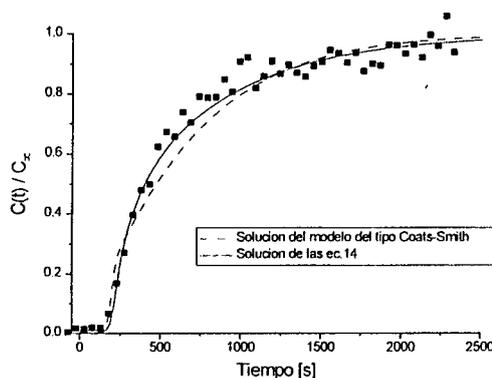


Figura 6: Dependencia temporal de la concentración normalizada $C(t)/C_\infty$ en una sección transversal a 26 cm de la cara de inyección, en el régimen de número de Peclet altos ($Pe \approx 1000$). La línea punteada corresponde a la solución del modelo de cuatro parámetros. La línea llena corresponde a la solución de las ec.(14). En ambos casos los valores de los parámetros utilizados se obtuvieron de las experiencias anteriores y no de un ajuste de los datos experimentales.

Se utilizó el siguiente sistema de ecuaciones⁽¹⁵⁾:

$$f_c \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1 - f_c) \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = D_h \nabla^2 C_m - U \nabla C_m \quad (14a)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left(\frac{D_s}{1 + R} \right) \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (14b)$$

donde \bar{C}_i es la concentración media en el interior de los granos de carbón, y r es coordenada radial de los granos supuestos esféricos de radio $a = (0.065 \pm 0.005)$ cm. Las condiciones de borde e iniciales usadas son:

$$C_m(0, t) = C_\infty \quad (15a)$$

$$C_m(\infty, t) = 0 \quad (15b)$$

$$C_m(x, 0) = 0 \quad (15c)$$

$$C_i(r = 0, x, t) \neq \infty \quad (15d)$$

$$C_i(r, x, 0) = 0 \quad (15e)$$

$$C_i(r = a, x, t) = C_m(x, t) \quad (15f)$$

la condición de borde (15f) es la unión entre la ec.(14a) y la ec.(14b).

En la Figura 6 mostramos una de las curvas experimentales realizadas a altos caudales de inyección ($Pe \approx 1000$). La línea punteada es la solución del modelo de cuatro parámetros tipo Coats-Smith, donde los parámetros utilizados se obtuvieron de las experiencias anteriores y no de un ajuste de los datos experimentales. La línea llena corresponde a la solución de las ec.(14) con los mismos valores de los parámetros (usando la ec.(5) para calcular el valor medido de D_s). En la figura pueden verse claramente las diferencias cualitativas entre ambas soluciones, aun cuando la solución del modelo de Coats-Smith es correcta en un nivel general, la solución de la ec.(14) describe con mayor precisión todas las características de la curva experimental, en particular el crecimiento inicial, con un tiempo característico claramente menor que τ . La convergencia asintótica ($t \rightarrow \infty$) de ambas soluciones fue comprobada y confirma la validez de la ec.(5). Esto mismo se realizó con otras experiencias dando los mismos resultados cualitativos. Remarquemos finalmente que no se ajustó las soluciones a los datos experimentales. Todos los parámetros macroscópicos se obtuvieron de las experiencias realizadas a bajos caudales de inyección. De esta manera, la correcta predicción de las curvas experimentales es una confirmación global de nuestros resultados previos.

IV. CONCLUSIONES

Presentamos en este trabajo mediciones experimentales de dispersión en medios con doble porosidad de carbón activado. La técnica radiactiva utilizada nos permitió obtener en cada experiencia la distribución de tiempos de paso en distintas secciones transversales a lo largo del medio. Este hecho, junto con el método de ajuste utilizado (un único grupo de parámetros para describir todas las curvas

experimentales obtenidas en cada experiencia), nos permitió obtener valores confiables y precisos de los parámetros macroscópicos. En el rango de bajo caudal de inyección utilizamos un modelo del tipo Coats-Smith con cuatro parámetros libres. El uso de este tipo de modelos se justifica ya que dichos parámetros se relacionan con características distintas de las curvas de dispersión. La velocidad media U está directamente relacionada al primer momento de la distribución de tiempos de tránsito; D_h está mayormente determinado por el crecimiento inicial de la curva de dispersión; f_e se asocia al peso de la contribución del trazador estancado en zonas inmóviles o adsorbido en los granos de carbón y τ está relacionado con la parte final de las curvas (es el tiempo característico de la relajación exponencial usualmente conocida como *cola exponencial*).

En este trabajo interpretamos satisfactoriamente estos parámetros macroscópicos en términos de propiedades geométricas (porosidad), químicas (isoterma de adsorción) y físicas (coeficiente de autodifusión en el espacio poral) del carbón activado. Los valores obtenidos experimentalmente están en excelente acuerdo con los valores estimados y muestran el comportamiento esperado con la velocidad media del trazador. La fracción de fluido móvil f es constante con la velocidad media, esto confirma que el transporte convectivo en los canales internos es despreciable en el rango de Pe investigado. La fracción móvil efectiva f_e es también constante con la velocidad, esto confirma que la cantidad total adsorbida en los carbones es independiente de la velocidad del fluido. El coeficiente de dispersión hidrodinámica muestra una dependencia lineal con la velocidad media. El valor ajustado de dispersividad $\xi = (0.13 \pm 0.06)cm$ es del orden del tamaño de grano, valor esperado para la correlación del campo de velocidades aleatorio entre los granos. τ es constante con la velocidad y el valor obtenido experimentalmente coincide con el estimado suponiendo que la difusión molecular es el único mecanismo de intercambio entre el interior y el exterior del carbón. τ corresponde a un tiempo de intercambio medio, ya que el modelo aproxima la transferencia de trazador mediante una relajación exponencial y espacialmente homogénea en el interior de los carbones. Esta aproximación es válida cuando τ es pequeño comparado con el tiempo medio de tránsito $T\theta$ (bajos caudales de inyección).

Estos resultados experimentales demuestran que la medición de la dispersión de trazadores en distintas secciones del medio poroso es una herramienta útil y sensible para obtener información sobre las propiedades fisicoquímicas y estructurales del medio. Así mismo muestra la posible realización de estas mediciones mediante la utilización de trazadores radioactivos.

En nuestras experiencias a altos caudales de inyección, cuando el tiempo medio de tránsito $T\theta$ es comparable o menor al tiempo medio de intercambio τ , mostramos la necesidad de utilizar las soluciones de la ecuación de difusión en el interior del carbón, en lugar de la comentada aproximación a primer orden del proceso de intercambio. Obtuvimos de esta manera una excelente acuerdo entre los resultados experimentales y la solución numérica del modelo sin ningún parámetro libre. Por otro lado la solución del modelo del tipo Coats-Smith, utilizando el mismo grupo de parámetros obtenido de las experiencias realizadas a bajos caudales, muestra una descripción, aunque aceptable, menos precisa de los resultados experimentales a caudales altos. Finalmente queremos hacer notar que debido a la no linealidad de la isoterma de adsorción, la relación entre trazador adsorbido y en solución en el interior de los granos de carbón (R) depende de la concentración total utilizada (en nuestro caso $C_T = 0.1 M$). Este hecho permite pesar la contribución del entrapamiento por adsorción y por ende modificar el tiempo característico de intercambio τ (ver ec.(12)).

Referencias

- 1 - Ehrburger-Dolle F., Lavanchy A. and Stoeckli F., J. Colloid Interface Sci. **166**, 451 (1994).
- 2 - Dozier W.D., Drake J.M. and Klafiter J., Phys. Rev. Lett. **56**, 197 (1986).
- 3 - Drazer G., Chertcoff R., Bruno L. and Rosen M., AIChE J. Enviado (1997).
- 4 - Glasstone S., "Tratado de Química Física", Aguilar, Madrid, (1968).
- 5 - Weast R. de, "Handbook of Chemistry and Physics", F-47, 52nd edition, The Chemical Rubber Company, Ohio (1972).
- 6 - Coats K.H. and Smith B.D., Soc. Pet. Eng. J. Trans. AIME **231**, 73 (1964).
- 7 - Bear J., "Dynamics of fluids in porous media", Elsevier Publishing Co, Amsterdam (1972).
- 8 - Dullien F.A.L., "Porous Media, Fluid Transport and pore structure", Academic Press, New York (1979)
- 9 - Taylor G.I., Proc. R. Soc. London Ser. A **219**, 186-203 (1953).
- 10 - Saffman P.G., J. Fluid Mech. **6**, 321-348 (1959).
- 11 - Saffman P.G., J. Fluid Mech. **7**, 194 (1960).
- 12 - Scheidegger A.E., J. Appl. Phys. **25**, 994-1001 (1954).
- 13 - Hulin J.P., Adv. Colloid Interf. Science **49**, 47-84 (1994).
- 14 - Koch D.L. and Brady J.F., J. Fluid Mech. **154**, 399 (1985).
- 15 - Koch D.L. and Brady J.F., Chem. Eng. Sci. **42**, 1377 (1987).
- 16 - Fried J.J. and Combarous M.A., Adv. Hydrosci. **7**, 169-282 (1971).
- 17 - Rasmuson A. and Neretnieks I., AIChE J., **26**, 686 (1980).