

ESTUDIO DE LA DISPERSIÓN HIDRODINÁMICA EN UN MEDIO POROSO ADSORBENTE

S.Gurevich, N.Nerone*, G.Drazer, R.Chertcoff, M.Rosen.

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

En este trabajo se estudia experimentalmente la dispersión de un radiotrazador en un medio adsorbente de doble porosidad formado por un empaquetamiento de granos de carbón activado. El objetivo es estudiar la dispersión del trazador en las condiciones en que comúnmente ocurre, es decir, cuando se inyecta una solución al medio inicialmente libre de soluto. En estas condiciones, el proceso de dispersión es tal que la concentración total de soluto en solución no permanece constante y, por lo tanto, la adsorción es no-lineal. Estas experiencias se distinguen de las realizadas en un trabajo previo donde se estudió la dispersión en condiciones de adsorción estacionaria (lineal).

Se utilizó un dispositivo donde el medio se ubica verticalmente para evitar la estratificación de los fluidos empleados. El modelo macroscópico aplicado para interpretar los resultados tiene en cuenta la presencia de zonas de fluido inmóvil y un intercambio difusivo entre las zonas de fluido móvil e inmóvil. Esta interpretación está justificada por el enorme contraste de permeabilidades entre los poros grandes y pequeños.

Se resolvió numéricamente el modelo utilizando los mismos parámetros del trabajo anterior. Las soluciones muestran un excelente acuerdo con las mediciones experimentales. Este es un resultado esperado teniendo en cuenta que se empleó la misma clase de medio en ambos trabajos y estos parámetros no dependen de las condiciones iniciales de saturación sino solo de las características del medio.

In this work the dispersion of a radioactive tracer is experimentally studied in an adsorptive double porosity medium formed by a packing of activated carbon grains. The objective is to study the dispersion of the tracer under the conditions that commonly occurs, that is, when a solution is injected to the medium initially free of solute. Under these conditions, the dispersion process is such that the total concentration of solute in solution doesn't remain constant and, therefore, the adsorption is non-linear. These experiences differ from those carried out in a previous work where the dispersion was studied under conditions of stationary adsorption (linear).

A device where the medium is vertically located was used to avoid the stratification of the fluids.

The macroscopic model used to interpret the results takes into account the presence of areas of immobile fluid and a diffusive exchange between the areas of mobile and immobile fluid. This interpretation is justified by the enormous contrast of permeabilities between big and small pores.

The model was solved numerically using the parameters obtained in the previous work. The solutions show an excellent agreement with the experimental measurements. This is an expected result taking into account that the same type of medium was used in both works and that these parameters do not depend on the initial conditions of saturation but only in the medium characteristics.

I. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se estudia la dispersión de un trazador en un medio poroso formado por un empaquetamiento de granos de carbón activado (CA) de tamaño uniforme. Estos granos son porosos en sí mismos, por lo que coexisten en el medio dos porosidades con escalas bien diferenciadas: una de dimensión del tamaño de los granos (0.13 cm), y otra de dimensión de los poros internos (<1000Å). Los medios de este tipo se denominan de doble porosidad. Una característica básica de estos medios de doble porosidad es el enorme contraste de permeabilidad entre las zonas de poros grandes y pequeños, lo que determina que el transporte de trazador al interior de los granos sea sólo difusivo y que los poros internos puedan considerarse como zonas de fluido inmóvil.

Otra característica esencial de los medios de carbón activado es la gran superficie específica de la matriz sólida donde el trazador utilizado puede ser adsorbido. En

nuestras experiencias utilizamos soluciones de NaI marcadas con I^{131} . La adsorción consiste en la transferencia de trazador contenido en el fluido hacia las paredes de la matriz sólida.

En un trabajo previo⁽¹⁾ (de aquí en más CA-I) se mostró como estos procesos de convección-dispersión-adsorción pueden estudiarse mediante el análisis de las distribuciones de tiempo de tránsito de trazadores. En dicho trabajo se relacionó la dispersión con los parámetros usualmente involucrados en modelos macroscópicos: coeficiente de dispersión longitudinal D_h , fracción móvil de fluido f , tiempo medio de entrapamiento τ .

La técnica descrita en CA-I permite determinar la concentración local de trazador en función del tiempo y de la posición en un lecho ubicado horizontalmente. Estas experiencias fueron realizadas desplazando una solución que satura previamente el lecho con otra solución de igual concentración marcada con el radiotrazador emisor gamma y midiendo la actividad en cada sección con un

* Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

detector de centelleo.

En dichas experiencias la adsorción del trazador es lineal puesto que durante las mismas la concentración total de soluto en solución permanece constante y entonces, la concentración de trazador adsorbido resulta proporcional a la concentración de trazador en la solución.

El objetivo de este trabajo es estudiar la dispersión de un trazador en un medio poroso de CA en las condiciones en que usualmente se lo emplea, es decir, cuando se inyecta solución en un medio poroso inicialmente libre de soluto. El medio ubicado horizontalmente (empleado en CA-I) solo puede utilizarse siempre que los fluidos tengan la misma densidad, de lo contrario se produciría un flujo del fluido más denso por debajo del menos denso (estratificación o segregación por densidad). Para evitar este fenómeno de estratificación se utilizó un dispositivo donde el medio se ubica en forma vertical y la inyección es tal que el fluido más denso se encuentra debajo del de menor densidad.

En este trabajo se estudia entonces, el proceso de dispersión con la condición de que la concentración total de soluto en solución no permanece constante y por lo tanto la adsorción es no lineal.

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Caracterización del medio poroso de carbón activado

El tipo de medio poroso utilizado (similar al de CA-I) está constituido por una distribución homogénea de granos de carbón activado compactados dentro de un tubo de acrílico de 5 cm² de sección y aproximadamente 30 cm de longitud. Para evitar gradientes radiales de velocidad se colocó en el extremo de inyección un dispersor formado por microsferas de vidrio de menor diámetro que los granos de carbón.

El carbón activado (CA) utilizado es comercial donde el precursor es el carozo de durazno. Los granos fueron tamizados para obtener un tamaño medio de 0.13 ± 0.01 cm.

En este sistema encontramos que la isoterma de adsorción es de tipo Freundlich⁽²⁾:

$$S = k.(C_T)^n \quad (1)$$

donde S es la cantidad de soluto adsorbido en equilibrio, C_T es la concentración total en equilibrio de soluto en solución y los valores obtenidos experimentalmente de los parámetros de adsorción son k=1.0±0.4 y n=0.63±0.13.

Como se indicó mas arriba, estos medios se caracterizan por tener dos porosidades: la porosidad de empaquetamiento ϕ_e , correspondiente a los espacios intergranos y la porosidad interna ϕ_i , correspondiente al espacio poral interior al grano. En la tabla 1 se detallan los valores medidos de estas porosidades, de la porosidad total ϕ_T , y de la fracción móvil f que es la fracción del espacio poral correspondiente a zonas de fluido móvil, lo que corresponde a la fracción del espacio poral de canales intergranos.^(1,3)

TABLA 1: CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO POROSO

ϕ_e	ϕ_i	ϕ_T	f
0.45 ±	0.45 ±	0.7 ±	0.65 ±
0.02	0.05	0.06	0.08

Antecedentes del problema: estratificación en un lecho horizontal

En la figura 1 se superponen los perfiles de concentración normalizados obtenidos en experiencias de adsorción realizadas en un medio poroso ubicado en forma horizontal y en forma vertical. Las experiencias se realizaron a un caudal constante de 0,03g/s y se midieron los perfiles de concentración en tres posiciones tomadas a lo largo del lecho.

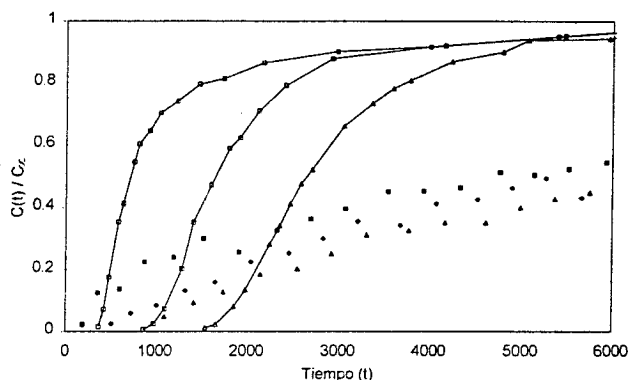


Figura 1: Actividad normalizada del I¹³¹ en función del tiempo en tres posiciones a lo largo del medio poroso (a 4, 8 y 14 cm desde la sección de inyección) en un lecho vertical (línea continua) y en un lecho horizontal (punteado).

En las experiencias horizontales se observan los principales efectos de la estratificación, i.e. el tiempo de tránsito del frente (aparición del trazador) es menor que en las experiencias verticales (como se indica en la próxima sección) y el tiempo característico de saturación es mayor. Ambos efectos se deben a la segregación por densidad. La disminución en el tiempo de tránsito es debido a que hay zonas de alta velocidad en la parte inferior del lecho. Por otro lado, el transporte de trazador hacia las zonas superiores del lecho es principalmente difusivo, aumentando entonces el tiempo característico de saturación.

Dispositivo experimental y procedimiento de medición

Para evitar el fenómeno de estratificación (ver Figura 1), se utilizó un medio poroso ubicado verticalmente. La figura 2 muestra los principales componentes del dispositivo experimental. Este, permite desplazar verticalmente el medio poroso frente a un detector de centelleo y así medir la actividad del trazador en distintas secciones transversales a lo largo del medio.

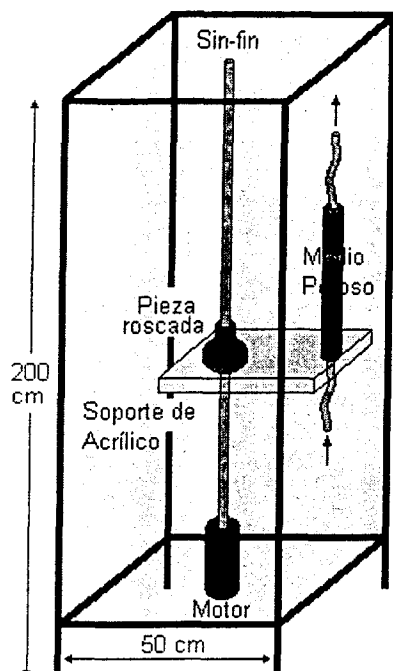


Figura 2: Dispositivo experimental empleado en las experiencias de dispersión longitudinal de trazadores.

La técnica de medición consiste en inyectar (a $t=0$) una solución acuosa 0.1M de NaI marcada con I^{131} al lecho de carbón activado que fue previamente saturado con agua destilada (experiencias de adsorción). La inyección se realiza a caudal constante.

El extremo superior del medio se conecta a un tubo que evacua el fluido hacia un recipiente colocado sobre una balanza electrónica que permite registrar el caudal con el que se está trabajando.

Utilizando un detector de centelleo se mide la actividad del I^{131} , que es proporcional a su concentración en distintas secciones transversales del medio, en función del tiempo.

Una vez finalizada la experiencia, se tiene el medio saturado completamente con la solución marcada. A continuación, se realiza la experiencia inversa (desorción) inyectando agua destilada a caudal constante.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y ANÁLISIS TEÓRICO.

Las experiencias de dispersión se realizaron en un rango de caudales comprendido entre $3 \cdot 10^{-3}$ g/s y 0.2 g/s. En la figura 3 se presentan los perfiles de concentración obtenidos en las experiencias de adsorción realizadas a dos caudales de inyección. Para caracterizar el caudal utilizamos el número adimensional de Peclet (Pe). El mismo, evalúa la importancia del flujo convectivo frente al difusivo y puede estimarse de la relación entre los tiempos de tránsito difusivos y convectivos en los canales intergranulares, $Pe = T_d/T_c = V \cdot d/D_m$, donde V es la velocidad intersticial media, d el tamaño medio de los granos y $D_m = 1.52 \cdot 10^{-5}$ cm²/seg el coeficiente de difusión molecular⁽⁴⁾. Para nuestras experiencias Pe varía entre 10 y 1000. Como en todos los casos $Pe > 10$ el mecanismo de transporte dominante en los canales intergranulares es el convectivo.

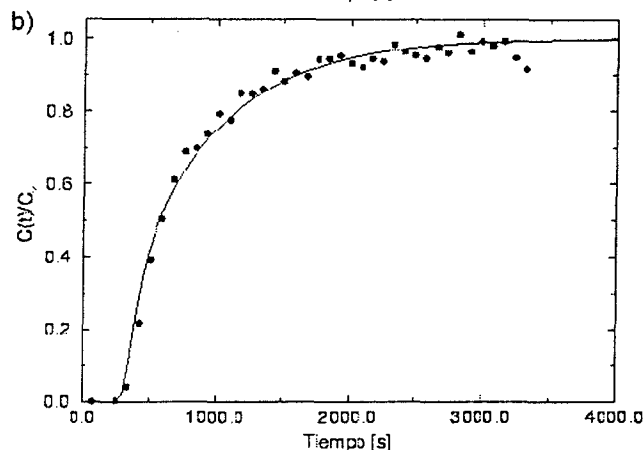
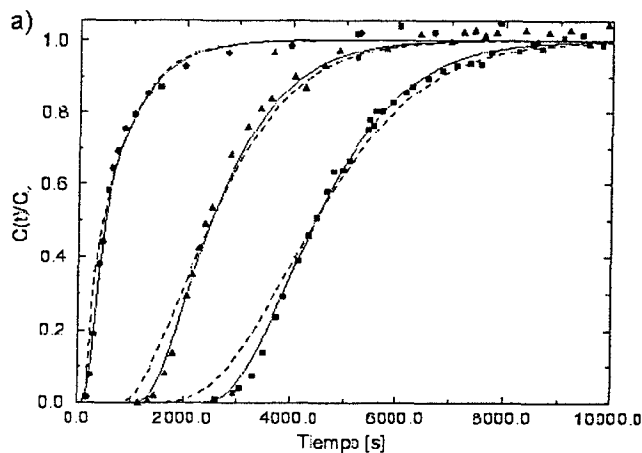


Figura 3: Variación de la concentración normalizada en función del tiempo obtenida en distintas secciones transversales del medio poroso. a) $Pe \approx 110$ ($\approx 2, 14$ y 26 cm desde la sección de inyección). La línea llena corresponde a la solución del modelo no-lineal. La línea punteada corresponde a la solución del modelo lineal. b) $Pe \approx 700$ (≈ 25 cm desde la inyección).

Para los canales internos adoptamos una definición equivalente de un número de Peclet local $Pe^i = \beta Pe$ donde β es el cociente entre la permeabilidad de los canales internos y externos⁽⁵⁾ respectivamente. La permeabilidad máxima en los canales internos se puede estimar a partir del tamaño máximo de poro al cuadrado (10^{-6} mm²)⁽⁶⁾. Para la permeabilidad de los canales intergranulares, es razonable considerar que el tamaño de los canales es del mismo orden de magnitud que el diámetro de los granos (1.3 mm) en cuyo caso la permeabilidad de cada canal es del orden de 1,69 mm², es decir, 10^6 veces mayor que la permeabilidad interna. Por lo tanto, en el rango de caudales estudiados el mecanismo predominante de transporte en el interior de los granos será la difusión ($Pe \ll 1$).

Ecuaciones macroscópicas

Como base para la descripción macroscópica empleamos un modelo del tipo Coats-Smith^(7,8), con la presencia de flujo convectivo de trazador en los canales intergranulares y considerando a los poros internos de los granos como zonas de estancamiento. Esta consideración se justifica por el enorme contraste de permeabilidades

discutido previamente. De esta manera, el intercambio entre las zonas móviles y las zonas de estancamiento es exclusivamente difusivo. Asimismo incorporamos la adsorción en el interior de los granos.

Según este modelo el comportamiento del trazador dentro del medio poroso se puede describir por el siguiente par de ecuaciones:

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

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (3)$$

Donde C_m y C_i son las concentraciones de trazador en la zona móvil e inmóvil respectivamente, S es la concentración de trazador adsorbido (\bar{C}_i y S son las concentraciones medias de trazador dentro de los granos de carbón). Además, f es la fracción móvil, v es la velocidad superficial media ($v=Q/A\Phi$), D_h es el coeficiente de dispersión hidrodinámico longitudinal en los canales intergranos, D_s es el coeficiente de autodifusión en el interior de los granos y r es la distancia radial desde el centro de los granos de carbón, suponiéndolos como esféricos.

La primera ecuación, es la ecuación de convección-difusión modificada por la presencia de zonas de estancamiento y por la adsorción en el interior de los granos. La segunda es la ecuación de difusión-adsorción en el interior de los granos de carbón activado.

A diferencia del caso de adsorción lineal estudiado en CA-I la proporción de partículas marcadas respecto de las no marcadas no cambia, por lo tanto la concentración del trazador es representativa de la concentración de soluto y las ecuaciones anteriores pueden utilizarse para describir, tanto la concentración de trazador como la concentración total de soluto.

Considerando que la adsorción sigue instantáneamente las variaciones en la concentración local de soluto en solución, y utilizando la isoterma de adsorción, las ecuaciones (2) y (3) pueden escribirse de la siguiente forma:

$$f \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1-f) \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} + k \frac{\partial C_i''}{\partial t} \right) = D_h \nabla^2 C_m - v \nabla C_m \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + k \frac{\partial C_i''}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (5)$$

Queda claro que, respecto a las experiencias estudiadas en CA-I, la no linealidad introducida por la isoterma de adsorción es la principal diferencia. Por otro lado, los parámetros utilizados en la descripción macroscópica son los mismos que los obtenidos en dicho trabajo, ya que dependen únicamente de las propiedades del medio poroso.

Análisis de las experiencias de adsorción

Como mencionamos, los parámetros macroscópicos no dependen de las condiciones de

saturación del medio y fueron determinados en las experiencias lineales estudiadas en CA-I. Podemos entonces resolver numéricamente las ecuaciones (4) y (5) utilizando los mismos valores. Es importante notar sin embargo que en el caso lineal los parámetros de la isoterma (k y n , ver ec(1)) se reducen a una única constante:

$$R = k \cdot (C_T)^{n-1} \quad C_T = 0.1 \quad (6)$$

En el caso no lineal, obtuvimos estos parámetros (k , n) del ajuste de los datos experimentales con las soluciones numéricas. En la fig.3 comparamos las curvas de dispersión con la solución numérica que mejor ajusta los datos experimentales, utilizando los valores de D_h , D_s y f obtenidos en CA-I. En la fig.4 mostramos los valores obtenidos de R ($C_T=0.1$) en las experiencias no lineales comparados con los previamente obtenidos en CA-I.

En la fig.3 mostramos también las curvas de dispersión obtenidas con el modelo lineal, utilizando los mismos parámetros macroscópicos al caso no lineal. Notar que la velocidad media del trazador es la misma debido a que como puede observarse en la fig.3.a) la concentración en las distintas secciones es $C(t)/C_0=0.5$ para los mismos valores del tiempo.

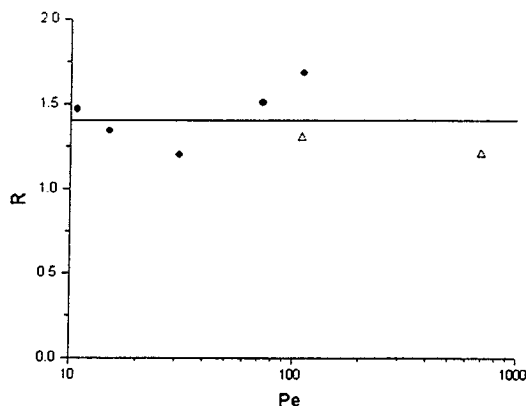


Figura 4: Valores de R obtenidos del ajuste de las curvas de dispersión. ● valores obtenidos en las experiencias lineales, Δ valores obtenidos en experiencias no lineales de adsorción.

La dispersión en el caso lineal es mayor, esta diferencia se puede entender teniendo en cuenta que la adsorción relativa aumenta a medida que baja la concentración. Por esto, en el caso no-lineal es más probable que una partícula de trazador que esta en el frente sea adsorbida y por lo tanto, el frente de trazador demora más. Esto hace que la dispersión en el caso no lineal sea menor a la del caso lineal y que esta diferencia sea más importante a concentraciones bajas.

Análisis de las experiencias de desorción

Como se mencionó en la Introducción se realizaron tanto experiencias de adsorción como de desorción donde se inyecta agua destilada a un medio previamente saturado con solución. Estas, se realizaron al mismo caudal que las experiencias de adsorción.

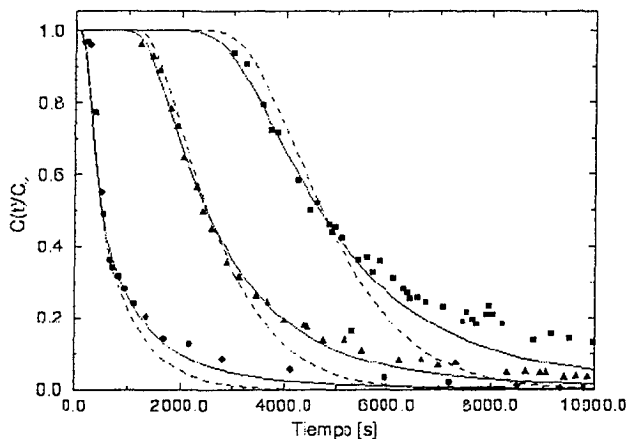


Figura 5: Concentración de trazador en función del tiempo en distintas secciones transversales del medio poroso ($\cong 2, 14$ y 26 cm desde la sección de inyección). El medio es previamente saturado con solución de NaI 0.1 M y se inyecta agua destilada a caudal constante. $Pe \cong 110$. La línea llena corresponde a la solución numérica de las ec.(4) y (5). La línea punteada corresponde a la inversión de la solución de las experiencias de adsorción.

En la fig.5 mostramos los resultados obtenidos en una experiencia de desorción realizada al mismo caudal que la experiencia de adsorción de la fig.3a., comparados con la solución numérica de las ecuaciones (4) y (5). Es importante mencionar que en la solución numérica se utilizaron los parámetros obtenidos en la experiencia de adsorción correspondiente (fig.3a), sin introducir ningún parámetro ajustable. Comparamos además con la solución obtenida en el caso de adsorción (invirtiendo la solución: $1-C(x,t)/C_0$). Puede observarse la asimetría adsorción-desorción producto de la no-linealidad introducida por la isoterma de adsorción.

CONCLUSIONES

En este trabajo presentamos curvas experimentales de dispersión de trazador en un medio poroso de doble porosidad de carbón activado. Se realizaron experiencias de dispersión-adsorción (donde el medio se encuentra inicialmente libre de soluto) y experiencias de desorción (con el medio inicialmente saturado con solución). La utilización de trazadores radiactivos nos permitió obtener la variación de la concentración en función del tiempo en distintas secciones transversales del medio.

El modelo macroscópico empleado fue previamente utilizado en CA-I donde se estudió la dispersión en condiciones de adsorción lineal (concentración total constante). En las experiencias realizadas en este trabajo la concentración total de soluto es proporcional a la concentración de trazador. Esto nos permitió utilizar la isoterma de adsorción del soluto en la descripción macroscópica. Las soluciones numéricas de las ecuaciones resultantes muestran un excelente acuerdo con los resultados experimentales obtenidos en las experiencias de adsorción. En dicha solución numérica empleamos los mismos parámetros macroscópicos que fueron determinados en CA-I para la dispersión, la convección y el intercambio entre zonas móviles y

estancadas. Los parámetros de la isoterma de adsorción fueron obtenidos de un ajuste sobre los datos experimentales. Los valores obtenidos del ajuste son consistentes con la isoterma lineal empleada en CA-I. Comparamos además los resultados experimentales con las soluciones del modelo lineal, donde puede observarse la disminución en la zona de dispersión, debida al aumento de la adsorción relativa a bajas concentraciones.

Las experiencias de desorción pueden describirse satisfactoriamente utilizando los mismos parámetros macroscópicos obtenidos del ajuste de las experiencias de adsorción. De la comparación entre ambas experiencias es evidente la asimetría adsorción-desorción debida a la no linealidad introducida por la isoterma. Esta asimetría en la dispersión es reflejada satisfactoriamente por las soluciones del modelo macroscópico. Es importante notar, sin embargo, la discrepancia observada a tiempos largos entre la solución numérica (sin parámetros ajustables) y las experiencias de desorción. Creemos que esta discrepancia puede deberse a un mecanismo de desorción más lento que la difusión en el interior de los granos, y solo importante a muy bajas concentraciones.

Estos resultados experimentales muestran que la dispersión de trazadores en condiciones de adsorción lineal, sumado al conocimiento de la isoterma de adsorción del soluto, permiten caracterizar el medio poroso, pudiendo entonces describir satisfactoriamente las experiencias en condiciones de dispersión con adsorción o desorción, que es lo más empleado en la práctica.

Referencias

- 1 - Drazer G., Rosen M. "Dispersión en medios porosos de doble porosidad: Carbones Activados". anales AFA. (1997)
- 2 - Glasstone S. "Tratado de Química Física", Aguilar, Madrid, (1968)
- 3 - Drazer G., Chertcoff R., Bruno L., and Rosen M., Chem.Eng.Sci. Enviado (1998).
- 4 - Weast R. de. "Handbook of Chemistry and Physics". F-47, 52nd edition. The Chemical Rubber Company, Ohio (1972).
- 5 - Magnico P., "Propriétés de transport des milieux a double porosité". Tesis de doctorado. Universidad de Paris VI.
- 6 - Dullien F.A.L., "Porous Media, Fluid Transport and pore structure". Academic Pres, New York (1979).
- 7 - Coats K.H. and Smith B.D., Soc.Pet.Eng.,J.Trans. AIME 231. 73 (1964).
- 8 - Rasmuson A. and Neretnieks I., AIChE J., 26, 686 (1980).