



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

Modelado de un Granulador de Tambor Rotatorio de Lecho  
Fluidizado para la Producción de Nitrato de Potasio

**Rodrigo Rojas Ardiles**

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2017





**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR**

TESIS DE DOCTOR EN INGENIERÍA QUÍMICA

Modelado de un Granulador de Tambor Rotatorio de Lecho  
Fluidizado para la Producción de Nitrato de Potasio

**Rodrigo Rojas Ardiles**

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2017

## **PREFACIO**

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Ingeniería Química durante el período comprendido entre el 04 de septiembre de 2006 y el 21 de marzo de 2017, bajo la dirección de las Dras. Verónica Bucalá y Juliana Piña.



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el    /    /    , mereciendo la  
calificación de    (    ).

## **AGRADECIMIENTOS**

Los primeros agradecimientos son para las directoras de este trabajo, Verónica Bucalá y Juliana Piña, quienes me dieron la posibilidad de realizar esta Tesis, y orientaron su tiempo y dedicación al servicio de la misma.

Extiendo el agradecimiento a Marcelo Villar por su apoyo en la realización de las pruebas de DSC, a la Planta Piloto de Ingeniería Química, a la Universidad Nacional del Sur y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas.

Por último, gracias a Sussy, a mi hijo Benjamín y a mis padres por su apoyo incondicional y eterno amor.

## RESUMEN

El uso generalizado de los procesos de granulación en la industria de fertilizantes, junto con la creciente demanda de fertilizantes que cumplan con las exigencias de los distintos mercados, ha generado la necesidad de desarrollar modelos matemáticos que permitan asistir a la toma de decisiones para operar las unidades de procesamiento en condiciones óptimas.

Los granuladores de tambor rotatorio fluidizado (en inglés “Fluidized Drum Granulators”, FDG’s) son equipos, de diseño relativamente reciente, usados para la producción de fertilizantes. Surgieron de la combinación de dos tipos de granuladores convencionales: los de lecho fluidizado y los de tambor rotatorio. El FDG es básicamente un tambor inclinado que rota con una tabla de fluidización en su interior. En la literatura abierta existen escasos estudios de estas unidades. Con el objetivo de contribuir a la operación más eficiente de estas unidades respecto a la actual práctica industrial, en esta Tesis se desarrolla y resuelve un modelo matemático completo para la apropiada representación de la operación de un FDG. Específicamente, el modelo se desarrolla para la producción de gránulos de nitrato de potasio.

En el Capítulo 1 se introducen conceptos acerca del uso de fertilizantes y en particular del nitrato de potasio. Adicionalmente se describe el proceso industrial para la obtención de nitrato de potasio como materia prima y la demanda mundial de este fertilizante. Por su parte, en el Capítulo 2 se describen los distintos tipos de granuladores usados en la industria y los mecanismos de cambio de tamaño que pueden ocurrir dentro de un granulador.

En el Capítulo 3 se formulan los balances de masa en estado estacionario del granulador. Los resultados mostraron que la geometría de la tabla de fluidización, la velocidad de rotación y el ángulo de inclinación del tambor son factores claves en el diseño de un FDG. En efecto,

estos parámetros afectan el tiempo de residencia de las partículas ubicadas sobre la tabla de fluidización y la distribución de sólidos dentro del tambor.

En el Capítulo 4 se formula el balance de energía en estado estacionario del granulador teniendo en cuenta los cambios de fase que puede experimentar el nitrato de potasio en fase sólida. Los resultados mostraron que la temperatura de entrada del aire de fluidización, dentro del rango de temperaturas ambiente factibles, no impacta significativamente sobre la operación del granulador. En cambio, el caudal de aire de fluidización afecta sensiblemente la temperatura de salida de los sólidos. La selección de este caudal es fundamental para obtener gránulos en la fase sólida deseada con una resistencia mecánica adecuada. La dureza de los gránulos es importante para las etapas de almacenamiento y transporte del fertilizante.

Para describir la evolución de la distribución de tamaño de partículas dentro del granulador, en el Capítulo 5 se formula y resuelve el balance de población en estado estacionario acoplado a los balances de masa y energía presentados en los capítulos precedentes. Con esta última herramienta se completa el primer simulador de unidades del tipo FDG, que permite predecir (en función de la calidad de la alimentación y las variables operativas y de diseño de la unidad) el caudal y la temperatura de las corrientes que abandonan el FDG y la calidad granulométrica y tipo de fase sólida que posee el producto.

Por último, en el Capítulo 6, se resumen los resultados más destacados y se presentan las futuras líneas de investigación que surgen de los estudios realizados en esta Tesis.

## **ABSTRACT**

The widespread use of the granulation process in the fertilizer industry, coupled with the growing demand for fertilizers, demand the development of mathematical models to assist decisions making to operate the processing units under optimum conditions.

Fluidized drum granulator (FDG's) are units of relatively new design and commonly used for the fertilizer's production. The FDG granulator configuration emerges as combination of two conventional granulation units: fluidized bed and rotary drum granulators. In fact, it is an inclined drum that rotates and includes an internal fluidization table. There are only few contributions in the literature regarding the modelling of these units. To contribute to more efficient operations of FDGs respect to the actual industrial practice, in this Thesis a complete mathematical representation to appropriate describe the operation of a FDG is developed. Specifically, the proposed model is solved for the production of granular potassium nitrate.

Chapter 1 introduces concepts related to the use of fertilizers and particularly of potassium nitrate. Additionally, the industrial production process of potassium nitrate as a raw material and the world demand of this fertilizers are described. A description of different industrial granulators and size change mechanisms that may occur within these units is presented in Chapter 2.

In Chapter 3, the mass balances at steady state of the granulator are formulated. The results indicated that the geometry of the fluidization table, the speed of rotation and the angle of inclination of the drum are key factors in the design of an FDG. In fact, they affect the residence time of the particles located on the fluidization table and the distribution of solids inside the drum.

In Chapter 4, the steady-state energy balance of the granulator is formulated. The results showed that the inlet temperature of the fluidization air, within the range of feasible ambient temperatures, does not significantly impact the operation of the granulator. In contrast, the flowrate of the fluidization air shows a sensible effect on the solids exit temperature. The correct definition of this operating variable is crucial to obtain granules with the desired solid phase and consequently with an appropriate mechanical resistance. The material hardness is relevant for the fertilizer storage and transport steps.

To describe the evolution of the particles size distribution within the granulator, in Chapter 5 the population balance at steady state is formulated and simultaneously solved together with the mass and energy balances. With this last balance, the first simulator of FDG unit is completed. This tool allows to predict (as a function of the feed quality, operating and design conditions) the flowrate and temperature of the exit streams together with granulometry and solid phase of the granular product.

Finally, in Chapter 6, the more important outcomes are summarized. Also, future research lines derived from the studies developed in this Thesis are presented.

## INDICE

CAPÍTULO 1: Introducción.....	1
1.1. Características y beneficios del nitrato de potasio como fertilizante.....	1
1.2. Crecimiento del mercado de nitrato de potasio y fertilizantes de especialidad. ....	7
1.3. Principales productores de nitrato de potasio. ....	10
1.4. Proceso industrial para la obtención de cristales de nitrato de potasio.....	12
1.5. Demanda actual de fertilizantes en el mundo. ....	14
1.6. Demanda actual de fertilizantes de nitrato de potasio. ....	16
CAPÍTULO 2: Procesos de Aumento de Tamaño .....	17
2.1. Introducción .....	17
2.2. Equipos de aumento de tamaño para la producción de fertilizantes.....	20
2.2.1. Torre de Perlado .....	20
2.2.2. Granulador de disco rotatorio.....	21
2.2.3. Granulador de tambor rotatorio.....	23
2.2.4. Granulador de lecho fluidizado.....	25
2.2.5. Granulador de tambor rotatorio fluidizado.....	26
2.3. Selección de los equipos de aumento de tamaño.....	31
2.4. Mecanismos de cambio de tamaño de partículas.....	32
2.4.1. Nucleación.....	33
2.4.2. Crecimiento .....	34
2.4.3. Ruptura y atrición.....	35
2.5. Circuitos de granulación .....	36
2.6. Motivación y objetivos .....	38
CAPÍTULO 3: Transporte de sólidos de un FDG operando en estado estacionario.....	41
3.1. Introducción .....	41
3.2. Modelo matemático .....	46
3.2.1. Transporte axial de los sólidos .....	47
3.2.2. Transporte transversal de los sólidos .....	49
3.3. Modelo de celdas para la representación del FDG .....	49

---

3.4. Masa de sólidos y caudales de descarga desde los elevadores .....	54
3.5. Coeficientes de transporte de sólidos.....	60
3.5.1. Tiempos activos.....	60
3.5.2. Tiempos pasivos .....	71
3.5.3. Tiempos medios .....	71
3.6. Balances de masa en estado estacionario.....	75
3.6.1. Balance de masa para la celda pasiva.....	75
3.6.2. Balances de masa para las celdas activas .....	76
3.7. Parámetros geométricos y operativos del FDG .....	76
3.8. Resolución Numérica.....	78
3.9. Resultados y Discusión .....	80
3.10 Conclusiones. ....	88
CAPÍTULO 4: Balances de energía para el FDG operando en estado estacionario .....	90
4.1. Introducción .....	90
4.2. Transiciones de fase sólido-sólido y sólido-líquido del nitrato de potasio.....	94
4.3. Propiedades termodinámicas del $\text{KNO}_3$ en sus diferentes estructuras cristalinas y en estado fundido.....	96
4.4. Estudio exploratorio para la formulación del balance de energía en el FDG .....	99
4.5. Análisis térmico del $\text{KNO}_3$ por calorimetría diferencial de barrido .....	103
4.5.1. Ensayos experimentales .....	105
4.5.2. Cinéticas de cambio de fase .....	112
4.5.3. Método de Freeman y Carroll (FC).....	114
4.5.4. Método FC corregido por Liu y Fan (1999).....	116
4.6. Cinéticas de cambio de fase sólido-sólido del nitrato de potasio .....	118
4.6.1. Determinación de los parámetros cinéticos mediante el método modificado de FC e incluyendo la corrección propuesta por Liu y Fan (1999) .....	119
4.6.2. Cinética de transición sólido-sólido del $\text{KNO}_3$ de la fase II a I .....	122
4.6.3. Cinética de transición sólido-sólido del $\text{KNO}_3$ de la fase I a II .....	124
4.7. Balance de Energía en el FDG en estado estacionario .....	126
4.7.1. Consideraciones del modelo.....	127
4.8. Modelo Matemático .....	128

4.8.1. Fracciones másicas de $\text{KNO}_3$ en fase I presentes en cada subcelda.....	129
4.8.2. Balance de energía en estado estacionario para sólidos activos 1.....	135
4.8.3. Balance de energía en estado estacionario para sólidos activos 2.....	136
4.8.4. Balance de energía en estado estacionario para sólidos activos 3.....	138
4.8.5. Balance de energía en estado estacionario para sólidos pasivos.....	138
4.8.6. Balance de energía en estado estacionario para aire en zonas activas 1 y 2 .....	141
4.8.7. Temperatura media de los sólidos en la celda $j$ .....	141
4.8.8. Cálculo del coeficiente de transferencia de calor por convección y área de transferencia de calor de las partículas.....	142
4.9. Parámetros Geométricos y Condiciones de Operación del FDG.....	144
4.10. Solución Numérica .....	145
4.11. Resultados y Discusión.....	146
4.11.1 Caso Base.....	146
4.11.2 Influencia de las variables operativas sobre el estado térmico del FDG.....	157
4.12. Conclusiones.....	161
CAPÍTULO 5: Balance en estado estacionario de un FDG basado en balances de masa, energía y población.....	164
5.1. Introducción.....	164
5.2. Caracterización de sistemas particulados .....	167
5.2.1. Métodos experimentales para determinar la distribución de tamaño de partículas .....	167
5.2.2. Histogramas.....	170
5.2.3. Distribución de frecuencia o función de densidad .....	172
5.2.4. Distribución de frecuencia normalizada.....	175
5.2.5. Relaciones entre distribuciones continuas y discretas.....	176
5.2.6. Modelos de funciones de distribución.....	177
5.3. Balance de población.....	183
5.4. Balance de población para un sistema perfectamente mezclado continuo .....	187
5.5. Balance de población para un sistema perfectamente mezclado discontinuo .....	189
5.6. Balance de población para un sistema representado por un flujo pistón .....	190
5.7. Definición de momentos.....	193

---

5.8. Discretización y resolución numérica del PBE de un sistema continuo perfectamente mezclado .....	194
5.9. PBE en estado estacionario para un tambor rotatorio fluidizado.....	199
5.10. Parámetros para evaluar el valor medio y la desviación de una distribución .....	202
5.11. Pérdidas de material por arrastre de partículas .....	203
5.12. Ecuaciones del modelo en estado estacionario .....	205
5.13. Parámetros geométricos y operativos del FDG .....	212
5.14. Resolución Numérica.....	214
5.15. Resultados y Discusión .....	215
5.15.1 Comparación de predicciones de PSDs utilizando distintos modelos de flujo	215
5.15.2 Efecto de la relación de reciclaje sobre la granulometría de producto .....	216
5.15.3 Efecto de la PSD de la alimentación sobre la granulometría de producto .....	220
5.15.4 Efecto de la resolución del PBE sobre los resultados derivados del balance de energía .....	225
5.15.5 Evaluación del régimen de fluidización en la tabla del FDG considerando las PSDs estimadas por el PBE.....	228
5.16. Conclusiones .....	231
CAPÍTULO 6: Conclusiones generales y tareas futuras.....	233
NOMENCLATURA .....	237
BIBLIOGRAFÍA .....	244

# *Capítulo 1*

## Introducción

### **1.1. Características y beneficios del nitrato de potasio como fertilizante**

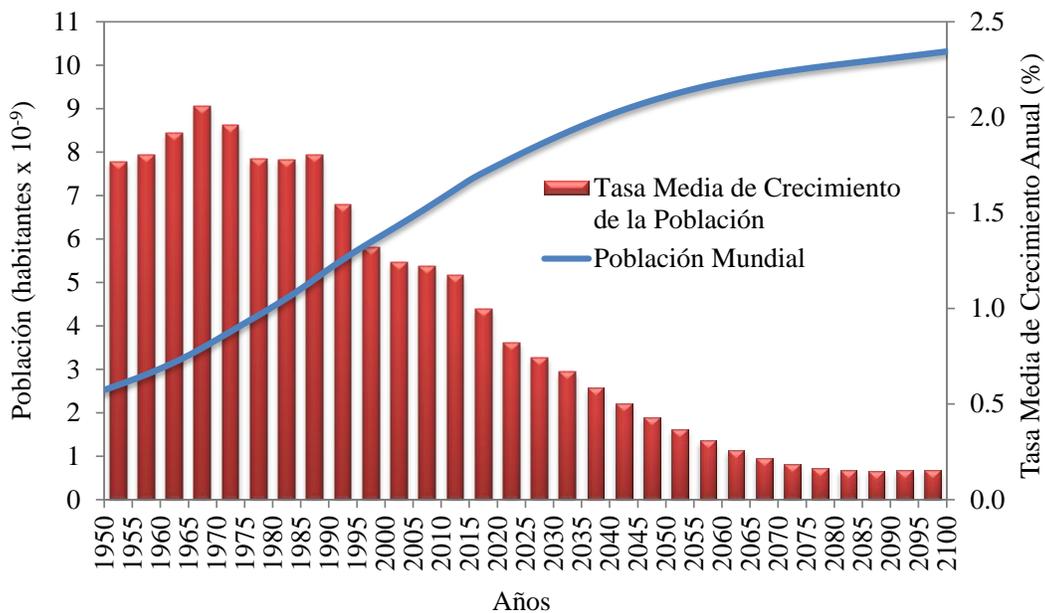
Los fertilizantes, comúnmente llamados nutrientes, son materiales que suministran uno o más elementos químicos necesarios para el desarrollo y crecimiento de las plantas. En general, estos compuestos se incorporan a las plantas a través del suelo, el agua o aspersiones foliares, ejerciendo diversos efectos favorables (Fertilizer Manual, 1998), entre otros:

- Aumento del crecimiento y la productividad de los cultivos.
- Mejora de la calidad de las cosechas y las plantas.
- Restitución de la fertilidad al suelo.

Los fertilizantes resultan indispensables en la agricultura actual para el reemplazo de los nutrientes extraídos de la tierra por el cultivo intensivo de alimentos u otros productos agrícolas. La mayoría de los fertilizantes que se utilizan en la agricultura moderna son productos químicos sintéticos, minerales, abonos orgánicos o residuos de plantas (Fertilizers and their use, 2000; Fertilizer Manual, 1998; Mengel et al., 2006; Stancheva et al., 2004).

En la Figura 1.1 se presentan datos históricos y de proyección para la población mundial. Como se puede observar, aunque la tasa de crecimiento decrece, la población mundial crece sostenidamente. En los últimos años, la producción mundial de fertilizantes aumentó fuertemente en correlación con el ascenso observado y proyectado para la población mundial, la cual demanda un mayor suministro de alimentos y combustibles. Además, el uso de fertilizantes se intensificó debido a que los rendimientos de los cultivos también aumentaron, causando un incremento en la extracción de nutrientes por las plantas y el agotamiento de reservas nutricionales del suelo (FAO, 2015; Prokopanko, 2008; SQM S.A., 2013a). Otros factores determinantes para el incremento en el consumo de fertilizantes incluyen el desarrollo de un mayor conocimiento de los problemas de fertilidad de suelos, del manejo de nutrientes y de las técnicas de producción de fertilizantes (Dawson y Hilton, 2011; Meléndez y Molina, 2003).

Los nutrientes de las plantas se pueden agrupar en macronutrientes y micronutrientes. A la vez, los macronutrientes se pueden clasificar en elementos primarios y secundarios. El nitrógeno, el fósforo y el potasio, conocidos como elementos primarios, son requeridos por las plantas en grandes cantidades. En cambio los macronutrientes secundarios, que incluyen el calcio, magnesio y azufre, están presentes en los suelos en cantidades suficientes y, por ende, son demandados en menores proporciones. Entre los micronutrientes, se encuentran el boro, cloro, cobre, hierro, manganeso, molibdeno y zinc (Fertilizers Europe, 2013; Fertilizer Manual, 1998; Ronen, 2007; Trenkel, 2007).



**Figura 1.1.** Datos históricos y proyección de la población mundial y tasa media de crecimiento (UN, 2015).

Los elementos primarios son básicos en los programas de fertilización de la mayoría de los cultivos, donde la aplicación balanceada de estos nutrientes posee gran impacto sobre el rendimiento agronómico. La necesidad de cubrir los requerimientos básicos de los cultivos actuales impulsó un notable desarrollo de la industria de fertilizantes de los tres nutrientes conocidos como primarios (Fertilizers Europe, 2014; Fertilizer Manual, 1998).

Un fertilizante comercial contiene al menos uno de los macronutrientes en forma asimilable para las plantas. En la actualidad, la mayoría de los países aceptan que los contenidos nutricionales de los fertilizantes se expresen en términos de nitrógeno elemental (N), pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) y óxido de potasio ( $K_2O$ ). Para los elementos secundarios y los microelementos, el contenido de nutrientes se expresa usualmente en términos de contenido elemental; sin embargo, para el calcio y el magnesio el aporte nutricional se refiere frecuentemente en términos del contenido de óxidos. Este sistema de expresión se utiliza

internacionalmente, en particular en el ámbito comercial (Otero et al., 2005). Sin embargo, la terminología empleada es completamente convencional y arbitraria, y no está relacionada con ninguna característica del fertilizante. Así el hecho de expresar el contenido de nitrógeno como N elemental, no debe interpretarse en el sentido de que ese sea el estado químico del elemento en el fertilizante; este mismo razonamiento se aplica al resto de los nutrientes (Guerrero, 2004).

Los macronutrientes se presentan en una amplia variedad de compuestos químicos con diferentes grados de solubilidad en agua. Puesto que los fertilizantes nitrogenados y de potasio son de muy alta solubilidad, constituyen un excelente producto para la agricultura. En particular los fertilizantes de nitrato de potasio, que se utilizan como fuente de nitrógeno y potasio, son extremadamente solubles en agua (PNA, 2016).

La importancia de un adecuado aporte de potasio para el desarrollo de las plantas es bien conocida. Sin embargo, no todos los fertilizantes de potasio son iguales. El nitrato de potasio ofrece beneficios sustanciales frente a otros fertilizantes como el sulfato de potasio. Por ejemplo, el nitrato de potasio presenta dos macronutrientes, alta solubilidad, amplio rango de compatibilidad para formar mezclas con otros fertilizantes, bajo contenido de cloro residual (elemento que podría estar presente debido impurezas contenidas en las materias primas utilizadas en el proceso productivo de  $\text{KNO}_3$ ) y mínimo efecto sobre el pH del suelo (Haifa Chemicals Ltd., 2016a; SQM S.A., 2014a).

Niveles de cloruro muy altos, disminuyen los rendimientos e incluso pueden causar la muerte de las plantas. Los fertilizantes de  $\text{KNO}_3$  son atractivos en este sentido dado que están virtualmente libres de cloruro y porque el nitrato es capaz de contrarrestar el efecto

desfavorable que ejercen los cloruros presentes tanto en suelos como en aguas de riego (Kaltenbach-Thuring, 1999; PNA, 2016; SQM S.A., 2012).

El mercado objetivo del nitrato de potasio está relacionado con cultivos de alto valor como hortalizas, frutales y flores. Además, este fertilizante se utiliza en los cultivos sensibles al cloruro, tales como papa, tomate, frutilla, porotos, algodón, remolacha, lechuga, maní, zanahoria, cebolla, tabaco, damasco, pomelo, zapallo y espinaca (Haifa Chemicals Ltd., 2016b; Karaivazoglou et al., 2005; Migao Corporation, 2015; Xu et al., 1999).

El adecuado suministro de potasio en los cultivos ayuda a obtener máximos rendimientos y calidad. Por lo tanto, el uso de fertilizantes de potasio genera un producto de mayor valor aumentando la rentabilidad de la inversión. El potasio presente en el  $\text{KNO}_3$  tiene efectos positivos en los siguientes parámetros de calidad (Haifa Chemicals Ltd., 2016b; PNA, 2016):

- Frutos de mayores dimensiones y superficie uniforme.
- Productos de mejor apariencia debido a la reducción de los defectos de color o marcas externas.
- Productos de mayor valor nutricional debido al incremento en los contenidos de proteínas, aceite y vitamina C.
- Mejores características organolépticas (sabor y aroma).

Además de minimizar la absorción de cloruros, el  $\text{KNO}_3$  contrarresta el efecto negativo que ejerce el estrés salino en la performance del crecimiento de un cultivo. Es por esta razón que el  $\text{KNO}_3$  es altamente recomendado en cultivos sensibles a la salinidad y cuando se utilizan aguas para regadío con altas concentraciones de sales.

En cuanto a su presentación comercial, el  $\text{KNO}_3$  (con las impurezas que suelen acompañarlo) está disponible en forma de cristales, perlas y gránulos. La Tabla 1.1 presenta

la composición promedio de las distintas formulaciones disponibles en el mercado. Respecto a su forma cristalina, existen diferentes grados de pureza. Para hortalizas y flores cultivadas en hidroponía se recomienda el uso de  $\text{KNO}_3$  cristalino de máxima pureza. Para aplicaciones menos exigentes, como cultivos con fertirrigación en suelo, se puede utilizar el de grado agrícola. Además, el  $\text{KNO}_3$  en cristales se emplea como materia prima en la producción de mezclas NPK solubles y líquidas (los fertilizantes NPK deben su nombre a que suministran los tres elementos químicos que se corresponden con las siglas NPK: Nitrógeno, Fósforo y Potasio, respectivamente). Por otra parte, el  $\text{KNO}_3$  perlado y granulado se utiliza directamente sobre el suelo en cultivos al aire libre o bien para generar mezclas con otros fertilizantes perlados o granulados en la producción de mezclas de fertilizantes a medida (PNA, 2016).

**Tabla 1.1.** Clasificación del  $\text{KNO}_3$  de acuerdo a su presentación física, recomendaciones de aplicación y análisis químico (PNA, 2016).

Aspecto Físico	Recomendación de Aplicación	Análisis Químico		
		%N ( $\text{NO}_3$ )	%K	% $\text{K}_2\text{O}$
<i>Cristales</i>	<i>Hidroponía</i>	13.5	38.5	46
	<i>Cultivos en suelo</i>	13.0	37.6	45
<i>Perlado y Granulado</i>	<i>Cultivos en suelo</i>	13.0	36.8	44

Los fertilizantes granulados de  $\text{KNO}_3$ , resultantes de una tecnología muy reciente o bien que aún puede considerarse en desarrollo, poseen mayor tamaño y resistencia a la ruptura que los perlados. Desde el punto de vista del manejo y el almacenamiento se prefieren gránulos de mayor tamaño, lo cual sumado a la mayor resistencia, posiciona a los fertilizantes granulados en una condición de ventaja competitiva. Además, los fertilizantes granulados permiten realizar mejores mezclas físicas con otros fertilizantes granulares (presentación

muy común de otros nutrientes sólidos) ya que evitan la segregación por tamaño (Kaltenbach-Thuring, 1999).

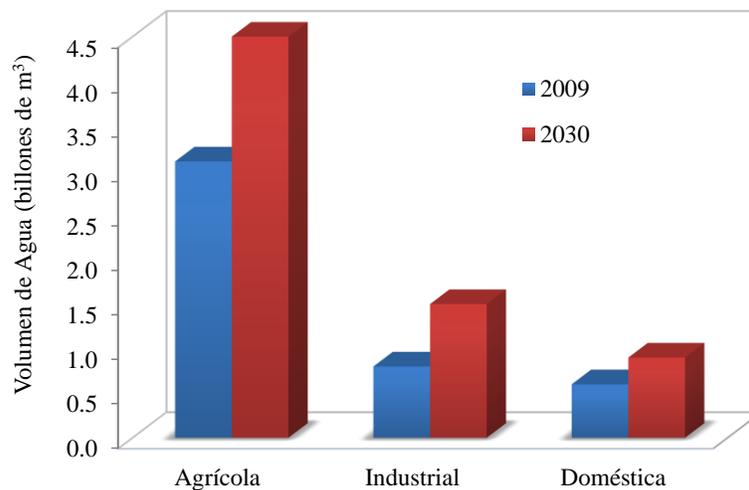
## **1.2. Crecimiento del mercado de nitrato de potasio y fertilizantes de especialidad**

Existen sólo dos usos de nitratos de alta demanda y consecuente importancia económica: como fertilizantes de especialidad y como reactivo químico (Gil et al., 2010; Haifa Chemicals Ltd., 2016b; Poullikkas, 2009; SQM S.A., 2014b).

La importancia creciente de los fertilizantes de especialidad (por ejemplo: nitrato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de sodio y potasio, etc.) se refleja en que el consumo mundial ha crecido más rápido durante la última década en contraste con las moderadas tasas de crecimiento de otros nutrientes alternativos como los fertilizantes commodities (PNA, 2016; SQM S.A., 2014a). En el 2014, la demanda de nitrato de potasio creció alrededor de un 10% respecto al año anterior con ventas que superaron un millón de toneladas métricas (SQM S.A., 2014a). El impresionante índice de crecimiento de los productos de nutrición vegetal de especialidad se puede atribuir a:

- la escasez de agua,
- la aplicación de nuevas tecnologías agrícolas,
- el alza en costo de la tierra que fuerza a los agricultores a mejorar los rendimientos en sus cultivos,
- el aumento del consumo per cápita de vegetales, y
- la creciente demanda de productos agrícolas de mayor calidad.

Para el año 2030, bajo un escenario de crecimiento económico promedio y sin asumir beneficios por eficiencias, los requerimientos globales de agua crecerán de 4.5 billones de  $m^3$  (consumo estimado durante el 2009) a 6.9 billones de  $m^3$  (ver Figura 1.2, 2030 Water Resources Group, 2009). Este incremento, representa un 40% más del agua accesible y confiable disponible en la actualidad. La agricultura necesita aproximadamente 3.1 billones de  $m^3$  o el 69% de las extracciones de agua actuales, y sin los beneficios por eficiencia se requerirán 4.5 billones de  $m^3$  para el año 2030. El consumo industrial representa el 18% de la demanda global actual, con un crecimiento proyectado de hasta 22% para el año 2030. La demanda de agua para uso doméstico se mantendrá alrededor de un 13% en especial en los mercados emergentes.



**Figura 1.2.** Consumo mundial de agua por diferentes segmentos (2030 WaterResourcesGroup, 2009).

La competencia creciente por el uso de la tierra para vivienda, industria, etc. se tradujo en una menor área disponible para la agricultura. La Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (*Food and Agriculture Organization*, FAO) estima que la

tierra para la agricultura representa el 12% del total en el mundo (ver Tabla 1.2). De acuerdo a sus estadísticas, el área utilizada en agricultura (tierra arable y con cultivos permanentes) en el mundo se incrementó en los últimos 50 años, pasando de 1394 millones de *ha* en 1963 a 1575 millones de *ha* en 2013 (FAO, 2016).

La disponibilidad limitada de tierras para cultivo (ver Tabla 1.2) y el aumento del costo de la tierra cerca de los centros urbanos, son factores que inducen a los agricultores a maximizar sus rendimientos por hectárea.

**Tabla 1.2.** Superficie total de tierras y sus usos (FAO, 2016).

<i>Uso de tierra</i>	<b>2013</b>	
	<i>Millón de ha</i>	<i>%</i>
<b><i>Superficie Total</i></b>	<b><i>13009</i></b>	<b><i>100</i></b>
<i>Tierras arables y cultivos permanentes.</i>	<i>1575</i>	<i>12</i>
<i>Praderas y pastos permanentes.</i>	<i>3354</i>	<i>26</i>
<i>Tierras no arables y cultivos no permanentes.</i>	<i>8080</i>	<i>62</i>

El nitrato de potasio es un producto que junto con sus características físico-químicas particulares y un adecuado conocimiento del balance y momento de aplicación del producto, permite que los cultivos alcancen altos niveles de rendimiento y calidad exigidos por los mercados. Dependiendo de los sistemas de aplicación utilizados, el nitrato de potasio puede ser incorporado de forma directa sobre el suelo (de forma manual o mecanizada) o bien en fertirrigación, vía foliar y en sistemas más tecnificados de riego. En particular para los sistemas de riego más avanzados, los productos utilizados deben ser altamente solubles, de alta riqueza nutricional, libre de impurezas e insolubles y de bajo índice salino. En este segmento se destaca especialmente el nitrato de potasio, el que por su óptimo balance de

nitrógeno y potasio (los dos macronutrientes más requeridos por las plantas) y su condición libre de cloro se convierte en una fuente irremplazable en la nutrición de cultivos bajo sistemas tecnificados de riego, los cuales se han desarrollado con el objetivo de utilizar menores porciones de tierra y/o optimizar el consumo de agua (SQM S. A., 2012; SQM S.A., 2013b).

En lo que respecta al uso industrial, los nitratos se producen a través de procesos de refinación que eliminan “impurezas”, que si bien podrían considerarse beneficiosas para la agricultura resultan no deseadas para la industria química. El nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) y el  $\text{KNO}_3$  se utilizan en un rango diverso de aplicaciones, desde utilidades y servicios cotidianos como la producción de vidrios y el tratamiento de agua, hasta usos más complejos como el almacenamiento de energía renovable. En la fabricación de vidrio y cristales, por ejemplo, estos productos ayudan a bajar la temperatura de fusión, ahorrando energía y reduciendo costos. Por otro lado, los nitratos son parte del sistema de “baterías” que permite que una planta de generación eléctrica en base a energía solar funcione más horas al día. Además, tanto el  $\text{NaNO}_3$  como el  $\text{KNO}_3$  se utilizan en aplicaciones como la producción de explosivos para la minería y obras civiles, el tratamiento de metales y la industria pirotécnica, entre otros (SQM S.A., 2012; Haifa Chemicals Ltd., 2016b).

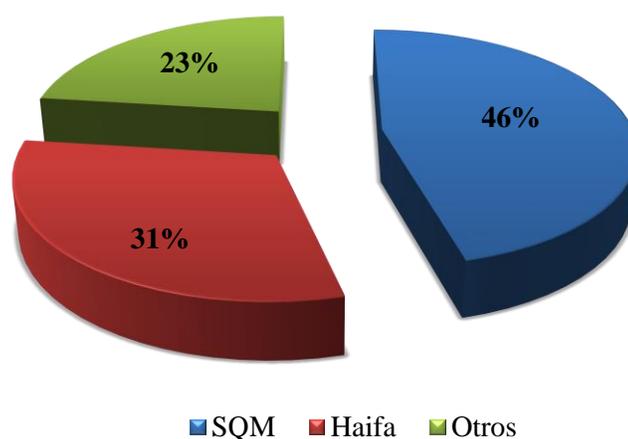
### **1.3. Principales productores de nitrato de potasio**

La Sociedad Química y Minera de Chile (SQM S.A.), es actualmente el mayor productor mundial de nitrato de potasio para uso agrícola, con una capacidad instalada de 950.000

toneladas métricas y una participación en el mercado del 46% (ver Figura 1.3). Otros productores importantes de nitrato de potasio para uso agrícola son:

- TransResources Internacional Inc. (TRI): que opera a través de su filial en Israel Haifa Chemicals Ltd. Las ventas de  $\text{KNO}_3$  por parte de Haifa Chemicals Ltd. representaron aproximadamente un 31% de las ventas totales mundiales durante el 2014.
- Kemira Arab Potash Company Ltd. (KEMAPCO): productor jordano propiedad de Arab Potash Company, produce nitrato de potasio en una planta ubicada cerca de Puerto de Aqaba en Jordania.
- ACF: productor chileno, principalmente orientado a la producción de yodo, comenzó la producción de nitrato de potasio durante 2005.

Además, existen varios productores de nitrato de potasio en China siendo los más grandes Yuantong y Migao Corporation. Sin embargo, la mayor parte de la producción china se consume en el mercado interno (SQM S.A., 2014a).



**Figura 1.3.** Mercado actual de nitrato de potasio agrícola (SQM S.A., 2014a).

En cuanto al nitrato de potasio para uso industrial, los principales productores son Haifa Chemicals Ltd., que en 2014 abarcó un 25% de las ventas mundiales, y SQM S.A., que en el 2008 cubrió un 45% de las ventas mundiales en ese período (SQM S.A., 2014a).

#### 1.4. Proceso industrial para la obtención de cristales de nitrato de potasio

El nitrato de potasio ( $KNO_3$ ) es un sólido cristalino, que normalmente se encuentra en la naturaleza en forma de sales minerales en combinación con nitratos de calcio, magnesio y sodio. Ocasionalmente, se presenta en estado puro en depósitos de sales.

En Chile se produce nitrato de potasio (si bien existen otras rutas de producción) a partir de cloruro de potasio (KCl) y un mineral conocido como “caliche”, el cual contiene nitrato de sodio. La Figura 1.4 muestra el diagrama de flujo del proceso de producción de  $KNO_3$  a partir de nitrato de sodio y cloruro de potasio. Estos dos últimos compuestos participan de la siguiente reacción para la obtención de  $KNO_3$  (SQM S.A., 2015):



El cloruro de potasio se obtiene de las salmueras presentes en piletones de líquidos bajo la superficie del Salar de Atacama. Estas salmueras se extraen con pozos de bombeo situados estratégicamente para luego ser enviadas a piletas de evaporación solar. Después de un dado tiempo, la salmuera se recupera en forma de solución concentrada y los cristales depositados en las piletas de evaporación se cosechan y transportan para ser sometidos posteriormente a procesos de molienda, flotación, secado y compactado con el fin de obtener cloruro y sulfato de potasio (SQM S.A., 2016a).

Por otra parte, el caliche se encuentra en depósitos naturales en las regiones desérticas del norte de Chile, y es la única fuente de nitratos naturales comercialmente explotada en el mundo. Este mineral posee altas concentraciones de  $\text{NaNO}_3$  (6 a 9% en peso) y yodo en forma de yodato de sodio (300 a 600 ppm). El origen geológico del caliche no es claro. Se piensa que la formación del caliche es el resultado de depósitos de sedimentos de un antiguo mar interior o la acumulación de minerales como resultado de la erosión de la cara occidental de la cordillera de Los Andes. El caliche se encuentra bajo una capa material estéril con un espesor que varía entre 0.5 y 1.5 m. Por su parte, la capa de mineral varía entre 0.2 y 5 m de espesor (SQM S.A., 2016a; SQM S.A., 2016b).



**Figura 1.4.** Diagrama de flujo del proceso de obtención de nitrato de potasio (SQM, 2016a).

El proceso de obtención del nitrato de sodio y yodo del caliche se inicia en la extracción del material desde el suelo con el apoyo de maquinaria adecuada. Posteriormente y mediante el uso de cargas explosivas, se fractura el mineral que se carga en camiones. Los camiones transportan el mineral hasta la planta de molienda, donde los sólidos alcanzan un tamaño de aproximadamente media pulgada. Luego, el material molido se lixivia con agua en pilas o en bateas, donde se extraen sus contenidos de nitrato y yodo. Las soluciones obtenidas del proceso de lixiviación se transportan a piletas de evaporación solar, donde se cristalizan las

sales de nitrato que se transportan por camiones para la producción de nitrato de potasio (SQM, 2016b).

El nitrato de sodio y el cloruro de potasio, obtenidos en los procesos anteriores, se alimentan a un cristalizador donde se produce  $\text{KNO}_3$ . Seguidamente, se centrifugan y secan los cristales que pueden ser vendidos en su forma original (cristales) o bien fundidos para luego obtener material perlado o granulado (procesos que se describirán en detalle en el Capítulo 2).

### **1.5. Demanda actual de fertilizantes en el mundo**

La demanda de fertilizantes del período 2015/2016 será afectada negativamente por la baja en los precios internacionales de productos agrícolas y la ralentización de los mercados de las economías emergentes (por quinto año consecutivo). La demanda mundial pronosticada de fertilizantes para el período 2015/2016 se prevé que sufra una contracción del 0.1%, hasta alcanzar un valor de 183.1 Mt (IMF, 2015; Heffer y Prud'homme, 2015a, 2015b y 2014). A pesar de los continuos vaivenes de la economía mundial la demanda de fertilizantes nitrogenados (N) durante el período 2014/2015 alcanzó 110.3 Mt, es decir 0.4 Mt por sobre el valor alcanzado en el período 2013/2014 (ver Tabla 1.4). En este mismo período y para los fertilizantes de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), la demanda experimentó un alza importante alcanzando 32.0 Mt, lo que significó un aumento de 1.6 Mt respecto del período anterior (2013/2014). Similar al caso de los fertilizantes potásicos, los fertilizantes fosfatados ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )

presentaron un alza moderada en la demanda alcanzando 41.1 Mt (Heffer y Prud'homme, 2015b).

Debido a la disminución de los precios de los cultivos y a la baja de la demanda en América Latina y Oceanía, la demanda mundial total pronosticada para el período 2015/2016 alcanzará las 183.1 Mt (disminución de un 0.2% respecto al período 2014/2015). Para el mismo período, la demanda estimada de fertilizantes nitrogenados y potásicos se mantendrá estable en 110.4 Mt y 31.9 Mt, respectivamente. La mayor disminución en la demanda pronosticada para el período 2015/2016, la sufrirán los fertilizantes fosfatados con bajas de 1.2%.

El pronóstico para el período 2016/2017 es aún especulativo, debido a la incertidumbre generada por la persistente baja de los precios de los cultivos y a posibles recuperaciones financieras de algunas economías emergentes. En general, se espera que la demanda global de fertilizantes en este período crezca significativamente, del orden de un 1.7% respecto al período 2014/2015 (Heffer y Prud'homme, 2015b; SQM 2015).

**Tabla 1.4.** Consumo Global de Fertilizantes en Mt (Heffer y Prud'homme, 2015b).

<b>Años</b>	<b>N</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>Total</b>
<i>12/13</i>	<i>108.6</i>	<i>41.4</i>	<i>29.2</i>	<i>179.1</i>
<i>13/14</i>	<i>109.9</i>	<i>40.5</i>	<i>30.4</i>	<i>180.7</i>
<i>14/15(e)</i>	<i>110.3</i>	<i>41.1</i>	<i>32.0</i>	<i>183.4</i>
<i>15/16(p)</i>	<i>110.4</i>	<i>40.8</i>	<i>31.9</i>	<i>183.1</i>
<i>16/17(p)</i>	<i>112.0</i>	<i>41.6</i>	<i>33.0</i>	<i>186.6</i>

(e): estimado (p): pronóstico

## **1.6. Demanda actual de fertilizantes de nitrato de potasio**

Durante 2014, el mercado de nitrato de potasio creció alrededor de 10% (considerando sólo el uso agrícola de nitrato de potasio, y excluyendo las ventas de los productores chinos a su mercado interno), con ventas mundiales que superaron el millón de toneladas métricas. Esta situación ocurrió producto de la sustitución de sulfato de potasio por nitrato de potasio y también por la fijación de precios más competitivos respecto de fertilizantes commodities como la urea y el cloruro de potasio. En particular los agricultores han optado por el uso del nitrato de potasio en lugar de otros fertilizantes debido a las bondades del mismo, el cual proporciona nutrientes específicos que permiten maximizar producción y calidad de sus cultivos (ICL, 2014).

SQM, el principal productor de nitrato de potasio en el mundo, incrementó sus ventas hasta alcanzar 531.6 Mt en el 2014, lo cual significa un aumento del 3.6 % respecto del año 2013, donde las ventas alcanzaron las 512.6 Mt. (SQM S.A., 2016a).

En virtud del aumento en la demanda de  $\text{KNO}_3$ , las ventajas ofrecidas por este producto (en particular en su presentación granular), y que en la actualidad no existen investigaciones acerca de los procesos de granulación de  $\text{KNO}_3$  por corresponder a una tecnología reciente, en esta Tesis se presentan estudios relativos al diseño y operación de un tambor rotatorio fluidizado para la producción de gránulos de  $\text{KNO}_3$ .

# *Capítulo 2*

## Procesos de Aumento de Tamaño

### **2.1. Introducción**

Los procesos de aumento de tamaño definen a cualquier proceso que transforma partículas pequeñas en entidades de mayores dimensiones. Debido a la alta calidad del producto que se genera, la manufactura de material granular es clave para un gran número de aplicaciones industriales. Este tipo de operación unitaria permite (Capes, 1980; Ennis, 1996; Litster et al., 2004; Pietsch, 2005; Saleh y Guigon, 2007):

- Producir materiales con formas y estructuras definidas de utilidad práctica.
- Reducir la emisión de polvo en las etapas de transporte y almacenamiento del producto.
- Debido a la uniformidad de tamaño del producto, efectuar mezclas físicas formadas por distintos tipos de materiales granulares sin segregación apreciable.
- Obtener buenos acabados superficiales, que además de ser valorados por el consumidor minimizan la formación de aglomerados cuando se almacenan a granel.
- Mejorar las propiedades de flujo.

- Aumentar la densidad de lecho, lo cual permite minimizar los volúmenes requeridos para el almacenamiento y transporte del material.
- Proteger a las partículas, mediante el recubrimiento de las mismas, respecto a la humedad, oxígeno, luz, altas temperaturas, etc.

Las operaciones de aumento de tamaño pueden clasificarse en tres procesos principales: granulación, compactación y atomización.

La granulación utiliza un ligante que se atomiza sobre material particulado preexistente (en forma de polvo o gránulos). El ligante puede ser una solución/dispersión, un fundido o un polvo. El tipo de ligante permite clasificar la granulación en tres tipos básicos: húmeda, fundida o seca (Saleh y Guigon, 2007). Cuando se utiliza un ligante líquido, las gotas impactan la superficie de los sólidos y solidifican (por evaporación del solvente o por cristalización) para formar enlaces sólidos entre partículas (proceso de aglomeración) o entre las gotas y las partículas preexistentes en la unidad (proceso de recubrimiento). En el caso de la granulación seca, el ligante (polvo) se adhiere a los sólidos mediante fuerzas electrostáticas o del tipo Van der Waals. Los fenómenos descritos ocurren en un ambiente agitado (mecánica o neumáticamente) que promueve la dispersión del ligante y el crecimiento uniforme y la consolidación de los gránulos (Ennis, 1996; Saleh et al., 2003; Tan et al., 2006). La granulación puede llevarse a cabo en una diversidad de equipos, entre los cuales pueden mencionarse: lechos fluidizados, tambores rotatorios, discos y granuladores de alto corte. En síntesis, el proceso de granulación requiere de tres componentes principales: material sólido inicial, ligante y agitación (Braumanna et al., 2007; Kafui y Thornton, 2008; Passerini et al., 2010; Rahmanian et al., 2008).

La compactación utiliza presión para promover los enlaces interpartícula y se puede

clasificar en húmeda o seca dependiendo si existe o no incorporación de un ligante. La compactación abarca los procesos de extrusión y prensado por rodillos para la elaboración de tabletas y comprimidos. En un gran número de aplicaciones se utiliza la compresión seca, reconociéndose entonces dos componentes básicos para la elaboración de comprimidos: material sólido inicial y presión (Breitenbach, 2002; Djuric et al., 2009; Kleinebudde, 2004; Kuntz et al, 2011; Zinchuck et al., 2004).

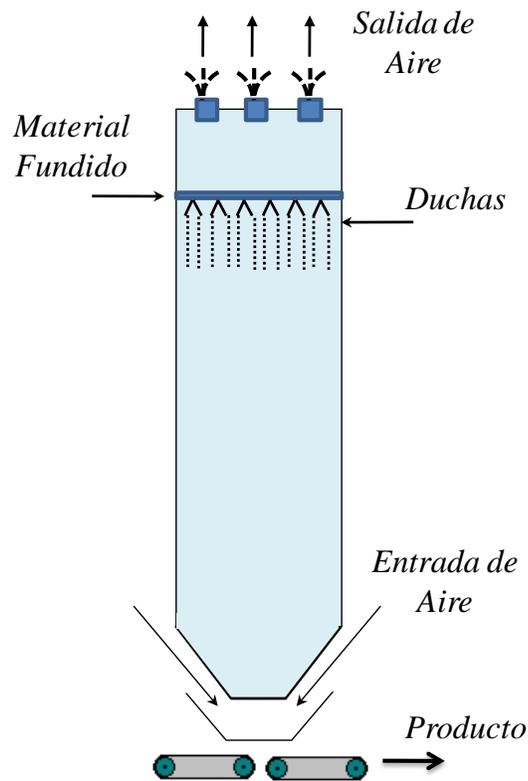
Por su parte, en los procesos de atomización el ligante (que puede ser un material fundido o una solución/dispersión) se divide en pequeñas gotas mediante el uso de boquillas especiales o sistemas de goteo. Las gotas se enfrentan con una corriente de aire (fluyendo en cocorriente o contracorriente) a la temperatura adecuada para garantizar la evaporación del solvente o bien la solidificación del ligante. Este tipo de operación unitaria comprende los procesos de secado por atomización y perlado (Barbosa-Cánovas et al., 2005; Green y Perry, 2008; Jacob, 2007; Jayasundera et al., 2011). La atomización se considera un caso especial dentro de los procesos de aumento de tamaño, debido a que no requiere una alimentación inicial de núcleos sólidos como sucede en la granulación y en la compactación.

En los procesos de aumento de tamaño para la producción de fertilizantes a escala industrial, motivo de la presente Tesis, se utilizan preferentemente las torres de perlado, los granuladores de disco, los granuladores de tambor rotatorio, los granuladores de lecho fluidizado y granuladores híbridos como los granuladores de tambor rotatorio fluidizado. Por esta razón, sólo estos procesos se detallan a continuación.

## 2.2. Equipos de aumento de tamaño para la producción de fertilizantes

### 2.2.1. Torre de Perlado

El perlado es un proceso donde un material fundido se transporta hasta la parte superior de una unidad denominada torre de perlado, allí ingresa a un canasto giratorio con pequeñas perforaciones que producen una lluvia de dicho material (ver Figura 2.1).



**Figura 2.1.** Esquema de una torre de perlado, adaptado de Capes (1980).

Las gotas se van solidificando y enfriando durante su caída libre, efecto que se logra mediante la circulación de aire frío en contracorriente (Partridge et al., 2005; Wu et al., 2007). Durante el descenso, las gotas solidifican paulatinamente desde la superficie exterior hacia

el núcleo. Las torres de perlado cuentan con una longitud suficiente para asegurar que las gotas solidifiquen completamente antes de alcanzar el fondo de las mismas (Alamdari et al., 2000).

Las gotas solidificadas forman partículas prácticamente esféricas (“perlas”) que alcanzan tamaños de hasta 2 mm. Partículas con diámetros mayores a 2 mm son difíciles de conseguir, básicamente porque la torre de perlado debería ser extremadamente alta para garantizar la total solidificación de las gotas (Wu et al., 2007). Debido a que el proceso requiere una alimentación en estado líquido, el perlado se utiliza preferentemente para procesar materiales de bajo punto de fusión, baja viscosidad y alta tensión superficial (Green y Perry, 2008). Este proceso se ha utilizado por mucho tiempo y con éxito en las industrias de producción de urea y de nitrato de amonio.

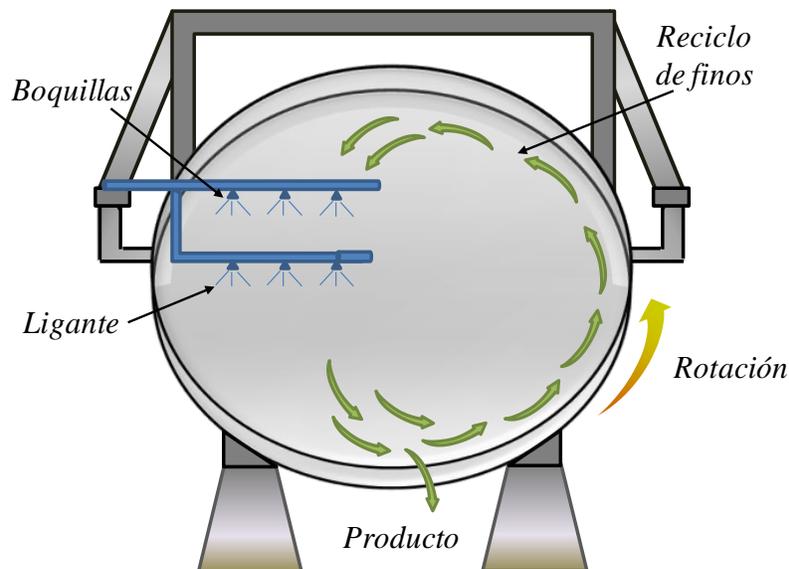
### **2.2.2. Granulador de disco rotatorio**

Los discos rotatorios continuos son equipos muy utilizados en la granulación de minerales de hierro y producción de fertilizantes de baja y media escala. En las industrias farmacéutica y alimentaria, suelen utilizarse granuladores tipo disco rotatorio discontinuo. Estas unidades están compuestas por un disco inclinado rotatorio con una corona de retención que permite mantener a los gránulos dentro del disco mientras rotan (ver Figura 2.2). En los procesos continuos, los sólidos ingresan al granulador preferentemente por el borde inferior del lecho de partículas. Además de material sólido, al disco se alimenta el ligante por medio de una serie de boquillas distribuidas sobre la superficie del lecho de partículas. En el interior del

disco se forma un lecho de partículas, cuyo espesor se controla con raspadores o paletas que oscilan mecánicamente (Green y Perry, 2008; Palzer, 2011; Pietsch, 2005).

El ángulo de inclinación de los discos varía entre 45 y 55°. Por su parte, el valor apropiado de velocidad de rotación para un disco rotatorio es una función de las propiedades de flujo del sólido, la humectación del lecho y el ángulo de inclinación (Capes, 1980; Heim et al., 2004; Heim et al., 2009; Litster et al., 2004).

La fuerza centrífuga desplaza los gránulos más pequeños hacia la corona del disco, mientras que los más grandes permanecen en una zona definida como el “ojo del disco” donde se localiza el área de descarga. Este proceso provoca una clasificación natural de las partículas, donde solo los gránulos de mayor tamaño abandonan el equipo. Como resultado de la clasificación de sólidos, los granuladores de disco no poseen reciclo de material y la distribución de tamaño de partículas a la salida es estrecha, proporcionando ventajas importantes respecto a los granuladores de tambor rotatorio.



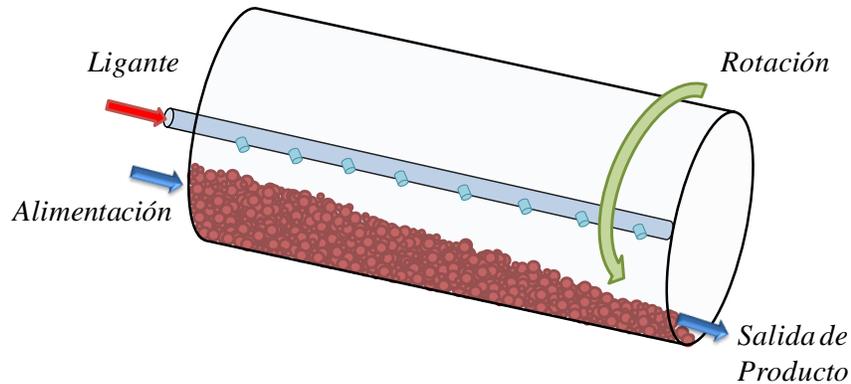
**Figura 2.2.** Esquema de un disco rotatorio, adaptado de Green y Perry (2008).

Los tiempos de residencia de los sólidos varían de 1 a 2 minutos. Entre las principales ventajas de los discos rotatorios se pueden señalar: alta velocidad de procesamiento, gránulos esféricos, sencillez de operación y mantenimiento (Litster et al., 2004; Pietsch, 2005).

Como desventaja de esta unidad, puede mencionarse que los gránulos producidos se deben secar o enfriar en otras unidades aguas debajo de la etapa de granulación.

### 2.2.3. Granulador de tambor rotatorio

Como se ilustra en la Figura 2.3, un granulador de tambor rotatorio consiste en un cilindro inclinado que gira a una velocidad definida. El equipo puede estar abierto en sus extremos o bien poseer anillos de retención para aumentar el tiempo de residencia de los sólidos en la unidad. Por su parte, el ligante puede aplicarse a los sólidos antes de que ingresen al tambor (en un mezclador localizado aguas arriba) o bien atomizarse en el interior del equipo utilizando boquillas o una tubería distribuidora. El diseño y número de boquillas varía según el proceso, pero habitualmente es función de la viscosidad del ligante y de la producción de planta deseada. Dependiendo del diseño, el ángulo de inclinación varía entre 0 y 10°, el tambor puede contener elevadores internos (conocidos como *lifters* en inglés) para el transporte de los gránulos y puede o no poseer raspadores para extraer el material depositado sobre las paredes del tambor (Pietsch, 2005). Por su parte y dependiendo del tamaño de unidad, la velocidad de rotación puede variar entre 7 y 17 rpm (Capes, 1980).



**Figura 2.3.** Esquema de un granulador de tambor rotatorio, adaptado de Wang et al. (2006).

En la operación de un granulador de tambor rotatorio existen variables operativas y parámetros geométricos que afectan el crecimiento y las propiedades físicas de los gránulos finales. El ángulo de inclinación y la velocidad de rotación tienen influencia sobre el tiempo de residencia de las partículas dentro de la unidad y, por lo tanto, (para un caudal de ligante establecido) sobre el tamaño de los gránulos que abandonan el equipo. El tiempo de residencia varía entre 2 y 5 minutos y la masa de sólidos entre 10 y 20% del volumen total del granulador (Litster et al, 2004).

Los granuladores de tambor rotatorio son comunes en las industrias mineras y de fertilizantes debido a que son capaces de procesar de manera continua grandes volúmenes de material. Pueden encontrarse granuladores rotatorios pequeños (1.5 m de diámetro y 3 m de longitud) que procesan alrededor de 7 TPH hasta equipos de mayor escala (4 m de diámetro y 10 m de longitud) con capacidades del orden de 100 TPH (Capes, 1980; Green y Perry, 2008).

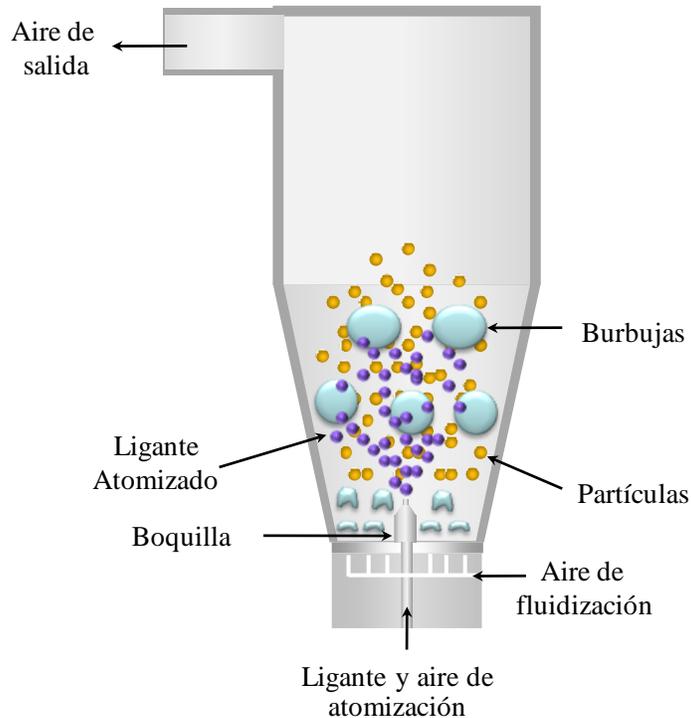
En la actualidad existen algunas variaciones del tambor rotatorio convencional con elevadores, por ejemplo el tambor rotatorio fluidizado (*fluidized drum granulator, FDG*) que se describe en la sección 2.2.5.

#### **2.2.4. Granulador de lecho fluidizado**

En los granuladores de lecho fluidizado (*Fluidized Bed Granulators*, FBGs) la agitación del medio es neumática, provocada por un gas que fluidiza las partículas. Los FBGs se aplican en diversas industrias, tales como: agroquímica, alimentaria y farmacéutica (Hemati, 2003; Mörl et al., 2007; Saleh et al., 2003).

La Figura 2.4 muestra un FBG discontinuo. Para la fluidización del lecho de partículas ingresa aire a través de un distribuidor, el cual a su vez soporta el lecho de sólidos en el estado de reposo. El ligante se atomiza y rocía por medio de boquillas que pueden estar ubicadas debajo, encima o sobre los laterales del lecho de partículas. Si el tipo de boquilla utilizada para la atomización del ligante es binaria, las unidades cuentan adicionalmente con un flujo de aire de atomización. Los FBGs poseen ciclones o filtros de mangas para coleccionar los sólidos arrastrados o elutriados por el aire de fluidización (Becher y Schlünder, 1997; Chua et al., 2011; Gotthardt et al., 1999; Heinrich et al., 2002; Li et al., 2009).

Los FBGs tienen numerosas ventajas sobre otros sistemas de granulación, por ejemplo: para granulación húmeda se produce el crecimiento de partículas y el secado en una única unidad, existen altas velocidades de transferencia de calor y masa, la mecánica del sistema es simple y los gránulos obtenidos poseen una dureza relativamente alta. En cuanto a sus desventajas, cabe mencionar: altos costos de operación por elevados consumos de aire, posible defluidización parcial o total del lecho debido a procesos de crecimiento no controlados, altas velocidades de atrición, limitada operación con material sólido fino o cohesivo (Green y Perry, 2008; Hemati et al., 2003; Litster et al., 2004; Roy et al., 2009; Srinivasakannan y Balasubramaniam, 2003).



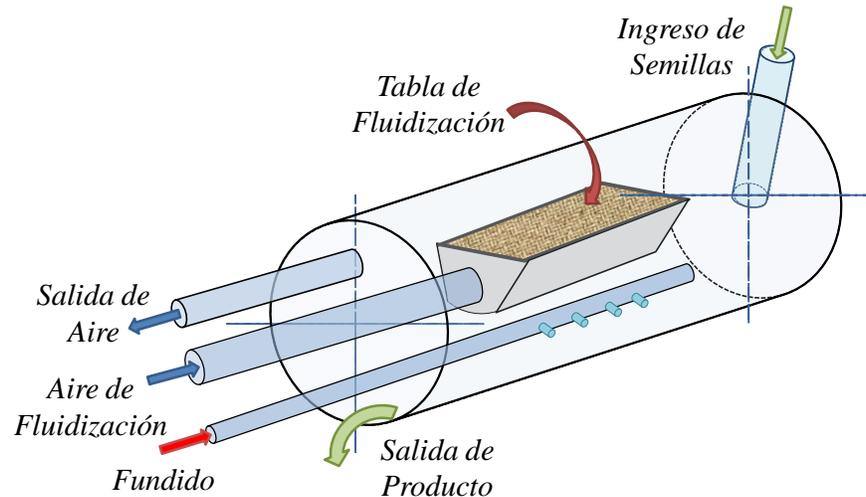
**Figura 2.4.** Esquema de un granulador de lecho fluidizado discontinuo, adaptado de Saleh y Guigon (2007).

### 2.2.5. Granulador de tambor rotatorio fluidizado

En el año 1986 la compañía Kaltenbach-Thuring (KT) desarrolló un diseño innovador de un equipo para la granulación de diferentes fertilizantes (urea, nitrato de amonio, sulfato de amonio, nitrato de potasio, etc.). La nueva unidad, que surge de la combinación de un tambor rotatorio con un lecho fluidizado instalado en su interior, se conoce con el nombre de tambor rotatorio fluidizado (Lauchard y Kordek, 2000; Thuring et al., 1988).

Este granulador consiste en un cilindro rotatorio inclinado que contiene elevadores y una tabla de fluidización perforada por donde fluye aire, la cual se ubica en el interior del tambor (ver Figura 2.5). Dependiendo de las características del proceso, el aire se puede alimentar frío (para ligantes fundidos) o caliente (para ligantes húmedos). La superficie de la tabla de

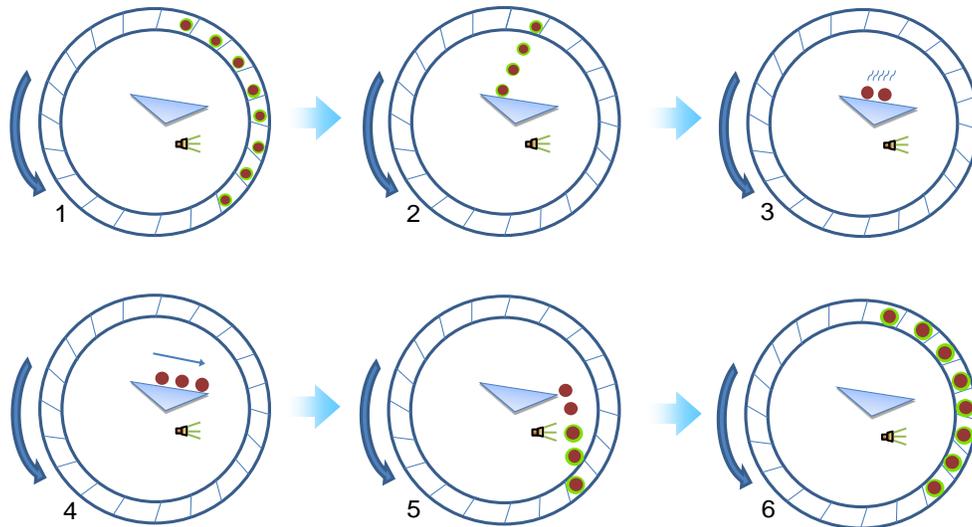
fluidización se encuentra inclinada respecto a la horizontal para permitir el flujo de los sólidos hacia el fondo del tambor (Litster y Sarwono, 1996; Valkov, 2000; Vogel, 1992).



**Figura 2.5.** Esquema de un granulador de tambor rotatorio fluidizado (Rojas et al., 2010).

Los sólidos alimentados (que pueden tener distintos orígenes: material reciclado, perlado o producto compactado en los procesos donde el FDG se utiliza para recubrimiento o engorde) experimentan dos fenómenos principales dentro del equipo: i) el aumento de tamaño de los gránulos, por la adición sucesiva de capas de ligante sobre la superficie de las partículas y simultáneamente ii) enfriamiento del ligante (o secado dependiendo del estado del mismo). Estos fenómenos ocurren progresivamente siguiendo la secuencia de ciclos que se ilustra en la Figura 2.6. Los elevadores, que rotan solidariamente con el cilindro, elevan a los sólidos hasta la parte alta del tambor. Los gránulos caen desde allí sobre la superficie de la tabla de fluidización, donde se enfrían (o secan). Luego ruedan por la superficie de la tabla de fluidización y caen hasta la parte baja del tambor en forma de cortina. Durante esta etapa, los sólidos son cubiertos por el ligante, el cual se atomiza por medio de boquillas. Los gránulos recubiertos son nuevamente elevados para retornar a la tabla de fluidización, donde

son reiteradamente enfriados (o secados) provocando la solidificación del ligante. Este ciclo se repite a lo largo del tambor hasta alcanzar el tamaño de gránulo deseado (Besson 1994; Valkov, 2000; Vogel, 1992).



**Figura 2.6.** Ciclo de crecimiento de los sólidos en un FDG (Rojas et al., 2010).

El particular diseño del FDG permite obtener productos de gran redondez y tamaño, alta resistencia a la rotura y con baja tendencia a formar aglomerados cuando se almacenan a granel (Kaltenbach-Thüring, 1992; Lauchard y Kordek, 2000). La evaluación de los gránulos obtenidos en un FDG muestra propiedades físicas superiores en comparación con los gránulos que se obtienen en equipos tradicionales de aumento de tamaño como por ejemplo las torres de perlado (Thuring y Vogel, 1986). Las partículas producidas por granulación en FDGs tienen tamaños comprendidos entre 2 y 5 mm, con una mediana en masa mayor a los 3 mm y una resistencia a la ruptura entre 5 y 8 kgf. Este producto es significativamente más grande y más resistente que el perlado (partículas entre 1 y 3 mm, mediana en masa del orden de 1.4 mm y resistencia a la ruptura de 0.7 kgf) (Thuring y Vogel, 1986). Por su parte, los

granuladores de lecho fluidizado producen gránulos de buena calidad y comparables con los del FDG; sin embargo, los FBGs tienen mayores costos operativos debido al altísimo requerimiento de caudales de aire (Thuring et al., 1988).

Una de las principales ventajas del FDG radica en su capacidad de procesar una amplia variedad de productos fertilizantes, tales como, urea, nitrato de potasio, nitrato de amonio, nitrato de calcio, sulfato de amonio y azufre (Lauchard y Kordek, 2000; Valkov, 2000). Otra característica importante de este tipo de granulador es la sencilla adaptación a otros procesos existentes (Besson, 1994; Thüring y Vogel, 1986). El FDG se puede utilizar en procesos de recubrimiento, donde un producto granular obtenido en un proceso anterior se alimenta a la unidad y un material de otra naturaleza se funde y atomiza para ser aplicado sobre la superficie de las partículas formando un producto compuesto (Thüring y Vogel, 1986). Otro caso particular es el recubrimiento de sustancias como la urea, el nitrato de amonio y el nitrato de potasio, donde los gránulos son cubiertos con un fundido o una solución del mismo producto. Este proceso se conoce como engorde o “*fattening*” y, en general, se aplica a gránulos producidos en torres de perlado (Kaltenbach-Thüring, 1999; Vogel, 1992). Estos gránulos engordados compiten en el mercado de los fertilizantes con productos obtenidos en procesos tradicionales de granulación, que tienen asociados costos de inversión mucho más altos. Los costos de inversión en plantas para engorde que cuentan con un FDG suelen ser casi 40% más bajos respecto a los de una planta de granulación tradicional (Lauchard y Kordek, 2000).

Las primeras aplicaciones del FDG se implementaron para proporcionar mayor grado de esfericidad a mezclas de fertilizantes compactados de potasio y fósforo (denominados PK) y nitrógeno, fósforo y potasio (denominados NPK). Una de las desventajas de los productos

compactados es la presencia de bordes afilados y frágiles que generan polvo. El FDG soluciona este problema a través del redondeo o “*rounding-up*” del producto compactado.

En 1988 se construyó la primera planta para uso del FDG en granulación y en 1990 se utilizó por primera vez en procesos de engorde de gránulos obtenidos en torres de perlado. Hasta 1991, se construyeron nueve plantas que incorporaron al FDG en sus procesos productivos. En los últimos años, países como Croacia (1997), México (1998), Corea (1999) y Chile (2005) adquirieron esta tecnología para la granulación de diversas materias primas. La Tabla 2.1 muestra un resumen de la presencia del FDG en la industria mundial de fertilizantes.

**Tabla 2.1:** Detalle de las plantas que incorporaron el FDG en sus procesos productivos (Vogel, 1992; Lauchard y Kordek, 2000).

Propietario	Ubicación	Tipo de Planta	Capacidad (TPD)	Inicio Construcción
<i>SAPEC</i>	Portugal	Redondeo de compactados	500	1986
<i>TIMAC</i>	Francia	Redondeo de compactados	1450	1987
<i>CEDEST</i>	Francia	Redondeo de compactados	1000	1988
<i>S.K.W.</i>	Alemania	Granulación	30	1988
<i>I.F.I.</i>	Irlanda	Engorde	1100	1990
<i>INCITEC (Eastern Nitrogen Ltd.)</i>	Australia	Granulación	250	1990
<i>ENICHEM</i>	Italia	Granulación	400	1991
<i>ENEL</i>	Italia	Granulación	12	1991
<i>SIMPLOT</i>	Canadá	Engorde	400	1991
<i>PETROKEMIJA</i>	Croacia	Granulación	600	1997
<i>AGRO NITROGENADOS</i>	México	Granulación	1875	1998
<i>HANKOOK</i>	Corea	Granulación	65	1999
<i>SQM S.A.</i>	Chile	Granulación y engorde	820	2005

### **2.3. Selección de los equipos de aumento de tamaño**

Como se mencionó, existe una gran variedad de equipos para producir gránulos con propiedades específicas. La elección adecuada de una unidad de aumento tamaño se realiza desde la perspectiva de diseño del producto, el cual consiste en dos etapas. La primera etapa implica la definición de las propiedades y características deseadas del producto final. La segunda etapa involucra la selección del equipo (o combinación de unidades) y la formulación del proceso que permiten alcanzar los atributos esperados para el producto final.

En general, la selección del equipo de aumento de tamaño requiere la consideración, entre otras variables, de: cualidades del producto final (tamaño, porosidad, densidad, resistencia a la ruptura, etc.), estado del ingrediente activo (polvo, fundido, solución, suspensión, etc.), requerimientos de uso de aire y solventes, escala de operación, tipo de operación (continua o discontinua), integración de la unidad de aumento de tamaño con otros procesos (Iveson et al., 2001; Litster et al., 2004).

Los granuladores, en particular los rotatorios de tipo tambor y disco, permiten obtener los gránulos de mayor tamaño (incluso, hasta 20 mm). Las partículas más pequeñas se consiguen mediante técnicas del tipo de solidificación por atomización (0.2 mm). El resto de las unidades permiten producir gránulos de tamaño intermedio. Respecto a la densidad del producto, las partículas más densas se obtienen mediante técnicas de compresión y las menos densas utilizando FBGs, granuladores de alto corte o solidificación por atomización (Faure et al., 2001; Roy et al., 2010; Wu et al., 2010).

Dentro de los equipos continuos, los discos, FDGs y tambores rotatorios pueden procesar hasta 100 TPH y son considerados los de mayor capacidad. En el extremo de baja producción,

se encuentran los equipos de compresión. Las unidades de solidificación por atomización, los FBGs y los granuladores de alto corte permiten procesar aproximadamente 50 TPH (Green y Perry, 2008; Lauchard y Kordek, 2000; Litster et al., 2004;).

Si se desea granular polvos cohesivos, se recomiendan los granuladores de alto corte. Este tipo de material no puede ser procesado en FBGs, excepto que se agreguen aditivos a los lechos de modo de disminuir la cohesividad de los sólidos iniciales (Chen et al., 2009; Gao et al, 2002).

Por último cabe mencionar, que los FBGs y FDGs logran simultáneamente el crecimiento y la solidificación del ligante en una única unidad, minimizando el número de equipos periféricos requeridos para la planta de granulación.

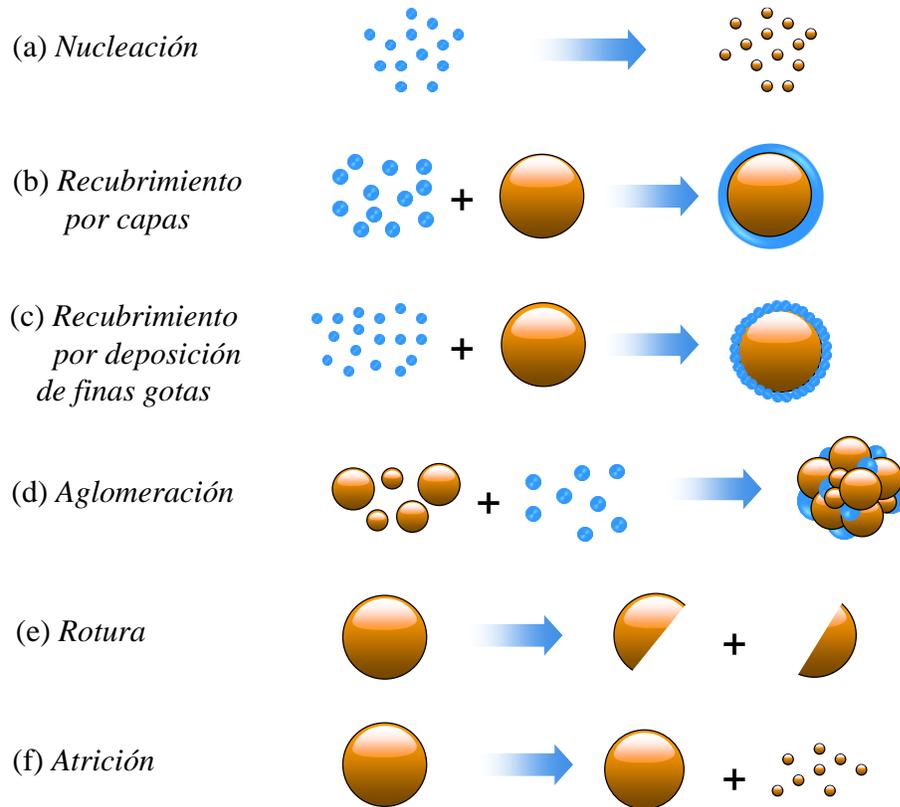
#### **2.4. Mecanismos de cambio de tamaño de partículas**

Los mecanismos que permiten a las partículas, dentro de un granulador, modificar su tamaño son diversos (Cameron et al., 2005). Dependiendo del proceso de cambio de tamaño predominante, las partículas que abandonan la unidad pueden tener propiedades (por ejemplo, porosidad, tamaño, densidad, resistencia a la ruptura, etc.) diferentes (Iveson et al., 2001; Lister et al., 2004).

Los mecanismos que modifican el tamaño de las partículas se clasifican, tal como se muestra en la Figura 2.7, en: nucleación, aglomeración, recubrimiento por capas (*layering*) o por deposición de sucesivas finas gotas (*accretion*), ruptura y atrición (Tan et al., 2006).

En general, en un dado proceso se desea que un mecanismo en particular sea el

preponderante. Si bien manipulando las variables operativas es posible ser selectivo hacia un proceso de cambio de tamaño, pueden coexistir varios de ellos simultáneamente. A continuación, se describen sintéticamente los mecanismos de cambio de tamaño ilustrados en la Figura 2.7.



**Figura 2.7.** Mecanismos que modifican el tamaño de las partículas en un granulador.

### 2.4.1. Nucleación

En los procesos de granulación húmeda o fundida, la formación de una nueva partícula por secado o solidificación de una gota del ligante se conoce como nucleación (ver Figura

2.7a). Este fenómeno tiene un efecto significativo en el número total de partículas del sistema; sin embargo, se suele asumir que este proceso no afecta considerablemente el volumen total (o masa total) de partículas.

#### 2.4.2. Crecimiento

Este fenómeno ocurre cuando el ligante (dispersión, solución o fundido) atomizado se deposita exitosamente alcanza sobre la superficie de una partícula provocando el aumento del volumen (o masa) de la misma. Si el tamaño de las gotas es del mismo orden que el tamaño de las partículas, el crecimiento ocurre por recubrimiento bajo una estructura denominada tipo capas de cebollas (*onion-like layering*). En este fenómeno, una gota cubre completamente la superficie de la partícula (ver Figura 2.7b). En los procesos de granulación, las partículas que experimentan este mecanismo de aumento de tamaño exhiben una estructura de capas concéntricas. Si en cambio las gotas son mucho más pequeñas que las partículas sobre las que se depositan (ver Figura 2.7c), el tipo de crecimiento también es recubrimiento pero recibe el nombre de deposición de sucesivas finas gotas (*accretion*). En este caso, cada gota cubre una pequeña porción de la superficie total de la partícula. Por lo tanto, se requiere una gran cantidad de gotas para formar una capa alrededor de la partícula. La resistencia mecánica a la ruptura de los gránulos obtenidos por *accretion* es más alta que la de aquellos obtenidos por *layering*. En las estructuras tipo capas de cebolla, las tensiones que se desarrollan en cada capa son importantes y por lo tanto son más fáciles de fracturar que los gránulos producidos por deposición de finas gotas de ligante (Kayaert y Antonus,

1997). Durante el crecimiento por *layering* o *accretion*, en un sistema discontinuo el número de partículas no cambia.

En granulación, las partículas pueden experimentar otro mecanismo de crecimiento denominado aglomeración o coalescencia (ver Figura 2.7d), el cual es menos sensible al tamaño de las gotas de ligante. Este es un proceso donde dos o más partículas se combinan para formar una partícula de mayor tamaño, debido a que las fuerzas disruptivas del proceso (e.g., la agitación) son insuficientes para lograr la separación de los gránulos (Turton et al., 1998). Durante la coalescencia el número total de partículas se reduce mientras que la masa se conserva. Los aglomerados tienen una estructura no homogénea y una calidad considerablemente menor (en general mayor contenido de humedad, peores propiedades de flujo, menor densidad y resistencia a la ruptura, etc.) respecto a los gránulos producidos por recubrimiento (Capes, 1980).

### **2.4.3. Ruptura y atrición**

La ruptura y atrición son mecanismos que promueven la disminución de tamaño de las partículas. En los procesos de granulación, la ruptura es un proceso no deseado donde las partículas se rompen en dos o más fragmentos (ver Figura 2.7e) debido a las colisiones entre partículas o bien con las paredes del granulador (Bucalá y Piña, 2007). La ruptura causa un aumento en el número de partículas del sistema mientras la masa total permanece constante. Por otra parte, la atrición provoca la disminución del tamaño de las partículas debido al desgaste superficial de las mismas; este fenómeno ocurre por el rozamiento entre partículas

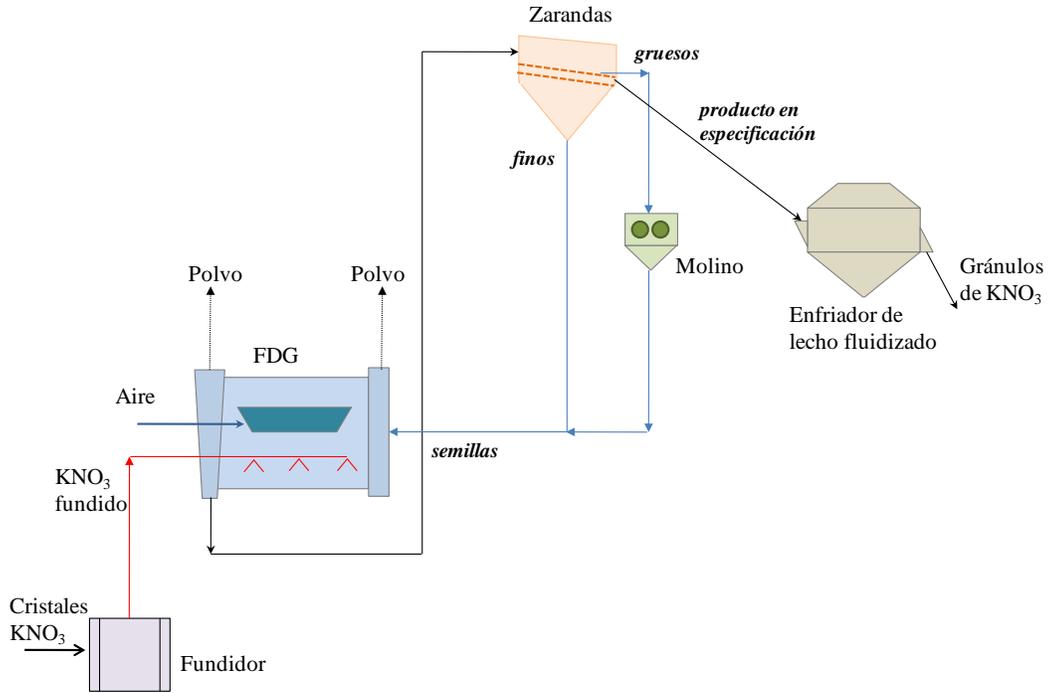
o con las paredes del granulador (ver Figura 2.7f). Cuando ocurre atrición se asume que el número de partículas del sistema permanece constante.

Los procesos de nucleación, aglomeración y ruptura constituyen mecanismos discretos de cambio de tamaño. Por su parte, los fenómenos de recubrimiento y atrición se consideran procesos que modifican el tamaño de las partículas de modo diferencial, es decir ocurren lentamente en comparación con los eventos discretos (Litster et al., 2004).

## **2.5. Circuitos de granulación**

Exceptuando algunos equipos de aumento de tamaño específicos, en general los granuladores producen sólidos que no poseen una distribución de tamaño adecuada para su venta directa. Por esta razón, los procesos de granulación industriales requieren de un conjunto de equipos periféricos, además del granulador, para obtener partículas con granulometría y propiedades finales adecuadas para su comercialización (Green y Perry, 2008; Litster et al., 2004).

La Figura 2.8 muestra un esquema de un circuito de granulación para la producción de gránulos de  $\text{KNO}_3$ , el circuito incluye un granulador de tambor rotatorio fluidizado, un enfriador de lecho fluidizado, una zaranda vibratoria, y un molino de rodillo (Kaltenbach-Thuring, 1999). Las partículas que abandonan el granulador son clasificadas y separadas en material en especificación, grueso y fino. El material en especificación o producto final se enfría en un lecho fluidizado para ser enviado posteriormente a almacenamiento o despacho.



**Figura 2.8.** Circuito de granulación para la producción de gránulos de  $KNO_3$ , adaptado de Kaltenbach-Thüring (1999).

Los gruesos se someten a un proceso de ruptura en molinos de rodillos. El material molido se combina con los finos que abandonan la zaranda, constituyendo así la corriente de reciclaje que se alimenta al granulador (Ivanov et al., 2002).

Un parámetro importante en la operación de los circuitos de granulación es la denominada razón de reciclaje que se define como:

$$R_{reciclo} = \frac{\text{caudal másico de material fuera de especificación}}{\text{caudal másico de producto final}} \quad (2.1)$$

Generalmente en los circuitos de granulación se opera con grandes reciclajes de producto (Pan et al., 2006; Valiulis y Simutis, 2009; Wang y Cameron, 2007). En efecto, razones de reciclaje entre 0.2 y 0.5 son comunes en las plantas de granulación de minerales de hierro y en los circuitos de granulación de fertilizantes. Estos valores de razón de reciclaje tienen un impacto importante sobre la operación, la estabilidad y el control de los circuitos de

granulación. En particular, afectan la distribución de tamaño de las partículas que abandonan el granulador (Litster et al, 2004; Walker, 2007).

Los granuladores son las unidades centrales de los circuitos de granulación. Por esta razón, para mejorar la operación de las plantas de granulación (las cuales se operan actualmente por prueba y error) se requiere un conocimiento profundo del comportamiento de los equipos de aumento de tamaño.

## **2.6. Motivación y objetivos**

El desarrollo de equipos de aumento de tamaño en los últimos 25 años estuvo focalizado en la construcción de unidades híbridas, las cuales incorporan en su diseño las características de varios equipos de aumento de tamaño convencionales. Un ejemplo lo constituyen los granuladores de tambor rotatorio fluidizados, que combinan las bondades de los tambores rotatorios con las de los lechos fluidizados. Estos nuevos equipos otorgan flexibilidad, pero a la vez los numerosos procesos que ocurren simultáneamente y la sensibilidad a los cambios en las condiciones de operación hacen que sus diseños y el escalado resulten más complejos. Lógicamente, estas nuevas unidades requieren de estudios y construcción de modelos para profundizar el conocimiento de todos los procesos que ocurren durante su operación (Litster et al., 2004).

La investigación acerca de los procesos de granulación está actualmente en pleno desarrollo, teniendo como principal objetivo dar un marco conceptual a los resultados empíricos que hoy se utilizan para el diseño de unidades de granulación.

En particular, la granulación fundida en granuladores de tambor rotatorio fluidizados prácticamente no ha sido estudiada en la literatura; sólo se dispone de una publicación que se dedica a investigar la aglomeración de las partículas en la zona de atomización de fundido (Litster and Sarwono, 1996) y dos tesis de posgrado que analizan algunos fenómenos existentes dentro del granulador (Kordek, 1995; Sarwono, 1994). La mayoría de los desarrollos vinculados a esta nueva tecnología están protegidos por los tecnólogos.

A pesar del demostrado éxito industrial de los FDGs, la ausencia de modelos que describan el comportamiento de la unidad motiva el desarrollo de esta tesis que se centra en el diseño y modelado de un FDG para la producción de nitrato de potasio granular.

Como objetivo general se propone modelar y simular un granulador de tambor rotativo fluidizado con el fin de: a) explorar el efecto de las variables operativas y parámetros geométricos de la unidad sobre la calidad del producto y la estabilidad del proceso y b) contar con un modelo para su acople a un simulador del circuito de granulación completo.

Las tareas específicas planteadas para alcanzar el objetivo global son:

- a) Representar matemáticamente el patrón de flujo de los sólidos.
- b) Formular y resolver el balance de masa de la unidad. A partir de este modelo, definir los parámetros geométricos y variables operativas preliminares del FDG.
- c) Conceptualizar los cambios de fase que exhibe el nitrato de potasio en su proceso de granulación.
- d) Formular y resolver el balance de energía acoplado al balance de masa. Evaluar los niveles térmicos en diferentes zonas del equipo y reformular, si fuera necesario, parámetros de diseño u operativos.
- e) Formular y resolver el balance de población para predecir la granulometría del producto

granular final. Integrar los balances de masa, energía y población para la representación completa de la unidad.

f) Establecer la geometría final del equipo y las ventanas operativas que permitan obtener el producto con las especificaciones deseadas y garanticen la estabilidad operativa de la unidad.

# *Capítulo 3*

## Transporte de sólidos de un FDG operando en estado estacionario

### **3.1. Introducción**

Kaltenbach-Thuring S.A. desarrolló el proceso de granulación en tambor de lecho fluidizado para granular diversos fertilizantes inorgánicos. Esta tecnología comenzó a ser usada por la industria en 1986 (Valkov, 2000). Como ya se ha mencionado, el FDG se concibió como una combinación de los granuladores de tambor y de lecho fluidizado (Lauchard y Kordek, 2000; Thuring y Vogel, 1986).

A pesar de su demostrado éxito a escala industrial, hay pocos estudios fundamentales publicados sobre este proceso de granulación que permitan entender y mejorar la operación de estas unidades (Kordek, 1995; Litster y Sarwono, 1996; Sarwono 1994). El primer estudio publicado acerca de la performance de un FDG fue realizado por Sarwono (1994), quien llevó a cabo ensayos de laboratorio de granulación fundida en un FDG discontinuo de 0.3 m de diámetro, 0.2 m de longitud y equipado con 6 elevadores de un segmento de 0.04 m de

profundidad. La unidad poseía una tabla de fluidización de 0.1 m de ancho, 0.16 m de longitud. Sarwono (1994) analizó el efecto de tres variables de proceso (tamaño inicial de partículas, caudal de material ligante, y velocidad de rotación del tambor) sobre la formación de aglomerados y las eficiencias de captura y distribución del ligante. Los materiales utilizados durante este estudio fueron bolas de vidrio de diferentes tamaños (1.5, 2.0 y 3.0 mm) como partículas y cera fundida y metilcelulosa como ligantes.

Sarwono (1994) demostró que la formación de aglomerados depende fuertemente del tamaño inicial de las partículas y del caudal de ligante agregado, mientras que la velocidad de rotación tiene un efecto poco significativo sobre el proceso de aglomeración. Los resultados experimentales de Sarwono (1994) concuerdan con la predicción dada por el análisis de regímenes de granulación propuesto por Ennis (Ennis et al., 1991). Según Sarwono (1994) la formación de aglomerados en el FDG está controlada por las colisiones entre los gránulos húmedos presentes en la cortina de sólidos, por lo cual un caudal importante de ligante combinado con partículas de pequeño tamaño proporciona un escenario ideal para que las partículas formen enlaces y generen aglomerados de gran tamaño.

Respecto a la eficiencia de captura del material ligante por la cortina de sólidos descargada desde la tabla de fluidización, Sarwono (1994) encontró que ésta depende del ancho y porosidad de la cortina, el tamaño de las partículas y el caudal de ligante. Sus resultados indican que la eficiencia de captura de material ligante aumenta con incrementos en el caudal de ligante y en el tamaño de las partículas, básicamente debido a que existe mayor probabilidad de que una gota de ligante sea capturada por una partícula. Finalmente, Sarwono (1994) observó que la distribución del ligante en la cortina de sólidos descargados desde la tabla de fluidización depende fuertemente del caudal de ligante. Generalmente un alto caudal

proporciona una amplia distribución de ligante, en cambio un bajo caudal de ligante aporta una distribución de ligante más estrecha. Asumiendo una cierta masa total de ligante, un caudal bajo de ligante implica un mayor tiempo de operación en lugar de un caudal mayor. Este mayor tiempo de operación provoca que las partículas pasen una mayor cantidad de veces por la cortina de sólidos capturando pequeñas fracciones de ligante, lo cual explica distribuciones de ligante más estrechas y homogéneas. Estos resultados fueron publicados posteriormente por Litster y Sarwono (Litster y Sarwono, 1996).

Por otra parte, Kordek (1995) señaló que a pesar del satisfactorio funcionamiento del FDG en la industria, existe una serie de fenómenos observados en la operación de estos granuladores que no han sido estudiados y comprendidos. Estos fenómenos incluyen la formación de aglomerados, la existencia de amplias distribuciones de tamaño de partículas y la presencia de gránulos de gran tamaño a la salida del granulador. Debido a esta falta de conocimientos científicos ha sido difícil garantizar el diseño y dimensionamiento óptimo de estas unidades.

Según Kordek (1995), existen cuatro procesos claves en la operación de un FDG: el transporte de los gránulos en la dirección transversal producto de la acción de los elevadores, el transporte axial de los sólidos, la captura de ligante en la zona de aumento de tamaño y la transferencia de calor sobre la tabla de fluidización. En particular, Kordek (1995) se interesó en el estudio de los tres primeros procesos definidos anteriormente. Entre las conclusiones más importantes de su trabajo, se resaltan las siguientes:

- i) La importancia de conocer la porosidad de la cortina de gránulos; si la cortina de sólidos posee una porosidad demasiado elevada, el caudal de sólidos debe aumentarse para mejorar la eficiencia de captura del ligante atomizado.

- ii) La recomendación de uso de boquillas que permitan obtener pequeñas gotas de ligante y que estén ubicadas a una distancia tal que las gotas no colisionen con las partículas a altas velocidades.
- iii) La significativa influencia de los elevadores sobre la carga de sólidos y el aumento de tamaño. Para un dado tambor, la carga de sólidos en un FDG aumenta considerablemente respecto a aquella correspondiente a una unidad de tamaño similar sin elevadores. Por esta razón, cuando la carga sea muy elevada, parte de los sólidos se depositarán sobre el fondo del tambor. Este material particulado no aumentará de tamaño debido a que no serán transportados mediante los elevadores hacia la zona de atomización del material ligante.

Aunque los estudios anteriores advierten características importantes a tener en cuenta en el modelado de un FDG, aún se requiere de más investigaciones tendientes a identificar y describir todos los fenómenos que ocurren en la unidad, representándolos a través de la solución simultánea de balances de masa, energía, población y ecuaciones de movimiento de las partículas. Tal como subraya Kordek (1995), el modelado del FDG resulta complejo, siendo la representación matemática del patrón de circulación de partículas una de las principales dificultades para modelar el granulador. Desafortunadamente la literatura abierta existente acerca de los FDGs, no se ocupa de la formulación de balances de masa de las distintas especies y fases que coexisten dentro del granulador.

Contrariamente, en la literatura se pueden encontrar una gran cantidad de modelos matemáticos para representar el patrón de flujo de sólidos dentro de secadores de tambor rotatorios con elevadores internos (Britton et al., 2006; Cronin et al., 2011; Kelly, 1992; Lee 2008; Lee y Sheehan., 2010; Revol et al., 2001; Sheehan et al., 2005; Sheehan et al., 2008;

Sherrit et al., 1993; Sunkara et al., 2013a; Wang et al., 1995). En particular, Britton et al. (2006) desarrollaron un modelo para el transporte de sólidos en un secador rotatorio industrial, combinando un modelo tradicional de celdas con la geometría del tambor y las propiedades del material. El modelo de Britton et al. (2006) consiste en dividir el secador rotatorio en un conjunto de celdas o tanques perfectamente mezclados orientados en un arreglo en serie, donde el patrón de circulación de sólidos está gobernado por la geometría de los elevadores y variables operativas del secador, tales como la velocidad de rotación y el ángulo de inclinación.

En el marco de la presente Tesis, y en ausencia de modelos de FDG en la literatura abierta, se formuló un modelo matemático que se basa en la idealización del transporte radial y axial de sólidos presentada para secadores de tambor rotatorio (Britton et al., 2006; Kelly, 1992; Revol et al., 2001; Wang et al., 1995). Los modelos disponibles se adaptaron a la operación del FDG teniendo en cuenta los aspectos que lo distinguen de un secadero de tambor rotatorio: la existencia de una tabla de fluidización, la presencia de una zona de atomización donde los gránulos aumentan de tamaño, y la ausencia de corrientes gaseosas axiales. En particular, el modelo de circulación de sólidos dentro del FDG se aplicó al proceso de granulación fundida para la producción de  $\text{KNO}_3$ . El modelo desarrollado se utilizó con propósitos de diseño (i.e., para la definición de las dimensiones, inclinación y velocidad de rotación del tambor, la geometría y número de elevadores, y las dimensiones y posición de la tabla de fluidización dentro del tambor) y para estudiar el efecto de los parámetros de diseño sobre las principales variables de estado de la unidad.

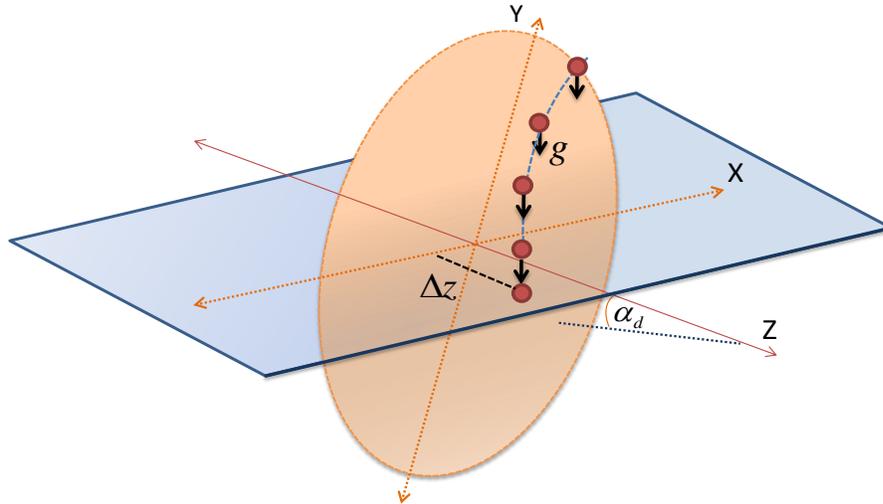
### **3.2. Modelo matemático**

Numerosos autores, entre otros Sheehan et al. (2005) y Britton et al. (2006), han propuesto representar el transporte de sólidos en secadores rotatorios a través de un modelo de compartimentos o celdas. El modelo de compartimentos consiste en dividir la unidad en un conjunto de tanques perfectamente mezclados y acoplados en un arreglo en serie donde cada celda intercambia masa con la subsiguiente. Este modelo resulta una base atractiva para describir el transporte de los sólidos en un FDG; sin embargo, deben contemplarse además los fenómenos que ocurren sobre la tabla de fluidización (enfriamiento/secado del ligante) y en la zona de atomización del material ligante. Los resultados presentados en este capítulo se publicaron parcialmente en el artículo: Solids transport modeling in a fluidized drum granulator, Rojas, R., Piña, J., Bucalá, V., *Ind. Eng. Chem.*, 49(15), 6986-6997, 2010.

Varios autores concuerdan en clasificar los sólidos, pertenecientes a una celda, en dos fases discretas (pasiva y activa) dependiendo de su ubicación dentro de la unidad (Britton et al., 2006; Matchett y Sheikh, 1990; Sherritt et al., 1993; Sunkara et al., 2013b). La fase conocida como pasiva representa el material contenido en los elevadores y en el fondo del tambor, mientras que la fase denominada activa (cuya definición original para secadores se adapta en esta Tesis para FDGs) representa a los sólidos que caen en forma de cortina hacia el fondo del tambor. La Figura 3.1 muestra los sólidos activos y pasivos para un granulador de tambor rotatorio fluidizado; se considera que las partículas sobre la tabla de fluidización pertenecen a la zona designada como activa.



son desplazadas en la dirección axial principalmente debido al ángulo de inclinación del tambor ( $\alpha_d$ ).



**Figura 3.2.** Movimiento axial de los sólidos activos.

Idealmente, los tambores rotatorios con elevadores deben operar bajo el régimen cargado; es decir, en la condición donde los elevadores son capaces de transportar eficientemente a todos los sólidos del sistema. Sin embargo, en la práctica, estas unidades suelen operar en régimen subcargado (donde la cantidad de sólidos en el sistema es insuficiente para que los elevadores trabajen a su máxima capacidad) o sobrecargado (donde la cantidad de sólidos en el sistema supera la capacidad de transporte de los elevadores). Cuando el tambor está sobrecargado, los sólidos en exceso permanecen en el fondo de la unidad y desde allí son transportados axialmente a lo largo del granulador. La zona de fondo de transporte de sólidos puede ser idealizada como un conjunto de tanques pasivos sucesivos. Este fenómeno de transporte de sólidos pasivos se denomina “*kilning flow*”.

### 3.2.2. Transporte transversal de los sólidos

El movimiento de sólidos dentro del FDG en la dirección transversal es causado por el efecto combinado del transporte de masa en los elevadores y la rotación del tambor. Se considera que este traslado transversal ocurre en cuatro etapas (ver Figura 3.1):

*Etapa 1:* Los sólidos transportados por los elevadores son descargados en forma de cortina sobre la tabla de fluidización (zona activa SA1).

*Etapa 2:* Debido a la inclinación de la tabla de fluidización, las partículas ruedan hacia abajo a lo largo de su superficie (zona activa SA2). Si bien la tabla se denomina habitualmente de fluidización debe considerarse una etapa de aireación, las partículas no se encuentran fluidizadas pudiendo caer y rodar sobre la misma.

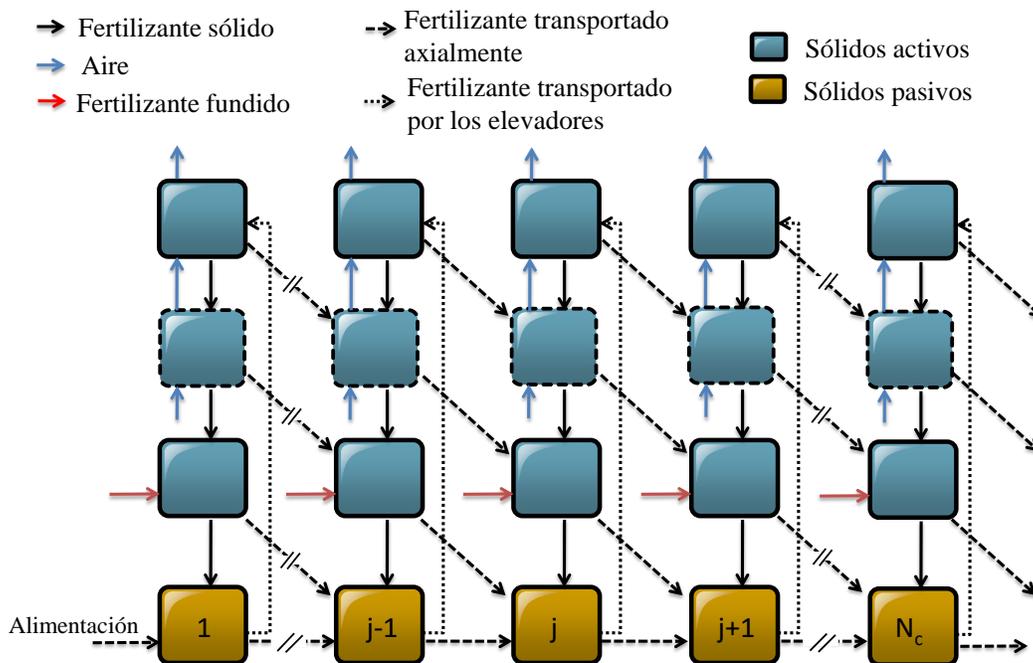
*Etapa 3:* Los sólidos atraviesan la zona de atomización del ligante, luego de caer desde el borde de la tabla de fluidización hasta finalmente alcanzar el fondo del tambor (zona activa SA3).

*Etapa 4:* Las partículas son elevadas hacia la mitad superior del tambor para comenzar nuevamente la etapa 1 (zona pasiva SP).

### 3.3. Modelo de celdas para la representación del FDG

Basado en los modelos de compartimentos reportados en la literatura abierta para secadores rotatorios (Britton et al., 2006; Lee, 2008; Sheehan et al., 2005) y en las características distintivas del FDG, la Figura 3.3 muestra el modelo de celdas propuesto para el tambor rotatorio fluidizado. Esta estructura, que contempla la existencia de la tabla de

fluidización en la región activa y un distribuidor por debajo de la tabla con numerosas boquillas que se suponen igualmente espaciadas en la dirección axial, permite la representación de las cuatro etapas descritas previamente (sección 3.2.2) para el transporte transversal de los sólidos.



**Figura 3.3.** Transporte de sólidos entre las distintas fases activas y pasivas. Las celdas punteadas representan a los sólidos que ruedan por la tabla de fluidización.

Como se observa en la Figura 3.3 para la  $j$ -ésima celda, los sólidos, el aire y el ligante son transportados dentro y fuera de cada subcelda de diferentes maneras, con transferencia de sólidos entre fases de la misma celda y hacia celdas vecinas. Es importante señalar, que debido a la aplicación seleccionada para esta Tesis (i.e., la granulación de  $\text{KNO}_3$  mediante el uso de nitrato de potasio fundido como ligante) el aire de la tabla de fluidización tiene como propósito el enfriamiento de los gránulos que abandonan los elevadores.

De acuerdo a los modelos de compartimentos, el caudal de sólidos que abandona una subcelda es proporcional a la masa contenida en ella (Britton et al., 2006; Lee, 2008; Sheehan et al., 2005). En otras palabras, el caudal másico de sólidos que abandona cada subcelda puede ser expresado como:

$$\dot{m} = k m \tag{3.1}$$

donde  $\dot{m}$  y  $m$  son el caudal másico y la masa de sólidos de una subcelda, respectivamente. La constante de proporcionalidad  $k$  se denomina coeficiente de transporte y está relacionada con la inversa del tiempo de residencia de los sólidos en una subcelda dada.

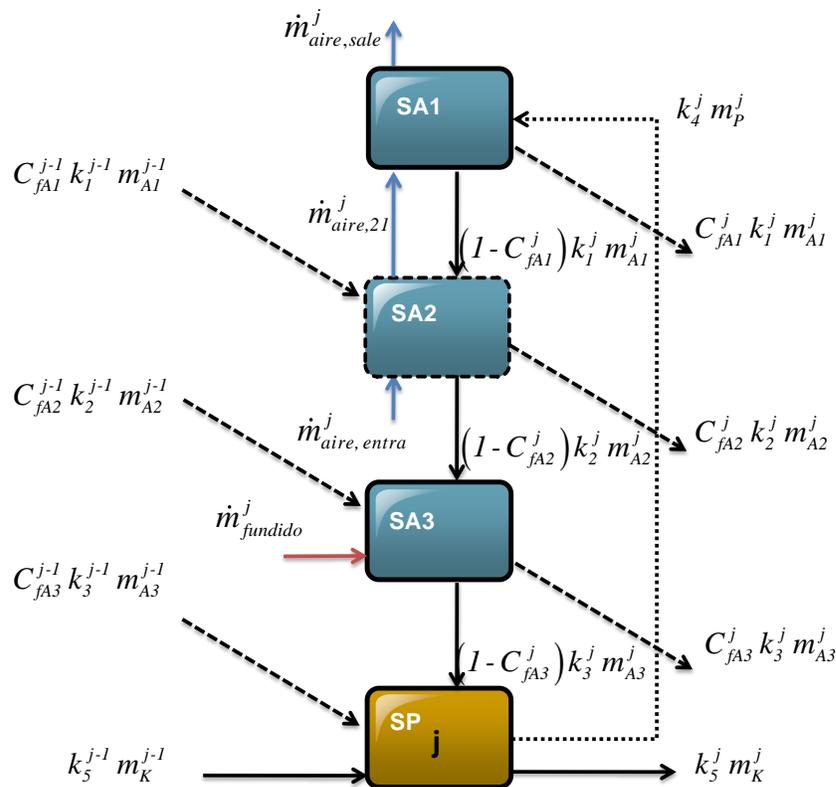


Figura 3.4. Caudales másicos de entrada y salida de la celda j.

En la Figura 3.4 y según la ecuación (3.1),  $k_4^j m_p^j$  representa el caudal de sólidos pasivos descargados desde los elevadores hacia la tabla de fluidización (zona SA1), donde  $m_p^j$  es la masa de partículas perteneciente a la fase pasiva de la celda  $j$ . Debido a que el FDG está inclinado, los sólidos que abandonan la zona activa SA1 pueden caer en la misma celda o bien alcanzar la celda siguiente. Por esta razón, el caudal total de sólidos que egresa de la subcelda SA1  $k_1^j m_{A1}^j$  se divide en dos corrientes:  $C_{fA1}^j k_1^j m_{A1}^j$  representa el caudal másico de sólidos activos descargados sobre la tabla de fluidización en la celda contigua, mientras que  $(1 - C_{fA1}^j) k_1^j m_{A1}^j$  es el caudal másico de los sólidos que caen en la misma celda. El parámetro  $C_{fA1}^j$  se define como el coeficiente de reparto de la zona SA1.

Para evitar la indeseada aglomeración de partículas (ver sección 2.4.2), la mayoría de los sólidos descargados desde los elevadores deberían alcanzar la tabla de fluidización para ser enfriados. Los gránulos que caen desde la tabla de fluidización deberían estar a una temperatura lo suficientemente baja para permitir la solidificación de la capa de ligante fundido antes que los sólidos alcancen el fondo del tambor. De hecho, el diseño del FDG debería garantizar que todo el material transportado por los elevadores sea descargado sobre la tabla de fluidización antes de caer en la zona de atomización de material fundido o hacia el fondo del tambor (Litster y Sarwono, 1996). Por lo tanto, se asume que todos los sólidos transportados por los elevadores caen sobre la tabla de fluidización (posteriormente se demostrará que los parámetros geométricos y de operación del FDG se seleccionan de manera de verificar este supuesto). Las partículas que caen desde el borde la tabla de fluidización pueden pasar a través de la zona de atomización de material fundido de la misma celda  $(1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j$  o bien de la celda contigua  $(C_{fA2}^j k_2^j m_{A2}^j)$ . Finalmente, los gránulos

recubiertos por una capa de fundido pueden alcanzar los sólidos pasivos de la celda  $j$   $((1 - C_{fA3}^j)k_3^j m_{A3}^j)$  o de la celda  $j+1$   $(C_{fA3}^j k_3^j m_{A3}^j)$ .

La masa de diseño es un parámetro crítico para identificar la existencia de “kilning flow”. Porter (1963) sugirió que la masa de diseño es simplemente igual a la cantidad de sólidos pasivos requeridos para llenar completamente la mitad de los elevadores de un tambor rotatorio. Por consiguiente, la masa de diseño se expresa como:

$$m_{p \text{ diseño}}^j = \frac{N_f}{2} m_{fi=1}^j \tag{3.2}$$

donde para la celda  $j$ ,  $m_{p \text{ diseño}}^j$  es la masa de diseño,  $N_f$  es el número total de elevadores y  $m_{fi=1}^j$  es la carga máxima que puede transportar un elevador. Según Porter (1963), la máxima capacidad de transporte de un elevador de dos segmentos ocurre cuando el extremo del menor segmento del elevador se ubica en la posición angular  $\theta_i = 0$  (ver la Figura 3.5, que representa un elevador ubicado en un  $\theta_i$  genérico). Cuando el ángulo mencionado es nulo, al subíndice  $i$  se le asigna el valor 1 ( $i = 1$ ). En la Sección 3.4 se describe en detalle la nomenclatura usada para establecer la posición de los elevadores dentro de la unidad.

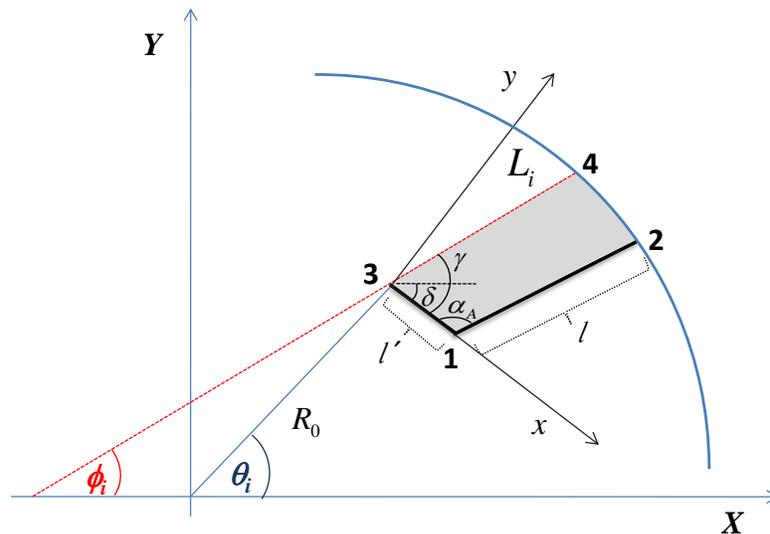


Figura 3.5. Representación de un elevador de dos segmentos en un FDG.

Si la masa de sólidos pasivos en cualquier celda excede la de diseño, aparece el “*kilning flow*” entre dos celdas pasivas sucesivas y los elevadores operan a su máxima capacidad. Por lo tanto, el caudal de sólidos transportado por los elevadores hasta la celda SA1 alcanzará el valor máximo  $|k_4^j m_P^j|_{max}$ .

En consecuencia, si el FDG opera sobrecargado, se deben considerar los siguientes caudales (Britton et al., 2006; Sheehan et al., 2005):

$$|k_4^j m_P^j|_{max} = k_4^j m_P^j_{diseño} \quad (3.3)$$

$$\dot{m}_K^j = k_5^j (m_P^j - m_P^j_{diseño}) = k_5^j m_K^j \quad (3.4)$$

donde para la celda  $j$ ,  $k_5^j m_K^j$  es el caudal másico de los sólidos que fluyen por el fondo del tambor conocido como “*kilning flow*”.

### 3.4. Masa de sólidos y caudales de descarga desde los elevadores

Para estimar los coeficientes de descarga y resolver los balances de masa del sistema presentado en la Figura 3.4, es necesario evaluar los caudales de sólidos descargados desde los elevadores a medida que rota el tambor.

La Figura 3.5 muestra un elevador típico (de dos tramos) de un FDG, para el cual la posición del extremo libre de su menor segmento está definida por el ángulo  $\theta$  respecto al eje horizontal ( $X$ ). Este ángulo se mide en la dirección de rotación del tambor, es decir en dirección anti horaria (Revol et al., 2001). La ecuación (3.5) muestra como el ángulo de rotación  $\theta$  se relaciona con el número de elevadores y la posición de descarga ( $i$ ):

$$\theta_i = (i - 1) \frac{2\pi}{N_f} \quad i = 1, \dots, \frac{N_f}{2} + 1 \quad (3.5)$$

Debido a que los elevadores descargan sólidos desde la mitad superior del tambor, la ecuación (3.5) es válida para valores de  $\theta$  entre 0 y  $\pi$  (Britton et al., 2006). Producto de la rotación del tambor, un elevador colecta o descarga material según sea su posición angular  $\theta$ .

La carga de un elevador por celda se calcula de la siguiente forma:

$$m_{fi}^j = S(\theta_i) \rho_b \frac{L_f}{N_c} \quad (3.6)$$

donde  $S(\theta_i)$  es el área de la sección transversal ocupada por los sólidos en un elevador ubicado en  $\theta_i$ ,  $L_f$  representa el largo de los elevadores, el cual se asume igual a la longitud del tambor,  $\rho_b$  es la densidad del lecho de sólidos y  $N_c$  corresponde al número de celdas seleccionadas para modelar el FDG.

Para evaluar el área transversal de llenado de los elevadores de dos segmentos, se aplica el procedimiento propuesto por Lisboa et al. (2007), el cual se describe a continuación.

El ángulo cinético de reposo ( $\phi_i$  en la Figura 3.5) es el ángulo formado por el nivel de partículas cargadas por el elevador que se encuentra en la posición  $i$  y el eje horizontal ( $X$ ). El ángulo cinético de reposo es uno de los parámetros macroscópicos más importantes para la caracterización del comportamiento de materiales granulares. Este parámetro depende fuertemente de las propiedades del material, tales como fuerzas de fricción de rodado o deslizamiento y de la densidad, tamaño y forma de las partículas (Zhou et al., 2002). Por estas razones, en principio podría pensarse que dicho ángulo varía a lo largo de la unidad. Sin embargo, debido a que para granulación fundida es posible asumir que la capa de ligante fundido que cubre la superficie de los gránulos se solidifica completamente antes de alcanzar

la tabla de fluidización (Lister y Sarwono, 1996) (i.e., no se alteran las características morfológicas de las partículas) y a que durante el proceso de crecimiento el tamaño de las partículas no se modifica drásticamente, se supone que el ángulo cinético de reposo es constante respecto a la dirección axial del FDG.

Lisboa et al. (2007), definieron la ubicación de un elevador en un tambor rotatorio considerando dos sistemas de ejes cartesianos:

- Un sistema de ejes cartesianos fijos (X, Y), ubicado en el centro del tambor.
- Un sistema de ejes cartesianos móviles (x, y), localizado en el extremo libre del menor segmento del elevador.

El área de la sección transversal de un elevador se puede determinar si se conocen las coordenadas de la intersección de la superficie de los sólidos con los segmentos que conforman el elevador y/o con la pared del tambor. En síntesis, los puntos 1 a 4 de la Figura 3.5 deben establecerse con precisión.

Como lo propusieron Lisboa et al. (2007), para elevadores suficientemente separados que eviten efectos de interferencia, se consideran tres casos de llenado para los elevadores en un tambor rotatorio.

**a. Las partículas contenidas en el elevador alcanzan las paredes del tambor** (ver Figura 3.5). Si  $\gamma = \phi - \delta$ , las partículas alcanzan las paredes del tambor siempre y cuando  $\gamma > \arctan(y_2/x_2)$ . En este caso, el área de la sección transversal se calcula según:

$$S(\theta_i) = \frac{R^2}{2} [\psi_i - \text{seno}(\psi_i)] + \frac{1}{2} |y_2x_1 + y_4x_2 - y_2x_4| \quad (3.7)$$

donde  $R$  es el radio del tambor,  $x_m$  e  $y_m$  representan las coordenadas (en el sistema de ejes móviles) de los puntos  $m$  que intervienen en el cálculo del área transversal de sólidos en el elevador y el ángulo  $\psi_i$  (ver Figura 3.6) se define de la siguiente manera:

$$\psi_i = \arcseno\left[\frac{[(x_2 - x_4)^2 + (y_2 - y_4)^2]^{1/2}}{2R}\right] \quad (3.8)$$

Para  $\theta = 0$ , el área de la sección transversal ocupada por los sólidos en un elevador alcanza su valor máximo. Esta condición se utiliza para establecer el régimen de operación del FDG y los caudales de descarga de los sólidos desde los elevadores, los cuales afectan los tiempos medios de residencia y, por lo tanto, influyen sobre los coeficientes de transporte.

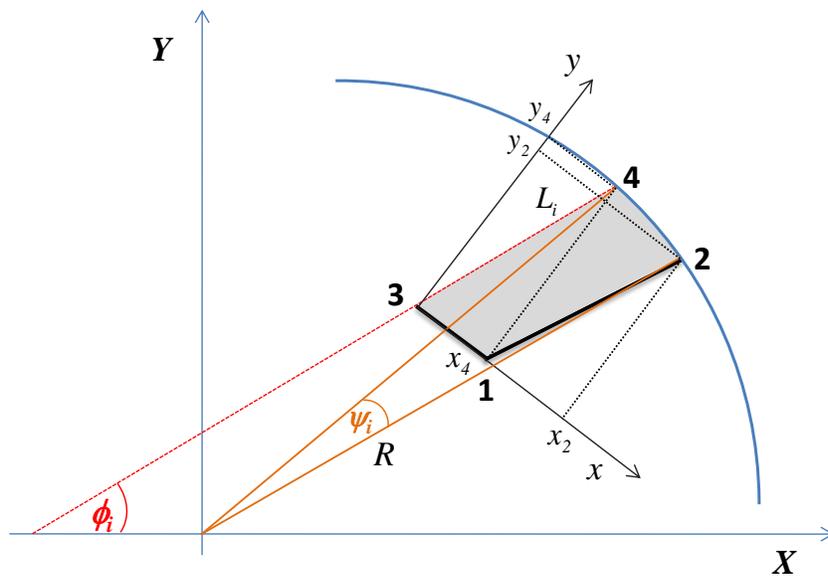


Figura 3.6. Representación de un elevador en un FDG. Definición del ángulo  $\psi_i$ .

**b. Los sólidos contenidos en el elevador están en contacto con el segmento más largo del mismo, pero no lo están con la pared del tambor** (ver Figura 3.7). Esta situación ocurre si  $\gamma < \arctan(y_2/x_2)$ ,  $\sqrt{(x_5 - x_1)^2 + (y_5 - y_1)^2} < l$  e  $y_5 > 0$ , donde  $l$  corresponde al largo del segmento mayor del elevador. El área de la sección transversal está dada por la superficie del triángulo  $\Delta 135$ :

$$S(\theta_i) = \frac{1}{2} |x_1 y_5| \quad (3.9)$$

donde  $y_5$  es el valor de la ordenada de la intersección entre el nivel de sólidos y el mayor segmento (base) del elevador.

**c. El elevador está vacío.** El elevador se encuentra vacío cuando  $y_5 = 0$ . En esta situación, obviamente, el área de la sección transversal resulta:

$$S(\theta_i) = 0 \quad (3.10)$$

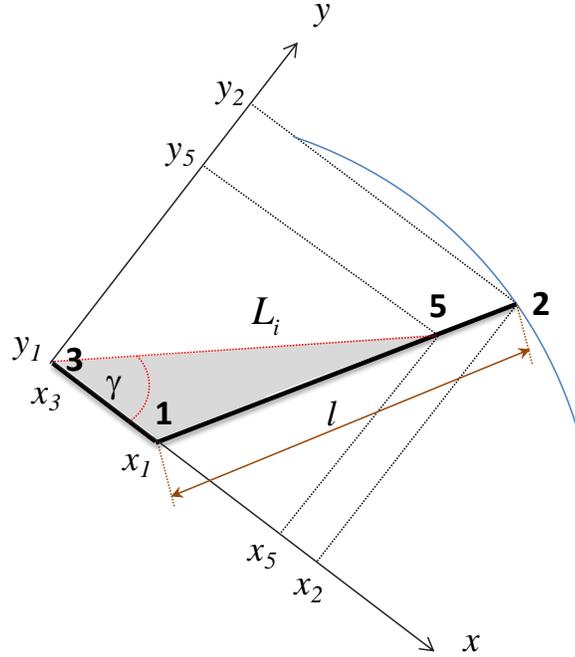
El ángulo cinético de reposo  $\phi_i$  es función de la posición angular del elevador y se calcula tal como lo sugieren Schofield y Glikin (1962):

$$\tan(\phi_i) = \frac{\lambda + R_0 \frac{\omega^2}{g} [\cos(\theta_i) - \lambda \text{seno}(\theta_i)]}{\lambda - R_0 \frac{\omega^2}{g} [\text{seno}(\theta_i) - \lambda \cos(\theta_i)]} \quad (3.11)$$

donde  $R_0$  es la distancia desde el borde del elevador hasta el centro del tambor (ver Figura 3.5),  $\lambda$  es una propiedad de los sólidos llamada coeficiente dinámico de fricción,  $\omega$  es la velocidad angular del tambor y  $g$  es la aceleración de la gravedad. Para algunos fertilizantes, el coeficiente  $\lambda$  varía entre 0.4-0.6 (Aphale et al., 2003; Grift et al., 2006; Kweon et al., 2007). En esta Tesis se asume como apropiado para representar el comportamiento de gránulos de nitrato de potasio el valor promedio de  $\lambda = 0.5$ .

Una vez estimada el área de la sección transversal de los sólidos contenidos en un elevador (a diferentes posiciones angulares), se determina celda a celda la masa de sólidos transportados a través de la Ecuación (3.6). Tal como lo propusieron Britton et al. (2006), el régimen de carga del tambor rotatorio (es decir, si existe o no “*kilning flow*”) se determina a

partir de la contribución de los sólidos pasivos ubicados en el fondo del tambor ( $m_{P\ tambor}^j$ ) y aquellos que son transportados por los elevadores ( $m_{fi}^j$ ).



**Figura 3.7.** Área de la sección transversal de un elevador para el caso donde las partículas están en contacto con el segmento más largo del mismo pero no lo están con la pared.

Considerando las ecuaciones (3.2) y (3.6), la masa de los sólidos sobre el fondo del tambor se calcula de la siguiente forma:

$$m_{P\ tambor}^j = m_{P\ diseño}^j - \sum_{i=1}^{N_f/2+1} m_{fi}^j \quad (3.12)$$

Para evaluar los coeficientes de transporte, se requiere estimar los caudales máxicos de sólidos descargados desde los elevadores a medida que rota el tambor. De acuerdo a Sherritt et al. (1993) y Britton et al. (2006), el caudal instantáneo de sólidos descargados en la zona SA1 ( $\dot{m}_{1A1}^j$ ) se calcula, para cada posición angular  $i$  y celda  $j$ , según la siguiente relación:

$$-\frac{dm_{fi}^j}{dt} = \dot{m}_{1A1}^j = \rho_b \omega \frac{L_f L_i^2}{N_c 2} \quad (3.13)$$

donde  $L_i$  es el largo de la cuerda definida por la superficie de sólidos transportados por el elevador (ver Figuras 3.6 y 3.7). La ecuación (3.13) se computa cuando se satisface la relación  $\phi_i < \theta_i$  ya que para estas circunstancias se produce la descarga de sólidos desde los elevadores (Kelly, 1992).

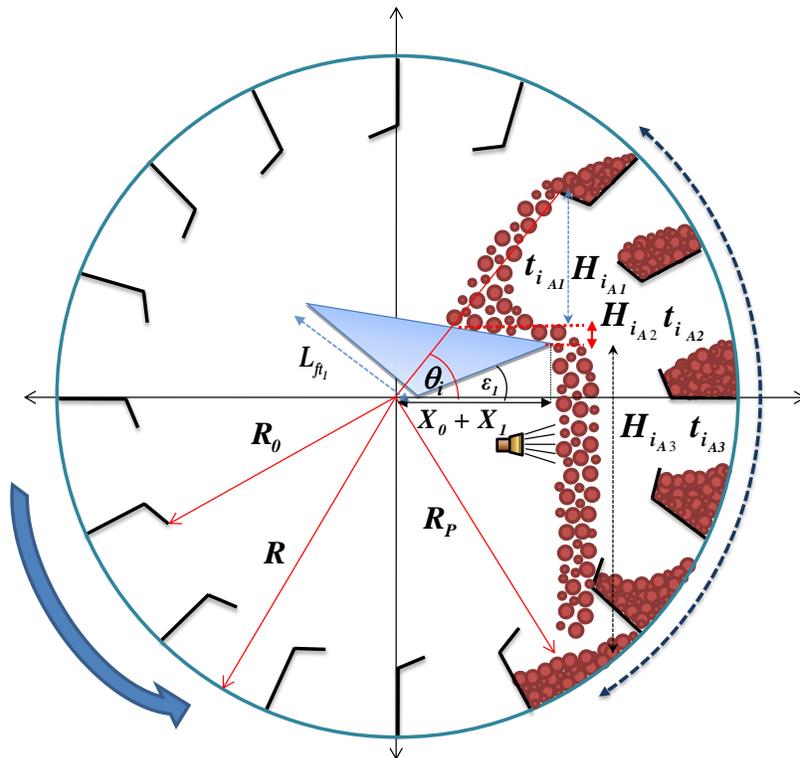
### **3.5. Coeficientes de transporte de sólidos**

Para resolver completamente el modelo, se deben calcular los coeficientes de transporte de los sólidos (ver ecuación 3.1). Estos parámetros se pueden estimar si previamente se estiman los tiempos de residencia de los sólidos activos y pasivos (Britton et al., 2006) en las diferentes zonas que representan el FDG. La existencia de la tabla de fluidización y de la zona de atomización dentro del tambor requiere un nuevo método, diferente a los publicados para secaderos de tambores rotatorios, para evaluar los tiempos de residencia de los sólidos activos.

#### **3.5.1. Tiempos activos**

De acuerdo a las características de la fase activa del FDG se identifican tres tiempos de residencia para los sólidos activos (o tiempos activos), los cuales fueron descritos en las etapas 1-3 de la sección 3.2.2.

a. **Tiempo activo de los sólidos en la celda SA1 ( $t_{iA1}$ ).** A diferentes posiciones angulares,  $t_{iA1}$  considera el tiempo requerido para que los sólidos que caen desde los elevadores alcancen la tabla de fluidización. La Figura 3.8 señala las alturas y tiempos de caída asociados para una determinada posición angular  $\theta_i$ .

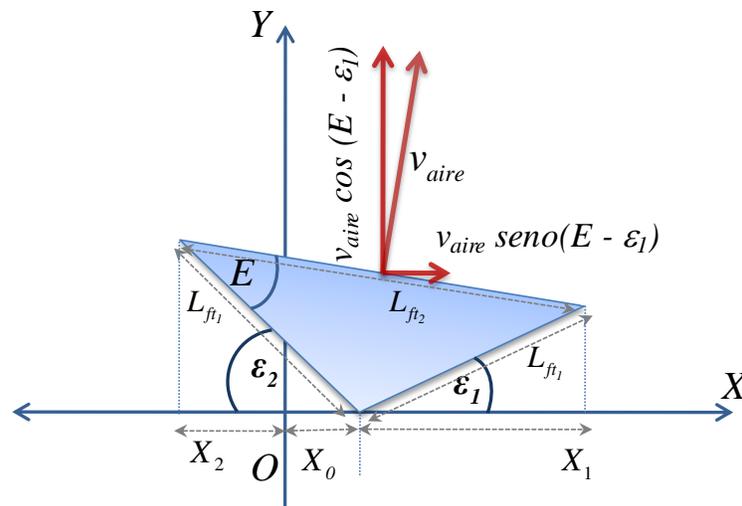


**Figura 3.8.** Parámetros geométricos para calcular tiempos de residencia de los sólidos activos y pasivos.

Las ecuaciones de movimiento se resuelven considerando una partícula que sale desde el extremo libre del menor segmento del elevador a una determinada velocidad y alcanza la superficie de la tabla de fluidización en un punto definido por el eje de coordenadas fijas (X, Y).

Para resolver las ecuaciones de movimiento, se requiere entender lo que sucede en la tabla de fluidización, por esta razón la geometría y ubicación de la misma dentro del tambor se

presentan en la Figura 3.9. En granulación fundida, el aire se alimenta desde una tubería central a través de la tabla de fluidización para enfriar los gránulos. Por lo tanto, se supone que el aire abandona la tabla de fluidización en dirección perpendicular a su superficie (el aire caliente se retira del granulador mediante extractores localizados en la parte superior del tambor). En la Figura 3.9 se presenta la descomposición de la velocidad del aire ( $v_{aire}$ ) en el sistema de coordenadas fijas (X, Y), asimismo se señalan la geometría, posición respecto al centro de la sección transversal del tambor y ángulo de inclinación de la tabla de fluidización.



**Figura 3.9.** Ubicación de la tabla de fluidización y descomposición de la velocidad del aire respecto al sistema de coordenadas fijo.

Las ecuaciones (3.14) y (3.15) muestran el balance de fuerzas para una partícula esférica ubicada sobre la tabla de fluidización asumiendo que la fuerza de empuje del aire sobre la partícula es despreciable.

$$\frac{dv_Y}{dt} = -g \cos(\alpha_d) + \frac{3 \rho_{aire} C_D}{4 \bar{D}_{sv}^j \rho_p} [v_{aire} \cos(E - \varepsilon_1) - v_Y]^2 \quad (3.14)$$

$$\frac{dv_x}{dt} = \frac{3 \rho_{aire} C_D}{4 \bar{D}_{sv}^j \rho_p} [v_{aire} \text{seno}(E - \varepsilon_1) - v_x]^2 \quad (3.15)$$

donde  $C_D$  es el coeficiente de arrastre,  $\rho_{aire}$  y  $\rho_p$  son las densidades del aire y de la partícula, respectivamente,  $\bar{D}_{sv}^j$  es el diámetro medio de las partículas de la celda  $j$  que conserva la superficie y el volumen de la población,  $\alpha_d$  es el ángulo de inclinación del tambor,  $E$  y  $\varepsilon_1$  son ángulos asociados a la geometría de la tabla de fluidización (ver Figura 3.9),  $v_{aire}$  es la velocidad de aire que abandona la tabla de fluidización y  $v_x$  y  $v_y$  son los componentes  $v_{aire}$  en el sistema de coordenadas fijas (X, Y).

Debido a que en esta etapa del modelado del FDG aún no es posible realizar estimaciones de la distribución de tamaños de partículas, en las ecuaciones (3.14) y (3.15) el diámetro  $\bar{D}_{sv}^j$  se reemplaza por  $\bar{D}_{nv}^j$  (diámetro medio de las partículas de la celda  $j$  que conserva el número y la masa o volumen de la población).

Si se asume que durante el proceso de granulación el único mecanismo que modifica el tamaño de las partículas es el crecimiento (crecimiento por layering), y que el equipo opera en estado estacionario, el flujo numérico de partículas se conserva (ver sección 2.4.2). Realizando un balance del número de partículas en la celda  $j$  se satisface lo siguiente:

$$\dot{N}_{entra}^j = \dot{N}_{sale}^j \quad (3.16)$$

donde  $\dot{N}_{entra}^j$  y  $\dot{N}_{sale}^j$  corresponden a los caudales numéricos de partículas a la entrada y salida de la celda  $j$ , respectivamente.

Suponiendo que las partículas son esféricas y su densidad constante, el caudal másico de partículas que ingresan y salen de la celda  $j$  se pueden escribir de la siguiente forma.

$$\dot{m}_{entra}^j = \frac{\pi}{6} (\bar{D}_{nv_{entra}}^j)^3 \rho_p \dot{N}_{entra}^j \quad (3.17)$$

$$\dot{m}_{sale}^j = \frac{\pi}{6} (\bar{D}_{nv_{sale}}^j)^3 \rho_p \dot{N}_{sale}^j \quad (3.18)$$

Sustituyendo las ecuaciones (3.17) y (3.18) en (3.16) se obtiene:

$$\bar{D}_{nv_{sale}}^j = \bar{D}_{nv_{entra}}^j \left( \frac{\dot{m}_{sale}^j}{\dot{m}_{entra}^j} \right)^{1/3} \quad (3.19)$$

Considerando una operación en estado estacionario, el balance de masa para la especie fertilizante en la celda  $j$  resulta:

$$\dot{m}_{sale}^j = \dot{m}_{entra}^j + \dot{m}_{fundido}^j \quad (3.20)$$

Finalmente sustituyendo la ecuación (3.20) en (3.19) se obtiene:

$$\bar{D}_{nv_{sale}}^j = \bar{D}_{nv_{entra}}^j \left( 1 + \frac{\dot{m}_{fundido}^j}{\dot{m}_{entra}^j} \right)^{1/3} \quad (3.21)$$

Combinando la definición de razón de reciclo  $R_{reciclo}$  (Sección 2.5) y la ecuación (3.21) se obtiene:

$$\bar{D}_{nv_{sale}}^j = \bar{D}_{nv_{entra}}^j \left( 1 + \frac{1}{R_{reciclo}} \right)^{1/3} \quad (3.22)$$

La ecuación (3.21) o (3.22) se utiliza en reemplazo de  $\bar{D}_{sv}^j$  en las ecuaciones (3.14) y (3.15). Esta simplificación será removida posteriormente en el Capítulo 5 cuando se resuelva el balance de población del FDG, y se disponga entonces de la distribución de tamaño de partículas en cada celda de la unidad y por lo tanto sea posible el cálculo del diámetro de Sauter.

El coeficiente de arrastre  $C_D$  para una esfera en movimiento en una corriente de gas se determina mediante las siguientes relaciones (Denn, 1980):

$$C_D = \frac{24}{Re_p}; \quad Re_p < 0.2 \quad (3.23)$$

$$C_D = \left(\frac{24}{Re_p}\right) (1 + 0.15Re_p^{0.687}); \quad 0.2 < Re_p < 1000 \quad (3.24)$$

$$C_D = 0.44; \quad Re_p > 1000 \quad (3.25)$$

$$Re_p = \frac{\rho_{aire} \bar{D}_{sv} [v_{aire} \cos(E - \varepsilon_1) - v_Y]}{\mu_{aire}} \quad (3.26)$$

donde la viscosidad del aire  $\mu_{aire}$  se calcula según Daubert et al. (1989):

$$\mu_{aire} = \frac{1.425 \cdot 10^{-6} T^{0.5039}}{1 + \frac{108}{T}} \quad [Pa \cdot s] \quad \text{para } 80 \text{ K} < T < 2000 \text{ K} \quad (3.27)$$

donde  $T$  es la temperatura expresada en kelvin.

Para resolver las ecuaciones (3.14) y (3.15) es necesario estimar la velocidad con que las partículas abandonan los elevadores, que constituye la condición inicial para integrar dichas ecuaciones. Esta velocidad se determina considerando el rodado de los sólidos sobre la superficie del material contenido en el elevador y la influencia de la velocidad de rotación del tambor (Wang et al., 1995).

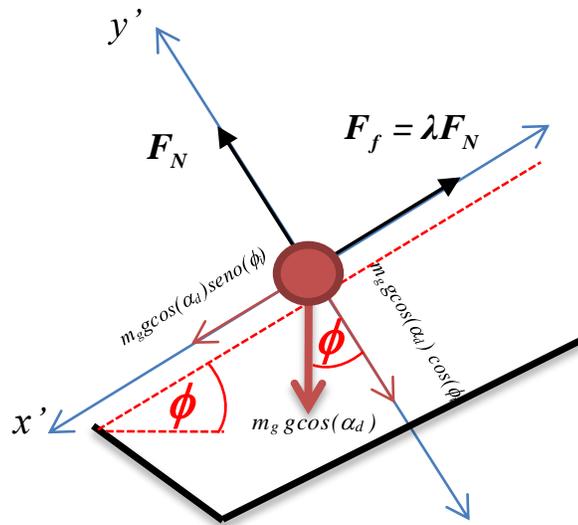


Figura 3.10. Balance de fuerzas para una partícula descargada desde un elevador.

Por medio de un balance de fuerzas planteado respecto a un nuevo sistema de coordenadas ( $x'$ ,  $y'$ ; ver Figura 3.10), la velocidad de rodado de las partículas que abandonan un elevador (que se encuentra en una dada posición angular  $i$ ) se estima de la siguiente manera:

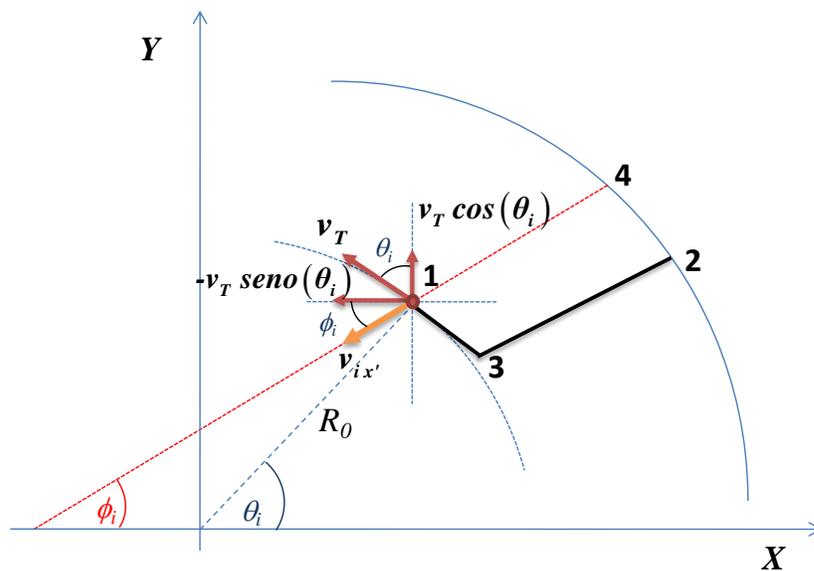
$$v_{ix'} = (2L_i g \cos(\alpha_d) [\text{seno}(\phi_i) - \lambda \cos(\phi_i)])^{1/2} \quad (3.28)$$

La Figura 3.11 muestra la contribución de la velocidad tangencial del tambor sobre una partícula que abandona un elevador en términos del sistema de coordenadas fijo.

Sumando las contribuciones de la velocidad tangencial y la velocidad de rodado, la velocidad de una partícula que abandona un elevador en términos del sistema de ejes coordenados ( $X$ ,  $Y$ ) se expresa tal como lo muestran las ecuaciones (3.29) y (3.30).

$$v_{iX}^0 = -\omega R_0 \text{seno}(\theta_i) - (2L_i g \cos(\alpha_d) [\text{seno}(\phi_i) - \lambda \cos(\phi_i)])^{1/2} \cos(\phi_i) \quad (3.29)$$

$$v_{iY}^0 = \omega R_0 \cos(\theta_i) - (2L_i g \cos(\alpha_d) [\text{seno}(\phi_i) - \lambda \cos(\phi_i)])^{1/2} \text{seno}(\phi_i) \quad (3.30)$$



**Figura 3.11.** Descomposición de la velocidad tangencial de una partícula que abandona un elevador.

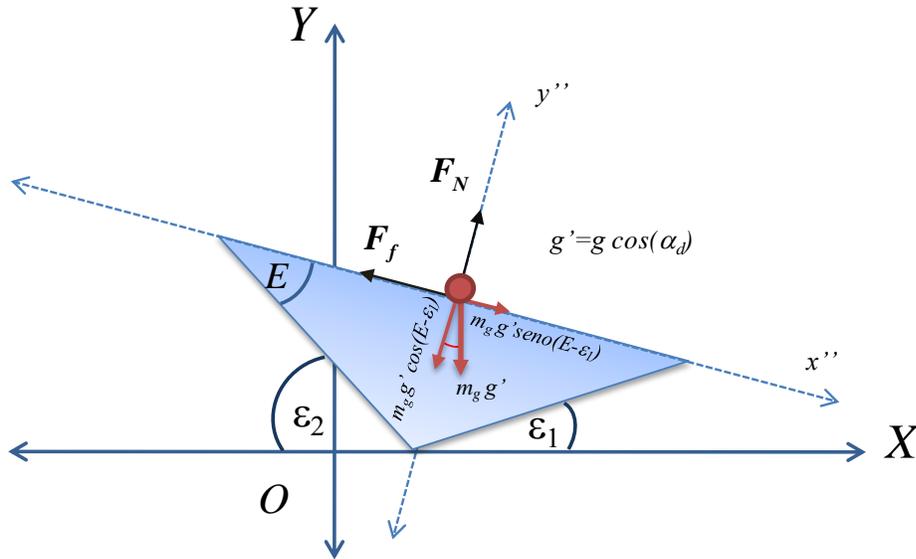
Usando las ecuaciones (3.29) y (3.30) y considerando que para  $t = 0$  una partícula está localizada en  $Y^0 = R_0 \text{seno}(\theta_i)$  y  $X^0 = R_0 \text{cos}(\theta_i)$ , las ecuaciones (3.14) y (3.15) se integran dos veces (para cada posición angular  $i$ ) para obtener la posición del gránulo sobre la tabla de fluidización en función del tiempo. El tiempo activo  $t_{iA1}$  se determina de la intersección de la trayectoria de la partícula y la ecuación que representa la ubicación de la superficie de la tabla de fluidización, cuya sección transversal corresponde a un triángulo isósceles, la cual viene dada por (ver Figura 3.9):

$$Y = L_{ft_1} \text{seno}(\varepsilon_1) - \frac{\text{seno}(\varepsilon_2) - \text{seno}(\varepsilon_1)}{\text{cos}(\varepsilon_2) + \text{cos}(\varepsilon_1)} [X - X_0 - L_{ft_1} \text{cos}(\varepsilon_1)] \quad (3.31)$$

En síntesis, el procedimiento descrito permite calcular el tiempo  $t_{iA1}$  que tardan en llegar a la tabla las partículas que se descargan desde diferentes posiciones angulares  $i$ .

**b. Tiempo activo de los sólidos en la celda SA2 ( $t_{iA2}$ ).** Como se mencionó anteriormente, debido a la inclinación de la tabla de fluidización las partículas ruedan a lo largo de su superficie. Es importante reiterar que, aunque los tecnólogos denominan a la tabla como “de fluidización”, en realidad se produce una aireación de las partículas. Por lo tanto, las mismas no se encuentran suspendidas; en efecto, caen para luego rodar por la superficie de la tabla. El tiempo asociado a este transporte es función de la ubicación en la cual las partículas hacen contacto con la superficie de la tabla de fluidización; este punto de contacto también depende de la posición angular de descarga de los sólidos. La distancia recorrida por las partículas a lo largo de la tabla se incrementa a medida que lo hace  $\theta_i$  (ver Figura 3.8).

La velocidad de rodado de las partículas sobre la tabla de fluidización se calcula mediante un balance de fuerzas como se ilustra en la Figura 3.12.



**Figura 3.12.** Balance de fuerzas para el rodado de una partícula sobre la superficie de la tabla de fluidización.

Considerando el sistema de coordenadas  $(x'', y'')$ , el balance de cantidad de movimiento (suponiendo despreciable la fuerza de fricción de la partícula con la superficie de la tabla aireada) se plantea como:

$$\frac{dv_{ix''}}{dt} = g \cos(\alpha_d) \text{seno}(E - \varepsilon_1) \quad (3.32)$$

Si la partícula se ha desacelerado por completo e inicia el rodado con velocidad inicial cero ( $v_{ix''}^0 = 0$ ), de la integración de la ecuación (3.32) resulta:

$$v_{ix''} = g \cos(\alpha_d) \text{seno}(E - \varepsilon_1) t \quad (3.33)$$

Asumiendo que para  $t = 0$  la posición inicial de la partícula en el eje de coordenadas  $(x'', y'')$  es cero ( $x'' = 0$ ), la integración de la ecuación (3.33) permite obtener la distancia recorrida por las partículas al rodar sobre la superficie de la tabla de fluidización (Litster y Sarwono, 1996):

$$x'' = g \cos(\alpha_d) \text{seno}(E - \varepsilon_1) \frac{t^2}{2} \quad (3.34)$$

El tiempo activo  $t_{i_{A2}}$  se calcula a partir de la ecuación (3.34) para partículas que alcanzan el borde de la tabla de fluidización; es decir haciendo  $x'' = x''_{ei}$  (distancia recorrida por la partícula desde su punto de contacto con la tabla hasta el borde de la misma y función de la posición angular, ver Figura 3.13). Considerando que la tabla se encuentra inclinada y teniendo en cuenta los parámetros geométricos que se describen en la Figura 3.13, la distancia vertical recorrida por las partículas viene dada por:

$$H_{i_{A2}} = x''_{ei} \text{ seno}(E - \varepsilon_1) \quad (3.35)$$

El punto de la tabla en el que las partículas que caen hacen contacto con la misma, depende del ángulo de descarga de los gránulos desde los elevadores. Por esta razón, el tiempo de rodado también es función de la posición angular  $\theta_i$ .

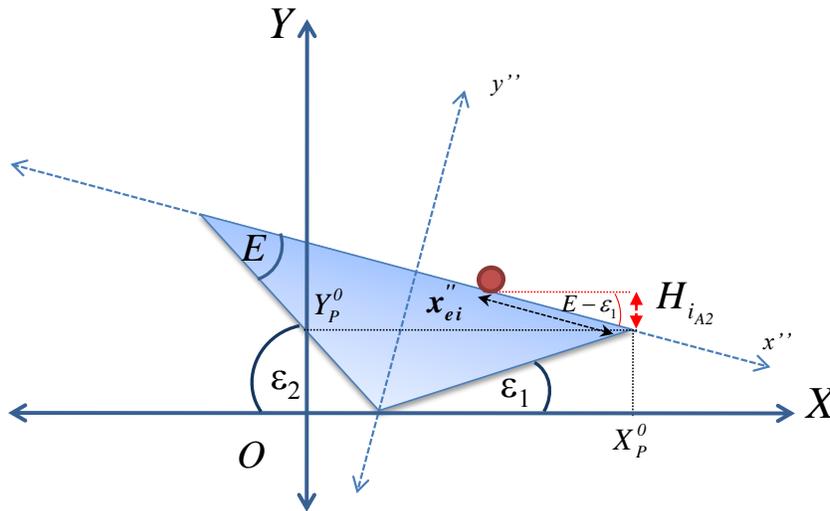


Figura 3.13. Distancia vertical recorrida por una partícula que rueda por la tabla de fluidización.

**c. Tiempo activo de los sólidos en la celda SA3 ( $t_{i_{A3}}$ ).** Como se ilustra en la Figura 3.8,  $t_{i_{A3}}$  es el tiempo requerido para que una partícula se traslade desde el borde de la tabla de

fluidización hasta un punto determinado por la distancia radial ( $R_p$ ), la cual puede ser aproximada por un valor medio tal como lo definieron Britton et al. (2006):

$$R_p = (R + R_0)/2 \quad (3.36)$$

La velocidad de rodado de una partícula hasta el borde de la tabla de fluidización representa la velocidad inicial ( $v_{ft_i}^0$ ) de las partículas que caen desde la tabla de fluidización a través de la zona de atomización de material fundido, la cual se obtiene combinando las ecuaciones (3.33) y (3.34):

$$v_{ft_i}^0 = -(2 x_{ei}'' g \cos(\alpha_d) \text{seno}(E - \varepsilon_1))^{1/2} \quad (3.37)$$

El término  $v_{ft_i}^0$  de la ecuación (3.37) corresponde a la velocidad inicial en la dirección del eje de coordenadas  $x''$ . Las ecuaciones (3.38) y (3.39) muestran su descomposición sobre el sistema de ejes coordenados fijos ( $X, Y$ ).

$$v_{ft_iY}^0 = -(2 x_{ei}'' g \cos(\alpha_d) \text{seno}(E - \varepsilon_1))^{1/2} \text{seno}(E - \varepsilon_1) \quad (3.38)$$

$$v_{ft_iX}^0 = -(2 x_{ei}'' g \cos(\alpha_d) \text{seno}(E - \varepsilon_1))^{1/2} \cos(E - \varepsilon_1) \quad (3.39)$$

Considerando que las partículas caen con una velocidad inicial, la cual puede ser descompuesta en las coordenadas ( $X, Y$ ) como se describe en las ecuaciones (3.38) y (3.39), las distancias recorridas por las partículas desde la posición inicial  $X_p^0, Y_p^0$  (ver Figura 3.13) están dadas por:

$$X_p = X_p^0 + v_{ft_iX}^0 t = X_0 + L_{ft_1} \cos(\varepsilon_1) + v_{ft_iX}^0 t \quad (3.40)$$

$$Y_p = Y_p^0 + v_{ft_iY}^0 t - \frac{1}{2} g t^2 = L_{ft_1} \text{seno}(\varepsilon_1) + v_{ft_iY}^0 t - \frac{1}{2} g t^2 \quad (3.41)$$

El tiempo activo  $t_{i_{A_3}}$  y la distancia  $H_{i_{A_3}}$  (ver Figura 3.8) se calculan a partir de la intersección de la trayectoria definida por las ecuaciones (3.40) y (3.41) con la ecuación de la circunferencia de radio  $R_p$  (ver ecuación 3.36).

### 3.5.2. Tiempos pasivos

El tiempo pasivo  $t_{ip}$  se define como el tiempo que tarda una partícula en desplazarse desde el punto en que reingresa al fondo de la unidad hasta el punto de descarga original en la posición angular  $\theta_i$ . Tal como lo propusieron Britton et al. (2006) y para la geometría descrita por la Figura 3.8, el tiempo pasivo se determina mediante la siguiente expresión:

$$t_{ip} = \frac{1}{\omega} \left[ \theta_i + \cos^{-1} \left( \frac{X_p^*}{R_p} \right) \right] \quad (3.42)$$

donde  $X_p^*$  corresponde a la coordenada  $X$  del punto de llegada de la partícula al fondo del tambor.

### 3.5.3. Tiempos medios

Los tiempos medios, tanto activos como pasivos, se obtienen adaptando las ecuaciones propuestas por Britton et al. (2006) a las características del FDG. Estos tiempos medios, los cuales se estiman celda a celda ponderando los tiempos activos y pasivos a diferentes posiciones angulares con el respectivo caudal de sólidos descargado, están dados por:

$$\bar{t}_{A1}^j = \frac{\sum_i \dot{m}_{iA1}^j t_{iA1}}{\sum_i \dot{m}_{iA1}^j} \quad (3.43)$$

$$\bar{t}_{A2}^j = \frac{\sum_i \dot{m}_{iA2}^j t_{iA2}}{\sum_i \dot{m}_{iA2}^j} \quad (3.44)$$

$$\bar{t}_{A3}^j = \frac{\sum_i \dot{m}_{iA3}^j t_{iA3}}{\sum_i \dot{m}_{iA3}^j} \quad (3.45)$$

$$\bar{t}_P^j = \frac{\sum_i \dot{m}_{iA1}^j t_{iP}}{\sum_i \dot{m}_{iA1}^j} \quad (3.46)$$

donde los caudales másicos para las zonas activas SA2 y SA3 quedan definidos por (ver Figura 3.4):

$$\dot{m}_{iA2}^j = (1 - C_{fA1}^j) \dot{m}_{iA1}^j + C_{fA1}^{j-1} \dot{m}_{iA1}^{j-1} \quad (3.47)$$

$$\dot{m}_{iA3}^j = (1 - C_{fA2}^j) \dot{m}_{iA2}^j + C_{fA2}^{j-1} \dot{m}_{iA2}^{j-1} + \dot{m}_{i_{fundido}}^j \quad (3.48)$$

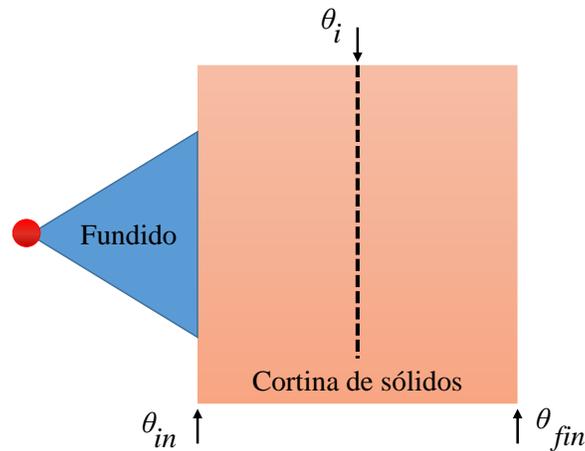


Figura 3.14. Captura de fundido por los sólidos descargados desde la tabla de fluidización.

Considerando que todo el material fundido se distribuye por boquillas igualmente espaciadas a lo largo del tambor, el caudal másico de fundido en cada celda ( $\dot{m}_{fundido}^j$ ) se calcula como sigue:

$$\dot{m}_{fundido}^j = \frac{\dot{m}_{fundido}}{N_c} \quad (3.49)$$

Debido a que las partículas que abandonan los elevadores alcanzan la tabla de fluidización en diferentes posiciones, la trayectoria parabólica que describen desde el borde de la tabla de fluidización hacia la zona de atomización del fundido depende del ángulo de descarga.

Teniendo en cuenta: a) que todas las gotas atomizadas de material fundido contribuyen al crecimiento de las partículas (es decir, se supone que la eficiencia de recubrimiento es 100% o en otras palabras que no se forman núcleos por solidificación y deposición en el equipo de gotas del material fundido), b) que el material fundido se atomiza homogéneamente a lo largo del granulador (ver ecuación 3.49) y c) que los gránulos que caen desde los elevadores con un bajo ángulo de descarga tienen mayor probabilidad de ser cubiertos por el material fundido (i.e., descargan más cerca de los atomizadores), se propone la siguiente ecuación para representar la distribución de fundido de acuerdo al ángulo de descarga de las partículas:

$$\dot{m}_{fundido}^j = 2\dot{m}_{fundido}^j \frac{(\theta_{fin} - \theta_i)}{(\theta_{fin} - \theta_{in})^2} \quad i = 1, \dots, \frac{N_f}{2} + 1 \quad (3.50)$$

la cual satisface:

$$\dot{m}_{fundido}^j = \int_{\theta_{in}}^{\theta_{fin}} 2\dot{m}_{fundido}^j \frac{(\theta_{fin} - \theta_i)}{(\theta_{fin} - \theta_{in})^2} d\theta \quad (3.51)$$

donde  $\theta_{in}$  y  $\theta_{fin}$  representan las posiciones angulares de descarga de sólidos inicial ( $i = 1$ ) y final ( $i = N_f/2 + 1$ ) en cada celda  $j$ , respectivamente.

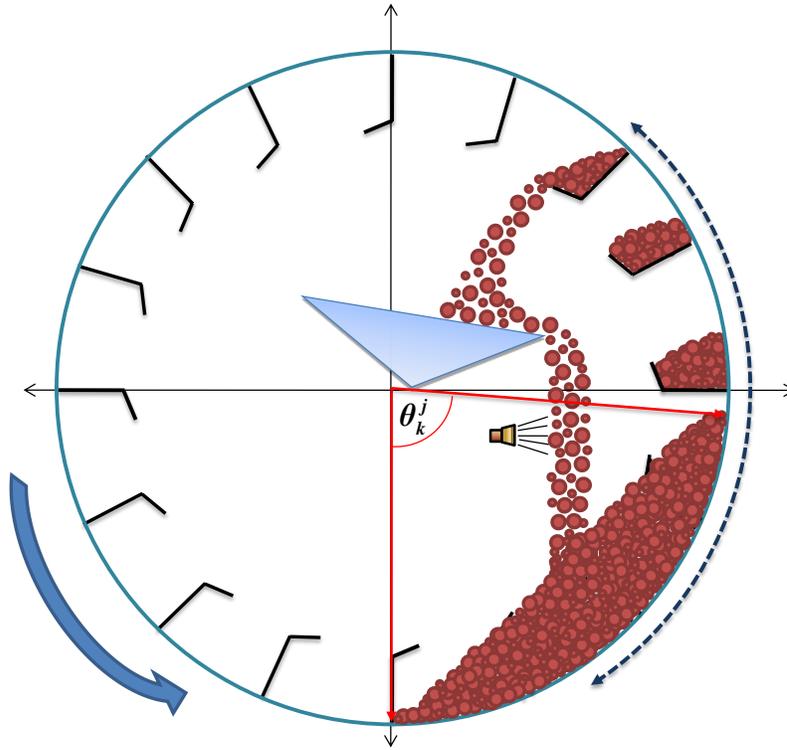
Una vez calculados los tiempos medios, los coeficientes de transporte  $k_1^j$  a  $k_4^j$  se evalúan por medio de las siguientes ecuaciones (Britton et al., 2006):

$$k_1^j = \frac{1}{\bar{t}_{A1}^j} \quad (3.52)$$

$$k_2^j = \frac{1}{\bar{t}_{A2}^j} \quad (3.53)$$

$$k_3^j = \frac{1}{\bar{t}_{A3}^j} \quad (3.54)$$

$$k_4^j = \frac{1}{\bar{t}_p^j} \quad (3.55)$$



**Figura 3.15.** Sólidos acumulados en el fondo del FDG durante la operación en régimen sobrecargado.

Los coeficientes de reparto para las tres celdas activas ( $C_{fA1}^j, C_{fA2}^j, C_{fA3}^j$ ) se determinan como la razón entre el avance medio en la dirección axial de las partículas de una celda activa y el tamaño de la celda seleccionada (Britton et al., 2006; Sheehan et al., 2005):

$$C_{fA1}^j = \frac{\bar{H}_{A1} \tan(\alpha_d)}{L_f / N_c} = \left[ \frac{\sum_i \dot{m}_{iA1}^j H_{iA1}}{\sum_i \dot{m}_{iA1}^j} \right] \frac{\tan(\alpha_d)}{L_f / N_c} \quad (3.56)$$

$$C_{fA2}^j = \frac{\bar{H}_{A2} \tan(\alpha_d)}{L_f / N_c} = \left[ \frac{\sum_i \dot{m}_{iA2}^j H_{iA2}}{\sum_i \dot{m}_{iA2}^j} \right] \frac{\tan(\alpha_d)}{L_f / N_c} \quad (3.57)$$

$$C_{fA3}^j = \frac{\bar{H}_{A3} \tan(\alpha_d)}{L_f / N_c} = \left[ \frac{\sum_i \dot{m}_{iA3}^j H_{iA3}}{\sum_i \dot{m}_{iA3}^j} \right] \frac{\tan(\alpha_d)}{L_f / N_c} \quad (3.58)$$

Para un FDG sobrecargado, el “kilning flow” requiere la evaluación de  $k_5^j$  que está dado por (Britton et al., 2006):

$$k_5^j = \frac{\omega}{\theta_k^j} \quad (3.59)$$

Una vez calculada la masa de sólidos en el fondo del tambor mediante la ecuación (3.12), se determina el ángulo que forma respecto al centro del tambor ( $\theta_k^j$ ; ver Figura 3.15). La ecuación para evaluar  $\theta_k^j$ , reportada por Britton et al. (2006), es:

$$\frac{m_{P \text{ tambor}}^j}{L_f \rho_b} = \frac{R^2}{2} [\theta_k^j - \text{seno}(\theta_k^j)] \quad (3.60)$$

### 3.6. Balances de masa en estado estacionario

A continuación se presentan los balances de masa en estado estacionario para cada una de las subceldas contempladas en el modelo del FDG.

#### 3.6.1. Balance de masa para la celda pasiva

Asumiendo que  $\dot{m}_s^0$  (la corriente de reciclo del circuito de granulación) ingresa al FDG por la zona de sólido pasivos, el balance de masa para la celda 1 es el siguiente (ver Figura 3.4):

$$\dot{m}_s^0 + (1 - C_{fA3}^1)k_3^1 m_{A3}^1 - k_5^1 m_K^1 - k_4^1 m_P^1 = 0 \quad \text{para } j = 1 \quad (3.61)$$

Para las siguientes celdas, los balances de masa están dados por:

$$k_5^{j-1} m_K^{j-1} + C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} + (1 - C_{fA3}^j)k_3^j m_{A3}^j - k_5^j m_K^j - k_4^j m_P^j = 0 \quad (3.62)$$

### 3.6.2. Balances de masa para las celdas activas

Los balances de masa para las celdas activas  $j$  vienen dados por:

$$k_4^j m_p^j - k_1^j m_{A1}^j = 0 \quad (3.63)$$

$$C_{fA1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A1}^{j-1} + (1 - C_{fA1}^j) k_1^j m_{A1}^j - k_2^j m_{A2}^j = 0 \quad (3.64)$$

$$C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} + (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j + \dot{m}_{i_{fluidido}}^j - k_3^j m_{A3}^j = 0 \quad (3.65)$$

donde  $C_{fA1}^0 = C_{fA2}^0 = 0$  debido a que se asume que el sólido ingresa en la celda 1 por la zona pasiva.

Para el balance de masa dado por la ecuación (3.64), se supone que la elutriación de partículas provocada por el aire de fluidización es despreciable.

### 3.7. Parámetros geométricos y operativos del FDG

Teniendo en cuenta los datos geométricos reportados por Degrève et al. (2006) y para una producción de 26 a 30 TPH de fertilizante, se seleccionó un FDG con un diámetro de 4.3 m equipado con elevadores de dos segmentos igualmente espaciados. Considerando la razón longitud a diámetro del tambor  $L_d/D_d = 2$  propuesta por Capes (1980) para granuladores rotatorios,  $L_d$  quedó definida en 8.6 m. Se escogieron elevadores donde el segmento  $l'$  mide 0.07 m con un ángulo de apertura ( $\alpha_A$ ) igual  $135^\circ$  (ver Figura 3.5). Debido a la limitada información disponible respecto a las dimensiones y ubicación de la tabla de fluidización, se especificaron los siguientes parámetros (ver Figura 3.9):  $L_{ft_2} = 1.75$  m,  $L_{ft_1} = 1.19$  m, punto de

apoyo de la tabla de fluidización respecto al centro del tambor ( $X_0$ ) = 0.45 m, ángulo derecho de inclinación de la tabla ( $\varepsilon_1$ ) = 37° (Thuring y Sombret, 1988).

Para un caudal de salida de sólidos del granulador de 14 a 16 kg/s (es decir, una capacidad de procesamiento de 26-30 TPH con una razón de reciclaje de 1) y de acuerdo a la ecuación (3.22), se puede alcanzar un aumento de tamaño de aproximadamente 20-30% que constituye un valor deseado para obtener gránulos esféricos (Thuring y Sombret, 1988).

Para asegurar que todos los gránulos caigan sobre la superficie de la tabla de fluidización, se eligieron cuidadosamente: el número de elevadores ( $N_f$ ), la longitud de la base de los mismos ( $l$ , ver Figura 3.5), el ángulo de inclinación y la velocidad de rotación del tambor. Los valores de estas variables se establecieron por prueba y error para finalmente definir el siguiente diseño:  $l = 0.24$  m, 20 elevadores, pendiente del tambor igual a 5° y una velocidad de rotación de 5 rpm. Aun cuando estos valores definen un caso base, el número de elevadores, la pendiente del tambor y la velocidad de rotación se variaron para estudiar su efecto sobre el patrón de flujo de los sólidos.

El caudal de aire requerido para enfriar las partículas se determinó de acuerdo al punto de fusión del fertilizante y la capacidad del granulador. El fertilizante seleccionado para el modelado es nitrato de potasio (punto de fusión: 333°C). Se especificó un caudal total de aire total de 25 kg/s para conseguir un enfriamiento adiabático de los sólidos hasta 140-150°C y garantizar que las partículas que abandonan la unidad posean una estructura cristalina romboédrica (Kaltenbach-Thuring, 1999; Kumar y Nath, 2005a; Westphal et al., 1993). Respecto a los valores que puede asumir el caudal de aire, en el Capítulo 4 y haciendo uso de balances de energía formulados para el FDG se discuten las magnitudes máximas y mínimas aceptables para esta variable. Las propiedades del aire fueron determinadas a una

temperatura de 90°C la cual se supone como una temperatura media del aire. Luego de unificar los balances de masa y energía (Capítulo 4), las propiedades del aire serán calculadas celda por celda eliminando este supuesto. Todos los parámetros geométricos y variables operativas seleccionadas se resumen en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Caso base FDG: variables geométricas y operativas.

<i>Geometría del Tambor.</i>		<i>Geometría y Ubicación de la Tabla de Fluidización.</i>	
$D_d, (m)$	4.3	$X_0, (m)$	0.45
$L_d, (m)$	8.6	$L_{ft_1}, (m)$	1.19
$\alpha_d, (^\circ)$	5	$L_{ft_2}, (m)$	1.75
		$\varepsilon_1, (^\circ)$	37
<i>Número y Geometría de elevadores.</i>		<i>Variables operativas.</i>	
$l', (m)$	0.07	$\dot{m}_s^0, kg s^{-1}$	8.3
$l, (m)$	0.24	$\dot{m}_{fundido}, kg s^{-1}$	8.3
$\alpha_A, (^\circ)$	135	$\dot{m}_{aire}, kg s^{-1}$	25
$L_f, (m)$	8.6	$\omega, rad s^{-1}$	0.52

### 3.8. Resolución Numérica

Para resolver el modelo de celdas del FDG en estado estacionario, inicialmente se estimaron para diferentes posiciones angulares: el ángulo cinético de reposo (ecuación 3.11) y el área de la sección transversal (según corresponda ecuaciones 3.7, 3.9 o 3.10). Este primer cálculo fue necesario para determinar las posiciones angulares a las cuales los elevadores comienzan y terminan de descargar material y para estimar los caudales máxicos de sólidos

descargados desde los elevadores a medida que gira el tambor. Posteriormente, para cada posición angular, se calcularon los tiempos y las distancias recorridas para las tres subzonas activas (SA1, SA2 y SA3) y la pasiva (SP). Luego, se computaron los tiempos activos y pasivos promedio (ecuaciones 3.43 a 3.46) que permiten estimar los coeficientes de transporte de las fases activas y pasiva (ecuaciones 3.52 a 3.55 y 3.59). También se calcularon los coeficientes de reparto (ecuaciones 3.56 a 3.58).

Los balances de masa se resolvieron suponiendo un régimen de operación subcargado. Luego se compararon las masas de los sólidos pasivos con la masa de diseño. Si la masa de los sólidos pasivos resultaba mayor que la masa de diseño, la hipótesis relativa al régimen de operación del granulador no se satisfacía y por ende se estimaba el coeficiente de transporte  $k_5^j$  (ecuación 3.58). Finalmente, se resolvían nuevamente los balances de masa suponiendo que el régimen de operación del tambor era sobrecargado.

El procedimiento de cálculo descrito se repite según el número de celdas seleccionado. Para el caso base se eligieron 30 celdas debido a que esta cifra proporcionó un buen balance entre la precisión de la solución y un moderado tiempo de cómputo (el error en las predicciones de las masas fue menor al 0.2%). El máximo número de celdas, para el cual el avance axial de los sólidos era igual al largo de la celda (i.e., los coeficientes de reparto eran unitarios), fue 65 (Lee, 2008).

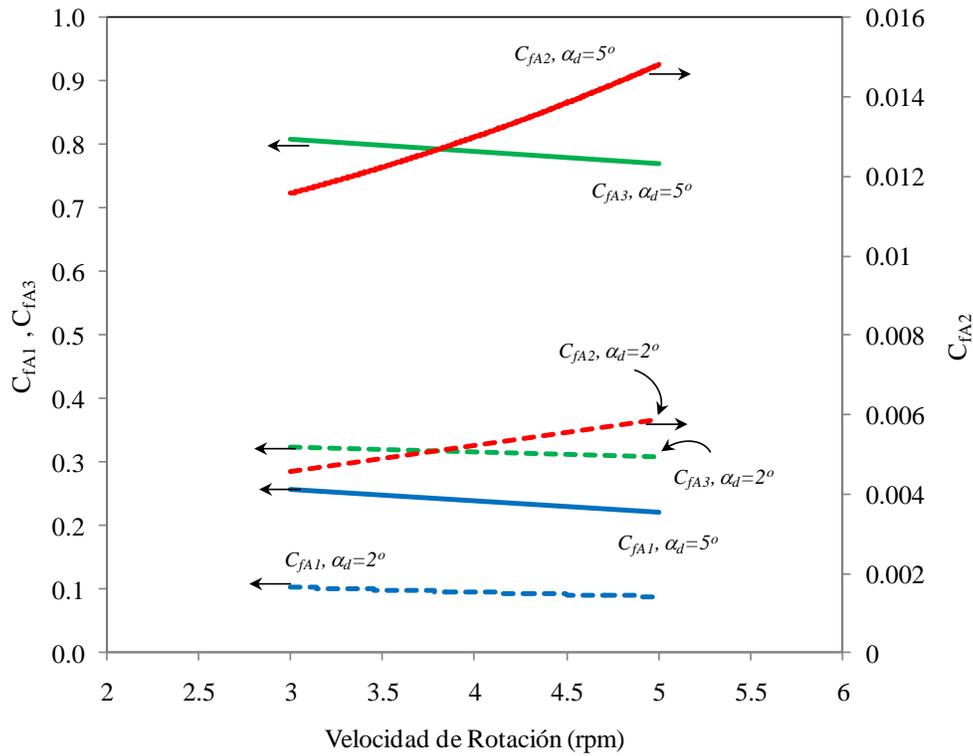
### 3.9. Resultados y Discusión

De acuerdo al modelo desarrollado, los coeficientes de reparto son constantes para todas las celdas. La Figura 3.16 muestra los coeficientes de reparto, para cualquier celda, en función de la velocidad de rotación y el ángulo de inclinación del tambor (las otras variables están fijas en los valores reportados en la Tabla 1). Los coeficientes  $C_{fA2}^j$  y  $C_{fA3}^j$  resultan el menor y el mayor, respectivamente; para todos los valores de  $\alpha_d$  y  $\omega$  estudiados. Estos resultados concuerdan con las alturas medias recorridas por los sólidos en las fases activas 2 y 3 (ver Figura 3.8).

Para un dado ángulo de inclinación,  $C_{fA1}^j$  decrece a medida que la velocidad de rotación aumenta. Este comportamiento está directamente relacionado con el efecto de la velocidad angular del tambor sobre la velocidad a la cual las partículas abandonan los elevadores (ecuaciones 3.29 y 3.30); al aumentar la velocidad de rotación las partículas abandonan los elevadores a una velocidad mayor. Como resultado, las partículas que alcanzan la tabla de fluidización recorren distancias verticales ( $\bar{H}_{A1}$ ) menores, conduciendo a valores de coeficientes de transporte más pequeños. Por la misma razón, cuando  $\omega$  aumenta, las distancias verticales recorridas por las partículas sobre la tabla de fluidización ( $\bar{H}_{A2}$ ) son mayores, dando coeficientes de reparto  $C_{fA2}^j$  también mayores. Debido a que las distancias recorridas por las partículas sobre la superficie de la tabla de fluidización ( $x''_{ei}$ ) son mayores, las velocidades a las cuales abandonan la tabla resultan también mayores (ecuaciones 3.38 y 3.39). En consecuencia, las partículas que caen desde la tabla recorren distancias verticales menores ( $\bar{H}_{A3}$ ) y los coeficientes de reparto de la zona activa 3 ( $C_{fA3}^j$ ) decrecen. De acuerdo

al diseño del caso base, para asegurar que los sólidos descargados desde los elevadores alcancen la tabla de fluidización, los valores mínimos y máximos para la velocidad de rotación son 3 y 5 rpm, respectivamente.

Como se observa en la Figura 3.16, cuando el ángulo de inclinación disminuye los coeficientes de reparto decrecen. Este efecto se debe a la influencia directa que tiene  $\alpha_d$  sobre esos parámetros (ecuaciones 3.56 a 3.58). La disminución se produce en todos los coeficientes de reparto básicamente por la relación  $\tan(2^\circ)/\tan(5^\circ)$ , la cual se puede reescribir, sin incorporar un error significativo, por la relación  $\text{seno}(2^\circ)/\text{seno}(5^\circ)$  debido a que los ángulos son relativamente pequeños.



**Figura 3.16.** Coeficientes de partición en función del ángulo de inclinación y la velocidad de rotación del tambor.

La Figura 3.17 muestra los coeficientes de transporte en función de la velocidad de rotación mientras las otras variables se mantienen constantes en los valores que se resumen en la Tabla 1. De acuerdo con las suposiciones del modelo, los coeficientes de transporte  $k_1$  a  $k_4$  son constantes para todas las celdas y no están afectados por el número de elevadores. Esto se debe a que los tiempos activos y pasivos se calculan considerando un elevador a máxima capacidad en  $\theta_i = 0$  y por tanto estos valores no cambian en toda la coordenada axial. Luego, cuando se calculan los tiempos medios activos y pasivos utilizando las ecuaciones (3.43 a 3.46), tampoco experimentan cambios lo cual explica que los coeficientes de transporte sean constantes. El ángulo de inclinación del tambor tampoco influye significativamente sobre los coeficientes de transporte. En efecto, para cambios del ángulo de inclinación desde  $5^\circ$  a  $2^\circ$ , los coeficientes de transporte exhiben diferencias menores al 0.3% (ver Figura 3.18).

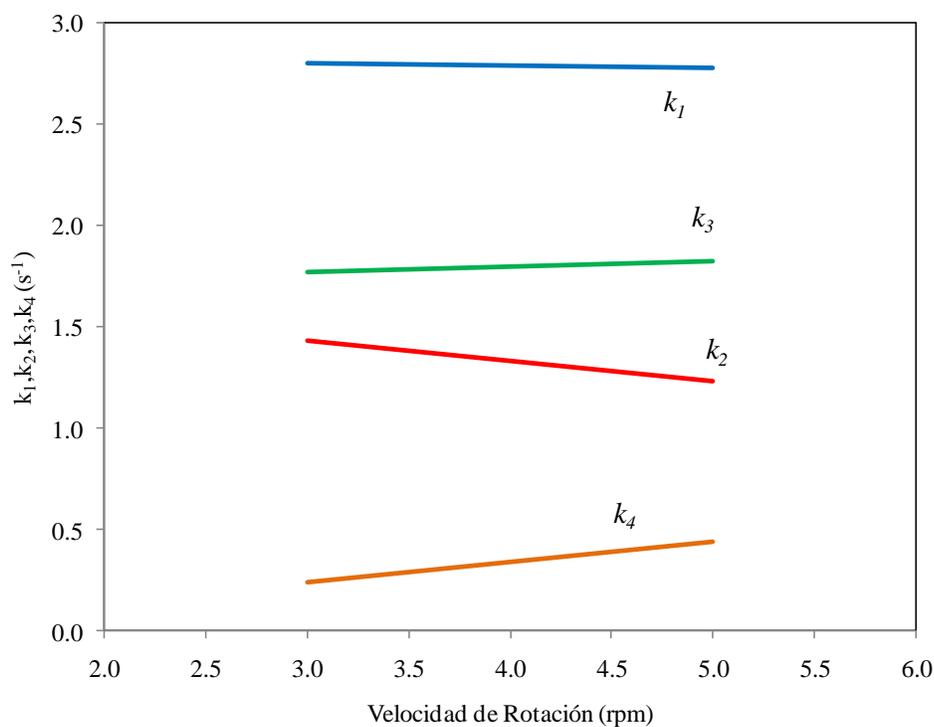


Figura 3.17. Coeficientes de transporte en función de la velocidad de rotación ( $\alpha_l = 5^\circ$ ).

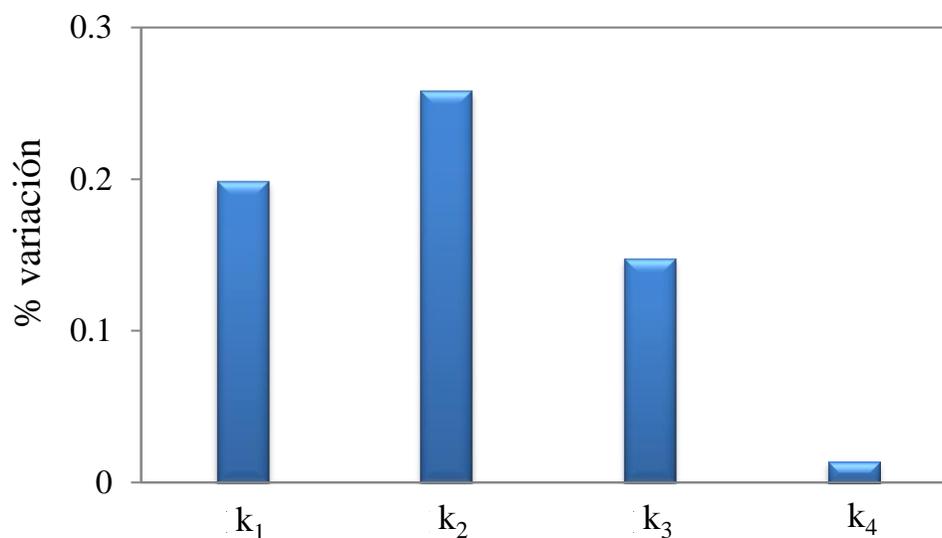


Figura 3.18. Porcentaje variación de los coeficientes de transporte para cambios del ángulo de inclinación desde  $5^\circ$  a  $2^\circ$ .

El coeficiente de transporte  $k_1$  no varía sustancialmente con la velocidad de rotación. A mayor velocidad de rotación, mayor es la velocidad con que los sólidos abandonan los

elevadores. Sin embargo, y a pesar de estas mayores velocidades, las partículas recorren mayores distancias a lo largo de sus trayectorias parabólicas antes de alcanzar la tabla de fluidización. Como  $\omega$  aumenta, la posición en la cual las partículas intersectan la superficie de la tabla es también mayor ( $x''_{ei}$ , ver Figura 3.13). Por esta razón y considerando la ecuación 3.34, los tiempos activos de la fase SA2 resultan también mayores y por lo tanto, se obtienen menores coeficientes de transporte  $k_2$  a mayores velocidades de rotación del tambor. Respecto a los coeficientes de transporte  $k_3$ , a mayor  $\omega$ , mayor es la velocidad de salida de los sólidos desde el borde de la tabla de fluidización y, por ende, más cortas las distancias verticales recorridas ( $\bar{H}_{A3}$ ).

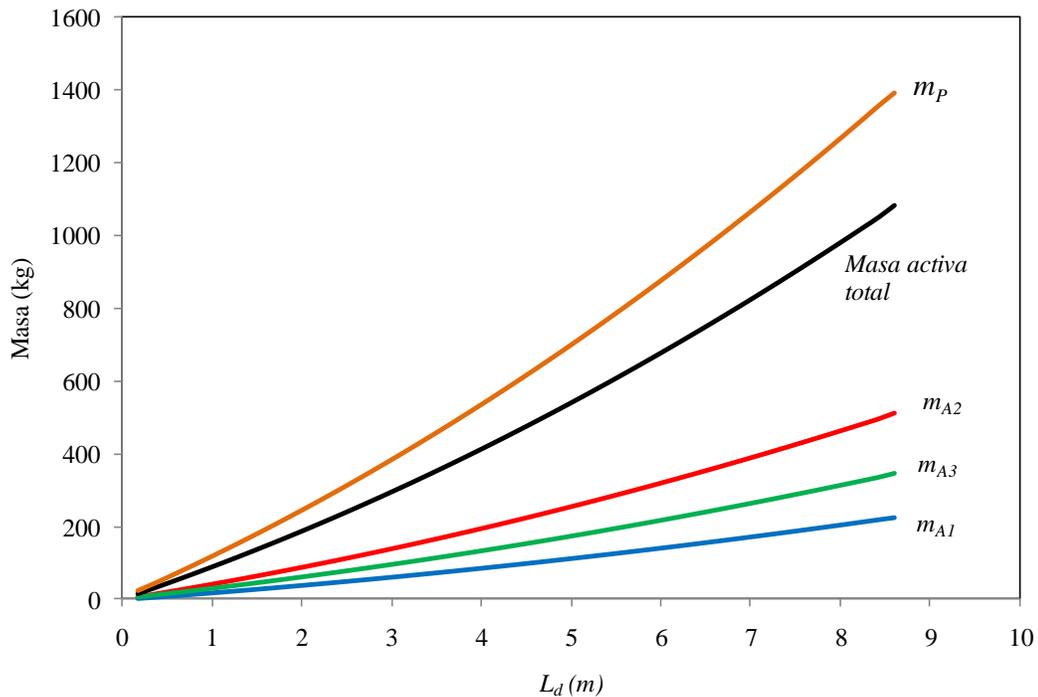


Figura 3.19. Masas acumuladas de sólidos activos y pasivos en función del largo del tambor.

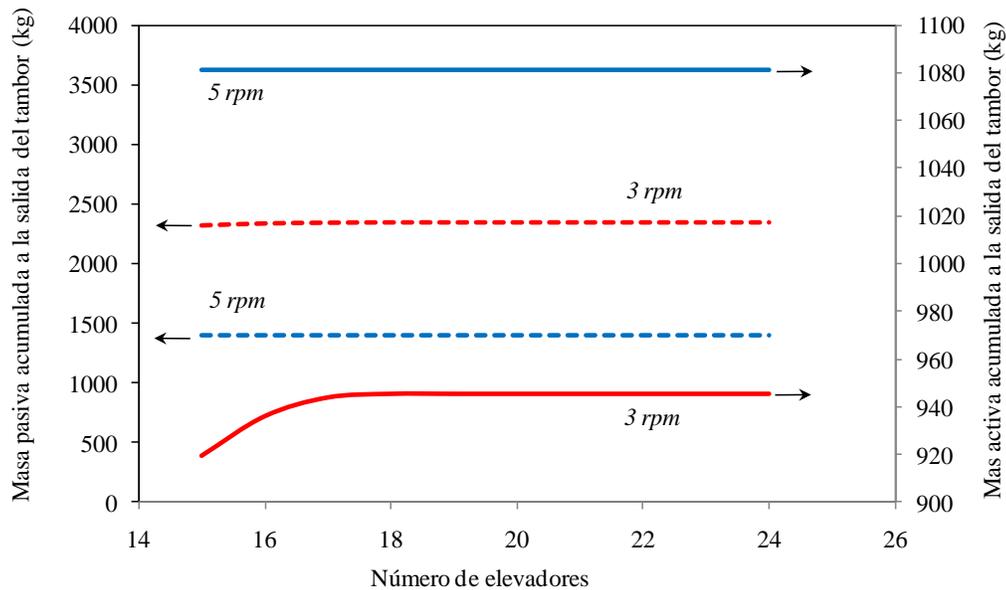
Como resultado de lo anterior, el tiempo activo de la zona SA3 disminuye y consecuentemente el coeficiente de transporte  $k_3$  aumenta cuando la velocidad de rotación

aumenta. Los tiempos pasivos son inversamente proporcionales a la velocidad angular del tambor (ecuación 3.42); por lo tanto, cuando la velocidad de rotación del tambor aumenta el coeficiente de transporte  $k_4$  resulta mayor.

Para el caso base reportado en la Tabla 1, la Figura 3.19 presenta las masas acumuladas de sólidos activos y pasivos a lo largo del granulador. La masa de los sólidos activos en la zona 2 (SA2) es mayor con respecto a las otras zonas activas (SA1 y SA3), básicamente debido a que el tiempo de residencia de los sólidos en esta zona activa es mayor (en otras palabras, a que esta zona activa posee un menor coeficiente de transporte). Alrededor del 50% de la masa activa está concentrada en la superficie de la tabla de fluidización. El mayor tiempo de residencia de las partículas en esta zona contribuye a un mejor enfriamiento de los gránulos, favoreciendo la solidificación de las gotas del material fundido incorporado en la zona SA3. Este resultado indica que la geometría de la tabla de fluidización tiene un gran impacto sobre la performance del FDG, siendo esos parámetros importantes variables de diseño. Según la Figura 3.17, cuando la velocidad de rotación aumenta, el coeficiente de transporte  $k_2$  disminuye y por lo tanto la masa de sólidos SA2 aumenta. Los sólidos pasivos corresponden a la zona del FDG con mayor masa de sólidos, en acuerdo con  $k_4$  que es el menor coeficiente de transporte.

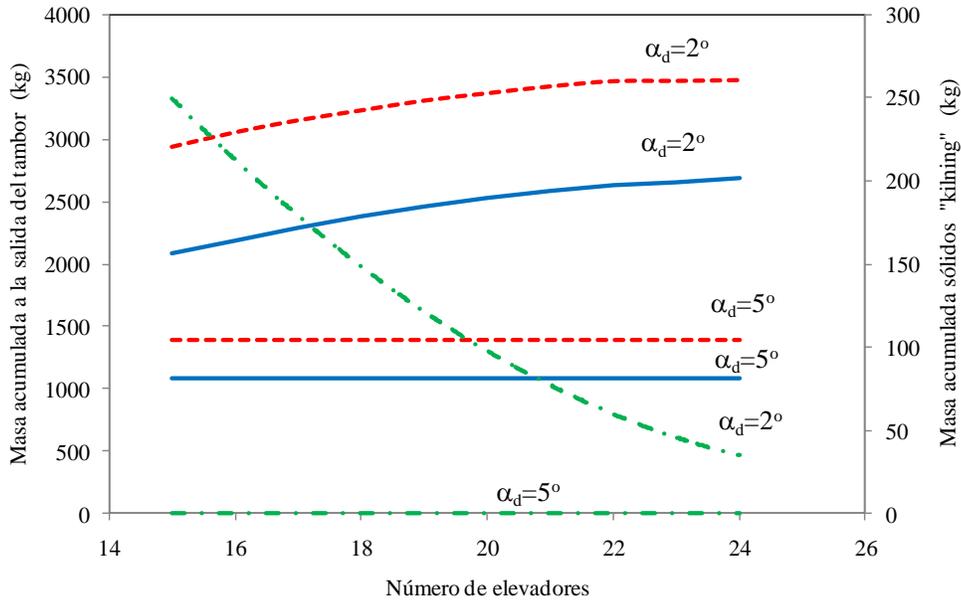
La Figura 3.20 presenta las masas acumuladas de sólidos activos totales y pasivos a la salida del tambor en función del número de elevadores y la velocidad de rotación. Cuando la velocidad de rotación aumenta, la masa de sólidos pasivos y activos disminuye y aumenta, respectivamente. Este efecto está en perfecto acuerdo con los valores de los coeficientes de transporte presentados en la Figura 3.17. Por ejemplo, cuando la velocidad de rotación aumenta de 3 a 5 rpm, la masa activa total se incrementa alrededor de un 20% mientras que

la masa de sólidos pasivos decrece alrededor de un 40%. Este resultado indica que se puede manipular la velocidad de rotación para gobernar la distribución de sólidos dentro del tambor según los requerimientos energéticos de la unidad. A 5 rpm, el número de elevadores (entre 15 y 24) no afecta la masa de sólidos y el FDG opera en régimen subcargado. A 3 rpm, un cambio en el número de elevadores puede provocar la aparición del “*kilning flow*”. Cuando la velocidad de rotación y el número de elevadores decrecen, el caudal de sólidos transportado por los mismos alcanza el valor máximo admisible dado por la ecuación (3.3). Por esta razón, se observa “*kilning flow*” para la condición de operación a 3 rpm y un número de elevadores menor a 17.



**Figura 3.20.** Masas acumuladas de sólidos activos (líneas sólidas) y pasivos (líneas segmentadas) a la salida del tambor para diferentes velocidades de rotación y número de elevadores ( $\alpha_d=5^\circ$ ).

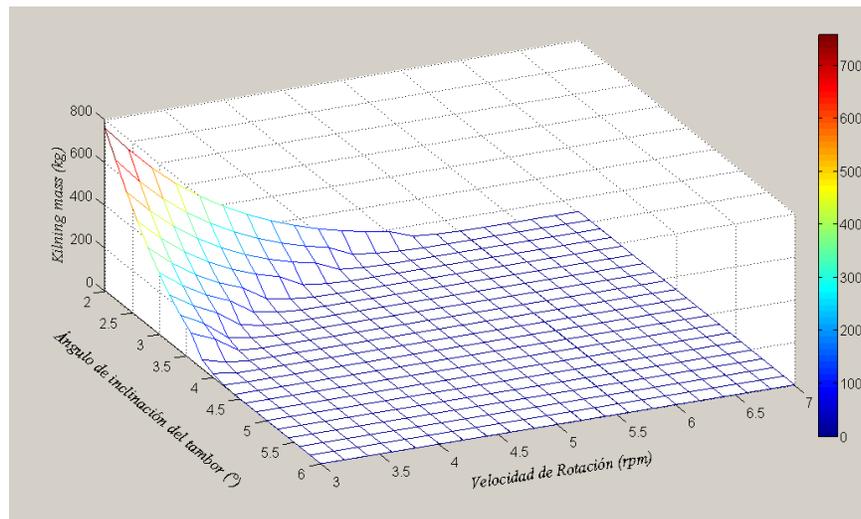
El efecto del número de elevadores y del ángulo de inclinación sobre la masa de sólidos se muestra en la Figura 3.21.



**Figura 3.21.** Masas acumuladas de sólidos activos (líneas sólidas), pasivos (líneas segmentadas) y sólidos "kilning" (líneas punto-segmento) a la salida del tambor para diferentes ángulos de inclinación y número de elevadores (velocidad de rotación=5rpm).

Cuando el ángulo de inclinación es  $2^\circ$ , la masa de sólidos activos y pasivos aumenta con el número de elevadores entre 1.9-2.5 y 2.1-2.5 veces el valor del caso base, respectivamente. El incremento en el ángulo de inclinación del tambor, aumenta los coeficientes de reparto favoreciendo el avance de los sólidos dentro de la unidad. Por esta razón, las masas de sólidos son menores. El "kilning flow" aparece cuando el ángulo de inclinación es bajo, independientemente del número de elevadores. Por lo tanto, y de acuerdo a las características operativas del FDG, el ángulo de inclinación no puede reducirse drásticamente. Un alto número de elevadores minimiza la posibilidad de operación del FDG en régimen sobrecargado, condición deseada para lograr un crecimiento homogéneo de las partículas.

La Figura 3.22 presenta la masa "kilning" a la salida del granulador en función de la velocidad de rotación y el ángulo de inclinación cuando  $N_f = 20$ . Claramente, el "kilning flow" se puede evitar con altas velocidades de rotación o ángulos de inclinación relativamente elevados.



**Figura 3.22.** Masas “kilning” a la salida del tambor para diferentes ángulos de inclinación y velocidades de rotación ( $N_f = 20$ ).

### 3.10 Conclusiones

El modelo presentado en este capítulo, el cual estima las masas y caudales de sólidos en diferentes zonas del FDG, proporciona la primera formulación matemática del movimiento de sólidos en este tipo de unidades. El modelo desarrollado constituye una herramienta fundamental para completar la descripción del FDG mediante el acople del mismo con los balances de energía y población que se plantean en los capítulos 4 y 5, respectivamente. La solución simultánea de estos tres balances permitirá mejorar la comprensión de los fenómenos que ocurren en el interior de la unidad e introducir cambios en el diseño que mejoren la calidad del producto.

La geometría de la tabla de fluidización y la velocidad de rotación afectan fuertemente el tiempo de residencia de las partículas ubicadas sobre la tabla de fluidización, por lo tanto

estas variables pueden ajustarse para alcanzar los requerimientos térmicos que permitan la solidificación de las gotas del material fundido.

La fase del FDG con mayor masa de sólidos es la pasiva, indicando que la transferencia de energía sobre la tabla de fluidización debe ser muy eficiente en el enfriamiento de las partículas a fin de garantizar que todos los gránulos se encuentren en estado sólido antes de ser transportados por los elevadores; de lo contrario, los gránulos podrían aglomerarse afectando negativamente la performance del granulador.

La velocidad de rotación y el ángulo de inclinación surgen como factores claves debido a que sus magnitudes gobiernan la distribución de sólidos dentro del tambor. Al aumentar la velocidad de rotación, se incrementa la masa de sólidos activos y se reduce la de sólidos pasivos. Cuando el ángulo de inclinación aumenta, disminuye la masa de sólidos activos así como la de pasivos. El número de elevadores tiene una fuerte influencia sobre la aparición del “*kilning flow*”; si se desea evitar la operación en régimen sobrecargado (es decir, que no existan sólidos pasivos en el fondo del tambor) se deben utilizar ángulos de inclinación, velocidades de rotación y número de elevadores relativamente altos.

# *Capítulo 4*

## Balances de energía para el FDG operando en estado estacionario

### **4.1. Introducción**

La particular configuración del FDG permite que en la granulación de  $\text{KNO}_3$ , el aumento de tamaño se logre a través de una serie de ciclos consistentes en la adición y solidificación de sucesivas finas gotas de material fundido sobre la superficie de las partículas. Durante este proceso combinado de crecimiento (granulación) y enfriamiento, la tabla de fluidización cumple un rol vital (Kaltenbach-Thuring, 1999; Thuring y Vogel, 1986). En efecto, el aire de fluidización (generalmente a temperatura ambiente) favorece un enfriamiento uniforme y progresivo de las sucesivas gotas de material fundido que se incorporan a las partículas, resultando en un producto final denso, redondo y duro. Como se mencionó en el Capítulo 2, existen varios mecanismos de crecimiento: recubrimiento (*accretion* y *layering*) y aglomeración. Para el caso específico de la producción de nitrato de potasio granular, el mecanismo de recubrimiento es el preferido, particularmente el de *accretion* ya que provee gránulos más resistentes a la ruptura que los obtenidos por *layering* (Kayaert and Antonus,

1997). No obstante, en la literatura no se explicita el tamaño de gotas esperado en FDGs para el procesamiento de nitrato de potasio ni el mecanismo de crecimiento buscado. Ambos procesos de recubrimiento (*layering* o *accretion*) se modelan de igual modo, la distinción de la calidad del producto obtenido por ambos procesos sólo puede establecerse experimentalmente. Por lo tanto, en esta Tesis se supondrá que el crecimiento preponderante es por recubrimiento sin distinguir el mecanismo de manera específica. Aun cuando el mecanismo de recubrimiento no pueda establecerse, se desea evitar o minimizar el fenómeno de aglomeración ya que el mismo conduciría a gránulos con morfología no deseada y una distribución de tamaño más dispersa, la cual implicaría relaciones de reciclaje significativas. La aglomeración puede tener lugar en la zona de atomización o sus cercanías y/o en el fondo del tambor (Litster y Sarwono, 1996). A medida que las partículas caen desde la tabla de fluidización, pasan por la zona de atomización donde son rociadas con el material fundido. Si estos gránulos mojados colisionan, pueden coalescer. Por otro lado, cuando las partículas alcanzan el fondo del tambor, pueden ser directamente levantadas por los elevadores o formar previamente un lecho estacionario si la operación corresponde a un régimen sobrecargado. Si en este punto las gotas del ligante fundido, atomizado sobre los gránulos, aún se encuentran sin solidificar, las partículas pueden aglomerarse. Considerando el alto punto de fusión del  $\text{KNO}_3$  ( $333^\circ\text{C}$ ), el diseño del FDG propuesto, y las condiciones operativas que se definirán en este capítulo (teniendo en cuenta los balances de masa y energía de la unidad), se supone que la aglomeración no es significativa.

Establecido el diseño del FDG, se requiere incluir al modelo desarrollado en el Capítulo 3 (balance de masa) el balance de energía para estimar las condiciones de solidificación total de las gotas de ligante antes que los gránulos alcancen el fondo del tambor. Para ello, debe

tenerse en cuenta la relación entre el caudal másico de partículas que cae desde la tabla de fluidización y el caudal másico de fundido que se atomiza (conocida como Relación de Reciclo), la temperatura de las partículas, las propiedades térmicas del fundido y las partículas, y el caudal y la temperatura del aire de fluidización.

Además, el  $\text{KNO}_3$  presenta, entre 100 y 140°C (rango térmico al que se exponen las partículas en el transcurso de su granulación), una interesante secuencia de fases alotrópicas que depende del proceso térmico dinámico al cual es sometido. Este peculiar comportamiento ha sido identificado y estudiado por varios investigadores (Isaac y Philip, 1991; Kirfel et al, 2004; Kumar y Nath, 2005a y b; Murugan et al., 1999; Nimmo y Lucas, 1973; Rogers y Janz, 1982; Westphal et al., 1993). Partiendo del supuesto que se procesa nitrato de potasio puro (i.e. libre de impurezas que afecten sus propiedades térmicas), ignorar las transformaciones que experimenta este compuesto podría conducir a estimaciones erróneas de la temperatura de las partículas dentro y a la salida de la unidad. Asimismo, no permitiría predecir la estructura cristalina y, por ende, las propiedades de los gránulos que abandonan el FDG, las cuales son función de su historia térmica durante el proceso de granulación.

Considerando la escasez de estudios en la literatura abierta que aborden los fenómenos de transferencia de calor que ocurren en el interior del FDG en general, y para la producción de  $\text{KNO}_3$  en particular, la formulación del modelo matemático incluyendo el balance térmico se basa nuevamente en los modelos propuestos para secadores de tambor rotatorio.

El modelado de los fenómenos de transferencia de calor en secadores de tambor rotatorio está dirigido habitualmente a la predicción de los perfiles de humedad y temperatura de las corrientes de sólidos y gases a lo largo del secador, los cuales son especialmente útiles en casos donde la calidad del producto final es afectada por los niveles térmicos dentro de la

unidad (Ajayi y Sheehan, 2015; Alvarez y Shene, 1994; Cao y Langrish, 2000; Fernandes et al. 2009; Kamke y Wilson, 1986; Lobato et al., 2008; Pérez-Correa et al., 1998; Shone y Bravo, 1998). A menudo, los fenómenos de transferencia de calor se describen en términos de un coeficiente de transferencia de calor volumétrico ( $U_a$ ); sin embargo, el éxito de estas correlaciones está generalmente limitado a un número pequeño de situaciones específicas (Alvarez y Shene, 1994; Kamke y Wilson, 1986). En secadores rotatorios, existe otra alternativa de modelado que consiste en representar la transferencia de calor mediante un coeficiente medio de transferencia de calor por convección ( $h$ ) para todas las partículas presentes en la zona activa o región definida por los sólidos que caen en forma de cortina desde la parte superior del secador hasta el fondo del mismo (Alvarez y Shene, 1994; Cao y Langrish, 2000; Wardjiman y Rhodes, 2009). Se considera que el último enfoque es el más adecuado para modelar el balance térmico en el FDG, en efecto el particular diseño de granulador fue concebido para que la transferencia de calor entre el aire de fluidización y la cortina de partículas descargadas desde los elevadores regule la temperatura y, por lo tanto, el mecanismo de crecimiento de los sólidos en el interior de la unidad.

Con el objetivo global de diseñar, modelar y simular el granulador de tambor rotativo fluidizado para la producción de  $KNO_3$ , en este capítulo se conceptualizan los cambios de fase que exhibe el nitrato de potasio en su proceso de granulación y se formula y resuelve el balance de energía del FDG, acoplado al balance de masa, contemplando las distintas estructuras cristalinas del  $KNO_3$ . El modelo desarrollado permite: evaluar los niveles térmicos en distintas zonas radiales y axiales dentro del equipo, predecir la temperatura y estructura cristalina de los gránulos que abandonan el FDG y estudiar el efecto de diferentes variables operativas sobre la performance del granulador y la calidad del producto final.

La variable de mayor impacto en la operación es el caudal de aire de enfriamiento. La correcta definición de esta variable permitiría que los sólidos no estén alternando cambios estructurales sólido-sólido durante su traslado a través del granulador. De acuerdo a lo anterior, el producto alcanzaría una resistencia mecánica que garantizaría la calidad física del producto final.

#### 4.2. Transiciones de fase sólido-sólido y sólido-líquido del nitrato de potasio

Tal como se menciona en la sección anterior, diversos estudios han demostrado que a presión atmosférica el nitrato de potasio exhibe una secuencia de diferentes fases cristalinas que depende del proceso térmico al cual es sometido (Isaac y Philip, 1991; Kumar y Nath, 2005a y b; Murugan et al., 1999; Westphal et al., 1993).

A temperatura ambiente el nitrato de potasio presenta una estructura cristalina ortorrómbica, denominada fase II (ver Figura 4.1). Cuando se calienta por encima de aproximadamente 130°C, el nitrato de potasio experimenta un cambio de fase sólido-sólido a una estructura cristalina romboédrica, denominada fase I. La transición desde la fase II a la I involucra un importante reordenamiento de los átomos con un pequeño cambio en la densidad (Westphal et al., 1993). Esta última fase permanece estable hasta que se alcanza el punto de fusión alrededor de 333°C (Kirfel et al, 2004).



**Figura 4.1.** Cambios de fases del KNO<sub>3</sub> cuando es calentado desde temperatura ambiente hasta su punto de fusión.

En cambio, cuando el nitrato de potasio se enfría desde la fase I, no retorna directamente a la fase II (ver Figura 4.2). En efecto, el nitrato de potasio puede adoptar una estructura cristalina denominada fase III en el rango de temperaturas 124-110°C (Isaac y Philip, 1991; Kumar y Nath, 2005a; Nimmo y Lucas, 1973). La fase III corresponde a una estructura cristalina romboédrica que exhibe características ferroeléctricas. El nitrato de potasio ferroeléctrico se utiliza para la fabricación de celdas de memorias y transistores (Kumar y Nath, 2005a).



**Figura 4.2.** Cambio de fase del KNO<sub>3</sub> cuando es enfriado desde su estado líquido.

Durante la transición de cambio de fase I a III por enfriamiento, el KNO<sub>3</sub> experimenta un incremento en la densidad de aproximadamente un 5% y un pequeño cambio en la estructura atómica (Westhalp et al., 1993). La estructura cristalina de la fase III es una simple modificación de la estructura de la fase I y su estabilidad depende de varios factores tales como la velocidad de enfriamiento, la historia térmica de la muestra, el grado de pureza del material, la humedad y la forma de la muestra (Font y Muntasell, 1997; Isaac y Philip, 1991; Kirfel et al., 2004; Murugan et al., 1999).

Según los estudios reportados en la literatura, la fase III resulta metaestable cuando se realizan ensayos con muestras de KNO<sub>3</sub> en polvo mientras que su estabilidad aumenta cuando se llevan a cabo ensayos sobre muestras de KNO<sub>3</sub> en forma de película de bajo espesor (Murugan et al., 1999; Westphal et al., 1993).

Mediante calorimetría y espectroscopía se ha investigado el efecto de la velocidad de calentamiento y/o enfriamiento sobre los sucesivos cambios de fase del  $\text{KNO}_3$  (Kirfel et al., 2004; Kumar y Nath, 2005b; Murugan et al., 1999). No siempre resulta sencillo observar la transición de fase III a II por técnicas calorimétricas. De acuerdo con la literatura, la transformación de la fase III a la II puede ser parcial, siendo factible la coexistencia de ambas fases durante un período de algunas horas a temperatura ambiente (Murugan et al., 1999; Westphal et al., 1993). No obstante, Font y Muntasell (1997) señalan que la transición de la fase III a la II se detecta por calorimetría cuando la muestra se enfría desde su estado líquido a baja velocidad de enfriamiento ( $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Según estos autores, el nitrato de potasio fundido incrementa la compactibilidad de la muestra y el proceso de transición de la fase III a la II se lleva a cabo más fácilmente.

Durante la transición de la fase III a la II también se produce un reordenamiento de los átomos con un cambio de densidad relativamente pequeño, similar a lo que ocurre durante la transición de la fase II a la I (Westphal et al., 1993).

#### **4.3. Propiedades termodinámicas del $\text{KNO}_3$ en sus diferentes estructuras cristalinas y en estado fundido**

Muchos autores han reportado para el  $\text{KNO}_3$  los valores de las capacidades caloríficas de sus correspondientes estructuras cristalinas y de su estado fundido así como de las temperaturas y entalpías de transición para cada uno de los cambios de fase sólido-sólido y

sólido-líquido que experimenta (Ichikawa y Matsumoto, 1983; Isaac y Philip, 1991; Iwadate et al., 1982; Kumar y Nath, 2005a y b; Westphal et al., 1993).

Ichikawa y Matsumoto (1983) presentan las capacidades caloríficas, en estado sólido y líquido, de varios nitratos de metales alcalinos, entre ellos, el nitrato de potasio. Para el  $\text{KNO}_3$ , reportan valores experimentales de la capacidad calorífica (en estado sólido y líquido) en función de la temperatura (abarcando el rango de temperaturas entre 54 y 453°C y estudiando las estructuras cristalinas correspondientes a las fases II y I). Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran los valores experimentales obtenidos por Ichikawa y Matsumoto (1983), para la capacidad calorífica de las fases sólidas II y I, respectivamente.

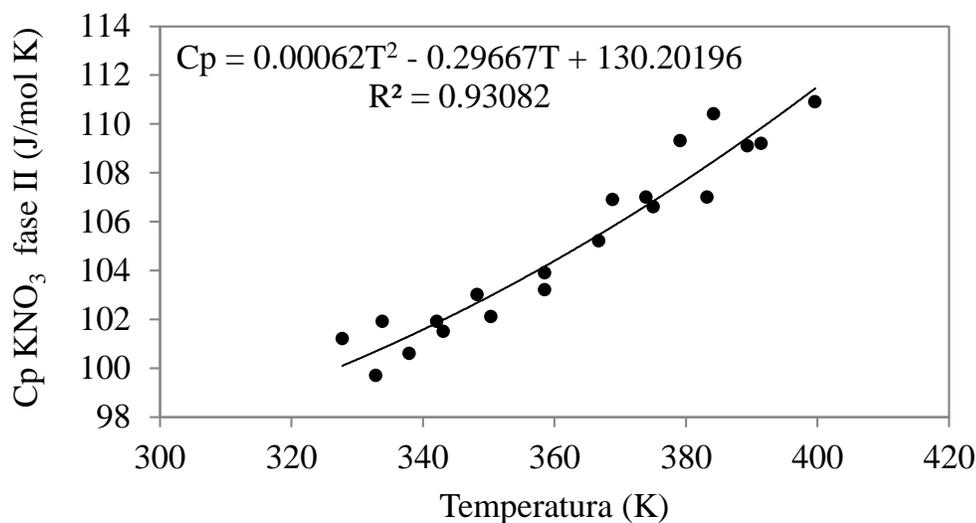


Figura 4.3. Capacidad calorífica del  $\text{KNO}_3$  en la fase II (Ichikawa y Matsumoto, 1983)

Iwadate et al. (1982) determinaron la densidad y la capacidad calorífica del  $\text{KNO}_3$  puro y de mezclas de nitratos ( $\text{NaNO}_2\text{-KNO}_3$ ) en estado líquido. Los autores reportan para el  $\text{KNO}_3$  líquido una capacidad calorífica de aproximadamente 141 J/mol K (válida para el rango de temperaturas 357-427°C). Este último valor está en buen acuerdo con los reportados por Ichikawa y Matsumoto (1983).

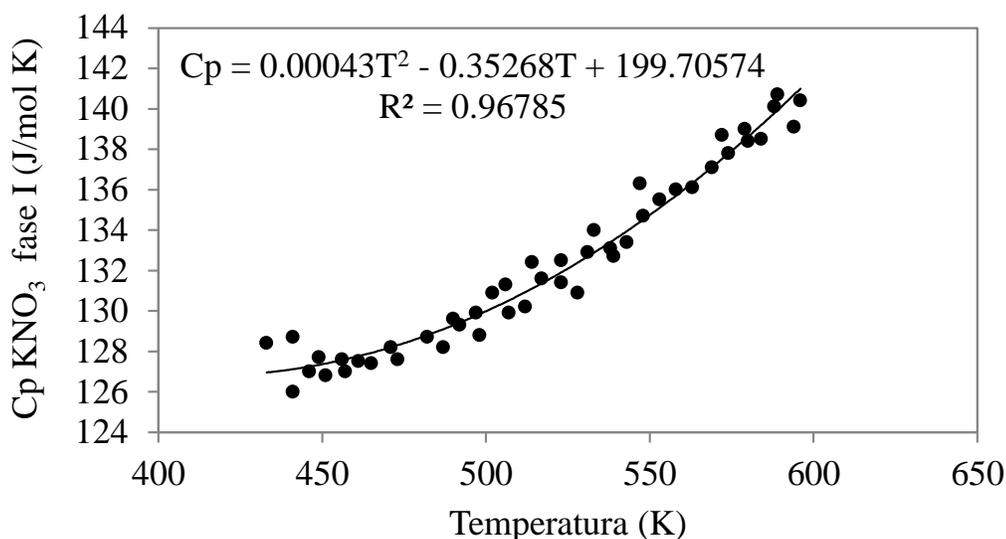


Figura 4.4. Capacidad calorífica del  $\text{KNO}_3$  en la fase I (Ichikawa y Matsumoto, 1983)

Respecto a la capacidad calorífica del  $\text{KNO}_3$  fundido, los valores publicados por Ichikawa y Matsumoto (1983) no muestran una variación significativa con la temperatura. Para el rango  $351.5^\circ\text{C}$ - $453.2^\circ\text{C}$ , la capacidad calorífica del  $\text{KNO}_3$  fundido varía entre 139.4 y 142.0  $\text{J/mol K}$ .

Otros estudios realizados a través de ensayos de calorimetría o espectroscopía, han permitido identificar las temperaturas de transición y estimar las entalpías de cambio de fase para las transformaciones alotrópicas y la fusión del  $\text{KNO}_3$  (Font y Muntasell, 1997; Isaac y Philip, 1991; Kumar y Nath, 2005a y b; Rogers y Janz, 1982; Westphal et al., 1993). En las Tablas 4.1 y 4.2 se resumen las condiciones experimentales de los ensayos, los valores de temperatura de transición medidos y las entalpías calculadas para las transiciones sólido-sólido y la fusión, respectivamente.

**Tabla 4.1.** Temperaturas y entalpías de transición sólido-sólido para el KNO<sub>3</sub>.

Referencia	Cambio Fase II a I		Cambio Fase I a III		Cambio Fase III a II	
	$T_{II-I}$ (°C)	$\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}$ (J/mol)	$T_{I-III}$ (°C)	$\Delta H_{I-III}^{T_{I-III}}$ (J/mol)	$T_{III-II}$ (°C)	$\Delta H_{III-II}^{T_{III-II}}$ (J/mol)
<b>Kumar y Nath (2005a)</b> Película. 10°C/min 50-225°C	132	6338.97	114	-3204.87	98	-1759.14
<b>Kumar y Nath (2005b)</b>	131.8	6185.3	114.4	-3214.9	101	-1900.7
<b>Font y Muntasell (1997)</b> Polvo. 99.5%. 2°C/min 62-400°C	130	---	120-112	---	67	----
<b>Westphal et al. (1993)</b> Polvo 99.9 y 99.999% 0.08 °C/min. 80-147°C	128.6	5075	121.8	-2600.5	108.8	-2081
<b>Isaac y Philip (1991)</b> Polvo. 10°C/min 25-150°C	126	6405.7	119	-3303.9	----	----

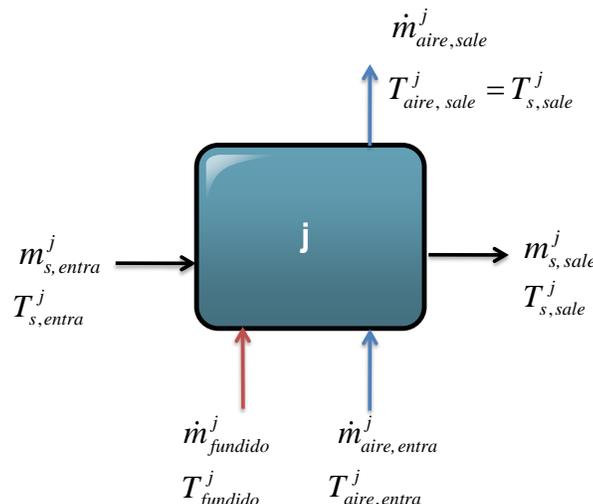
**Tabla 4.2.** Temperaturas y entalpías de fusión para el KNO<sub>3</sub>.

Referencia	T <sub>fusión</sub> (°C)	ΔH <sub>fusión</sub> (J/mol)
<b>Rogers y Janz (1982)</b> Polvo 99.999%. 10°C/min	335	9999.76
<b>Font y Muntasell (1997)</b>	317-347	----

#### 4.4. Estudio exploratorio para la formulación del balance de energía en el FDG

Durante su granulación en el FDG, el KNO<sub>3</sub> experimenta tanto fenómenos de calentamiento como de enfriamiento. En efecto, las partículas alimentadas al granulador aumentan su temperatura a medida que atraviesan la unidad mientras que el KNO<sub>3</sub> fundido, atomizado axialmente, se enfría. En una primera etapa exploratoria, el balance térmico en el

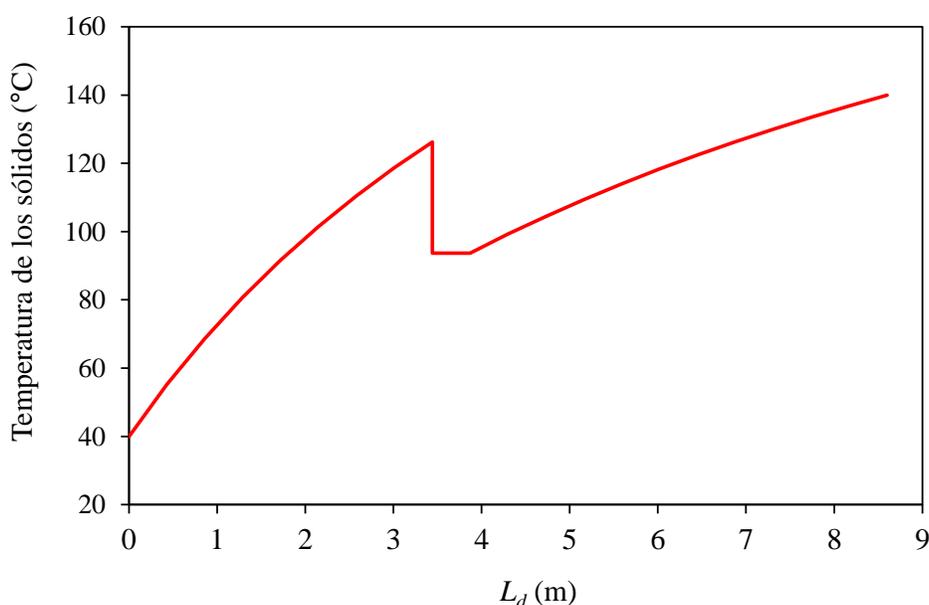
FDG se formuló asumiendo que los cambios de fase sólido-sólido y líquido-sólido ocurren de forma instantánea. Para el desarrollo de esta etapa se utilizaron las capacidades caloríficas obtenidas por Ichikawa y Matsumoto (1983) para las fases I y II del sólido (ver Figuras 4.4 y 4.3, respectivamente) y un valor medio para la capacidad calorífica en estado líquido de 140.7 J/mol K. La entalpía de fusión utilizada es la reportada por Rogers y Janz (1982), la cual se asumió igual en magnitud a la energía de solidificación. La temperatura de cambio de fase II a I se estableció en 129°C (Westphal et al., 1993).



**Figura 4.5.** Conceptualización de un balance de energía simplificado de la  $j$ -ésima celda del FDG.

En este estudio preliminar, se consideró un modelo de flujo simplificado que consistió en dividir al tambor en  $N$  celdas de igual tamaño perfectamente mezcladas donde ocurre un mezclado adiabático de las corrientes (la suposición de mezcla perfecta permite suponer que el aire de fluidización abandona cada celda a la misma temperatura que los sólidos, ver Figura 4.5). La ecuación del balance de energía correspondiente a este estudio no se presenta ya que será suplantada por la correspondiente a un modelo riguroso (ver sección 4.7).

En la Figura 4.6 se presenta, para el caso base de estudio definido en el Capítulo 3 (Tabla 3.1) y un número de celdas igual a 30, el perfil de temperatura de las partículas a lo largo del granulador que predijo el modelo simplificado propuesto.



**Figura 4.6.** Perfil axial de temperaturas de los sólidos en el FDG, para el caso base definido en la Tabla 3.1, según el modelo de balance de energía simplificado.

Los resultados de simulación obtenidos indican que el nivel térmico de los sólidos aumenta gradualmente hasta que se alcanza la temperatura de transición II-I, donde cae bruscamente como consecuencia del carácter instantáneo asumido para el proceso endotérmico (ver Tabla 4.1) asociado al cambio de fase II-I al que se ven sometidos los gránulos.

Este particular comportamiento revela la necesidad de abandonar la hipótesis de cambio de fase instantáneo para las transiciones sólido-sólido que puede presentar el  $\text{KNO}_3$  durante su granulación en el FDG, y por lo tanto, la importancia de incorporar sus respectivas

cinéticas en la formulación final del balance de energía, a fin de garantizar la precisión de las predicciones.

Para el caso específico de nitrato de potasio no existen datos acerca del tamaño de gota del fertilizante atomizado. Suponiendo que la tecnología es similar a la de granulación de urea, se asume que el tamaño de gota puede encontrarse entre 20 y 120  $\mu\text{m}$  de diámetro (Kayaert y Antonus, 1997; Niks et al., 1980). Considerando estos pequeños tamaños de gotas, se supone entonces que la solidificación del ligante ocurre en un período de tiempo relativamente corto.

En efecto, y a pesar de la mayor magnitud de la entalpía de solidificación respecto a aquellas correspondientes a todas las posibles transformaciones alotrópicas (ver Tablas 4.1 y 4.2), los valores tanto del tamaño de gota como de la relación de reciclo interno permiten sostener la hipótesis de solidificación extremadamente rápida.

Aunque existen numerosos trabajos reportados en la literatura para el nitrato de potasio relativos a sus transiciones sólido-sólido y propiedades termodinámicas (Font y Muntasell, 1997; Isaac y Philip, 1991; Kumar y Nath, 2005a y b; Rogers y Janz, 1982; Westphal et al., 1993), sólo se encontró un estudio tendiente a establecer exclusivamente la cinética del cambio de fase II-I (Van Dooren y Müller, 1983 a y b) a partir de datos experimentales obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Este único antecedente motivó la realización de ensayos de DSC para la obtención de todas las cinéticas requeridas (transformaciones II-I, I-III y III-II). En la Sección 4.5 se introduce la técnica de DSC como herramienta para evaluar temperaturas y entalpías de cambios de fase y obtener cinéticas de transformaciones sólido-sólido, así como su aplicación y conceptualización al nitrato de potasio.

#### **4.5. Análisis térmico del KNO<sub>3</sub> por calorimetría diferencial de barrido**

El término análisis térmico se utiliza para describir algunas técnicas analíticas experimentales, entre otras DSC, mediante las cuales se investiga el comportamiento de una muestra de material con la temperatura y el tiempo (Hatakeyama y Quinn, 1994). La calorimetría diferencial de barrido ha sido ampliamente usada para determinar cinéticas de varios procesos como cristalización (Adbel-Rahim, 1997; Soltan, 2001, Tomasi et al., 2005) y precipitación/disolución en aleaciones de metales (Afify et al., 2002). Esta técnica termoanalítica consiste en medir la diferencia de calor entre la muestra y una referencia como una función de la temperatura. Durante cada ensayo, la muestra y la referencia se someten al mismo programa de temperatura (constante, calentamiento o enfriamiento). Cuando la muestra experimenta una transformación física, tal como una transición de fase, se necesita proveer más (o menos) calor con el objeto de sostener la misma temperatura a la que se encuentra sometida la referencia. Los requisitos de calor dependen de la naturaleza del proceso físico que experimenta la muestra, es decir, si el mismo es exotérmico o endotérmico. La diferencia entre los flujos calóricos suministrados a la muestra y la referencia, es una medida de la cantidad de calor absorbido o liberado durante dicha transición. DSC provee no sólo esta cantidad sino también la temperatura a la que ocurre el cambio e información valiosa sobre su cinética.

La obtención de parámetros cinéticos a partir de estudios termoanalíticos se basa en dos tipos de experimentos principales: los isotérmicos y los no isotérmicos o dinámicos. En un ensayo isotérmico la muestra se lleva rápidamente hasta una temperatura establecida donde se monitorea el comportamiento del sistema en el tiempo, mientras que en un ensayo no

isotérmico la muestra se somete a una velocidad de calentamiento/enfriamiento fija y el calor involucrado en el proceso se almacena como una función de la temperatura o el tiempo (Hatakeyama y Quinn, 1994; Moharram y El-Oyoun, 2000; Tomasi et al., 2005). El análisis no isotérmico suele ser más utilizado por las siguientes razones (Hatakeyama y Quinn, 1994):

- El estudio se puede realizar en un amplio rango de temperaturas.
- Los ensayos son más rápidos.
- Los resultados son más sencillos de interpretar.
- Existe un gran número de métodos para obtener los parámetros cinéticos, entre los que caben destacar aquellos propuestos por Kissinger (1957), Ozawa (1965), Freeman y Carroll (1958).

Como se menciona en la sección anterior, los trabajos reportados por Van Dooren y Müller (1983a y 1983b) constituyen, en nuestro conocimiento, el único estudio en la literatura abierta tendiente a determinar cinéticas de cambios de fase para el  $\text{KNO}_3$ , entre otros materiales. Para bicarbonato de sodio, tres hidratos orgánicos y dos sustancias con transformaciones sólido-sólido (entre ellas, el  $\text{KNO}_3$ ), estos autores realizaron ensayos por DSC no isotérmicos (a 2.4, 4.8 y 9.6°C/min) con el propósito de establecer los parámetros que gobiernan las respectivas cinéticas y analizar la influencia de variables tales como masa y tamaño de partícula de la muestra.

En su primera publicación, Van Dooren y Müller (1983a) utilizaron los métodos de Kissinger (1957) y de Ozawa (1965) para calcular los parámetros cinéticos de la transición de fase II-I del  $\text{KNO}_3$ , encontrando valores sin significado físico. En un segundo artículo, Van Dooren y Müller (1983b) reportaron la determinación de los parámetros cinéticos utilizando el método de Freeman y Carroll (1958), obteniendo resultados similares a los

obtenidos en su primer estudio. Los autores atribuyen la dificultad encontrada al carácter explosivo de la transición estudiada y, aunque no lo muestran, describen para todas las velocidades de calentamiento ensayadas un proceso de cambio de fase sólido-sólido muy rápido que tiene lugar en un rango de temperatura muy estrecho.

Considerando las ventajas de los ensayos de DSC dinámicos frente a los isotérmicos y a fin de contar con una fuente de comparación, pero reconociendo la falta de significado físico de los parámetros cinéticos reportados por Van Dooren y Müller (1983 a y b) para la transición de fase II-I del  $\text{KNO}_3$ , se planearon y llevaron a cabo ensayos de DSC no isotérmicos según se detalla en la Sección 4.5.1. A partir de los datos experimentales obtenidos y aplicando el método modificado de Freeman y Carroll (propuesto por Liu y Fan (1999) a efectos de mejorar la precisión en la estimación de los parámetros involucrados), se determinaron las cinéticas correspondientes a todos los cambios de fase sólido-sólido descritos en la sección 4.3.

#### **4.5.1. Ensayos experimentales**

Muestras de  $\text{KNO}_3$  en polvo finamente dividido (Fluka, Germany, 99.9995% de pureza) de aproximadamente 10 miligramos se sometieron a ensayos de DSC (Perkin Elmer DSC Pyris 1) utilizando diferentes velocidades de calentamiento/enfriamiento (10, 15 y 20 °C/min), las cuales fueron seleccionadas en base a los valores esperados para las velocidades de cambio de temperatura a lo largo del FDG.

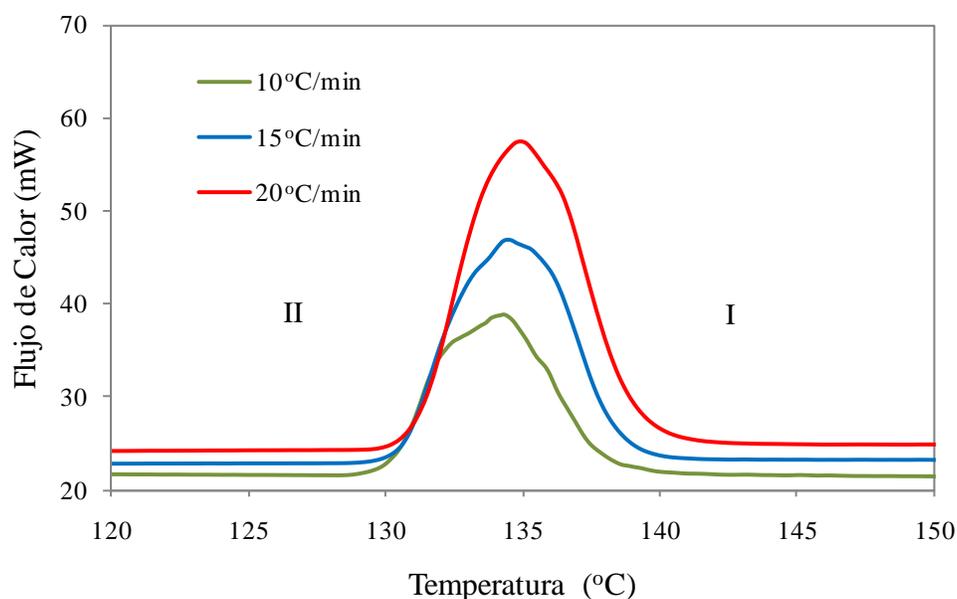
Luego de un calentamiento inicial rápido de la muestra, desde temperatura ambiente hasta 100°C, para cada velocidad de calentamiento/enfriamiento seleccionada el ensayo se realizó siguiendo las 3 etapas que se describen a continuación.

1.- Primer calentamiento desde 100°C hasta 360°C.

2.- Enfriamiento de la muestra en estado fundido (ver temperatura de fusión reportada para el KNO<sub>3</sub> en Tabla 4.2) desde 360°C hasta 100°C.

3.- Segundo calentamiento desde 100°C hasta 360°C.

Los termogramas obtenidos para las tres velocidades de calentamiento/enfriamiento ensayadas se presentan en las Figuras 4.7 y 4.8 (Etapa 1), 4.9 y 4.10 (Etapa 2) y 4.11 y 4.12 (Etapa 3).



**Figura 4.7.** Termograma de la transición de fase II-I. Primer calentamiento.

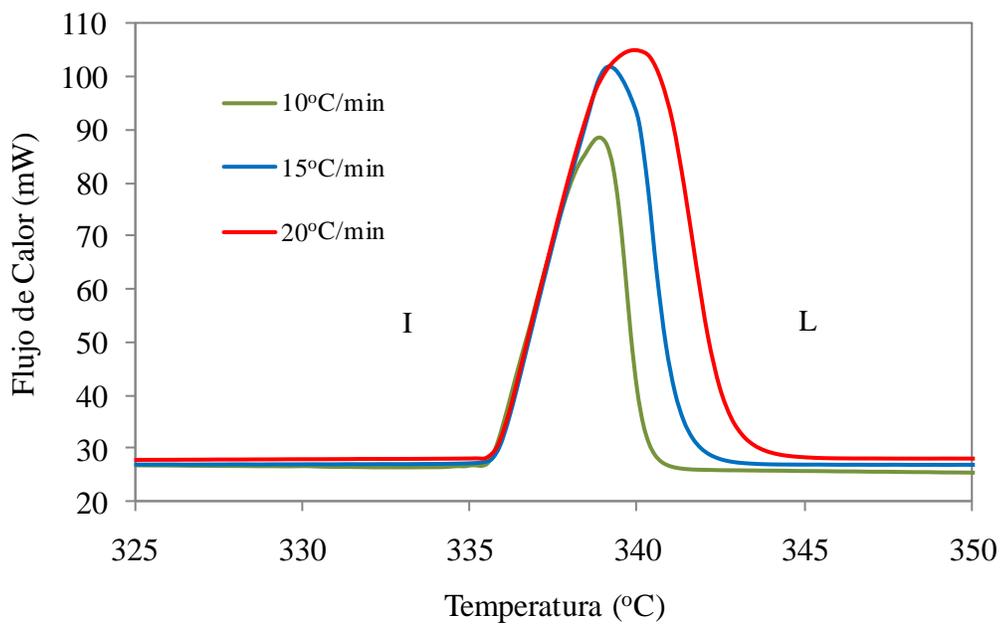


Figura 4.8. Termograma de la fusión. Primer calentamiento.

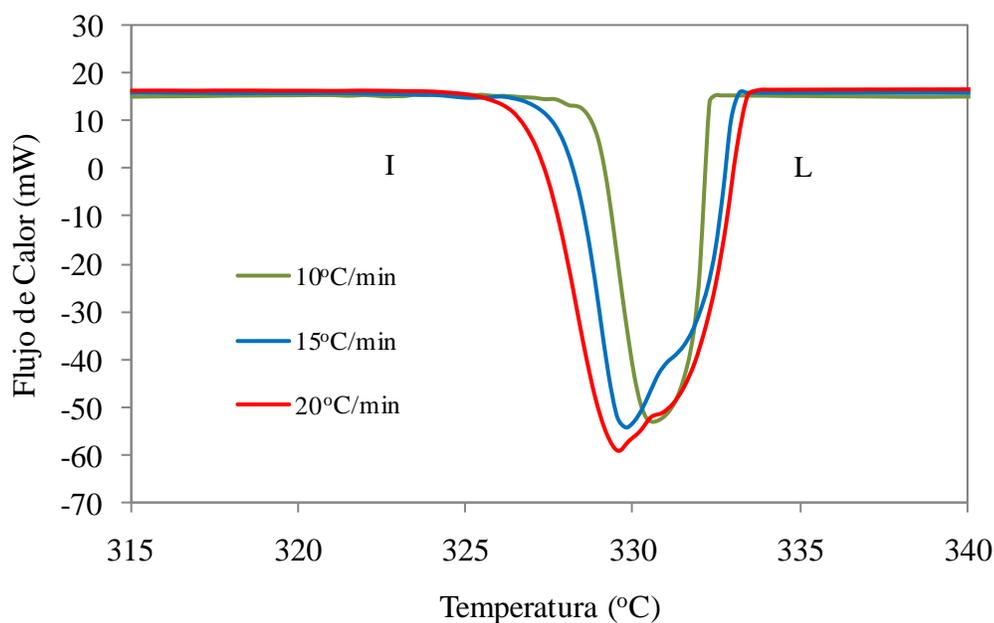


Figura 4.9. Termograma de la solidificación. Enfriamiento.

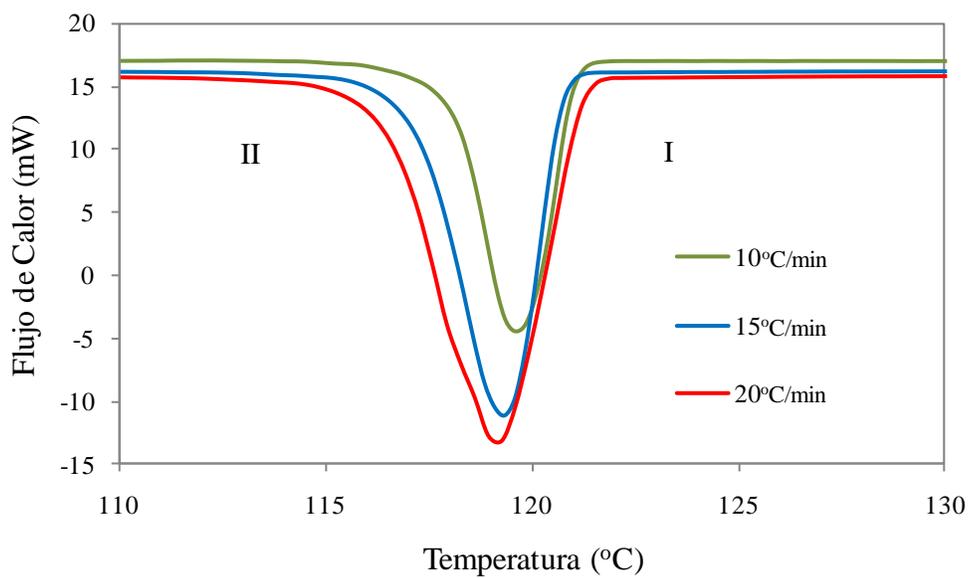


Figura 4.10. Termograma de la transición de fase I-II. Enfriamiento.

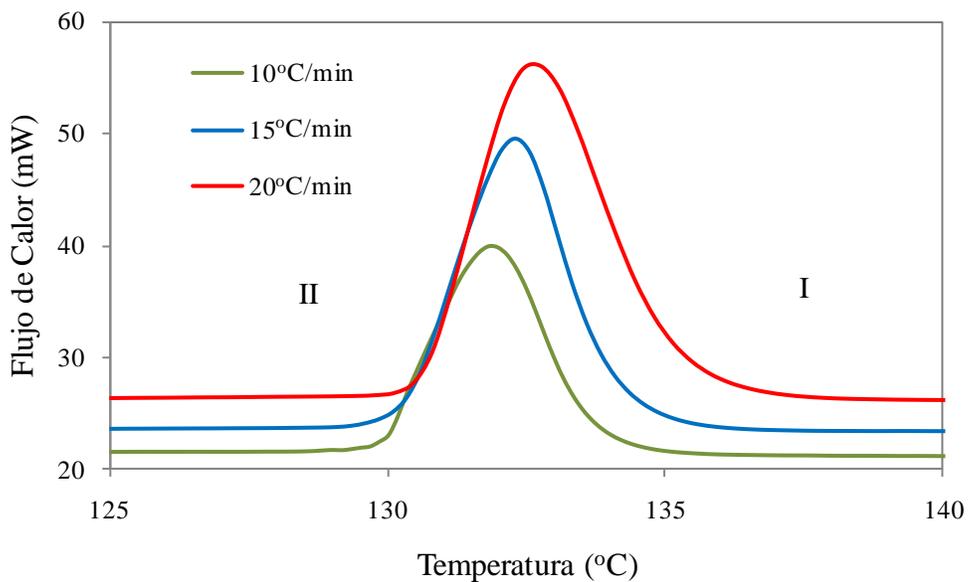
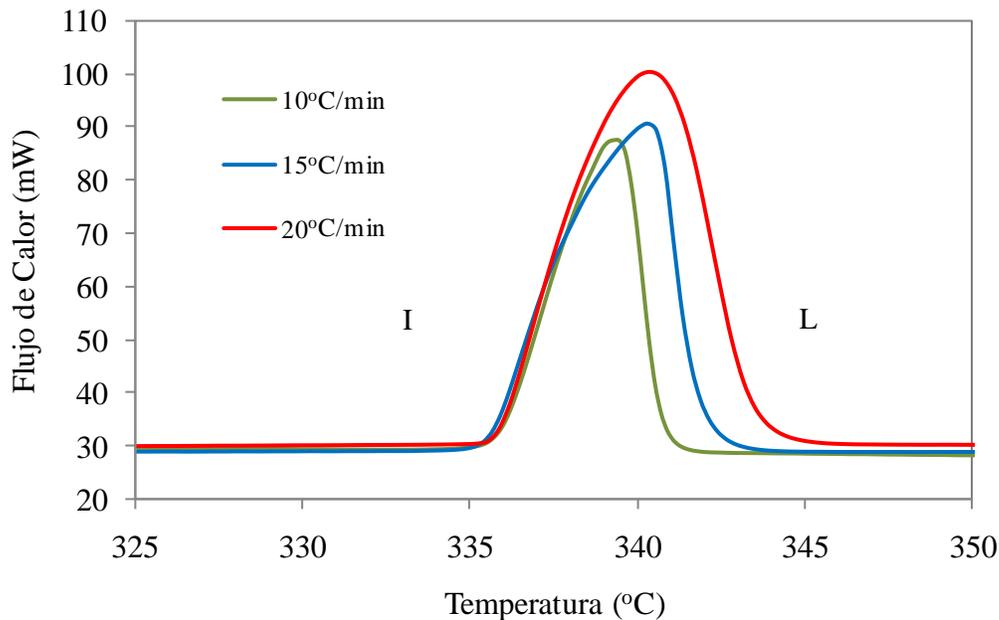


Figura 4.11. Termograma de la transición de fase II-I. Segundo calentamiento.



**Figura 4.12.** Termograma de la fusión. Segundo calentamiento.

Para todos los ensayos efectuados, y en contraste con los datos de bibliografía reportados en la Tabla 4.1, el termograma correspondiente a la etapa de enfriamiento revela sólo una transición de fase. Probablemente, esta diferencia se deba a las distintas condiciones en que se llevaron a cabo los ensayos de DSC. Font y Muntasell (1997) y Westphal et al. (1993) emplearon velocidades de calentamiento/enfriamiento de 2 y 0.08 °C/min, respectivamente. Las mismas son inferiores a las previstas para la granulación de KNO<sub>3</sub> en el FDG. Isaac y Philip (1991) y Kumar y Nath (2005 a y b) utilizaron velocidades de calentamiento/enfriamiento de 10°C/min, iguales a la menor velocidad escogida en el presente trabajo, pero sin alcanzar la fusión entre las etapas de calentamiento y enfriamiento. Cabe recordar que en la granulación de KNO<sub>3</sub> en FDGs, los gránulos sufren un calentamiento neto mientras que el fundido se enfría hasta temperaturas notablemente menores a la de solidificación. Por otro lado, es necesario mencionar que todos los estudios encontrados en

la literatura abierta tienen como objeto identificar y caracterizar las condiciones en que la fase III se presenta con mayor estabilidad por el interés en sus propiedades ferroeléctricas. Asimismo, y debido a que el único propósito de los ensayos de DSC realizados en el marco de esta Tesis fue determinar las cinéticas de los cambios de fase sólido-sólido del KNO<sub>3</sub> para su incorporación en el balance de energía y que, por lo tanto, no se llevaron a cabo estudios tendientes a analizar la estructura cristalina de las muestras sometidas a DSC, se designó a la transformación observada durante el enfriamiento como transición aparente I-III-II.

En las Tablas 4.3 y 4.4 se resumen, para las etapas de calentamiento y enfriamiento respectivamente, los valores experimentales de temperatura de pico y entalpía total correspondientes a las transiciones sólido-sólido y sólido-líquido del KNO<sub>3</sub>. Para cada cambio de fase, la entalpía total se calculó trazando en el termograma respectivo la línea de base, integrando el área bajo la curva y dividiendo ese valor por la velocidad de calentamiento/enfriamiento y la masa de la muestra.

**Tabla 4.3.** Valores experimentales de temperatura y entalpía para las transiciones sólido-sólido y sólido-líquido del KNO<sub>3</sub> obtenidos por DSC a diferentes velocidades de calentamiento.

Etapa de prueba	Velocidad de Calentamiento (°C/min)	Cambio Fase II a I		Fusión	
		$T_{II-I}$ (°C)	$\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}$ (J/mol)	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f^{T_f}$ (J/mol)
Primer calentamiento	10	134.31	4969.96	338.32	9983.61
	15	135.03	5001.01	339.02	10898.61
	20	134.73	4992.33	340.05	10016.44
Segundo calentamiento	10	131.81	2445.99	338.33	9967.73
	15	132.27	2512.16	340.24	9896.47
	20	132.75	2516.09	340.40	10007.93

**Tabla 4.4.** Valores experimentales de temperatura y entalpía para las transiciones sólido-sólido y sólido-líquido del KNO<sub>3</sub> obtenidos por DSC a diferentes velocidades de enfriamiento.

Etapa de prueba	Velocidad de Enfriamiento (°C/min)	Cambio Fase I a II		Solidificación	
		$T_{I-II}$ (°C)	$\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}$ (J/mol)	$T_s$ (°C)	$\Delta H_s^{T_s}$ (J/mol)
Enfriamiento	10	119.64	-2538.52	330.57	-9568.23
	15	119.39	-2572.84	329.81	-9685.90
	20	118.73	-2551.63	329.01	-9717.32

Los resultados presentados en las Tablas 4.3 y 4.4 para los cambios de fase sólido-sólido II-I y sólido-líquido (fusión y solidificación), presentan un buen nivel de acuerdo con aquellos reportados en la literatura (ver Tablas 4.1 y 4.2, respectivamente). En cuanto a la transición sólido-sólido II-I, los valores de entalpía total de cambio de fase asociados al primer y segundo calentamiento reflejan una discrepancia considerable, siendo el del primero menor pero más próximo a aquellos publicados en la literatura abierta (ver Tabla 4.1). Las diferencias observadas entre ambas etapas de calentamiento se pueden deber a la coexistencia de las fases II y I al inicio del segundo calentamiento, por lo cual sólo la fracción de sólidos en fase II exhibiría una transformación.

Además, y tal como lo indican otros investigadores (Font y Muntasell, 1997; Kumar y Nath, 2005a y b; Murugan et al., 1999; Westphal et al., 1993), los resultados obtenidos muestran que los cambios de fase sólido-sólido observados durante el calentamiento (II-I) y el enfriamiento suceden a distintas temperaturas. Por ejemplo, la transición de fase II-I ocurre a una temperatura de pico igual a 134.31°C para una velocidad de calentamiento igual a 10°C/min mientras que el pico de la transición de fase que tiene lugar en el enfriamiento a una velocidad de igual magnitud ( $\beta = -10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ) se produce a 119.6°C. Estos resultados sugieren que las transformaciones alotrópicas que presenta el nitrato de potasio son de

carácter irreversible, requiriéndose cinéticas independientes para cada uno de los cambios de fase sólido-sólido encontrados.

#### **4.5.2. Cinéticas de cambio de fase**

Considerando que los cambios de fase sólido-sólido son distintos dependiendo si la muestra es sometida a calentamiento o enfriamiento, resulta necesario estimar los parámetros cinéticos para ambos procesos.

La transición sólido-líquido/líquido-sólido no es considerada en este análisis debido a que este proceso se asume como muy rápido y a los efectos de modelado se considera instantáneo (i.e., la masa de cada gota es mínima, y su relación superficie/volumen es alta).

Los parámetros cinéticos de los cambios de fase sólido-sólido se estimaron a partir de los datos obtenidos durante el enfriamiento y el calentamiento.

Existen una gran cantidad de métodos que permiten estimar los parámetros cinéticos de transición de fase, proceso que se asimila a una reacción química del tipo Ley de la Potencia, a partir de datos experimentales obtenidos de ensayos termoanalíticos convencionales (Abdel-Latief, 2002; Afify, 2008; Othman et al, 2002).

De acuerdo al tipo de datos empleados estos métodos se clasifican en dos grupos: métodos integrales y métodos diferenciales. Los métodos integrales utilizan datos de masa convertida versus temperatura mientras que los métodos diferenciales usan la velocidad de fracción convertida versus tiempo. Entre los métodos integrales, cabe mencionar el de Kissinger

(1957) y el de Ozawa (1965). Respecto a los métodos diferenciales, se deben destacar los de Freeman y Carroll y el de Friedman (Hatakeyama y Quinn, 1994).

Como se menciona en la sección anterior, y en nuestro conocimiento, los trabajos reportados por Van Dooren y Müller (1983a y 1983b) constituyen el único estudio en la literatura abierta tendiente a determinar cinéticas de cambios de fase para el  $\text{KNO}_3$ , entre otros materiales. Estos autores realizaron pruebas por DSC de muestras con diferentes masa y tamaño de partícula a distintas velocidades de calentamiento (0.04, 0.08 y 0.16°C/s) con el fin de establecer los parámetros cinéticos que gobiernan el cambio de fase de cada uno de los materiales ensayados y el efecto de las variables analizadas. A partir de los datos experimentales obtenidos, en su primera publicación, Van Dooren y Müller (1983a) utilizaron los métodos de Kissinger (1957) y de Ozawa (1965) para calcular los parámetros cinéticos de la transición de fase II-I del  $\text{KNO}_3$  encontrando valores extremadamente altos para la energía de activación y el factor de frecuencia, los cuales carecían de interpretación física. En un segundo artículo, Van Dooren y Müller (1983b) reportaron la determinación de los parámetros cinéticos utilizando el método de Freeman y Carroll (1958), obteniendo resultados similares a los encontrados en su primer estudio. Los autores comentan que la dificultad encontrada para determinar los tres parámetros cinéticos, asimilables a los cinéticos de reacción:  $k_0$  (factor pre-exponencial),  $E_a$  (energía de activación) y  $n$  (orden de reacción), del cambio de fase II-I del  $\text{KNO}_3$  se debe a que el proceso de transición sólido-sólido es muy rápido (independientemente de la velocidad a la cual se realice el ensayo) llevándose a cabo en un rango estrecho de temperatura.

### 4.5.3. Método de Freeman y Carroll (FC)

El avance de una reacción se monitorea por el seguimiento de la fracción de material convertido ( $x_t$ ), fracción que para la transformación de fase II-I estaría dada por:

$$x_t^{II-I} = \frac{m_0^{II} - m_t^{II}}{m_0^{II}} \quad (4.1)$$

donde  $m_0^{II}$  y  $m_t^{II}$  representan la masa de material en fase II inicial y a un dado tiempo  $t$ , respectivamente.

La expresión matemática de la velocidad de reacción está dada por (Hatakeyama y Quinn, 1994; Liu y Fan, 1999; Starink, 1996):

$$\frac{dx_t}{dt} = f(T)f(x_t) \quad (4.2)$$

donde la función  $f(T)$  responde a la ecuación de Arrhenius:

$$f(T) = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.3)$$

y la función  $f(x_t)$  puede tomar varias formas dependiendo del proceso que se requiera representar (Vlaev et al, 2008). De acuerdo a los ensayos experimentales realizados para la etapa de enfriamiento, se observó que la fracción convertida no es total. Por esta razón,  $f(x_t)$  se define como:

$$f(x_t) = (x_{max} - x_t)^n \quad (4.4)$$

La función definida por la ecuación (4.4) se adapta tanto al proceso de calentamiento como al de enfriamiento mediante cambios en el valor asignado al parámetro  $x_{max}$ .

Reemplazando las ecuaciones (4.3) y (4.4) en (4.2) se obtiene:

$$\frac{dx_t}{dt} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (x_{max} - x_t)^n \quad (4.5)$$

Considerando la definición de la velocidad de calentamiento ( $\beta$ ),

$$\beta = \frac{dT}{dt} \tag{4.6}$$

y reemplazando la ecuación (4.6) en la ecuación (4.5) se obtiene:

$$\frac{dx_t}{dT} = \frac{k_0}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) (x_{max} - x_t)^n \tag{4.7}$$

La aplicación de logaritmo a ambos lados de la ecuación (4.7), conduce a:

$$\ln\left(\frac{dx_t}{dT}\right) = \ln\left(\frac{k_0}{\beta}\right) - \frac{E_a}{RT} + n \ln(x_{max} - x_t) \tag{4.8}$$

Seleccionando aleatoriamente otra temperatura ( $T'$ ), por analogía resulta:

$$\ln\left(\frac{dx'_t}{dT}\right) = \ln\left(\frac{k_0}{\beta}\right) - \frac{E_a}{RT'} + n \ln(x'_{max} - x'_t) \tag{4.9}$$

donde  $x'_t$  es la fracción de material convertido a la temperatura  $T'$  y  $dx'_t/dT = (dx_t/dT)_{T=T'}$ .

Restando la ecuación (4.8) a la ecuación (4.9) se obtiene:

$$\Delta \ln\left(\frac{dx_t}{dT}\right) = -\frac{E_a}{R} \Delta\left(\frac{1}{T}\right) + n \Delta \ln(x_{max} - x_t) \tag{4.10}$$

Dividiendo la ecuación (4.10) por  $\Delta \ln(x_{max} - x_t)$  resulta:

$$\frac{\Delta \ln(dx_t/dT)}{\Delta \ln(x_{max} - x_t)} = -\frac{E_a}{R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(x_{max} - x_t)} + n \tag{4.11}$$

La ecuación (4.11) corresponde a una modificación (que contempla  $x_{max} \leq 1$ ) de la expresión lineal derivada por Freeman y Carroll (1958), la cual permite calcular los parámetros cinéticos  $E_a$  y  $n$  de la pendiente y la ordenada al origen respectivamente, una vez conocido el valor de  $x_{max}$ . Sin embargo, en muchas situaciones se han detectado dificultades para obtener un valor confiable del orden de reacción (Coats y Redfern, 1963; Sharp y Ventworth, 1969). Considerando esta dificultad, Lui y Fan (1999) desarrollaron un nuevo

método para determinar los parámetros cinéticos  $E_a$ ,  $n$  y  $k_0$  conformado por tres ecuaciones, entre ellas la ecuación (4.11). El método de Liu y Fan (1999), que se presenta en la próxima sección, establece los parámetros cinéticos directamente a partir de las pendientes de esas tres ecuaciones no haciendo uso de las ordenadas al origen.

#### **4.5.4. Método FC corregido por Liu y Fan (1999)**

La inconsistencia en el cálculo del orden de reacción a partir de la ordenada al origen de la ecuación (4.13) constituye la principal desventaja del método FC (Liu y Fan, 1999). Liu y Fan (1999) señalan que los valores predichos por el método FC para la energía de activación usualmente presentan una precisión aceptable, pero no así el orden de reacción estimado de la mencionada ordenada al origen. Los autores concluyen que la ecuación (4.11) es de naturaleza inestable y debido a esta condición, ante una fluctuación experimental, un pequeño error en la estimación de la pendiente puede conducir a un gran error en la evaluación de la ordenada al origen.

Teniendo en cuenta que la estimación del parámetro cinético que se obtiene directamente desde la pendiente es de aceptable precisión, Liu y Fan (1999) propusieron determinar los tres parámetros cinéticos a partir de la pendiente de tres rectas diferentes.

El primer parámetro cinético, la energía de activación ( $E_a$ ), se estima utilizando la expresión modificada del método FC (ver ecuación 4.11). Luego, reordenando la ecuación (4.10) se obtiene la expresión para obtener el segundo parámetro cinético:

$$\frac{\Delta \ln(x_{max} - x_t)}{\Delta \ln(dx_t/dT)} = \frac{E_a}{n R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \ln(dx_t/dT)} + \frac{1}{n} \quad (4.12)$$

En efecto, conocida  $E_a$ , el valor de la pendiente de la ecuación (4.12) se usa para determinar el orden de reacción ( $n$ ). Aunque la derivación de la ecuación (4.12) resulta sencilla, su importancia radica en la mayor exactitud que ofrece para establecer el valor del orden de reacción.

Por último, para obtener la expresión que permite estimar el factor de frecuencia  $k_0$  se dividen las ecuaciones (4.8) y (4.9) por  $\ln(x_{max} - x_t)$  y  $\ln(x'_{max} - x'_t)$ , respectivamente:

$$\frac{\ln(dx_t/dT)}{\ln(x_{max} - x_t)} = \frac{\ln(k_0/\beta)}{\ln(x_{max} - x_t)} - \frac{E_a/RT}{\ln(x_{max} - x_t)} + n \quad (4.13)$$

$$\frac{\ln(dx'_t/dT)}{\ln(x'_{max} - x'_t)} = \frac{\ln(k_0/\beta)}{\ln(x'_{max} - x'_t)} - \frac{E_a/RT'}{\ln(x'_{max} - x'_t)} + n \quad (4.14)$$

y se resta la ecuación (4.14) de la ecuación (4.13), resultando:

$$\Delta \left[ \frac{\ln(dx_t/dT)}{\ln(x_{max} - x_t)} \right] = \ln \left( \frac{k_0}{\beta} \right) \Delta \left[ \frac{1}{\ln(x_{max} - x_t)} \right] - \frac{E_a}{R} \Delta \left[ \frac{1}{T \ln(x_{max} - x_t)} \right] \quad (4.15)$$

Finalmente, se divide la ecuación (4.15) por  $\Delta[1/T \ln(x_{max} - x_t)]$  y se obtiene:

$$\frac{\Delta[\ln(dx_t/dT)/\ln(x_{max} - x_t)]}{\Delta[1/T \ln(x_{max} - x_t)]} = \ln \left( \frac{k_0}{\beta} \right) \frac{\Delta[1/\ln(x_{max} - x_t)]}{\Delta[1/T \ln(x_{max} - x_t)]} - \frac{E_a}{R} \quad (4.16)$$

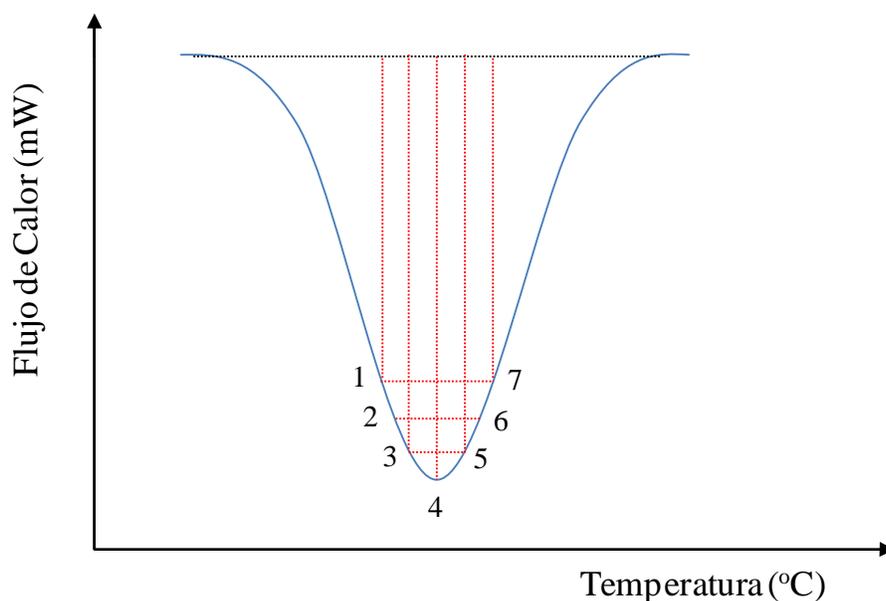
El parámetro cinético  $k_0$  se estima de la pendiente de la ecuación (4.16).

Desde el punto de vista teórico, la combinación de las ecuaciones (4.11), (4.12) y (4.16) supera las desventajas del método FC, razón por lo cual se espera que los valores resultantes corregidos por el método de Liu y Fan (1999) conduzcan a parámetros cinéticos de mayor confiabilidad.

#### 4.6. Cinéticas de cambio de fase sólido-sólido del nitrato de potasio

Van Dooren y Müller (1983b) utilizaron el método FC para determinar los parámetros cinéticos seleccionando datos de diferentes zonas de los termogramas obtenidos por DSC. Propusieron cuatro zonas de 3 puntos de acuerdo al siguiente orden (ver Figura 4.13):

- a) Termograma completo comprendido entre los puntos: 1-4-7.
- b) Parte inicial del termograma: 1-2-3.
- c) Parte media del termograma: 3-4-5.
- d) Parte final del termograma: 5-6-7.



**Figura 4.13.** Puntos utilizados por Van Dooren y Müller (1983b) para calcular los parámetros cinéticos del  $\text{KNO}_3$ .

Los autores comentan que la transición de fase II-I del  $\text{KNO}_3$  está representada por un termograma muy agudo y estrecho. Aún en los ensayos a bajas velocidades de calentamiento, los órdenes de reacción obtenidos desde el termograma completo o bien considerando la parte inicial del termograma poseen una variación significativa. El caso opuesto ocurre cuando se

consideran los puntos centrales del termograma donde esta variación es menos importante. El valor medio del orden de reacción encontrado por Van Dooren y Müller (1983b) fue 0.56.

Los valores de energías de activación y de los factores de frecuencias obtenidos para distintas velocidades de calentamiento fueron extremadamente altos y disminuyeron al aumentar la velocidad de calentamiento. Además, los autores observaron que estos parámetros cinéticos fueron menores cuando la muestra utilizada correspondió a partículas molidas. Los valores de los parámetros cinéticos obtenidos por Van Dooren y Müller (1983b) se resumen en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5.** Parámetros cinéticos obtenidos por Van Dooren y Müller (1983b) (promediados para diferentes velocidades de calentamiento). Transición Fase II a I.

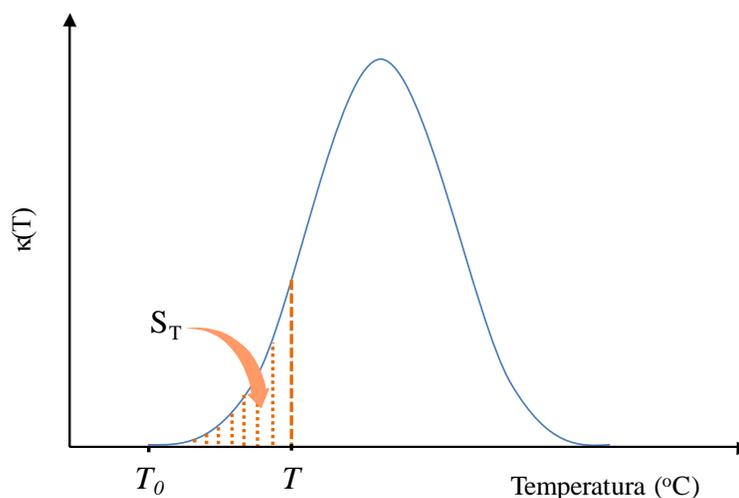
<i>Parámetro</i>	<i>Tamaño de partícula</i>				
	<i>pulverizada</i>	<i>pequeño</i>	<i>medio</i>	<i>grande</i>	<i>distribución completa</i>
<i>n</i>	<b>0.54</b>	<b>0.63</b>	<b>0.55</b>	<b>0.52</b>	<b>0.54</b>
<i>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</i>	<b>989</b>	<b>1706</b>	<b>1836</b>	<b>1364</b>	<b>1929</b>
<i>ln(k<sub>0</sub>)</i>	<b>289</b>	<b>503</b>	<b>542</b>	<b>401</b>	<b>569</b>

#### **4.6.1. Determinación de los parámetros cinéticos mediante el método modificado de FC e incluyendo la corrección propuesta por Liu y Fan (1999)**

Debido a que los estudios de Van Dooren y Müller (1983 a y b): a) investigaron las transformaciones de fases del nitrato de potasio a velocidades de calentamiento menores a las esperadas en el proceso de granulación que concierne esta Tesis y b) no presentan la cinética de cambios de fase en los procesos de enfriamiento, y c) a que existen nuevos métodos para evaluar los parámetros cinéticos de los procesos de transformación de fases, en

esta Tesis se determina la cinética de los procesos mencionados utilizando datos experimentales propios.

Considerando las sugerencias de Van Dooren y Müller (1983b), los parámetros cinéticos del  $\text{KNO}_3$  se determinaron seleccionando un conjunto de datos ubicados en la zona central del termograma. En particular, los cálculos se realizaron considerando cinco puntos en dicha región (un punto central correspondiente al pico del termograma y dos puntos laterales similares a los representados por los puntos 2-3-4-5-6 de la Figura 4.13).



**Figura 4.14.** Determinación de la fracción transformada ( $x_t$ ).

Los termogramas obtenidos indican que los cambios de fase del  $\text{KNO}_3$  ocurren a distintos niveles térmicos que dependen del tipo de proceso al cual se somete la muestra y de la velocidad de calentamiento/enfriamiento utilizada durante el ensayo.

Un paso previo a la aplicación del método FC corregido, es la estimación de la fracción transformada ( $x_t$ ) y de la derivada en el tiempo de la fracción transformada ( $dx_t/dT$ ).

La fracción transformada  $x_t$  a la temperatura  $T$  (ver Figura 4.14), para un proceso de transformación de fase completo, se define como la razón entre el área bajo la curva del termograma ( $S_T$ ) entre  $T_0$  y  $T$  y el área total bajo la curva del termograma ( $S_{total}$ ).

$$x_t = \frac{S_T}{S_{total}} \quad (4.17)$$

Si el flujo de calor proporcionado a la muestra durante el ensayo es expresado como una función de la temperatura  $\kappa(T)$  y el numerador de la ecuación (4.17) se escribe en términos de una integral, se obtiene:

$$x_t S_{total} = \int_{T_0}^T \kappa(T) dT \quad (4.18)$$

Derivando la ecuación (4.18) respecto a la temperatura se obtiene:

$$\frac{dx_t}{dT} = \frac{\kappa(T)}{S_{total}} \quad (4.19)$$

A partir de esta simple deducción, las ecuaciones (4.17) y (4.19) fueron utilizadas para el cálculo de las fracciones transformadas y sus derivadas con respecto a la temperatura (requeridas para determinar los parámetros cinéticos, ver secciones 4.5.1 y 4.5.2) para los ensayos correspondientes al primer calentamiento.

Como en el proceso de enfriamiento la masa total no se transformó de fase I a II, se asume que la fracción de fase I transformada es equivalente a la relación de la energía promedio de cambio de fase observada en el primer calentamiento respecto a aquella observada en la etapa de enfriamiento (i.e.,  $|\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}} / \Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}| = 2544/4988 = 0.51 = x_{max}$ ).

Por otro lado y de acuerdo a la Fig. 4.11, la fracción convertida  $x_t^{I-II}$  aumenta a medida que disminuye la temperatura. Por lo tanto, para poder calcular los parámetros cinéticos tal

como se describe en las secciones 4.5.1 y 4.5.2 la siguiente transformación matemática es requerida.

$$(x_t^{I-II})^* = x_{max} - x_t^{I-II} \tag{4.20}$$

#### 4.6.2. Cinética de transición sólido-sólido del KNO<sub>3</sub> de la fase II a I

Los parámetros cinéticos se calcularon para cada una de las pruebas a diferentes velocidades de calentamiento. Los datos considerados para este cálculo corresponden a los datos de la primera etapa de calentamiento.

De acuerdo al método FC corregido por Liu y Fan (1999), los parámetros cinéticos se obtuvieron de las pendientes de las ecuaciones (4.11), (4.12) y (4.16). La Tabla 4.6 muestra los resultados para las pruebas realizadas a diferentes velocidades de calentamiento.

**Tabla 4.6.** Parámetros cinéticos para el KNO<sub>3</sub> del cambio de fase II a I, obtenidos por el método FC corregido.

Parámetros	$\beta = 10^\circ\text{C/min}$	$\beta = 15^\circ\text{C/min}$	$\beta = 20^\circ\text{C/min}$
<i>n</i>	2.94	3.89	4.16
<i>E<sub>a</sub></i> (kJ/mol)	1756.88	1947.26	2054.81
<i>ln(k<sub>0</sub>)</i>	503	562.47	589.62

De forma análoga a los resultados publicados por Van Dooren y Müller (1983b), los valores de energía de activación y del factor de frecuencia resultan muy altos.

Los termogramas de las pruebas realizadas muestran que las transiciones de fase sólido-sólido se llevan a cabo dentro de un estrecho rango de temperatura. Esta situación hace que la estimación de la fracción de sólidos que experimenta un cambio de fase sea

extremadamente sensible respecto del conjunto de parámetros cinéticos a utilizar. Probablemente, la consideración de una sección del termograma para la determinación de los parámetros cinéticos no permite una perfecta estimación de la fracción convertida para aquellas zonas no consideradas durante el análisis. Con el objeto de evaluar si el número de puntos utilizados afecta los valores de los parámetros cinéticos, los mismos fueron obtenidos mediante un proceso de optimización, considerando la siguiente función objetivo:

$$F_{obj} = \min \sum_1^{N_d} (x_{t_{experimental}} - x_{t_{calculado}})^2 \tag{4.21}$$

donde  $N_d$  corresponde al número total de datos.

Los valores de los parámetros cinéticos ajustados para el cambio de fase II a I se muestran en la Tabla 4.7.

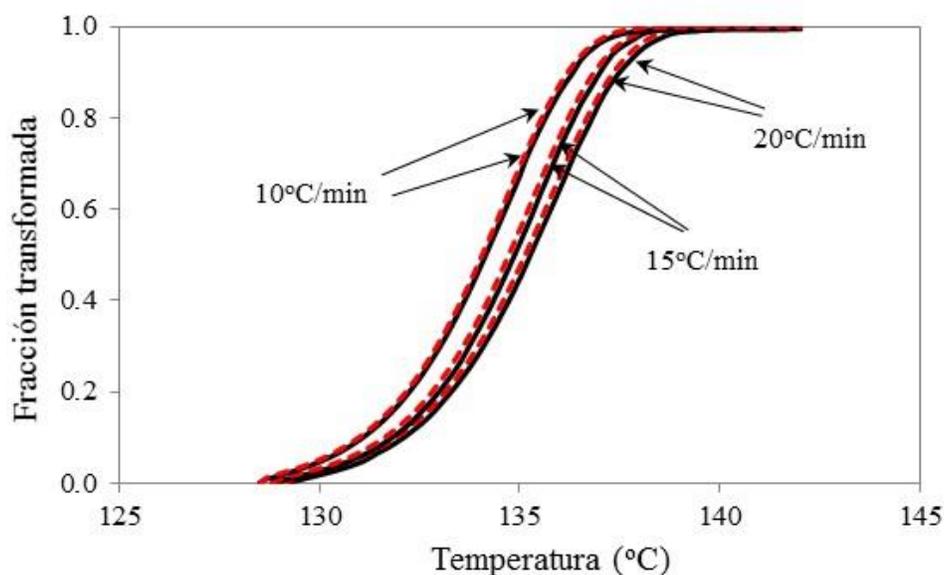
**Tabla 4.7.** Parámetros cinéticos ajustados para el cambio de fase II a I.

Parámetros	$\beta = 10^\circ\text{C/min}$	$\beta = 15^\circ\text{C/min}$	$\beta = 20^\circ\text{C/min}$
$n$	0.34	0.34	0.33
$E_a$ (kJ/mol)	2090.72	2094.30	2096.60
$\ln(k_0)$	617.05	617.44	617.75

La utilización de todos los datos del termograma conduce a parámetros cinéticos similares a los obtenidos Van Dooren y Müller (1983b) (Tablas 4.5 y 4.7).

La Figura 4.15 muestra las comparaciones entre las curvas experimentales y ajustadas de la fracción convertida en función de la temperatura para las pruebas realizadas a velocidades de calentamiento de 10, 15 y 20°C/min. Para realizar estos ajustes se utilizaron un total de 57, 45 y 33 datos para velocidades de 10°C/min, 15°C/min y 20°C/min, respectivamente.

Las curvas de la Figura 4.15 muestran un buen ajuste en los valores centrales para la estimación de las fracciones convertidas de  $\text{KNO}_3$ , pero presentan ligeros errores en la predicción de los valores extremos. Si bien el proceso de optimización puede realizarse redefiniendo la función objetivo (e.g., utilizando factores de peso), en el marco de esta Tesis se considera que los parámetros cinéticos son adecuados para simular los efectos térmicos asociados a los cambios de fase.



**Figura 4.15.** Comparación de los datos experimentales (línea continua) y curva ajustada (línea a trazos) para ensayos a diferentes velocidades de calentamiento.

#### 4.6.3. Cinética de transición sólido-sólido del $\text{KNO}_3$ de la fase I a II

De modo similar al cálculo de los parámetros cinéticos del cambio de fase II-I, los parámetros cinéticos del cambio de fase I-II se obtuvieron de las pendientes de las ecuaciones

(4.11), (4.12) y (4.16) utilizando la variable descrita en la ecuación (4.20). La Tabla 4.8 muestra los resultados obtenidos utilizando el método FC corregido.

Los parámetros cinéticos también se determinaron por optimización de la función objetivo dada por la ecuación (4.21); los mismos se presentan en la Tabla 4.9. Los resultados son muy similares a los obtenidos por el método de FC corregido (Tabla 4.8).

**Tabla 4.8.** Parámetros cinéticos para el KNO<sub>3</sub> del cambio de fase I a II obtenidos por el método FC corregido.

Parámetros	$\beta = -10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$\beta = -15^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$\beta = -20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
<i>n</i>	<i>1.11</i>	<i>0.94</i>	<i>1.36</i>
<i>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</i>	<i>1561.54</i>	<i>1412.06</i>	<i>1302.36</i>
<i>ln(k<sub>0</sub>)</i>	<i>474.86</i>	<i>434.96</i>	<i>413.73</i>

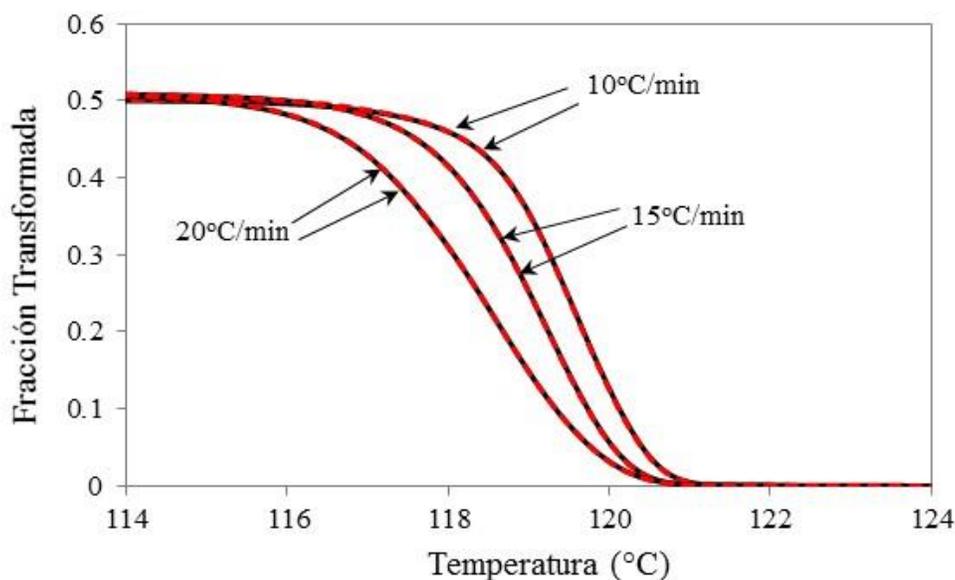
**Tabla 4.9.** Parámetros cinéticos ajustados para el cambio de fase II a I.

Parámetros	$\beta = -10^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$\beta = -15^{\circ}\text{C}/\text{min}$	$\beta = -20^{\circ}\text{C}/\text{min}$
<i>n</i>	<i>1.11</i>	<i>1.20</i>	<i>1.25</i>
<i>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</i>	<i>1554.89</i>	<i>1412.06</i>	<i>1301.04</i>
<i>ln(k<sub>0</sub>)</i>	<i>481.37</i>	<i>441.87</i>	<i>413.73</i>

La Figura 4.16 muestra las comparaciones las curvas experimentales y ajustadas de la fracción convertida en función de la temperatura para las pruebas realizadas a velocidades de enfriamiento de 10, 15 y 20°C/min. Para realizar estos ajustes se utilizaron un total de 54, 45 y 42 datos para velocidades de 10°C/min, 15°C/min y 20°C/min, respectivamente. Claramente, en la Figura 4.16 se observa que los valores ajustados permiten una buena predicción de los valores experimentales de la fracción transformada con un error muy bajo.

Las cinéticas junto con sus parámetros ajustados se utilizan en la siguiente sección para incluir, en el balance de energía propuesto para el FDG, los efectos térmicos que ocurren

dentro de la unidad cuando los sólidos alcanzan temperaturas a las cuales experimentan cambios de fase.



**Figura 4.16.** Comparación de los datos experimentales (línea continua) y curva ajustada (línea a trazos) para ensayos a diferentes velocidades de enfriamiento.

#### **4.7. Balance de Energía en el FDG en estado estacionario**

Los estudios respecto de la transferencia de calor en tambores rotatorios están relacionados con la operación de secadores rotatorios convencionales. En particular, no existe ningún modelo en la literatura abierta que aborde el planteo y la resolución de los balances de energía del FDG.

Combinando el modelo de circulación de sólidos detallado en el Capítulo 3 y los modelos de transferencia de calor publicados para tambores rotatorios, se plantean los balances de

energía del FDG en estado estacionario para la producción de  $\text{KNO}_3$  siguiendo la estructura de celdas propuesta para la resolución de los balances de masa de la unidad.

#### **4.7.1. Consideraciones del modelo**

Lauchard y Kordek (2000) y Thuring y Vogel (1986) señalan que los gránulos recubiertos que son trasladados por los elevadores desde el fondo de la unidad hasta la parte superior del tambor son enfriados por el aire frío que egresa desde la tabla de fluidización (o secados con aire caliente dependiendo del tipo de proceso). Frain et al. (2005), Hirosue y Mujumdar (1993) y Hruby et al. (1988) sugirieron que la transferencia de calor de una cortina de sólidos que cae a través de una corriente de gas está influenciada directamente por la interacción entre las partículas y el gas. Todos estos autores concuerdan que una cortina de sólidos poco densa permite un buen contacto entre los sólidos y el gas, favoreciendo el intercambio de calor entre ambas fases. En este sentido, las zonas de sólidos activos 1 y 2 en el FDG corresponderían a las zonas que proporcionarían las condiciones óptimas para el enfriamiento y la consolidación de los gránulos. Por la misma razón, la zona de sólidos activos 3 y la zona de sólidos pasivos serían las menos favorables para el intercambio de calor con el aire circundante.

Las altas temperaturas del aire en el interior del FDG y el limitado intercambio de calor de los sólidos presentes en las zonas de sólidos activos 3, sólidos pasivos y sólidos ubicados en el fondo del tambor (en el caso que el FDG opere sobrecargado) permiten realizar algunas

simplificaciones en el modelo matemático. En efecto, se desprecian de los balances de energía los términos de intercambio de calor por convección sólido-aire en estas 3 zonas.

Asimismo, en el modelado del FDG se consideran las condiciones ambientales del lugar donde se lleva a cabo la granulación de  $\text{KNO}_3$ . Gran parte de la producción de este fertilizante a nivel mundial proviene actualmente de los vastos depósitos de nitrato de sodio de los desiertos chilenos, en donde la humedad del aire es extremadamente baja y proporciona condiciones favorables para el almacenamiento del producto final debido a que los gránulos calientes que abandonan el FDG no están en contacto con un entorno húmedo que podría provocar la aglomeración o “*caking*” del material. Esta situación permite simplificar aún más los balances de energía del FDG, al despreciar los balances de humedad de los sólidos y del aire.

#### **4.8. Modelo Matemático**

Los balances de energía del FDG por zonas, que se proponen para predecir los perfiles axiales de temperatura de los sólidos, se sustentan en las siguientes hipótesis simplificadoras:

- El sistema se encuentra en estado estacionario.
- Sólo existe transferencia de calor por convección entre el aire y los sólidos de las zonas activas 1 y 2.
- Cada zona de sólidos se comporta como perfectamente mezclada.
- Se desprecia el contenido de humedad en los gránulos y el aire.
- No existen gradientes térmicos en las partículas.

- Durante el enfriamiento del  $\text{KNO}_3$ , sólo ocurre la transición sólido-sólido de la fase I a la II.
- La solidificación del  $\text{KNO}_3$  fundido se supone instantánea.

Los balances de energía del FDG se plantean para las distintas zonas y celdas, tal como se esquematiza en la Figura 4.17, teniendo en cuenta los caudales másicos, temperaturas y fracciones de material en fase I de cada corriente.

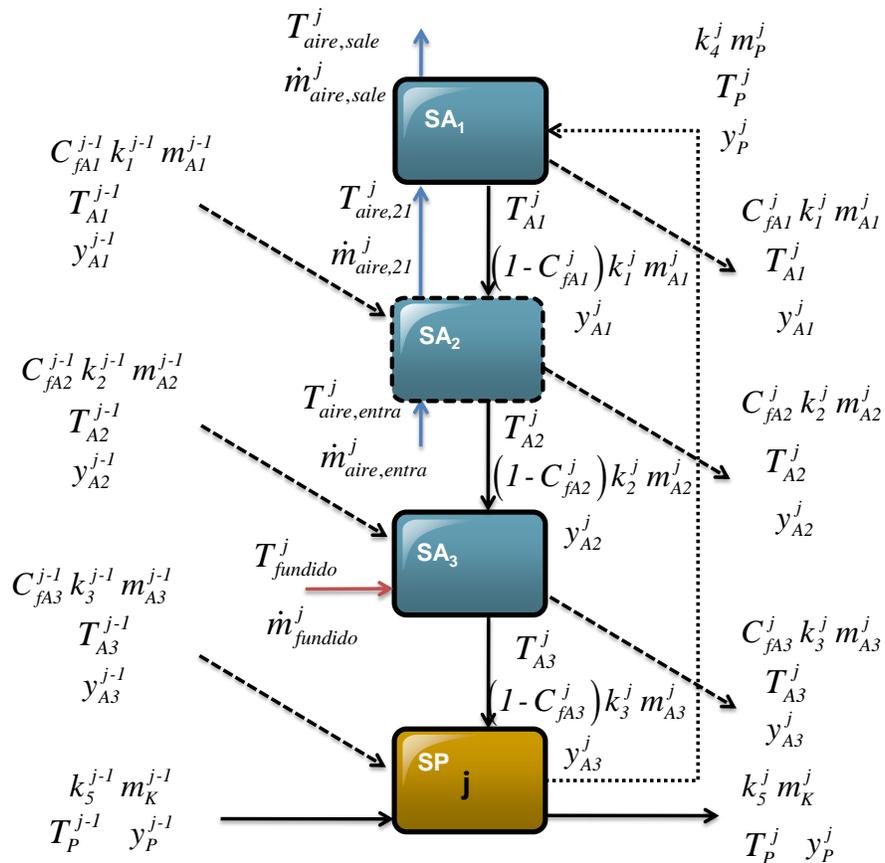


Figura 4.17. Estructura de subceldas activas y pasiva para la solución del balance de energía.

#### 4.8.1. Fracciones másicas de $\text{KNO}_3$ en fase I presentes en cada subcelda

Debido a que el  $\text{KNO}_3$  sufre transformaciones de fase a lo largo del granulador, es necesario definir las fracciones másicas de este fertilizante que se encuentran en las diferentes

fases. A continuación se incluyen las ecuaciones que permiten el cálculo de las fracciones másicas correspondientes a la fase I ( $y$ ) de todas las corrientes mostradas en la Figura 4.17 para la celda  $j$ .

Para la subcelda activa 1, los sólidos alimentados provenientes de los sólidos pasivos de la misma subcelda experimentan distintos cambios dependiendo de la fase en que se encuentren. Los sólidos que se encuentran en fase II  $\left((1 - y_p^j)k_4^j m_p^j\right)$  podrían cambiar a fase I, y los sólidos que se encuentran en fase I  $\left(y_p^j k_4^j m_p^j\right)$  podrían cambiar a fase II dependiendo de la temperatura de salida de los sólidos de la subcelda. Por lo tanto, la fracción de sólidos que abandona la subcelda SA1 en fase I  $\left(y_{A1}^j\right)$  es:

$$y_{A1}^j = \left[ (1 - y_p^j)k_4^j m_p^j x_{A1,II-I}^j + y_p^j k_4^j m_p^j (1 - x_{A1,I-II}^j) \right] / k_1^j m_{A1}^j \quad (4.22)$$

donde  $y_p^j$  es la fracción de sólidos pasivos en fase I de la celda  $j$ ,  $(1 - y_p^j)$  es la fracción de sólidos pasivos en fase II de la celda  $j$ ,  $k_1^j$  es el coeficiente de transporte de los sólidos activos 1 de la celda  $j$ ,  $k_4^j$  es el coeficiente de transporte de los sólidos pasivos de la celda  $j$ ,  $m_{A1}^j$  es la masa de sólidos activos 1 de la celda  $j$ ,  $m_p^j$  es la masa de sólidos pasivos de la celda  $j$ ,  $x_{A1,II-I}^j$  es la fracción de sólidos activos 1 convertidos desde fase II a I y  $(1 - x_{A1,I-II}^j)$  es la fracción de sólidos activos 1 en fase I no convertidos a fase II.

La fracción de sólidos activos 1 convertidos de fase II a I (i.e., proceso de calentamiento) se obtiene por integración de la ecuación (4.5) considerando que  $x_{max} = 1$  (ver Figura 4.15). Como en el proceso de calentamiento la masa total se transformó de fase II a I, se asume que la fracción de fase I transformada es igual a 1.

$$(1 - x_{A1,II-I}^j)^{1-n_{II-I}} - 1 = (n_{II-I} - 1)k_{0,II-I} \exp(-E_{a,II-I}/RT_{A1}^j) \bar{t}_{A1}^j \quad (4.23)$$

donde  $k_{0,II-I}$ ,  $E_{a,II-I}$ ,  $n_{II-I}$  corresponden al factor pre-exponencial, la energía de activación y el orden de reacción de los sólidos que cambian de fase II a I, respectivamente.  $\bar{t}_{A1}^j$  y  $T_{A1}^j$  representan el tiempo medio de residencia y la temperatura de los sólidos activos 1 de la celda  $j$ , respectivamente.

De forma similar, la fracción de sólidos activos 1 convertidos de fase I a II (proceso de enfriamiento) se plantea de acuerdo a la siguiente expresión:

$$(x_{max} - x_{A1,I-II}^j)^{1-n_{I-II}} - (x_{max})^{1-n_{I-II}} = (n_{I-II} - 1)k_{0,I-II} \exp(-E_{a,I-II}/RT_{A1}^j) \bar{t}_{A1}^j \quad (4.24)$$

donde  $k_{0,I-II}$ ,  $E_{a,I-II}$ ,  $n_{I-II}$  corresponden al factor pre-exponencial, la energía de activación y el orden de reacción de los sólidos que cambian de fase I a II, respectivamente. Como las velocidades de enfriamiento esperadas en el FDG son similares a las experimentales, a los efectos del modelado se considera  $x_{max} = 0.51$  (ver Figura 4.16).

La subcelda activa 2, recibe sólidos de dos corrientes. Una corriente proviene de los sólidos activos 1 de la misma subcelda, mientras que la otra proviene de los sólidos activos 1 de subcelda anterior. Los sólidos que egresan de la subcelda SA2 son enfriados (por el aire de fluidización), experimentando distintos cambios dependiendo de la fase en que se encuentren. Los sólidos que se encuentran en fase II  $(1 - y_{A1}^{j-1})C_{fA1}^{j-1}k_1^{j-1}m_{A1}^{j-1}$  y  $(1 - y_{A1}^j)(1 - C_{fA1}^j)k_1^j m_{A1}^j$  podrían experimentar cambio sólido-sólido a fase I. La otra fracción de los sólidos, que se encuentra en fase I  $y_{A1}^{j-1}C_{fA1}^{j-1}k_1^{j-1}m_{A1}^{j-1}$  y  $y_{A1}^j(1 - C_{fA1}^j)k_1^j m_{A1}^j$ , podría cambiar a fase II dependiendo de la temperatura de salida de los sólidos de la subcelda. Por lo tanto, la fracción de sólidos que abandona la subcelda SA2 en fase I ( $y_{A2}^j$ ) es:

$$\begin{aligned}
 y_{A2}^j = & [(1 - y_{A1}^{j-1})C_{fA1}^{j-1}k_1^{j-1}m_{A1}^{j-1}x_{A2,II-I}^j + y_{A1}^{j-1}C_{fA1}^{j-1}k_1^{j-1}m_{A1}^{j-1}(1 - x_{A2,I-II}^j) \\
 & + (1 - y_{A1}^j)(1 - C_{fA1}^j)k_1^j m_{A1}^j x_{A2,II-I}^j \\
 & + y_{A1}^j(1 - C_{fA1}^j)k_1^j m_{A1}^j (1 - x_{A2,I-II}^j)]/k_2^j m_{A2}^j
 \end{aligned}
 \tag{4.25}$$

donde  $y_{A1}^{j-1}$  corresponde a la fracción de sólidos activos 1 en fase I de la celda  $j-1$ ,  $(1 - y_{A1}^{j-1})$  es a la fracción de sólidos activos 1 en fase II de la celda  $j-1$ ,  $(1 - y_{A1}^j)$  es la fracción de sólidos activos 1 en fase II de la celda  $j$ ,  $C_{fA1}^{j-1}$  es el coeficiente de reparto de los sólidos activos 1 de la celda  $j-1$ ,  $k_1^{j-1}$  es el coeficiente de transporte de los sólidos activos 1 de la celda  $j-1$ ,  $m_{A1}^{j-1}$  es la masa de sólidos activos 1 de la celda  $j-1$ ,  $C_{fA1}^j$  es el coeficiente de reparto de los sólidos activos 1 de la celda  $j$ ,  $k_2^j$  es el coeficiente de transporte de los sólidos activos 2 de la celda  $j$ ,  $m_{A2}^j$  es la masa de sólidos activos 2 de la celda  $j$ ,  $x_{A2,II-I}^j$  es la fracción de sólidos activos 2 convertidos de fase II a I y  $x_{A2,I-II}^j$  es la fracción de sólidos activos 2 convertidos de fase I a II. Las fracciones de sólidos convertidos  $x_{A2,II-I}^j$  y  $x_{A2,I-II}^j$  se calculan con las ecuaciones (4.23) y (4.24), respectivamente, evaluadas en el tiempo medio de residencia de los sólidos activos 2 de la celda  $j$  ( $\bar{t}_{A2}^j$ ) y a la temperatura de los sólidos activos 2 de la celda  $j$  ( $T_{A2}^j$ ).

La subcelda activa 3 recibe materia desde tres corrientes. Dos de ellas están constituidas por sólidos, provenientes de los sólidos activos 2 de la misma subcelda y de los sólidos activos 2 de subcelda anterior. Los sólidos alimentados que se encuentran en fase II  $((1 - y_{A2}^{j-1})C_{fA2}^{j-1}k_2^{j-1}m_{A2}^{j-1})$  y  $((1 - y_{A2}^j)(1 - C_{fA2}^j)k_2^j m_{A2}^j)$  podrían cambiar a fase I, mientras que los sólidos en fase I  $(y_{A2}^{j-1}C_{fA2}^{j-1}k_2^{j-1}m_{A2}^{j-1})$  y  $(y_{A2}^j(1 - C_{fA2}^j)k_2^j m_{A2}^j)$  podrían

cambiar a fase II. La tercera corriente corresponde a la incorporación de material fundido, el cual podría generar sólidos en fase I o en fase II dependiendo de la temperatura de salida de los sólidos desde la subcelda. De acuerdo a lo anterior y suponiendo la solidificación instantánea del material fundido a fase I, la fracción de sólidos que abandona la subcelda SA3 en fase I ( $y_{A3}^j$ ) es:

$$\begin{aligned}
 y_{A3}^j = & [\dot{m}_{fundido}^j (1 - x_{A3,I-II}^j) + (1 - y_{A2}^{j-1}) C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} x_{A3,II-I}^j \\
 & + y_{A2}^{j-1} C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} (1 - x_{A3,I-II}^j) + (1 - y_{A2}^j) (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j x_{A3,II-I}^j \\
 & + y_{A2}^j (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j (1 - x_{A3,I-II}^j)] / k_3^j m_{A3}^j
 \end{aligned}
 \tag{4.26}$$

donde  $y_{A2}^{j-1}$  corresponde a la fracción de sólidos activos 2 en fase I de la celda  $j-1$ ,  $(1 - y_{A2}^{j-1})$  es la fracción de sólidos activos 2 en fase II de la celda  $j-1$ ,  $C_{fA2}^{j-1}$  es el coeficiente de reparto de los sólidos activos 2 de la celda  $j-1$ ,  $k_2^{j-1}$  el coeficiente de transporte de los sólidos activos 2 de la celda  $j-1$ ,  $m_{A2}^{j-1}$  es la masa de sólidos activos 2 de la celda  $j-1$ ,  $(1 - y_{A2}^j)$  es la fracción de sólidos activos 2 en fase II de la celda  $j$ ,  $C_{fA2}^j$  es el coeficiente de reparto de los sólidos activos 2 de la celda  $j$ ,  $k_3^j$  es el coeficiente de transporte de los sólidos activos 3 de la celda  $j$ ,  $m_{A3}^j$  es la masa de sólidos activos 3 de la celda  $j$ ,  $\dot{m}_{fundido}^j$  es el caudal de fundido en la celda  $j$ ,  $x_{A3,II-I}^j$  es la fracción de sólidos activos 3 convertidos de fase II a I y  $x_{A3,I-II}^j$  es la fracción de sólidos activos 3 convertidos de fase I a II. Las fracciones de sólidos convertidos  $x_{A3,II-I}^j$  y  $x_{A3,I-II}^j$  se calculan mediante las ecuaciones (4.23) y (4.24), respectivamente, evaluadas en el tiempo medio de residencia de los sólidos activos 3 de la celda  $j$  ( $\bar{t}_{A3}^j$ ) y a la temperatura de los sólidos activos 3 de la celda  $j$  ( $T_{A3}^j$ ).

La subcelda pasiva recibe sólidos desde tres corrientes. Dos de ellas provienen de la subcelda anterior, en particular de los sólidos activos 3 y los sólidos pasivos. La tercera corriente procede de los sólidos activos 3 de la misma subcelda. Los sólidos que se encuentran en fase II  $\left( (1 - y_{A3}^{j-1}) C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} \right)$ ,  $\left( (1 - y_{A3}^j) (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j \right)$  y  $\left( (1 - y_P^{j-1}) k_5^{j-1} m_K^{j-1} \right)$  podrían cambiar a fase I y los sólidos alimentados en fase I  $\left( y_{A3}^{j-1} C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} \right)$ ,  $\left( y_{A3}^j (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j \right)$  y  $\left( y_P^{j-1} k_5^{j-1} m_K^{j-1} \right)$  podrían cambiar a fase II, dependiendo del valor de la temperatura de la subcelda pasiva. La fracción de sólidos que abandona la subcelda SP en fase I ( $y_P^j$ ) es:

$$\begin{aligned}
 y_P^j = & \left[ (1 - y_{A3}^{j-1}) C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} x_{P,II-I}^j + y_{A3}^{j-1} C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} (1 - x_{P,I-II}^j) \right. \\
 & + (1 - y_P^{j-1}) k_5^{j-1} m_K^{j-1} x_{P,II-I}^j + y_P^{j-1} k_5^{j-1} m_K^{j-1} (1 - x_{P,I-II}^j) \\
 & + (1 - y_{A3}^j) (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j x_{P,II-I}^j \\
 & \left. + y_{A3}^j (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j (1 - x_{P,I-II}^j) \right] / [k_4^j m_P^j + k_5^j m_K^j]
 \end{aligned}
 \tag{4.27}$$

donde  $y_{A3}^{j-1}$  corresponde a la fracción de sólidos activos 3 en fase I de la celda  $j-1$ ,  $(1 - y_{A3}^{j-1})$  es la fracción de sólidos activos 3 en fase II de la celda  $j-1$ ,  $C_{fA3}^{j-1}$  es el coeficiente de reparto de los sólidos activos 3 de la celda  $j-1$ ,  $k_3^{j-1}$  es el coeficiente de transporte de los sólidos activos 3 de la celda  $j-1$ ,  $m_{A3}^{j-1}$  es la masa de sólidos activos 3 de la celda  $j-1$ ,  $(1 - y_{A3}^j)$  es la fracción de sólidos activos 3 en fase II de la celda  $j$ ,  $C_{fA3}^j$  es el coeficiente de reparto de los sólidos activos 3 de la celda  $j$ ,  $k_4^j$  es el coeficiente de transporte de los sólidos pasivos de la celda  $j$ ,  $m_P^j$  es la masa de los sólidos pasivos de la celda  $j$ ,  $k_5^j$  es el coeficiente de transporte

de los sólidos que fluyen por el fondo del tambor de la celda  $j$ ,  $m_K^j$  es la masa de los sólidos ubicados en el fondo del tambor de la celda  $j$ ,  $x_{P,II-I}^j$  es la fracción de sólidos pasivos convertidos de fase II a I y  $x_{P,I-II}^j$  es la fracción de sólidos pasivos convertidos de fase I a II. Las fracciones de sólidos convertidos  $x_{P,II-I}^j$  y  $x_{P,I-II}^j$  se calculan mediante las ecuaciones (4.23) y (4.24), respectivamente, evaluadas en el tiempo medio de residencia de los sólidos pasivos de la celda  $j$  ( $\bar{t}_p^j$ ) y a la temperatura de los sólidos pasivos de la celda  $j$  ( $T_p^j$ ).

#### 4.8.2. Balance de energía en estado estacionario para sólidos activos 1

La ecuación (4.28) muestra el balance de energía planteado para los sólidos activos 1. Como se explica en sección 4.8.1, los sólidos pueden experimentar cambio sólido-sólido desde la fase I a II o viceversa, dependiendo de la temperatura de la  $j$ -ésima subcelda activa 1.

$$\begin{aligned}
 & y_P^j k_4^j m_P^j x_{A1,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}^j}^{T_P^j} Cp_{KNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_{A1}^j}^{T_{I-II}^j} Cp_{KNO_3,II} dT \right] \\
 & + y_P^j k_4^j m_P^j (1 - x_{A1,I-II}^j) \int_{T_{A1}^j}^{T_P^j} Cp_{KNO_3,I} dT + (1 - y_P^j) k_4^j m_P^j \int_{T_{A1}^j}^{T_P^j} Cp_{KNO_3,II} dT \\
 & + h_{A1}^j A_{A1}^j (T_{aire,sale}^j - T_{A1}^j) = 0
 \end{aligned}
 \tag{4.28}$$

donde  $h_{A1}^j$  es el coeficiente de transferencia de calor por convección entre los sólidos activos 1 y el aire de fluidización de la celda  $j$ ,  $A_{A1}^j$  es el área total de las partículas localizadas en la

$j$ -ésima subcelda activa 1,  $T_{aire,sale}^j$  es la temperatura del aire que egresa de la  $j$ -ésima subcelda activa 1.

#### **4.8.3. Balance de energía en estado estacionario para sólidos activos 2**

La ecuación (4.29) muestra el balance de energía para los sólidos activos 2. El balance considera los cambios de fase I a II y II a I, y la pérdida de calor por convección de los sólidos activos 2 con el aire frío que egresa de la tabla de fluidización.

En la ecuación (4.29)  $h_{A2}^j$  corresponde al coeficiente de transferencia de calor por convección entre los sólidos activos 2 y el aire que egresa de la tabla de fluidización de la celda  $j$ ,  $A_{A2}^j$  es el área total de las partículas localizadas en la subcelda activa 2 de la celda  $j$ ,  $T_{A1}^{j-1}$  es la temperatura de los sólidos activos 1 que egresan de las celdas  $j-1$  y  $T_{aire,21}^j$  es la temperatura del aire que egresa de la celda  $j$ .

$$\begin{aligned}
 & (1 - y_{A1}^{j-1}) C_{fA1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A1}^{j-1} x_{A2,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_{A1}^{j-1}} C_{pKNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) + \int_{T_{A2}^j}^{T_{II-I}} C_{pKNO_3,I} dT \right] \\
 & + (1 - y_{A1}^{j-1}) C_{fA1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A1}^{j-1} (1 - x_{A2,II-I}^j) \int_{T_{A2}^j}^{T_{A1}^{j-1}} C_{pKNO_3,II} dT \\
 & + y_{A1}^{j-1} C_{fA1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A1}^{j-1} x_{A2,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_{A1}^{j-1}} C_{pKNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) \right. \\
 & \left. + \int_{T_{A2}^j}^{T_{I-II}} C_{pKNO_3,II} dT \right] + y_{A1}^{j-1} C_{fA1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A1}^{j-1} (1 - x_{A2,I-II}^j) \int_{T_{A2}^j}^{T_{A1}^{j-1}} C_{pKNO_3,I} dT \\
 & + (1 - y_{A1}^j) (1 - C_{fA1}^j) k_1^j m_{A1}^j x_{A2,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_{A1}^j} C_{pKNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) \right. \\
 & \left. + \int_{T_{A2}^j}^{T_{II-I}} C_{pKNO_3,I} dT \right] + (1 - y_{A1}^j) (1 - C_{fA1}^j) k_1^j m_{A1}^j (1 - x_{A2,II-I}^j) \int_{T_{A2}^j}^{T_{A1}^j} C_{pKNO_3,II} dT \\
 & + y_{A1}^j (1 - C_{fA1}^j) k_1^j m_{A1}^j x_{A2,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_{A1}^j} C_{pKNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) \right. \\
 & \left. + \int_{T_{A2}^j}^{T_{I-II}} C_{pKNO_3,II} dT \right] + y_{A1}^j (1 - C_{fA1}^j) k_1^j m_{A1}^j (1 - x_{A2,I-II}^j) \int_{T_{A2}^j}^{T_{A1}^j} C_{pKNO_3,I} dT \\
 & + h_{A2}^j A_{A2}^j (T_{aire,21}^j - T_{A2}^j) = 0
 \end{aligned}
 \tag{4.29}$$

#### **4.8.4. Balance de energía en estado estacionario para sólidos activos 3**

El balance de la ecuación (4.30) considera los posibles cambios de estado de los sólidos (de fase I a II y viceversa) y la fase sólida final del material fundido que solidifica sobre la superficie de los gránulos. La estructura final de los sólidos depende de la temperatura en el interior de la *j*-ésima subcelda activa 3.

La ecuación (4.30) es válida cuando la temperatura de los sólidos que abandonan la *j*-ésima subcelda activa 3 es menor a la temperatura de cambio de fase I a II ( $T_{I-II}$ ). Cuando lo anterior no sucede, el último término de la ecuación (4.30) debe ser modificado por la ecuación (4.31).

#### **4.8.5. Balance de energía en estado estacionario para sólidos pasivos**

El balance de la ecuación (4.32) considera los cambios de fase sólido-sólido (de fase I a II y viceversa) de los sólidos activos 3 y de los sólidos que avanzan por el fondo provenientes de la celda *j-1* y de los sólidos activos 3 provenientes de la celda *j*.

$$\begin{aligned}
 & (1 - y_{A2}^{j-1}) C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} x_{A3,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_{A2}^{j-1}} C p_{KNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) + \int_{T_{A3}^j}^{T_{II-I}} C p_{KNO_3,I} dT \right] \\
 & + (1 - y_{A2}^{j-1}) C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} (1 - x_{A3,II-I}^j) \int_{T_{A3}^j}^{T_{A2}^{j-1}} C p_{KNO_3,II} dT \\
 & + y_{A2}^{j-1} C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} x_{A3,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_{A2}^{j-1}} C p_{KNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_{A3}^j}^{T_{I-II}} C p_{KNO_3,II} dT \right] \\
 & + y_{A2}^{j-1} C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} (1 - x_{A3,I-II}^j) \int_{T_{A3}^j}^{T_{A2}^{j-1}} C p_{KNO_3,I} dT \\
 & + (1 - y_{A2}^j) (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j x_{A3,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_{A2}^j} C p_{KNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) + \int_{T_{A3}^j}^{T_{II-I}} C p_{KNO_3,I} dT \right] \\
 & + (1 - y_{A2}^j) (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j (1 - x_{A3,II-I}^j) \int_{T_{A3}^j}^{T_{A2}^j} C p_{KNO_3,II} dT \\
 & + y_{A2}^j (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j x_{A3,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_{A2}^j} C p_{KNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_{A3}^j}^{T_{I-II}} C p_{KNO_3,II} dT \right] \\
 & + y_{A2}^j (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j (1 - x_{A3,I-II}^j) \int_{T_{A3}^j}^{T_{A2}^j} C p_{KNO_3,I} dT \\
 & + \dot{m}_{fundido}^j \left[ \int_{T_S}^{T_{fundido}^j} C p_{KNO_3,L} dT + (-\Delta H_S^{T_S}) + \int_{T_{I-II}}^{T_S} C p_{KNO_3,I} dT + x_{A3,I-II}^j (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) \right. \\
 & \left. + x_{A3,I-II}^j \int_{T_{A3}^j}^{T_{I-II}} C p_{KNO_3,II} dT + (1 - x_{A3,I-II}^j) \int_{T_{A3}^j}^{T_{I-II}} C p_{KNO_3,I} dT \right] = 0
 \end{aligned} \tag{4.30}$$

$$\dot{m}_{fundido}^j \left[ \int_{T_S}^{T_{fundido}^j} C p_{KNO_3,L} dT + (-\Delta H_S^{T_S}) + \int_{T_{A3}^j}^{T_S} C p_{KNO_3,I} dT \right] \tag{4.31}$$

$$\begin{aligned}
 & (1 - y_{A3}^{j-1}) C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} x_{P,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_{A3}^{j-1}} C_{pKNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) + \int_{T_P^j}^{T_{II-I}} C_{pKNO_3,I} dT \right] \\
 & + (1 - y_{A3}^{j-1}) C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} (1 - x_{P,II-I}^j) \int_{T_P^j}^{T_{A3}^{j-1}} C_{pKNO_3,II} dT \\
 & + y_{A3}^{j-1} C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} x_{P,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_{A3}^{j-1}} C_{pKNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_P^j}^{T_{I-II}} C_{pKNO_3,II} dT \right] \\
 & + y_{A3}^{j-1} C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} (1 - x_{P,I-II}^j) \int_{T_P^j}^{T_{A3}^{j-1}} C_{pKNO_3,I} dT \\
 & + (1 - y_{A3}^j) (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j x_{P,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_{A3}^j} C_{pKNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) + \int_{T_P^j}^{T_{II-I}} C_{pKNO_3,I} dT \right] \\
 & + (1 - y_{A3}^j) (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j (1 - x_{P,II-I}^j) \int_{T_P^j}^{T_{A3}^j} C_{pKNO_3,II} dT \\
 & + y_{A3}^j (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j x_{P,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_{A3}^j} C_{pKNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_P^j}^{T_{I-II}} C_{pKNO_3,II} dT \right] \\
 & + y_{A3}^j (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j (1 - x_{P,I-II}^j) \int_{T_P^j}^{T_{A3}^j} C_{pKNO_3,I} dT \\
 & + (1 - y_P^{j-1}) k_5^{j-1} m_K^{j-1} x_{P,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_P^{j-1}} C_{pKNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) + \int_{T_P^j}^{T_{II-I}} C_{pKNO_3,I} dT \right] \\
 & + (1 - y_P^{j-1}) k_5^{j-1} m_K^{j-1} (1 - x_{P,II-I}^j) \int_{T_P^j}^{T_P^{j-1}} C_{pKNO_3,II} dT + y_P^{j-1} k_5^{j-1} m_K^{j-1} (1 - x_{P,II-I}^j) \int_{T_P^j}^{T_P^{j-1}} C_{pKNO_3,I} dT \\
 & + y_P^{j-1} k_5^{j-1} m_K^{j-1} x_{P,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_P^{j-1}} C_{pKNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_P^j}^{T_{I-II}} C_{pKNO_3,II} dT \right] = 0
 \end{aligned}
 \tag{4.32}$$

#### 4.8.6. Temperatura media de los sólidos en la celda $j$

La temperatura media adiabática de los sólidos en la celda  $j$ , se determina según el siguiente balance:

$$\begin{aligned}
 & y_{A1}^j C_{fA1}^j k_1^j m_{A1}^j \int_{T_R}^{\bar{T}^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT + (1 - y_{A1}^j) C_{fA1}^j k_1^j m_{A1}^j \int_{T_R}^{\bar{T}^j} C_{p_{KNO_3,II}} dT + y_{A2}^j C_{fA2}^j k_2^j m_{A2}^j \int_{T_R}^{\bar{T}^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT \\
 & + (1 - y_{A2}^j) C_{fA2}^j k_2^j m_{A2}^j \int_{T_R}^{\bar{T}^j} C_{p_{KNO_3,II}} dT + y_{A3}^j C_{fA3}^j k_3^j m_{A3}^j \int_{T_R}^{\bar{T}^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT \\
 & + (1 - y_{A3}^j) C_{fA3}^j k_3^j m_{A3}^j \int_{T_R}^{\bar{T}^j} C_{p_{KNO_3,II}} dT + y_P^j k_5^j m_K^j \int_{T_R}^{\bar{T}^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT \\
 & + (1 - y_P^j) k_5^j m_K^j \int_{T_R}^{\bar{T}^j} C_{p_{KNO_3,II}} dT \\
 & = y_{A1}^j C_{fA1}^j k_1^j m_{A1}^j \int_{T_R}^{T_{A1}^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT + (1 - y_{A1}^j) C_{fA1}^j k_1^j m_{A1}^j \int_{T_R}^{T_{A1}^j} C_{p_{KNO_3,II}} dT \\
 & + y_{A2}^j C_{fA2}^j k_2^j m_{A2}^j \int_{T_R}^{T_{A2}^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT + (1 - y_{A2}^j) C_{fA2}^j k_2^j m_{A2}^j \int_{T_R}^{T_{A2}^j} C_{p_{KNO_3,II}} dT \\
 & + y_{A3}^j C_{fA3}^j k_3^j m_{A3}^j \int_{T_R}^{T_{A3}^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT + (1 - y_{A3}^j) C_{fA3}^j k_3^j m_{A3}^j \int_{T_R}^{T_{A3}^j} C_{p_{KNO_3,II}} dT \\
 & + y_P^j k_5^j m_K^j \int_{T_R}^{T_P^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT + (1 - y_P^j) k_5^j m_K^j \int_{T_R}^{T_P^j} C_{p_{KNO_3,II}} dT
 \end{aligned} \tag{4.33}$$

donde  $\bar{T}^j$  es el temperatura media de los sólidos en la celda  $j$  y  $T_R$  es la temperatura de referencia.

#### 4.8.7. Balance de energía en estado estacionario para aire en zonas activas 1 y 2

Debido a la baja humedad en la zona desértica donde se produce el nitrato de potasio, se desprecia el contenido de agua en dicha corriente. Los balances de energía para el aire en las zonas 1 y 2 están dados por las ecuaciones (4.33) y (4.34), respectivamente.

$$\dot{m}_{aire,entra}^j \int_{T_{aire,sale}^j}^{T_{aire,21}^j} Cp_{aire} dT - h_{A1}^j A_{A1}^j (T_{aire,sale}^j - T_{A1}^j) = 0 \quad (4.34)$$

$$\dot{m}_{aire,entra}^j \int_{T_{aire,21}^j}^{T_{aire,entra}^j} Cp_{aire} dT - h_{A2}^j A_{A2}^j (T_{aire,21}^j - T_{A2}^j) = 0 \quad (4.35)$$

#### 4.8.8. Cálculo del coeficiente de transferencia de calor por convección y área de transferencia de calor de las partículas

Los coeficientes de transferencia de calor por convección en las zonas activas 1 y 2 propuestos en el modelo corresponden a los utilizados para el modelado de secadores rotatorios. Alvarez y Shene, (1994), Cao y Langrish (2000) y Wardjiman y Rhodes (2009) sugieren que el coeficiente de transferencia de calor por convección puede ser descrito por la correlación de Ranz y Marshall (1952):

$$h_r^j = \left( \frac{k_{aire}}{D_{sv_r}^j} \right) [2 + 0.6Re^{1/2}Pr^{1/3}] \quad r = A1 \text{ y } A2 \quad (4.36)$$

donde  $k_{aire}$  es la conductividad térmica del aire,  $\bar{D}_{sv}^j$  es el diámetro medio de las partículas de la celda  $j$  que conserva la superficie y el volumen de la población,  $Re$  es el número de Reynolds y  $Pr$  es el número de Prandtl.

En los secadores rotatorios se puede considerar que la cortina de partículas cae en forma perpendicular al flujo de aire y el número de Reynolds se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación (Wardjiman y Rhodes, 2009):

$$Re = \frac{\bar{D}_{sv_r}^j v_{aire} \rho_{aire}}{\mu_{aire}} \quad r = A1 \text{ y } A2 \quad (4.37)$$

donde  $v_{aire}$  es la velocidad,  $\rho_{aire}$  es la densidad y  $\mu_{aire}$  es la viscosidad del aire de fluidización, respectivamente.

El número de Prandtl en la ecuación (4.36) está definido por:

$$Pr = \frac{Cp_{aire} \mu_{aire}}{k_{aire}} \quad (4.38)$$

donde  $Cp_{aire}$  es la capacidad calorífica del aire de fluidización.

Suponiendo que las partículas son esféricas y su densidad es constante, la masa total de partículas ubicadas en las zonas activas 1 y 2 de la celda  $j$  se puede escribir de la siguiente forma:

$$m_r^j = \frac{\pi}{6} (\bar{D}_{sv_r}^j)^3 \rho_p N_r^j \quad r = A1 \text{ y } A2 \quad (4.39)$$

donde  $N_r^j$  es el número de partículas presentes en las zonas activas 1 o 2 y  $\rho_p$  es la densidad de las partículas.

El área de todas las partículas en cualquier zona activa se determina según:

$$A_r^j = \pi (\bar{D}_{sv_r}^j)^2 N_r^j \quad r = A1 \text{ y } A2 \quad (4.40)$$

En consecuencia, el área total de transferencia de calor de las partículas ubicadas en las zonas activas 1 y 2 se obtiene combinando las ecuaciones (4.39) y (4.40):

$$A_r^j = \frac{6m_r^j}{\rho_p \bar{D}_{sv_r}^j} \quad r = A1 \text{ y } A2 \quad (4.41)$$

Como se explicó en la Sección 3.5.1, el diámetro  $\bar{D}_{sv}^j$  se reemplaza por  $\bar{D}_{nv}^j$  (diámetro medio de las partículas de la celda  $j$  que conserva el número y la masa o volumen de la población) debido a que en esta etapa del modelado del FDG aún no es posible realizar estimaciones de

la distribución de tamaño de partículas. El diámetro  $\bar{D}_{nv}^j$  se determina según la ecuación (3.21) o (3.22).

Esta simplificación será removida posteriormente en el Capítulo 5 cuando se resuelva el balance de población del FDG, y se disponga entonces de la distribución de tamaño de partículas en cada celda de la unidad.

#### 4.9. Parámetros Geométricos y Condiciones de Operación del FDG

Considerando los datos geométricos y operativos del FDG definidos en la sección 3.7, se resuelven simultáneamente los balances de energía y masa de la unidad.

**Tabla 4.10.** Caso base FDG: variables geométricas y operativas.

<i>Geometría del Tambor.</i>		<i>Geometría y Ubicación de la Tabla de Fluidización.</i>	
$D_d, (m)$	4.3	$X_0, (m)$	0.45
$L_d, (m)$	8.6	$L_{ft_1}, (m)$	1.19
$\alpha_d, (^\circ)$	5	$L_{ft_2}, (m)$	1.75
		$\varepsilon_1, (^\circ)$	37
<i>Número y Geometría de elevadores.</i>		<i>Variables operativas.</i>	
$l', (m)$	0.07	$\dot{m}_s^0, kg s^{-1}$	8.3
$l, (m)$	0.24	$\dot{m}_{fundido}, kg s^{-1}$	8.3
$\alpha_A, (^\circ)$	135	$\dot{m}_{aire}, kg s^{-1}$	25
$L_f, (m)$	8.6	$\omega, rad s^{-1}$	0.52
		$T_s^0, ^\circ C$	25
		$T_{fundido}, ^\circ C$	350
		$T_{aire}^0, ^\circ C$	25

Como caso base se define un caudal de aire de 25 kg/s, el cual permite conseguir un enfriamiento adiabático de los sólidos hasta 130-140°C y garantizar que las partículas que abandonan la unidad posean una estructura cristalina romboédrica (Kaltenbach-Thuring, 1999; Kumar y Nath, 2005a; Westphal et al., 1993). Además, se asume que el aire que ingresa a la tabla de fluidización y los sólidos alimentados al granulador se encuentran a 25°C, y todos están en fase II, que es la fase estable del nitrato de potasio a temperatura ambiente.

Las propiedades termodinámicas del aire se determinan considerando la temperatura del aire en cada subcelda, eliminando así el supuesto incorporado durante la resolución de los balances de masa (en el capítulo anterior, las propiedades del aire se calcularon para una temperatura media de 90°C).

Todos los parámetros geométricos y las variables operativas seleccionadas se resumen en la Tabla 4.10.

#### **4.10. Solución Numérica**

Para resolver los balances de energía del modelo de celdas del FDG en estado estacionario, inicialmente se resuelve el balance de masa en cada celda según se explica en la Sección 3.8.

Una vez resuelto el balance de masa de la *j*-ésima celda, se plantean los balances de energía para los sólidos en las tres subzonas activas (SA1, SA2 y SA3) y la pasiva (SP), además de los balances de energía para el aire en las zonas activas 1 y 2.

El sistema de ecuaciones a resolver se completa incorporando las expresiones para calcular las fracciones de sólidos en fase I (ecuaciones 4.22, 4.25-4.27) y las expresiones

cinéticas para estimar las fracciones de sólidos convertidos desde fase II a I (ecuaciones 4.23) y viceversa (ecuación 4.24) para las cuatro subzonas, respectivamente. En total el sistema de ecuaciones está formado por 18 ecuaciones algebraicas, las cuales deben ser resueltas en simultáneo.

El procedimiento de cálculo descrito se repite según el número de celdas seleccionado. Para el caso base se conservan las 30 celdas utilizadas para resolver el balance de masa, las cuales permitieron una buena precisión de la solución y a la vez un moderado tiempo de cómputo (el error en las predicciones de las masas fue menor al 0.2%).

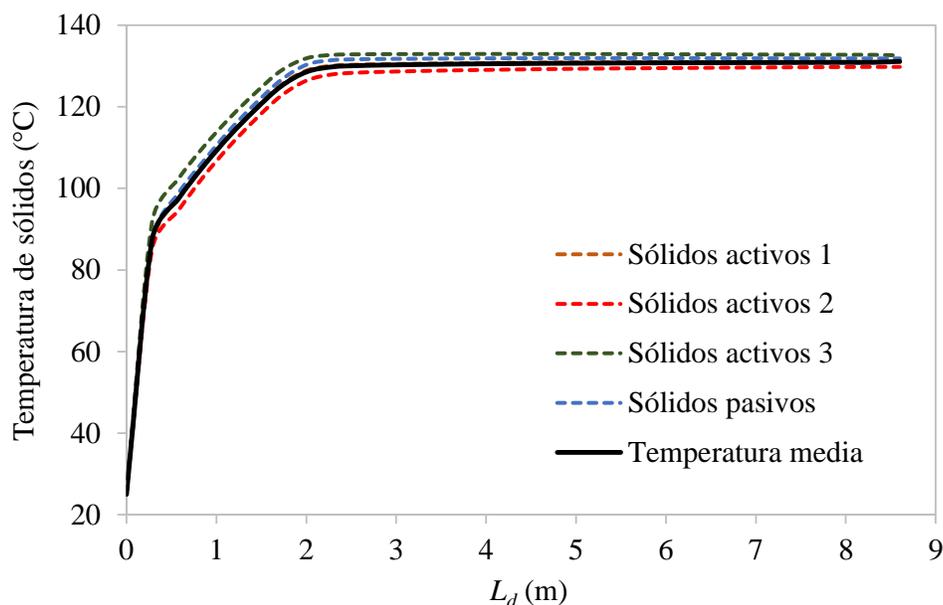
## **4.11. Resultados y Discusión**

### **4.11.1 Caso Base**

De acuerdo al modelo de celdas propuesto en esta tesis y para el caso base descrito en la Tabla 4.10, en la Figura 4.18 se muestran los perfiles axiales de temperatura de los sólidos de las tres subzonas activas y pasiva. Adicionalmente, se presenta el perfil de la temperatura media de los sólidos determinado haciendo uso de la ecuación 4.35.

La Figura 4.18 indica que los perfiles de temperatura de los sólidos en las distintas zonas son muy similares. En consecuencia, el valor de temperatura media representa adecuadamente la tendencia de las 4 zonas modeladas. De acuerdo a lo descrito anteriormente, se utilizaron 30 celdas para representar la longitud del granulador. El ascenso térmico en la primera celda, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 85°C, es

abrupto y causado por el calor que aporta la solidificación del fundido y la transformación del material solidificado desde la fase I a II (la cual ocurre a temperaturas inferiores a 118°C).

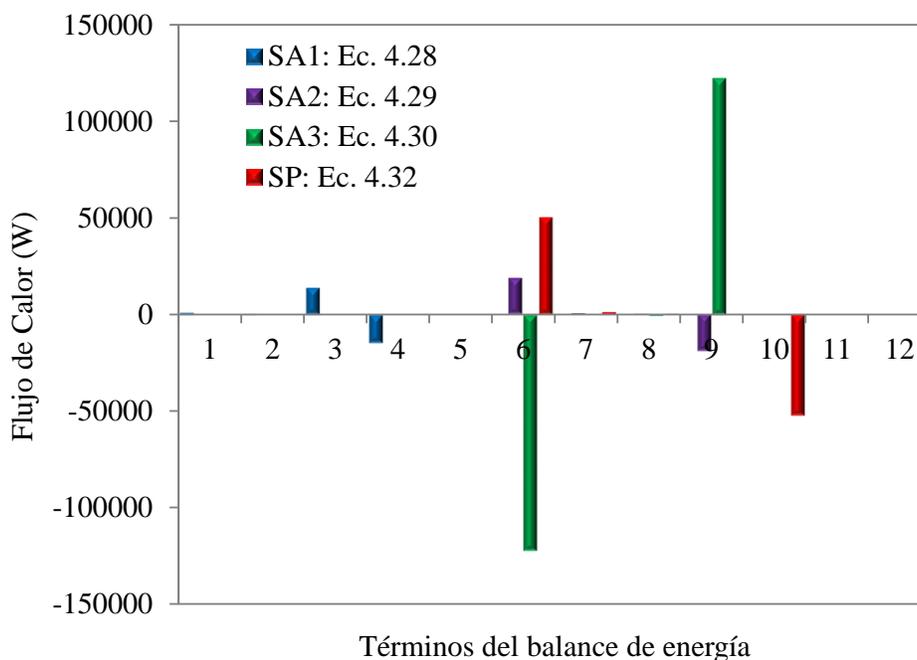


**Figura 4.18.** Perfiles de temperatura de los sólidos activos y pasivos y de la temperatura media de los sólidos a lo largo del FDG para el caso base de la Tabla 4.10.

La Figura 4.19 muestra los valores de todos los términos de los balances de energía de sólidos activos 1, 2, 3 y pasivos para la primera celda.

Los términos de mayor magnitud corresponden a los términos del balance de energía de los sólidos activos 3 (ver ecuación 4.30). El sexto término incluye los sólidos provenientes de la celda activa 2 en fase II que no se transforman a fase I, los cuales sufren calentamiento en esta zona. El cambio entálpico endotérmico del sexto término es prácticamente compensado por el flujo calórico liberado en el proceso de solidificación del fundido y posterior transformación de sólidos en fase I a II (noveno término). Respecto a los restantes términos del balance de energía para los sólidos activos 3 en la primera celda, cabe mencionar que como no hay aporte de sólidos de celdas anteriores, los cuatro primeros términos del

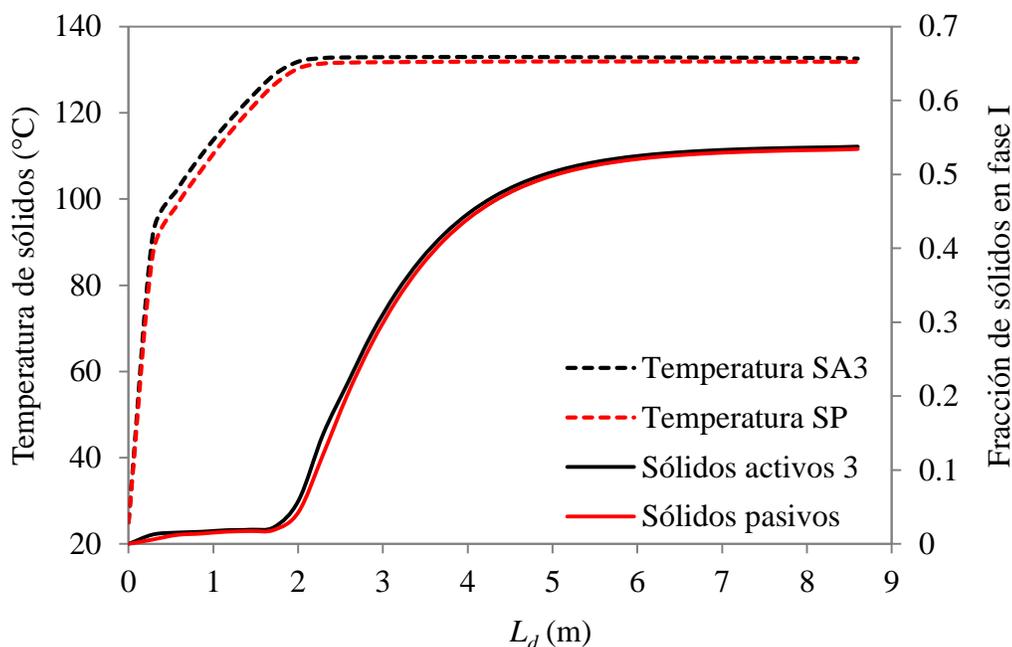
balance de energía son nulos (ver ecuación 4.30). El quinto término incluye los sólidos provenientes de la celda activa 2 en fase II que se transforman a fase I. Debido a que este proceso no se lleva a cabo, básicamente porque los sólidos aún no alcanzan el nivel de temperatura adecuado para experimentar el cambio de fase sólido-sólido, este término también es nulo. Los dos restantes términos (séptimo y octavo) incluyen los sólidos en fase I provenientes de la celda activa 2 que pueden experimentar o no cambio a fase II, respectivamente. El séptimo término es nulo debido a que el proceso de cambio de fase I a II no ocurre (los sólidos aumentan de temperatura). El aporte del octavo término al balance de energía es prácticamente nulo, esto se debe a que el caudal de sólidos en fase I proveniente de la celda activa 2 es muy bajo (el porcentaje de sólidos en fase 1 presentes en la celda activa 3 es alrededor de 0.3%).



**Figura 4.19.** Términos de los balances de energía de los sólidos activos 1, 2, 3 y pasivos para la primera celda ( $j=1$ ) y el caso base de la Tabla 4.10.

Un razonamiento análogo puede seguirse para interpretar los signos y magnitud de los términos de los balances de energía de los sólidos activos 1 y 2 y pasivos esquematizados en la Figura 4.19.

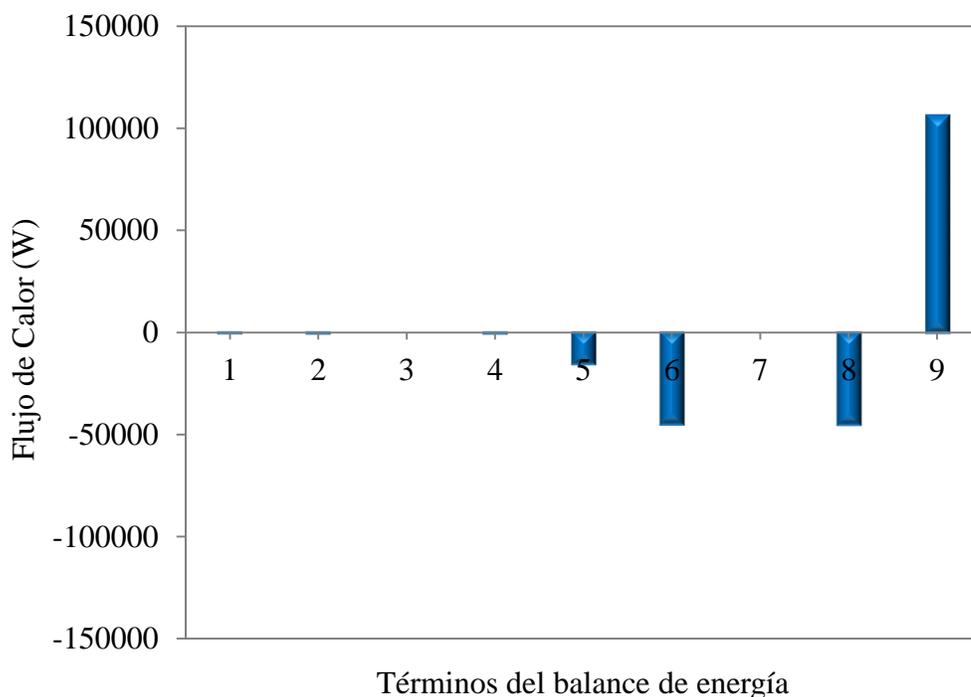
En la Figura 4.20 se muestran nuevamente los perfiles axiales de temperatura junto con los de la fracción de gránulos en fase I, correspondientes a los sólidos activos 3 y pasivos. Los resultados indican que la temperatura de los sólidos en ambas zonas, SA3 y SP, aumenta hasta aproximadamente un 23% de la longitud total del granulador. En esta sección, tal como se mencionó, tanto la solidificación del fundido como la transición sólido-sólido desde fase I a II son procesos exotérmicos que contribuyen al calentamiento de los sólidos (ver Tabla 4.4).



**Figura 4.20.** Perfiles de temperatura y de la fracción en fase I de sólidos activos 3 y pasivos a lo largo del FDG para el caso base de la Tabla 4.10.

A partir de la cota axial donde la temperatura alcanza los 130°C (valor al que se inicia la transformación II-I), la temperatura no sufre modificaciones. Esta situación se debe a que la energía aportada por el fundido, luego que se solidifica, no es suficiente para que toda la carga de sólidos que abandona la celda activa 3 aumente de temperatura y adicionalmente, en el caso de aquellos sólidos que se encuentran en fase II, experimenten cambio hacia la fase I (el cambio cristalino de fase II a I es endotérmico, ver Tabla 4.1).

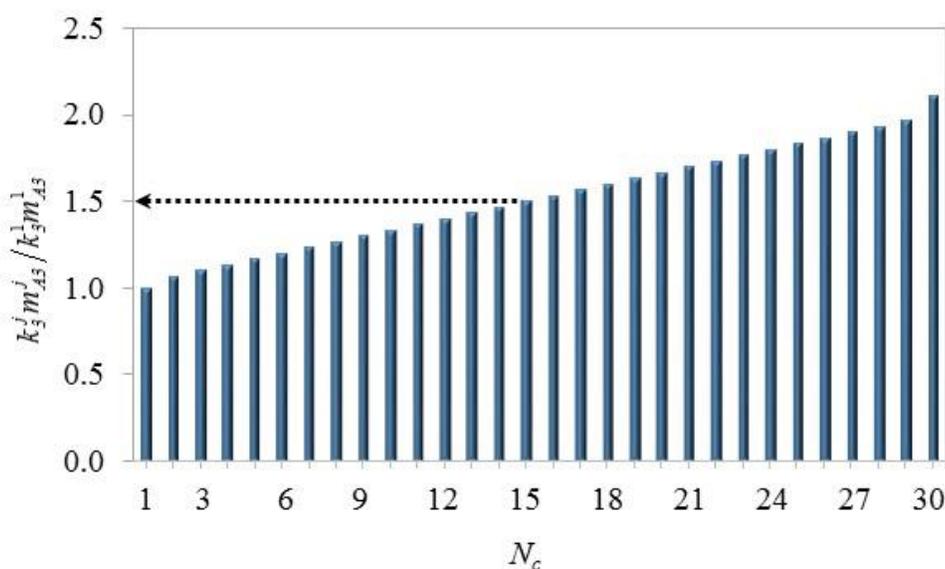
La Figura 4.21 muestra los valores de los términos del balance de energía de los sólidos activos 3 ubicados a un 50 % de la longitud total del granulador. A esta distancia de la entrada del granulador los perfiles de temperaturas de sólidos son prácticamente constantes (ver Figura 4.20).



**Figura 4.21.** Términos del balance de energía de los sólidos activos 3 ubicados a un 50% de la longitud total de la unidad ( $j=15$ ) para el caso base de la Tabla 4.10.

La Figura 4.21 muestra que una pequeña fracción de la energía liberada por la solidificación del fundido (término 9, ecuación 4.30) es utilizada por los sólidos en fase II para cambiar a fase I. De acuerdo al balance de energía, en la zona de sólidos activos 3 de la celda 15, sólo un 14.4% de esta energía (término 5, ecuación 4.30) es consumida en el proceso de cambio de fase sólido-sólido. El 85.6% restante es entregado a los sólidos que provienen, en la cota axial estudiada, de la zona 2 (términos 6 y 8, ecuación 4.30).

La Figura 4.22 muestra el aumento de la carga de sólidos circulantes que abandonan la zona activa 3 a lo largo del granulador.

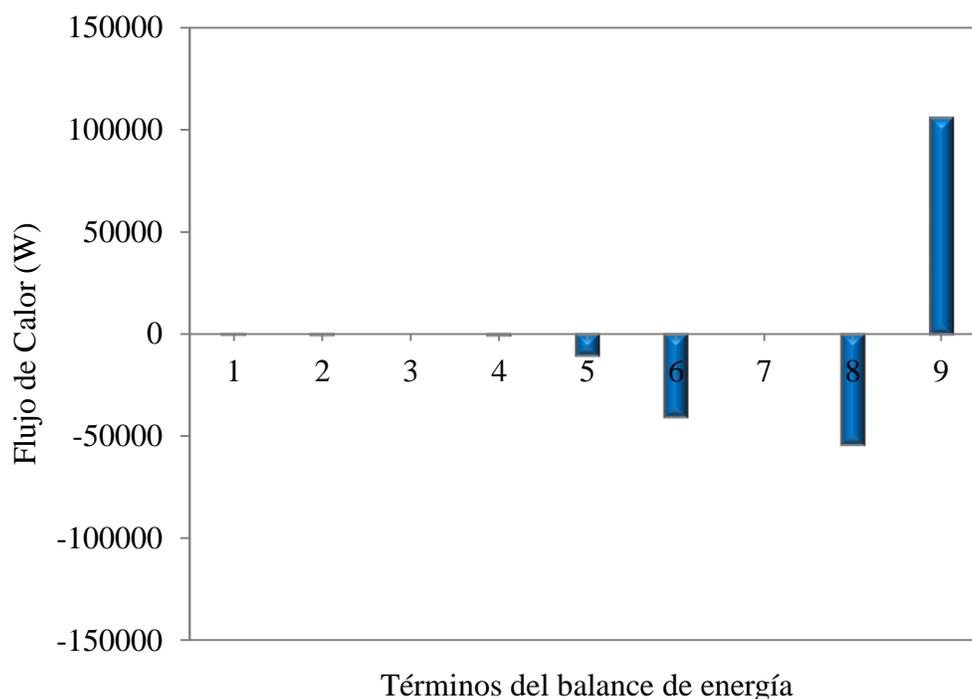


**Figura 4.22.** Razón del caudal de sólido descargado de la zona activa 3 por cada celda respecto del caudal de sólidos descargado desde la primera celda para el caso base de la Tabla 4.10.

Como lo indica la Figura 4.22, en la mitad de la longitud axial del granulador, los sólidos descargados desde la zona activa 3 han aumentado en un 50% respecto del mismo caudal de sólidos descargados en la primera celda. Dado que el caudal de fundido que ingresa a cada celda es el mismo a lo largo del granulador, este considerable aumento de caudal de sólidos

(combinado con la fracción de sólidos en fase II convertidos a fase I) explica por qué la temperatura de la zona activa 3 permanece prácticamente constante hacia la salida del equipo. Este efecto se hace más importante en la última celda, en donde esta razón de caudales de sólidos aumenta en un 100%. Este aumento es consecuencia de la relación del caudal de sólidos de entrada al caudal de ligante seleccionada, la cual es 1:1.

La Figura 4.23 muestra los valores de los términos del balance de energía de los sólidos activos 3 de la última celda de la unidad.



**Figura 4.23.** Términos del balance de energía de los sólidos activos 3 ubicados en la última celda ( $j=30$ ) para el caso base de la Tabla 4.10.

De acuerdo al balance de energía de los sólidos activos 3 de la última celda, sólo un 9.9% de la energía entregada por la solidificación del fundido (término 9, ecuación 4.30) es consumida por el cambio de fase sólido-sólido (término 5, ecuación 4.30). El 90.1% restante

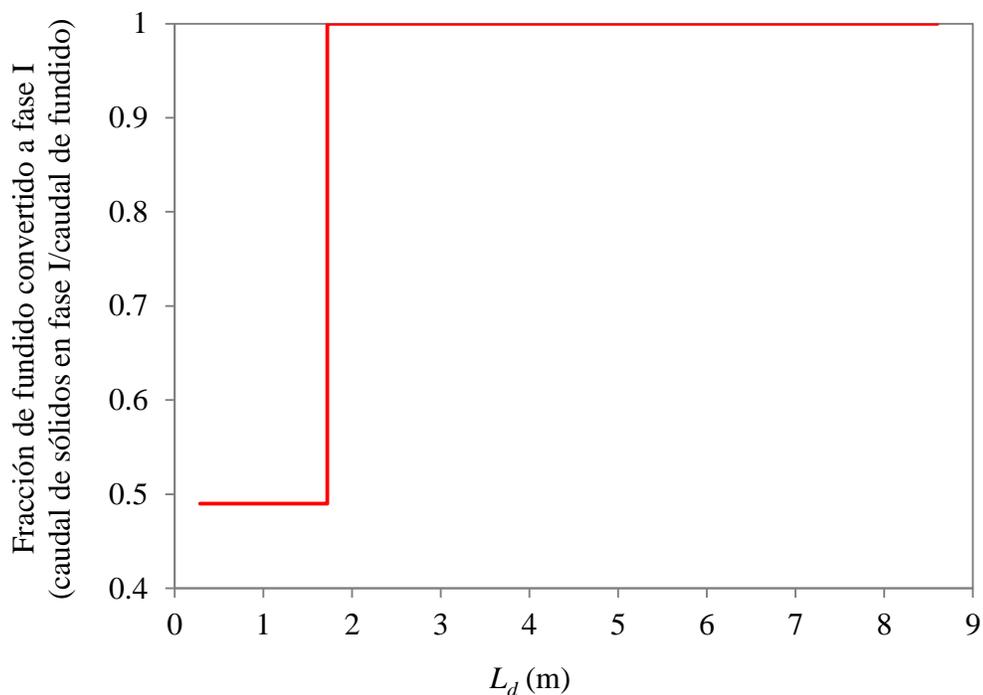
es entregado para calentar los sólidos que provienen de la zona activa 2, los cuales representan el doble de los sólidos circulantes a la entrada.

Debido a que el proceso de transición desde fase II a fase I es limitado y el principal aporte de sólidos en fase I proviene de la solidificación del ligante, el cual se distribuye uniformemente en la coordenada axial, la fracción de sólidos transformada a fase I en cada subzona (SA3 y SP) es prácticamente la misma, superando ligeramente el 50% a la salida de la unidad (ver Figura 4.20). Considerando que la alimentación consiste en sólidos en fase II, en las primeras celdas los sólidos en fase I provienen de la solidificación del fundido. En esta zona del granulador la fracción de sólidos en fase I es baja debido a que el fundido incorporado solidifica a fase I y una gran parte de estas partículas se transforman a fase II. En esta sección el aporte de sólidos en fase I que provienen desde las celdas activas 1 y 2 es menor debido a que los gránulos en este estado cristalino pueden experimentar cambio de fase I a II.

A medida que las partículas avanzan por el granulador y aumentan de temperatura, la fracción de sólidos en fase I aumenta debido a que el fundido una vez que se solidifica lo hace a fase I (para temperaturas mayores a 118°C) y gradualmente deja de cambiar hacia la fase II. La Figura 4.24 muestra la fracción de fundido convertido a fase I en función de la longitud del granulador.

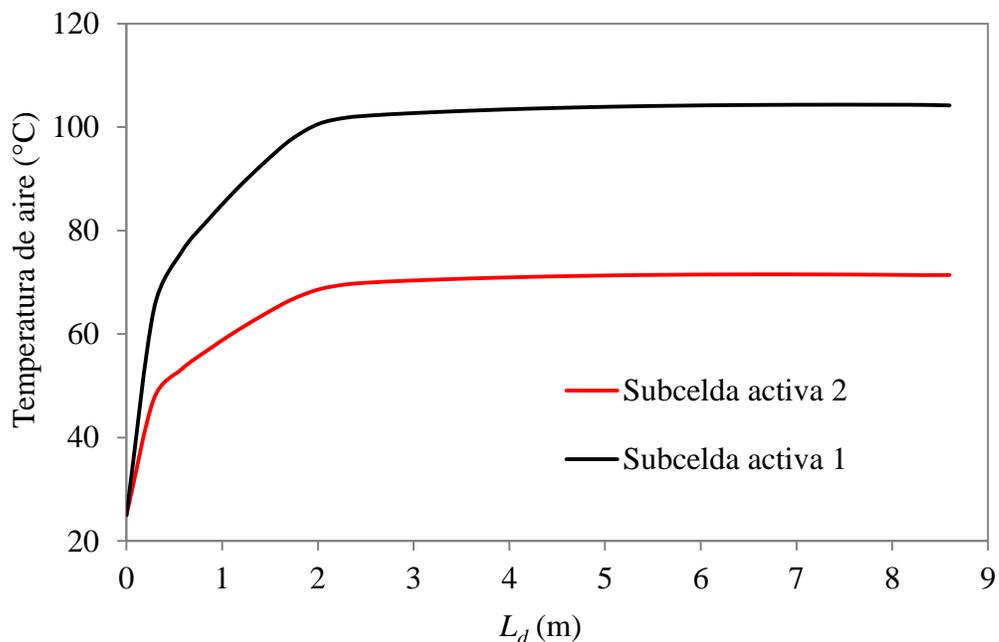
Finalmente, en la zona cercana al punto de salida, la fracción de sólidos en fase I presenta un crecimiento moderado hasta alcanzar un valor aproximadamente constante (Figura 4.20). Si bien el proceso de solidificación del ligante es una fuente continua de sólidos en fase I, a la salida del granulador, se deben considerar las partículas que cambian de fase II a fase I. Dado que los sólidos que cambian de fase II a I no representan un flujo considerable, el

caudal másico de sólidos en fase I es relativamente pequeño respecto a la gran carga circulante de sólidos en el interior de la unidad. Esta mezcla de corrientes de sólidos en distintas fases provoca que la fracción de sólidos en fase I no evidencie cambios importantes.



**Figura 4.24.** Fracción de sólidos en fase I provenientes de la solidificación del fundido a lo largo del FDG para el caso base de la Tabla 4.10.

La Figura 4.25 muestra los perfiles de temperaturas del aire que abandona las subceldas activas 1 y 2. En cercanías a la entrada, los sólidos aumentan rápidamente de temperatura debido a la solidificación del ligante, y las partículas que ascienden desde la zona pasiva hasta las subceldas activas 1 y 2, transfieren calor al aire provocando que el mismo abandone estas zonas a una temperatura cada vez mayor. En esta sección el proceso de cambio de fase I a II ocurre, pero no tiene una gran influencia en el balance energético (término 1 de la ecuación 4.28, ver Figura 4.19).



**Figura 4.25.** Perfiles de temperatura del aire que abandona las subceldas activas 1 y 2 a lo largo del FDG para el caso base de la Tabla 4.10.

El ascenso de temperatura del aire que egresa de las subceldas activas alcanza rápidamente un valor máximo a los 2 metros aproximadamente, de manera similar a lo que ocurre con la temperatura de los sólidos. Esto sucede por el efecto combinado de la de las partículas que ingresan a las subceldas activas 1 y 2. Los sólidos que ascienden desde la zona pasiva poseen una temperatura cada más estable (ver Figura 4.20) a medida que avanzan por el granulador y los sólidos que ingresan desde la subcelda anterior poseen una temperatura más baja respecto de los sólidos provenientes de la subcelda pasiva. Por este motivo y considerando que la carga de sólidos circulantes aumenta (a diferencia del caudal de aire que es constante en cada subcelda), el calor cedido por los sólidos pasivos debe ser entregado tanto a los sólidos que ingresan desde la subcelda anterior como al aire de enfriamiento, provocando que la temperatura del aire alcanza un valor prácticamente constante. La temperatura de salida del aire de las subceldas activas 1 y 2 es de 73 y 103.9°C, respectivamente.

Debido a que en el caso base el granulador opera en condición subcargado, los elevadores tienen la capacidad de transportar más material axialmente, pudiendo acompañar el aumento de sólidos circulantes. Este fenómeno provoca que el flujo de sólidos que ingresa las subceldas activas 1 y 2 aumente (ver Figura 4.26).

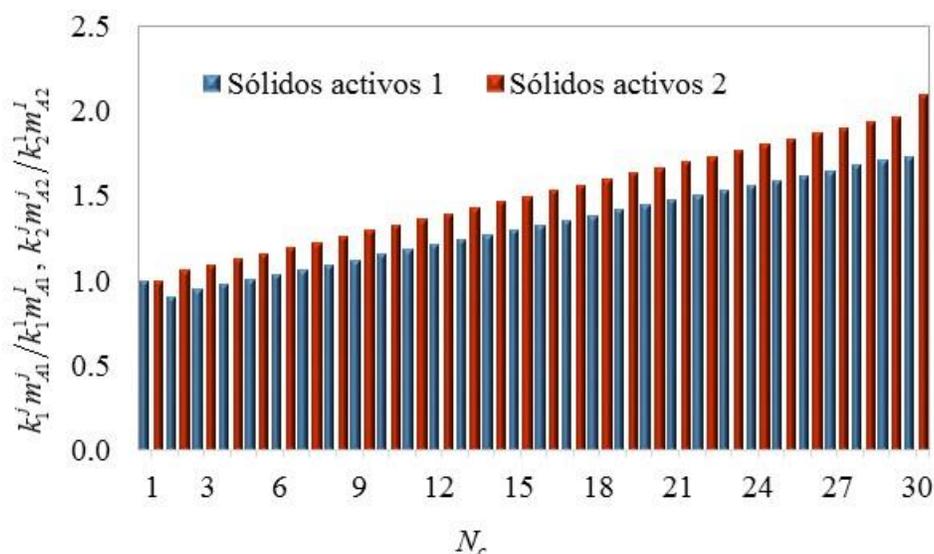
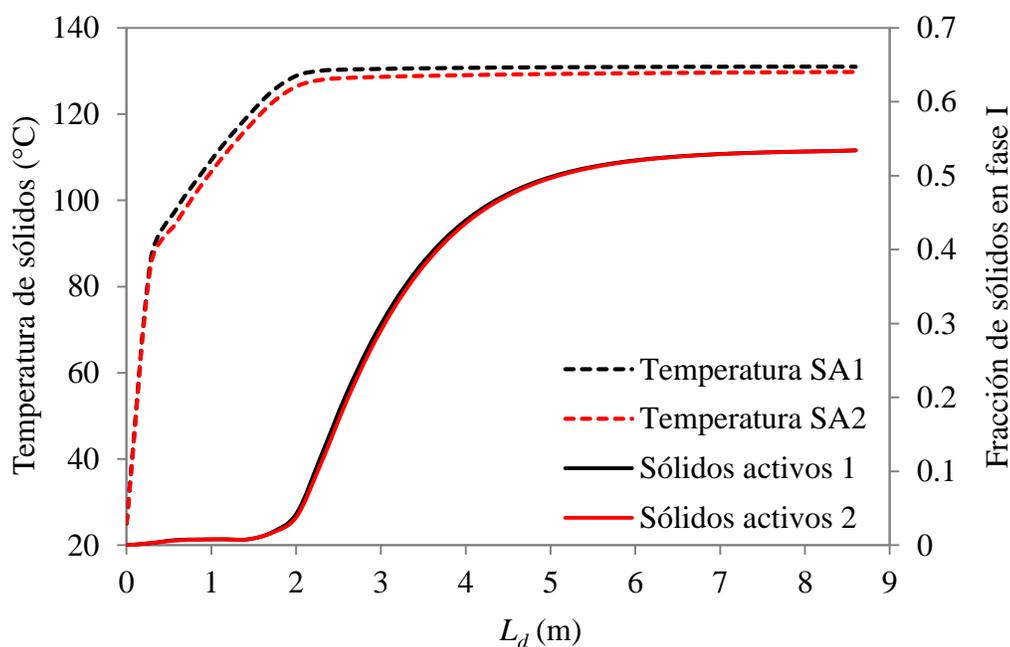


Figura 4.26. Razón del caudal de sólido descargado desde las zonas activa 1 y 2 por cada celda al caudal de sólidos respectivo descargado desde la primera celda para el caso base de la Tabla 4.10.

La Figura 4.27 muestra, para el caso base, los perfiles de temperatura y de la fracción de gránulos en fase I para los sólidos activos 1 y 2. De modo similar a los perfiles de temperatura de los sólidos activos 3 y pasivos, se detectan dos zonas claramente definidas (una de aumento térmico y otra de perfil constante). En la primera sección de temperaturas inferiores a los 130 °C, la fracción de material en fase I (proveniente del fundido) que no se transformó a fase II durante el enfriamiento del ligante en la subzona activa 3 es pequeña. Adicionalmente, parte de estos sólidos podrían sufrir transformación desde fase I a II (por enfriamiento) lo cual explica el bajo valor de esta variable en esta sección del granulador. Luego a medida que los sólidos avanzan por el granulador y alcanzan la tabla de fluidización

a mayor temperatura, la fracción de sólidos en fase I aumenta básicamente debido a solidificación del fundido. Finalmente, en la sección donde la temperatura de los gránulos es prácticamente constante, la fracción de sólidos en fase I aumenta levemente debido a que la carga interna de material crece de tal manera que aun cuando hay transformación hacia la fase I, por enfriamiento del ligante, el caudal transformado es una pequeña fracción del total y no se traduce en cambios significativos en la fracción másica de sólidos en fase I.



**Figura 4.27.** Perfiles de temperatura y fracción en fase I de sólidos activos 1 y 2 a lo largo del FDG para el caso base de la Tabla 4.10.

#### 4.11.2 Influencia de las variables operativas sobre el estado térmico del FDG

En los circuitos de granulación existe la posibilidad de modificar la relación de reciclaje. Si las condiciones operativas lo permiten, en algunos procesos de aumento de tamaño es posible

aumentar el caudal de fundido y con ello obtener partículas de mayor tamaño, lo cual significa que la relación de reciclo disminuye. La Figura 4.28 muestra el perfil axial de temperatura media de los sólidos para diferentes razones de reciclo. Se observa un comportamiento similar a los anteriores, existiendo una zona importante del granulador donde la temperatura de los sólidos es prácticamente constante. Resulta evidente que al aumentar el caudal de fundido (menor relación de reciclo), los sólidos reciben mayor energía, producto de la solidificación del mismo, por lo cual el aumento de temperatura es más abrupto.

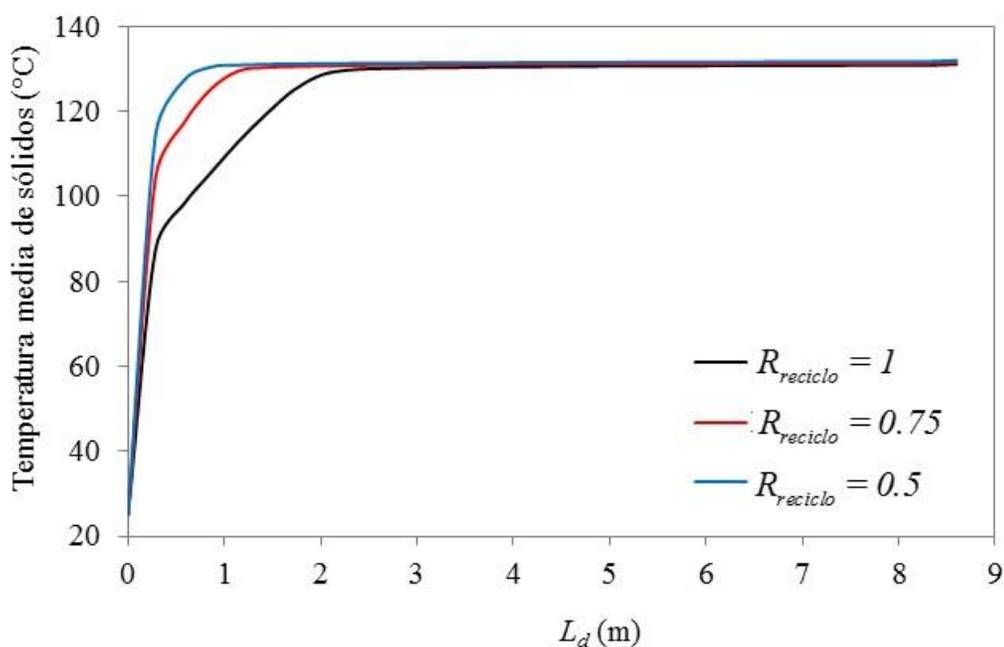
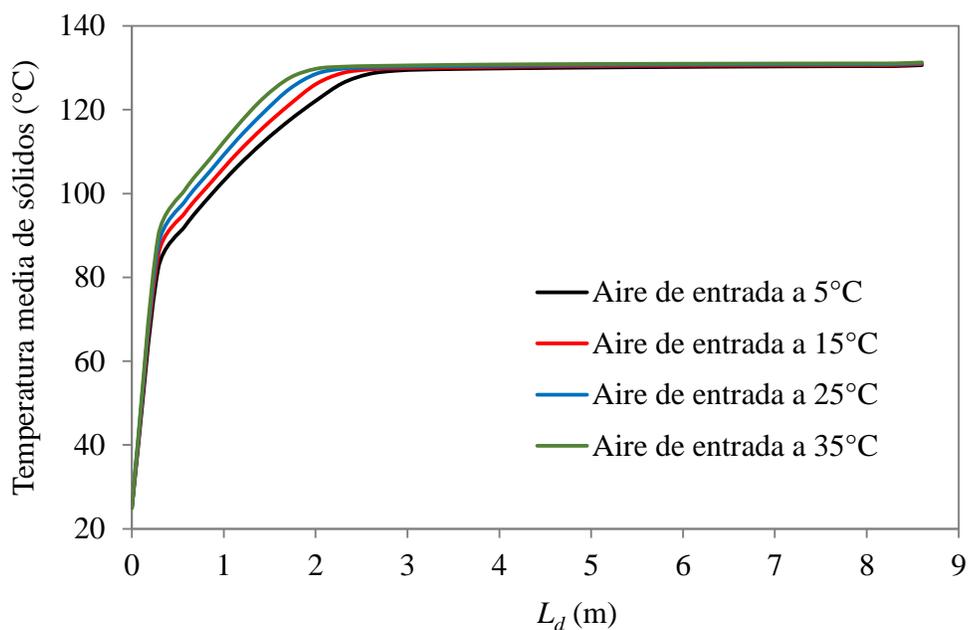


Figura 4.28. Perfil axial de temperatura media de los sólidos para diferentes razones de reciclo.

Para controlar los fenómenos térmicos que ocurren en el interior del granulador se necesita analizar las condiciones de operación del aire de enfriamiento con el fin de controlar las significativas variaciones térmicas de los sólidos.

En este sentido se evalúa el efecto de la temperatura de entrada del aire sobre la performance del granulador. Se ensayaron temperaturas de entrada de aire de 5, 15, 25 y 35°C (ya que en las zonas desérticas donde se produce el nitrato de potasio, las temperaturas del aire cambian bruscamente durante el día), manteniendo constantes el resto de las variables de acuerdo a lo establecido para el caso base. La Figura 4.29 muestra el perfil axial de la temperatura media de los sólidos en el interior del granulador para diferentes condiciones del aire de entrada.

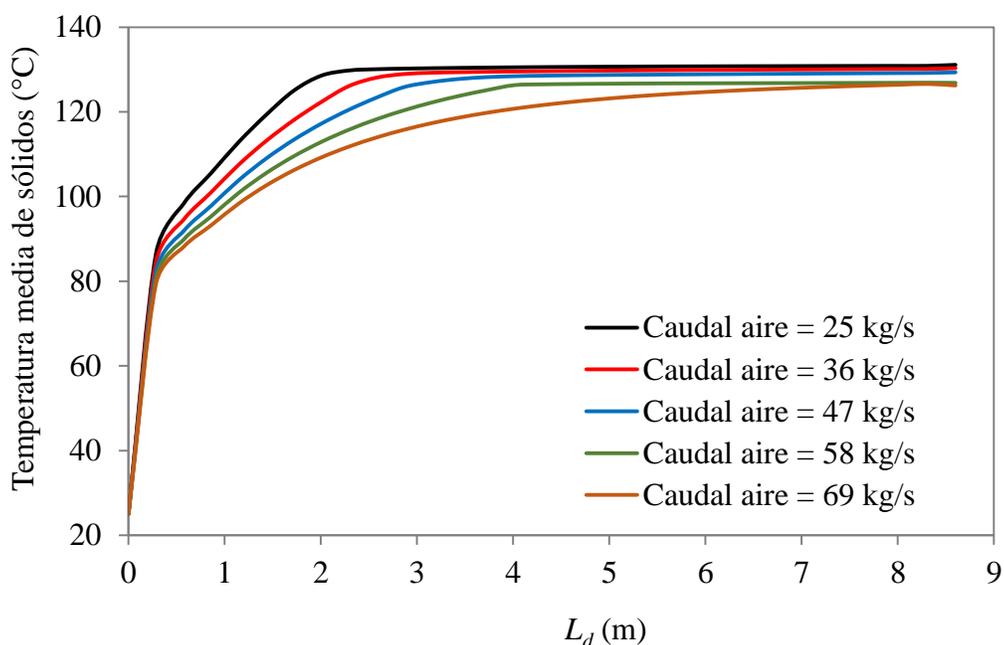


**Figura 4.29.** Perfil axial de temperatura media de los sólidos para diferentes temperaturas del aire de fluidización alimentado al FDG.

En la Figura 4.29 se observa que las variaciones en temperatura del aire alimentado al granulador no afectan la operación de forma significativa. Los posibles cambios en el gradiente de temperaturas debido a las oscilaciones climáticas térmicas no resultan en

términos energéticos lo suficientemente grandes para contrarrestar la energía liberada por la solidificación del fundido.

Considerando que la temperatura del aire, como era de prever, no permite modular significativamente la temperatura de los sólidos, se estudió el efecto del uso de distintos caudales de aire de enfriamiento. En ese sentido, se aumentó el caudal de aire de fluidización, manteniendo las demás variables de acuerdo al caso base propuesto. En la Figura 4.30 se muestra el efecto del caudal de aire de enfriamiento sobre el perfil axial de temperatura media de los sólidos.



**Figura 4.30.** Perfil axial de temperatura media de los sólidos para diferentes caudales de aire de fluidización.

Se observa que a medida que aumenta el caudal de aire de enfriamiento, la sección del granulador donde la temperatura permanece casi constante es menos extensa y se desplaza hacia la salida del granulador. Este cambio en el perfil de temperatura de los sólidos se debe

a la mayor capacidad de enfriamiento de la unidad. Para el caso base (25 kg/s) la temperatura media de salida de los sólidos es de alrededor de 131°C, en cambio cuando el caudal de aire aumenta hasta los 69 kg/s (caudal 2.8 veces mayor) los sólidos abandonan la unidad a 126°C aproximadamente.

La menor temperatura de salida de sólidos, disminuye la factibilidad del cambio de fase II a I lo cual sería beneficioso en términos de la calidad física de los gránulos de nitrato de potasio. En efecto, y como se mencionó anteriormente, los cambios estructurales sólido-sólido están asociados a pequeñas modificaciones en la densidad que provocan alteraciones superficiales (similares a grietas) en las partículas, las cuales afectan negativamente sus propiedades mecánicas.

#### **4.12. Conclusiones**

En este capítulo, se presenta la formulación del balance de energía para un FDG. El modo de abordar su planteo es innovador y no existen en la literatura modelos que capten todos los efectos térmicos posibles en este tipo de unidades.

El modelo presentado en este capítulo, el cual estima el perfil axial de temperatura del aire y de los sólidos en diferentes zonas del FDG así como las fracciones de sólidos en cada fase cristalina (I o II), constituye una herramienta fundamental para describir el comportamiento térmico en el FDG y predecir la calidad de los gránulos de nitrato de potasio a la salida de la unidad, en términos de su estructura cristalina y por ende de sus propiedades mecánicas.

Los perfiles de temperatura de los sólidos activos en las distintas subzonas y de los sólidos pasivos indican que las condiciones térmicas no cambian drásticamente entre las distintas subzonas identificadas en el modelo. Por lo tanto, la estimación del perfil de la temperatura media de los sólidos proporciona una correcta representación del comportamiento térmico de los sólidos a lo largo del granulador.

La incorporación de las cinéticas de cambios de fases permite eliminar predicciones erróneas tanto en términos de la historia térmica de los sólidos dentro del granulador como de la estructura cristalina (parámetro de calidad relevante) del producto de granulación. Las simulaciones desarrolladas señalan que la transición sólido desde fase II a I se lleva a cabo parcialmente, descartando la posibilidad de que todos los sólidos experimenten en forma instantánea este cambio de fase.

Los cambios de fase I a II ocurren en ciertas etapas del proceso, en efecto esta transformación tiene lugar hacia la entrada del equipo donde los sólidos poseen relativas bajas temperaturas. En esta zona del granulador, este fenómeno (cambio de fase I-II) ocurre durante el enfriamiento de los sólidos por el aire de enfriamiento que abandona la tabla de fluidización (zona de sólidos activos 1 y 2) y durante el enfriamiento del material proveniente de la solidificación del fundido (zona de sólidos activos 3).

El análisis de sensibilidad llevado a cabo demuestra que la temperatura de entrada del aire de fluidización, dentro del rango de temperaturas ambiente factibles, no impacta significativamente sobre la operación del granulador. En cambio, el caudal de aire de fluidización logra modular en mayor extensión la temperatura de salida de los sólidos. Se verifica la importancia de establecer los caudales de aire de operación óptimos en términos de la calidad física del producto final. La correcta definición de esta variable operativa

permite que los sólidos no estén expuestos a intermitentes cambios estructurales, garantizando que el producto presente una resistencia mecánica favorable que asegure su calidad no sólo durante los procesos de producción, almacenamiento y embarque, sino también al momento de entrega a destinatario final.

Respecto de la razón de reciclo, la utilización de caudales de ligante mayores al caudal de sólidos alimentado (i.e., mayor producción de la planta) requerirá la adecuación del caudal de aire de enfriamiento si se pretende mantener controlada la temperatura de los sólidos y consecuentemente la calidad física de los mismos.

# *Capítulo 5*

## Balance en estado estacionario de un FDG basado en balances de masa, energía y población

### **5.1. Introducción**

Establecer las condiciones óptimas de operación en los procesos de aumento de tamaño implica, como en muchas otras operaciones unitarias, conocer o estimar, el patrón de flujo de sólidos, los caudales y las temperaturas de todas las corrientes que participan en el proceso. Sin embargo, disponer de esta información no es suficiente. En efecto, uno de los objetivos de la granulación, y en particular la aplicada a la industria de los fertilizantes, es conseguir un producto con una granulometría específica que le permita competir en el mercado (Braumann et al, 2010; Shirley et al., 1982). Por lo tanto, en el diseño y modelado de granuladores y circuitos de granulación, es de gran importancia comprender el efecto de las variables operativas sobre la granulometría del producto para poder controlar la distribución de tamaño de partículas (*Particle Size Distribution*, PSD) del producto granular obtenido (Immanuel y Doyle, 2005; Thuring et al., 1988).

Esta situación impone una clara diferencia entre los procesos que involucran el tratamiento de sólidos y aquellos donde se manejan gases o líquidos. Comúnmente el modelado de los procesos en fase fluida implica un adecuado estudio de los balances de masa, energía y cantidad de movimiento para su completa descripción. Por su parte, los procesos que manipulan sólidos particulados requieren de una herramienta adicional que permita predecir las propiedades de las partículas (Hounslow and Wynn, 1992; Holdich, 2002; Rhodes, 1998; Seville et al., 1997). El balance de población (*Population Balance Equation*, PBE) es una ley de conservación que permite establecer como se distribuyen las partículas sobre una o varias propiedades de interés (por ejemplo: el tamaño, la densidad, la porosidad, etc.) para caracterizar una dada población en función del tiempo y de las coordenadas espaciales del equipo donde el sistema particulado sufre transformaciones (Alopaeus et al., 2008; Gunawan et al., 2004; Litster et al., 1995; Saleh et al., 2003). Para el caso particular de aumento de tamaño por recubrimiento en un FDG, conociendo los valores de las variables operativas del equipo, la resolución del PBE permite estimar la distribución de tamaño de partículas a la salida del granulador. La granulometría del producto que abandona el granulador impacta de manera directa sobre la performance del circuito de granulación y, consecuentemente, sobre la calidad de los gránulos clasificados como producto en especificación (Cotabarren et al., 2011).

Específicamente, para el FDG no se han reportado en la literatura abierta modelos matemáticos que permitan la estimación de la PSD de los gránulos que abandonan la unidad. Dentro de los granuladores similares al estudiado en esta Tesis, sólo se han publicados algunos modelos para granuladores de tambor rotatorio (Adetayo et al., 1995; Reddy et al., 1998; Wang y Cameron, 2002; Wang et al., 2006). Los modelos reportados son aplicables a procesos continuos y discontinuos, donde el ligante es una solución acuosa. Además,

consideran el aumento de tamaño a través de dos mecanismos que ocurren en simultáneo: recubrimiento y aglomeración. En consecuencia, los modelos y resultados publicados en la literatura abierta no pueden ser extendidos de manera directa a un FDG donde ocurre recubrimiento puro de las semillas mediante la atomización de un ligante fundido. Como se mencionó en el Capítulo 2, en un granulador pueden existir varios mecanismos que simultáneamente causen cambios en el tamaño de las partículas. Si se consideran como factibles todos los procesos de cambio de tamaño posibles, el PBE queda representado por una ecuación de tipo integro-diferencial con un alto nivel de complejidad de resolución (Balliu et al., 2004; Gerstlauer et al., 2006; Kumar y Ramkrishna, 1996). Sólo para casos límites muy simples el PBE presenta solución analítica, por esta razón muchos investigadores han propuesto una serie de métodos numéricos aptos para la resolución del PBE (Bertin et al., 2016; Bove et al., 2005; Hounslow et al., 1988; Nicmanis y Hounslow, 1996; Kumar y Ramkrishna, 1997; Mahoney y Ramkrishna, 2002).

Teniendo en cuenta la importancia y dificultad de predecir la distribución de tamaño de partículas a la salida del granulador, en este capítulo se plantea y resuelve el balance de población para el FDG operando en estado estacionario. El PBE propuesto para el FDG considera el complejo patrón de flujo de los sólidos propuesto y, en conjunto con los balances de masa y energía, proporciona una completa representación matemática de la unidad. Los resultados obtenidos a partir de la resolución del PBE permiten valorar el diseño de la unidad anteriormente basado en los balances de masa, energía y la estimación de las velocidades de mínima fluidización y terminal.

## **5.2. Caracterización de sistemas particulados**

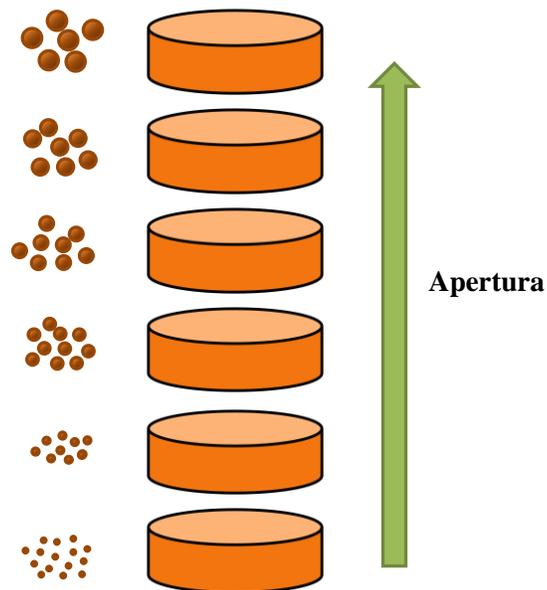
Los sistemas particulados están presentes en una amplia variedad de procesos industriales tales como: cristalización, granulación, sedimentación, floculación, etc., los cuales están caracterizados por la presencia de una fase continua y una fase dispersa (Borchert et al., 2009; Coufort et al. 2007, Darelius, 2006; Nopens et al., 2005). Las partículas presentes en la fase dispersa pueden ser cristales, gránulos o burbujas, las cuales poseen diversas propiedades de interés tales como tamaño, composición, porosidad, etc. Generalmente, el tamaño es una propiedad relevante en los procesos de granulación. Existen distintas maneras de medir esta propiedad, en el caso de partículas esféricas basta con una dimensión (por ejemplo el diámetro) para calcular diferentes propiedades de las mismas (volumen, superficie, longitud, etc.). Por el contrario, para una partícula irregular se suele relacionar alguna o algunas propiedades geométricas de la misma con las correspondientes a una esfera, para calcular finalmente un diámetro equivalente (Holdich, 2002; Rhodes, 1998; Seville et al., 1997).

Por otra parte, los procesos industriales de granulación manejan poblaciones de altísimo número de partículas y de diferentes tamaños. La caracterización de estos sistemas particulados polidispersos requiere de técnicas adecuadas para el muestreo y estimación de PSDs.

### **5.2.1. Métodos experimentales para determinar la distribución de tamaño de partículas**

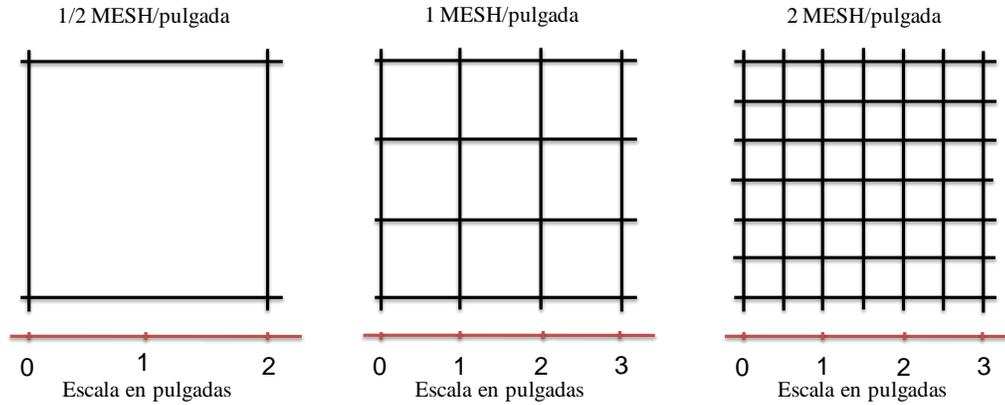
Existen varias técnicas experimentales que permiten cuantificar la distribución de tamaño de partículas de una muestra. Entre otras se pueden mencionar: microscopía, difracción láser,

tamizado, técnicas de elutriación, etc. (Holdich, 2002; Xu, 2002). El tamizado es la técnica experimental más conocida y utilizada en la industria de fertilizantes, básicamente porque las partículas son relativamente grandes y el método es simple y de bajo costo. El análisis de tamaño de partículas por tamizado se lleva cabo en una torre de tamices con mallas de distinta apertura (ver Figura 5.1), las cuales habitualmente siguen una progresión geométrica. Los tamices permiten clasificar el material en diferentes fracciones definidas por los tamaños de las mallas incluidas en la torre (Allen, 2003; Green y Perry, 2008; Rhodes, 1998).



**Figura 5.1.** Torre de tamices.

Los tamices están estandarizados y se nombran de acuerdo a su número de malla, el cual está relacionado con el número de aperturas por pulgada lineal (MESH) y el espesor del alambre. Cuanto mayor es el MESH, menor es la apertura. En la Figura 5.2 se muestran mallas con diferente MESH (Allen, 2003).



**Figura 5.2.** Mallas de diferente MESH.

La torre de tamices se construye dejando el tamiz con mayor apertura (menor MESH) en el extremo superior y posicionando en el fondo un recipiente ciego que recibe las partículas más pequeñas que el tamaño de la apertura del último tamiz de la torre (ver Figura 5.1). La fracción de material de tamaño mayor que la apertura de la malla de un determinado tamiz se denomina fracción retenida y la porción de material menor que la apertura de la malla se denomina fracción pasante (Fertilizer Manual, 1998).

El tamizado incluye la carga de la muestra de partículas por la parte superior de la torre, la cual se somete a vibración por un tiempo definido. Luego, se pesan las fracciones retenidas en cada tamiz. Obviamente, este método proporciona la información de la distribución de tamaño en masa (Xu, 2002). Si se requiere, esta distribución puede ser transformada de una distribución en masa a número. En este caso se necesita: información de la densidad, asumir una geometría para las partículas y conocer el tamaño de las mismas que se supone es el promedio de las aperturas de dos tamices consecutivos (el que las retiene y el inmediato superior). Esta suposición permite la conversión de la distribución basada en una variable a otra, pero a la vez la hace menos exacta que la original.

### 5.2.2. Histogramas

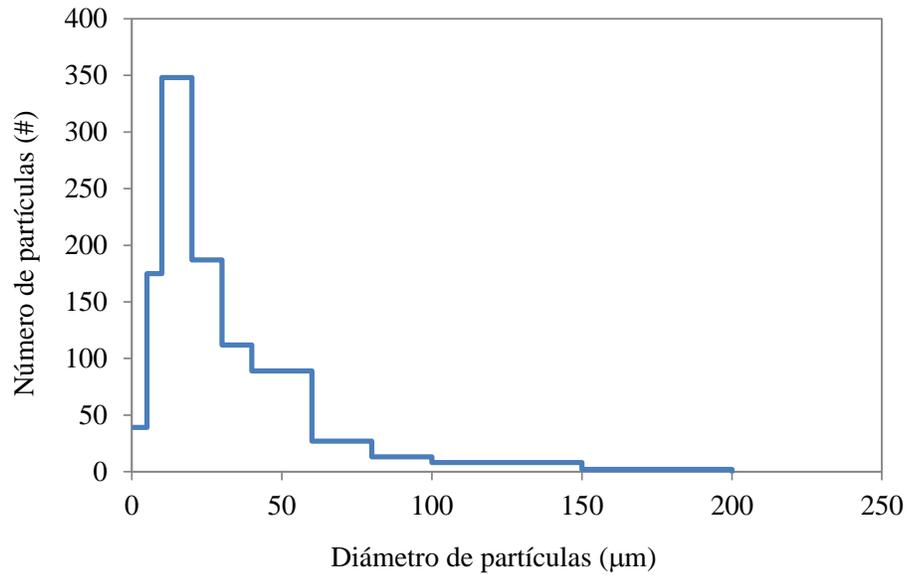
En la Tabla 5.1 se muestran, a modo de ejemplo, los resultados obtenidos a partir de un ensayo experimental que permite clasificar el número de partículas respecto a su tamaño (rango de tamaños y número de partículas por clase).

**Tabla 5.1:** Resultados de un ensayo experimental para el análisis de tamaño de partículas de una dada muestra (datos extraídos de Seville et al., 1997).

Intervalo de tamaños ( $\mu\text{m}$ )	Número de partículas (#)	Porcentaje de partículas pasantes acumuladas (%)	Distribución de frecuencia ( $\#/\mu\text{m}$ )	Distribución de frecuencia normalizada ( $1/\mu\text{m}$ )
<i>0-5</i>	39	3.9	7.8	0.00780
<i>5-10</i>	175	21.4	35	0.03500
<i>10-20</i>	348	56.2	34.8	0.03480
<i>20-30</i>	187	74.9	18.7	0.01870
<i>30-40</i>	112	86.1	11.2	0.01120
<i>40-60</i>	89	95.0	4.45	0.00445
<i>60-80</i>	27	97.7	1.35	0.00135
<i>80-100</i>	13	99.0	0.65	0.00065
<i>100-150</i>	8	99.8	0.16	0.00016
<i>150-200</i>	2	100.0	0.04	0.00004
<b>Total:</b>	1000			

La muestra está constituida por 1000 partículas y los resultados señalan la cantidad de partículas presentes en los distintos intervalos de tamaño o clases. Una forma sencilla de resumir esta información, y de fácil interpretación, es el histograma de frecuencia. Éste se construye graficando en un eje horizontal intervalos de tamaño seleccionados para clasificar la población, y sobre cada intervalo se dibuja un rectángulo de altura igual al número de observaciones que corresponden a dicho intervalo o clase. En el eje vertical se puede graficar número, área, masa, volumen o cualquier propiedad de las partículas que pueda ser cuantificada y que a la vez pueda ser expresada como una magnitud absoluta, fraccional o

porcentual (Sotomayor y Wisniewski, 2001). La Figura 5.3 muestra el histograma del número de partículas correspondiente a los datos presentados en la Tabla 5.1.



**Figura 5.3.** Histograma de frecuencia en número.

En la búsqueda de una representación expresada como una función continua, las curvas acumuladas pasantes o retenidas se utilizan ampliamente para caracterizar las distribuciones de tamaño de partículas. La curva acumulada pasante se construye estimando la cantidad acumulada menor que un determinado tamaño. Esta nueva función, en términos de números de partículas, se define como:

$$N_{q+1}^p = \sum_{j=1}^q N_j \quad (5.1)$$

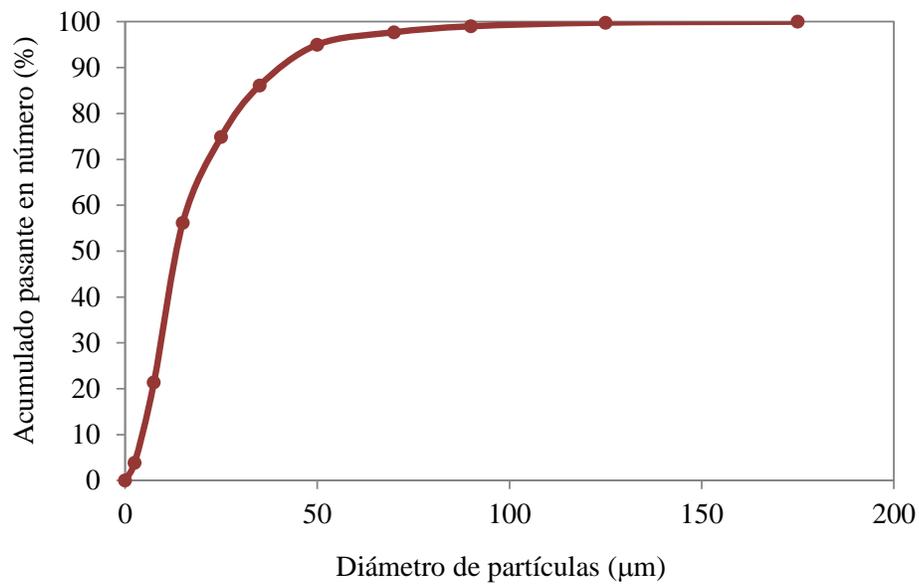
donde  $N_{q+1}^p$  representa el número total (#) de partículas menores que el tamaño  $L_{q+1}$  y  $N_j$  representa el número de partículas presentes en el intervalo  $q$ , es decir el número de partículas con tamaños entre  $L_q$  y  $L_{q+1}$ .

A su vez, la función acumulada pasante se puede expresar de manera normalizada según la siguiente ecuación:

$$F_{q+1} = \frac{\sum_{j=1}^q N_j}{N_T} = \frac{N_{q+1}^p}{N_T} \quad (5.2)$$

donde  $F_{q+1}$  representa la fracción de partículas menores que el tamaño  $L_{q+1}$ , mientras que  $N_T$  representa el número total de partículas de la población (#).

La Figura 5.4 muestra la curva acumulada pasante porcentual en número correspondiente al sistema particulado descrito en la Tabla 5.1.



**Figura 5.4.** Distribución acumulada pasante construida a partir de los datos de la Tabla 5.1.

### 5.2.3. Distribución de frecuencia o función de densidad

Generalmente la comparación de muestras a través de histogramas resulta compleja, debido a que la altura de los rectángulos que constituyen el histograma depende directamente

del ancho del intervalo de tamaño de partículas. Inclusive, una misma muestra puede presentar un histograma distinto sólo por el hecho de ser sometida a ensayos de tamizado con diferentes torres de tamices (Seville et al., 1997; Bucalá y Piña, 2007).

Para evitar esta dificultad, se recomienda representar la población en términos de una función continua denominada función de distribución de frecuencia o función de densidad.

Cuando la información conocida es el número de partículas por intervalo de tamaño, la función de densidad en número se define como sigue (Holdich, 2002):

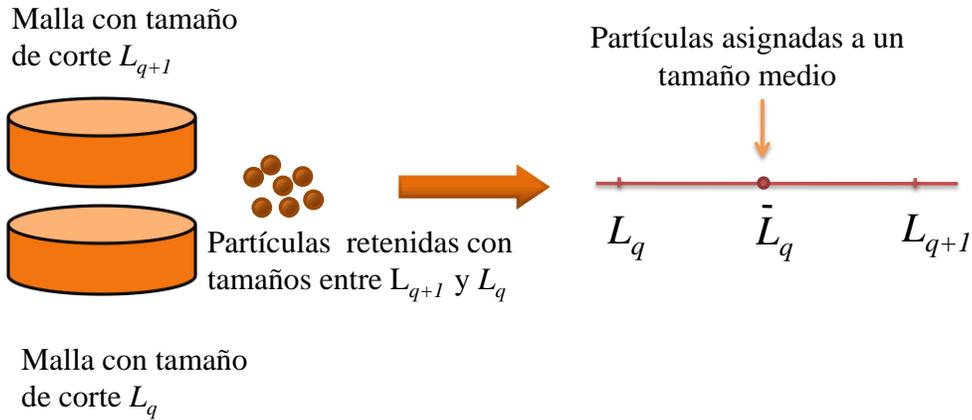
$$n_q = \frac{N_q}{L_{q+1} - L_q} = \frac{N_q}{\Delta L_q} = \frac{N_{q+1}^p - N_q^p}{\Delta L_q} \quad (5.3)$$

donde  $n_q$  es la función de distribución de frecuencia o función densidad en número ( $\#/\mu\text{m}$ ) y  $\Delta L_q$  representa el ancho del intervalo  $q$  de tamaño de partículas ( $\mu\text{m}$ ). Para cada intervalo, el valor de la función densidad se asigna a su tamaño medio aritmético. Es decir, si el intervalo de tamaño queda definido por dos nodos consecutivos  $L_q$  y  $L_{q+1}$ , el tamaño medio aritmético  $\bar{L}_q$  se calcula de acuerdo a la siguiente ecuación:

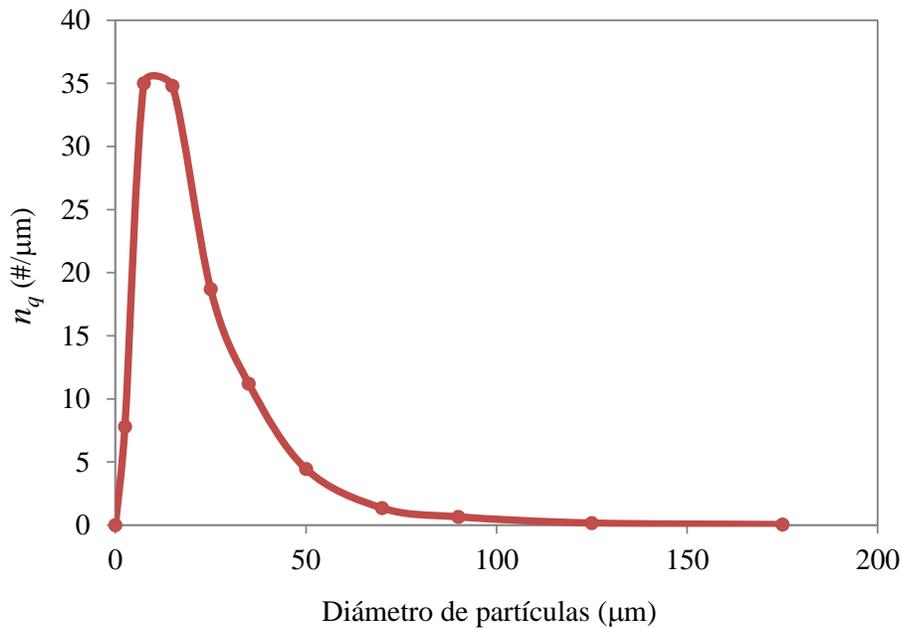
$$\bar{L}_q = \frac{(L_q + L_{q+1})}{2} \quad (5.4)$$

donde  $\bar{L}_q$  es el tamaño medio aritmético de la clase  $q$ , el cual depende de la variable seleccionada para caracterizar la población (e.g., diámetro medio, volumen medio, etc.),  $L_q$  corresponde al menor tamaño de partículas del  $q$ -ésimo intervalo y  $L_{q+1}$  corresponde al mayor tamaño de partículas del mismo intervalo.

La Figura 5.5 muestra un ejemplo de la estimación del tamaño medio para el caso de un ensayo realizado por tamizado.



**Figura 5.5.** Estimación del tamaño medio de partículas en un ensayo por tamizado.



**Figura 5.6.** Función de densidad en número para los datos de la Tabla 5.1.

En general la función de densidad tiene por ejemplo unidades de número, masa o volumen por unidad de longitud. La Figura 5.6 muestra la curva continua de la función densidad en número para los datos de la Tabla 5.1.

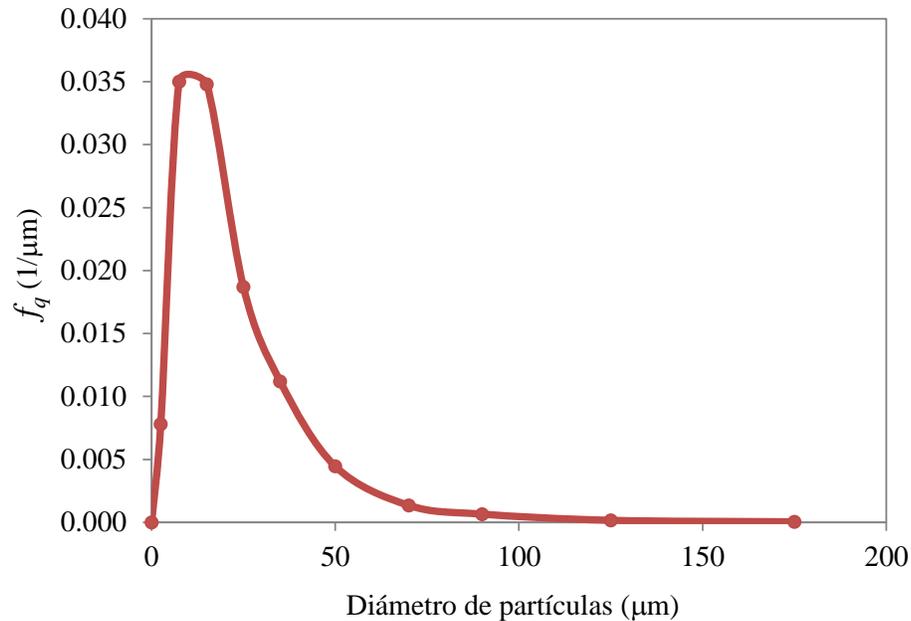
Además, existen otras formas interesantes de plantear funciones de distribución, como las funciones de distribución normalizadas que se discuten a continuación.

### 5.2.4. Distribución de frecuencia normalizada

La función de distribución de frecuencia en número normalizada es el cociente entre la función de distribución de frecuencia o función densidad y el número total de partículas (Allen 2003, Seville et al., 1997).

$$f_q = \frac{n_q}{N_T} \quad (5.5)$$

donde  $f_q$  es la distribución de frecuencia normalizada ( $1/\mu\text{m}$ ). La Figura 5.7 muestra la función de distribución en número normalizada para los datos de la Tabla 5.1.



**Figura 5.7.** Función de distribución en número normalizada para los datos de la Tabla 5.1

Las funciones de densidad no normalizada y normalizada satisfacen las siguientes propiedades:

$$\sum_{q=1}^{\infty} n_q \Delta L_q = N_T \quad (5.6)$$

$$\sum_{q=1}^{\infty} f_q \Delta L_q = 1 \quad (5.7)$$

### 5.2.5. Relaciones entre distribuciones continuas y discretas

En las secciones anteriores se presentaron las expresiones para determinar las funciones de distribución a partir de datos discretos (ecuaciones 5.2 y 5.3), las cuales por definición son funciones continuas.

**Tabla 5.2:** Funciones continuas.

Variable	Definición	Relaciones entre variables
<i>Continua sin normalizar</i>		
$N^p(L)$	Número de partículas acumuladas menores que el tamaño $L$ (#).	$N^p(L) = \int_0^L n(L) dL$
$N_T$	Número de partículas totales	$N_T = \int_0^{\infty} n(L) dL$
$n(L)dL$	Número de partículas entre los tamaños $L$ y $L + dL$ (#)	$n(L) = \frac{dN^p(L)}{dL}$
<i>Continua normalizada</i>		
$F(L)$	Fracción en número de partículas acumuladas (o totales) menores que el tamaño $L$ (adimensional).	$F(L) = \frac{N^p(L)}{N_T}$ $F(L) = \int_0^L f(L) dL$
$f(L)dL$	Fracción en número de partículas entre los tamaños $L$ y $L+dL$ (adimensional).	$f(L) = \frac{n(L)}{N_T}$ $f(L) = \frac{dF(L)}{dL}$ $\int_0^{\infty} f(L) dL = 1$

Para presentar su forma continua, en primer lugar, se debe cambiar la nomenclatura con el fin de eliminar los subíndices “ $q$ ” que denotan la clase o intervalo de tamaño. Por ende, si

$N^p(L)$  representa la función continua del número acumulado pasante de partículas en función de  $L$ , considerando la ecuación 5.4, la función de densidad  $n(L)$  se expresa como:

$$n(L) = \frac{dN^p(L)}{dL} \quad (5.8)$$

donde  $L$  es la variable que caracteriza el tamaño de la población (diámetro, volumen, etc.).

**Tabla 5.3:** Relaciones entre funciones discontinuas

Variable	Definición	Relaciones entre variables
<i>Discreta sin normalizar</i>		
$N_q^p$	Número de partículas acumuladas en todos los intervalos menores a $L_q$	$N_q^p = \sum_{j=1}^q n_j \Delta L_j$
$N_T$	Número de partículas totales	$N_T = \sum_{j=1}^{\infty} n_j \Delta L_j$
$n_q = \frac{N_q}{\Delta L_q}$	Número de partículas en el intervalo $q$ (#).	$n_q = \frac{N_q}{\Delta L_q} = \frac{N_{q+1}^p - N_q^p}{\Delta L_q}$
$\Delta L_q = L_{q+1} - L_q$	Ancho o medida del intervalo $q$ ( $\mu\text{m}$ , $\mu\text{m}^3$ )	
<i>Discreta normalizada</i>		
$F_q$	Fracción en número de partículas acumuladas menores que $L_q$	$F_q = \frac{N_q^p}{N_T} \quad f_q \Delta L_q = F_{q+1} - F_q$
$f_q \Delta L_q$	Fracción en número de partículas en el intervalo $q$ (adimensional)	$f_q = \frac{n_q}{N_T} \quad \sum_{q=1}^{\infty} f_q \Delta L_q = 1 \quad f_q = \frac{F_{q+1} - F_q}{\Delta L_q}$

Si se integra la ecuación (5.8) sobre todo el rango de tamaños se obtiene:

$$N_T = \int_0^{\infty} n(L) dL \quad (5.9)$$

Las funciones de distribución de frecuencia  $f(L)$  y acumulada  $F(L)$  pasante, normalizadas y continuas, se definen como:

$$f(L) = \frac{dF(L)}{dL} \quad (5.10)$$

$$F(L) = \frac{N^p(L)}{N_T} \quad (5.11)$$

A modo de resumen, se presentan las Tablas 5.2 y 5.3 que enumeran las definiciones y propiedades de las diferentes variables descritas, expresadas de manera continua y discontinua, respectivamente.

### 5.2.6. Modelos de funciones de distribución

Para definir completamente la distribución de tamaño de partículas de una muestra se requiere una gran cantidad de información. Por lo tanto, cuando es posible, resulta conveniente representar la distribución con alguna función matemática. Existen varias funciones, las cuales requieren al menos del cálculo de dos parámetros. Uno de ellos está relacionado con la localización media de la distribución (que puede referenciarse adecuadamente con algún valor tal como la media aritmética, la media geométrica, la mediana o la moda) y el otro parámetro está relacionado con la dispersión de la distribución, por ejemplo, la desviación estándar aritmética o geométrica (Allen, 2003; Montgomery y Runger, 2003; Seville et al., 1997).

Si la distribución está expresada en número, entonces la media aritmética ( $\bar{L}$ ) de la población se calcula de la siguiente forma:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{j=1}^{\infty} \bar{L}_j N_j}{\sum_{j=1}^{\infty} N_j} \quad (5.12)$$

donde  $\bar{L}_j$  es el tamaño medio aritmético de la clase  $j$  y  $N_j$  corresponde al número de partículas en dicho intervalo.

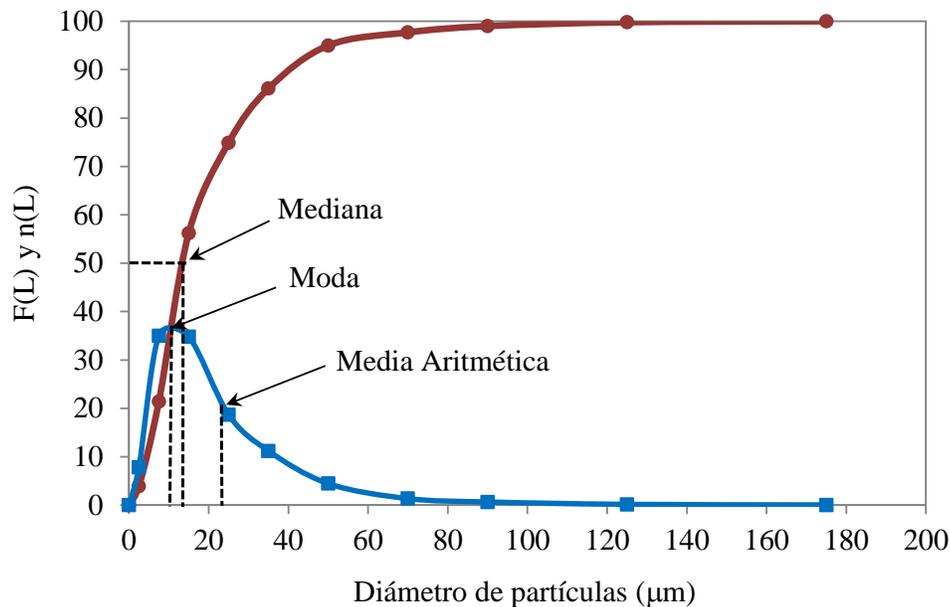
La media geométrica ( $\bar{L}_g$ ) en número se determina como sigue (Allen, 2003):

$$\bar{L}_g = \left( \prod \bar{L}_j^{N_j} \right)^{1/N_T} \quad (5.13)$$

Luego aplicando logaritmo a la ecuación (5.13) se obtiene:

$$\ln(\bar{L}_g) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{N_j \ln(\bar{L}_j)}{N_T} \quad (5.14)$$

Por su parte, la mediana se define como el tamaño que divide a la curva de la función de distribución o densidad en dos partes de igual área, o también como el tamaño donde la curva acumulada (expresada en porcentaje) alcanza el 50% (ver Figura 5.8).



**Figura 5.8.** Estimación de la media aritmética, la mediana y la moda a partir de las curvas acumulada pasante (●) y de función de densidad (■), ambas en número para los datos de la Tabla 5.1.

Tal como puede inferirse de la Figura 5.8, la moda se define como el valor con mayor frecuencia. Matemáticamente se define como el máximo en la curva de la función de densidad  $n(L)$  o bien como el tamaño para el cual la curva acumulada alcanza su punto de

inflexión (ver Figura 5.8). Según la última definición, se debe verificar que la moda “*mo*” cumple con los siguientes requisitos:

$$\left. \frac{dF(L)}{dL} \right|_{mo} \neq 0 \quad (5.15)$$

$$\left. \frac{d^2F(L)}{dL^2} \right|_{mo} = 0 \quad (5.16)$$

Respecto a los parámetros relacionados con la dispersión de la distribución, los más comunes son las desviaciones estándar aritmética y geométrica. La primera se usa comúnmente cuando las partículas se distribuyen en un rango de tamaños estrecho, en cambio la segunda se utiliza con poblaciones que tienen un amplio rango de tamaños (Allen, 2003).

La desviación estándar aritmética ( $\sigma$ ) para una distribución en número se determina según (Montgomery y Runger, 2003):

$$\sigma = \left[ \sum_{j=1}^{\infty} (\bar{L}_j - \bar{L})^2 N_j / N_T \right]^{0.5} \quad (5.17)$$

Por su parte, la desviación estándar geométrica ( $\sigma_g$ ) para una distribución en número se estima de acuerdo a la siguiente expresión (Randolph y Larson, 1971):

$$\ln(\sigma_g) = \left[ \sum_{j=1}^{\infty} [\ln(\bar{L}_j) - \ln(\bar{L}_g)]^2 N_j / N_T \right]^{0.5} \quad (5.18)$$

Otra propiedad interesante en el estudio y comparación de la dispersión entre distribuciones de tamaño de partículas es el rango intercuartil ( $RQ$ ) o intercuartilo que se define como sigue:

$$RQ = Q_3 - Q_1 \quad (5.19)$$

Los tres cuartiles ( $Q_1, Q_2, Q_3$ ) corresponden a los valores de tamaño donde la curva acumulada pasante y normalizada (expresada en porcentaje) alcanza los valores de 25, 50 y 75%, respectivamente. El segundo cuartil ( $Q_2$ ) es claramente la mediana de la distribución.

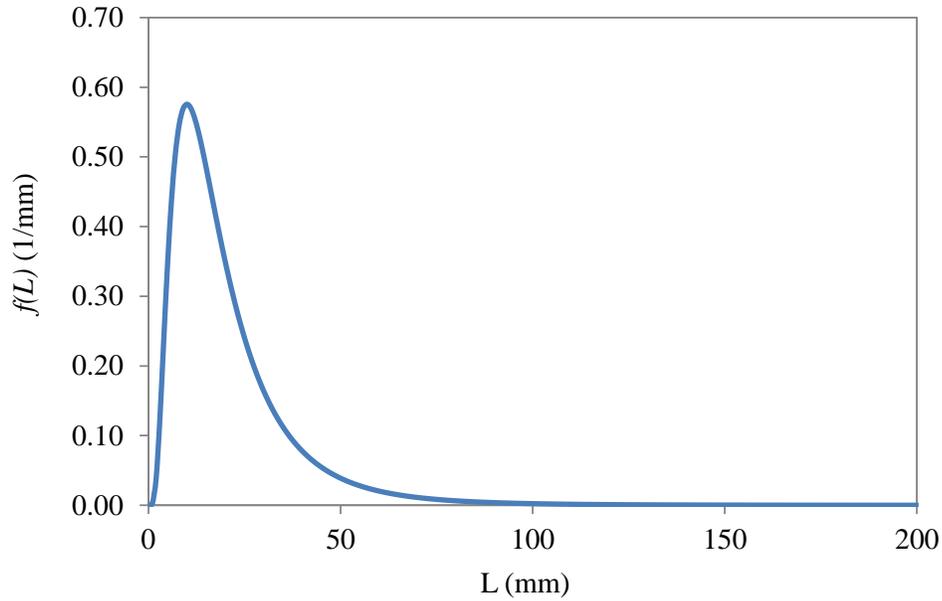
El modelo matemático más conocido para representar una distribución es la función gaussiana o normal (Allen, 2003; Holdich, 2002; Montgomery y Runger, 2003; Randolph y Larson, 1971), la cual permite estimar la función densidad normalizada ( $f$ ) versus una propiedad seleccionada ( $L$ ) si se conoce la media aritmética ( $\bar{L}$ ) y la desviación estándar aritmética ( $\sigma$ ):

$$f(L) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(L - \bar{L})^2}{2\sigma^2}\right] \quad (5.20)$$

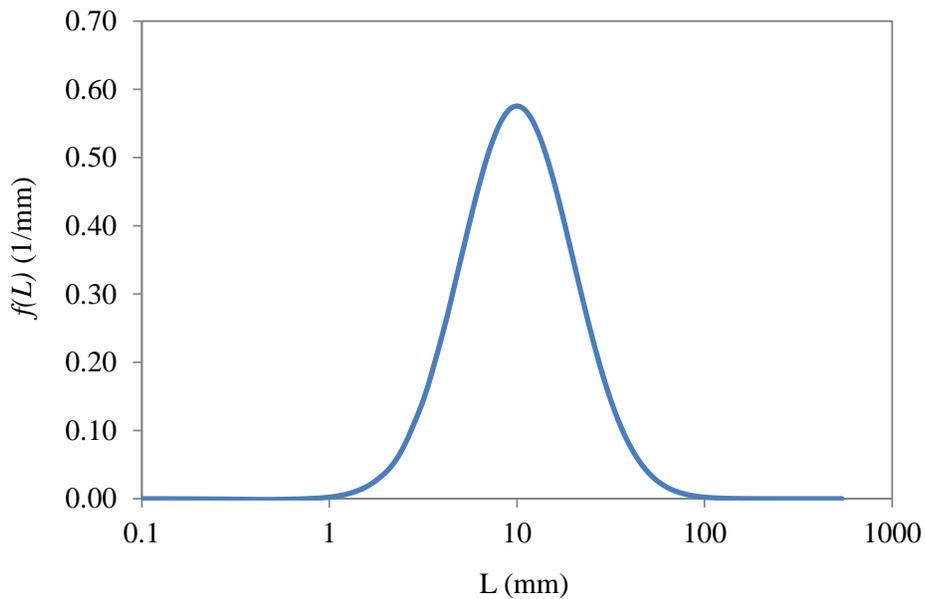
donde la media ( $\bar{L}$ ) y la desviación estándar aritmética ( $\sigma$ ) se definen según las ecuaciones (5.12) y (5.17).

La distribución normal se utiliza ampliamente en problemas de ingeniería, pero no así en la descripción de distribuciones de tamaño de partículas. Los sistemas particulados habitualmente presentan distribuciones que representadas en función de un eje de tamaños lineal resultan no simétricas, lo cual indica que la distribución normal no es una buena representación de la población. En cambio, la función de distribución log-normal (ecuación 5.21) permite un mejor ajuste a las distribuciones de tamaño de partículas experimentales (Allen, 2003; Montgomery y Runger, 2003; Randolph y Larson, 1971).

$$f(L) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} L \ln(\sigma_g)} \exp\left[-\frac{\ln^2(L/L_g)}{2\ln^2(\sigma_g)}\right] \quad (5.21)$$



**Figura 5.9.** Función densidad log-normal normalizada (ecuación 5.19) vs tamaño (en escala aritmética),  $\bar{L}_g = 10 \text{ mm}$ ,  $\sigma_g = 2 \text{ mm}$ .



**Figura 5.10.** Función densidad log-normal normalizada (ecuación 5.19) vs tamaño (en escala logarítmica),  $\bar{L}_g = 10 \text{ mm}$ ,  $\sigma_g = 2 \text{ mm}$ .

La ecuación (5.21) no es simétrica alrededor  $\bar{L}_g$  cuando el eje horizontal está expresado en escala aritmética (ver Figura 5.9). Sin embargo, cuando se selecciona un eje de abscisas

logarítmico la distribución log-normal se vuelve simétrica tal como se ilustra en la Figura 5.10.

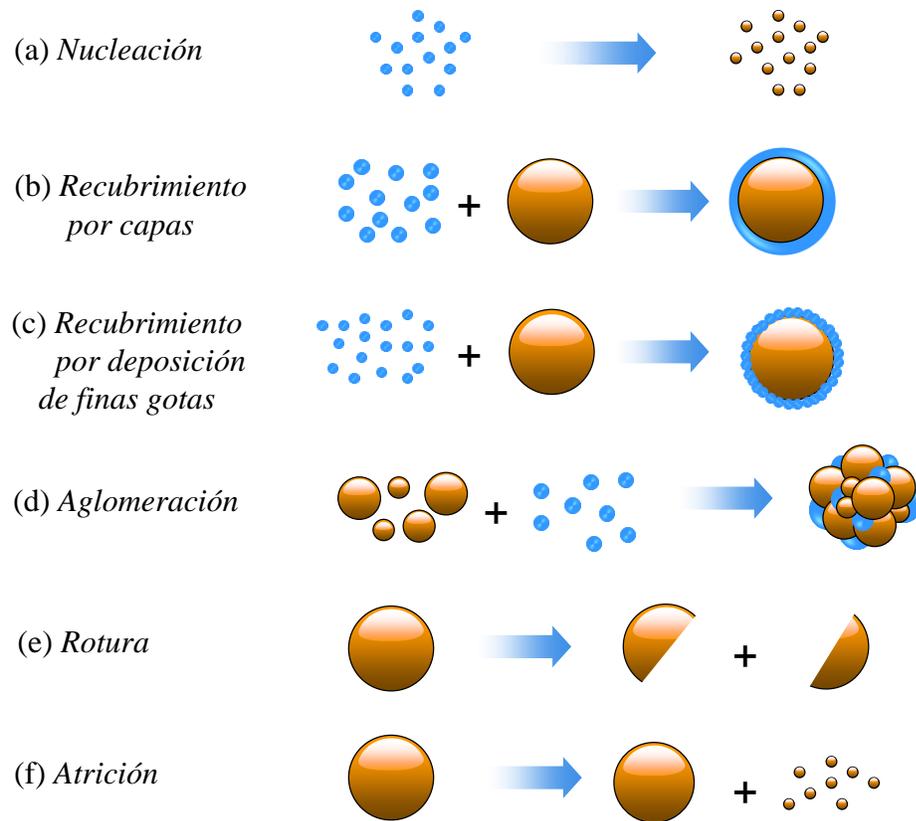
### **5.3. Balance de población**

Como se mencionó en la sección 2.4, en los equipos de granulación, o en general en cualquier unidad de cambio de tamaño, las partículas pueden sufrir modificaciones de tamaño por una variedad de mecanismos (Cameron et al., 2005, Bucalá y Piña, 2007). Dependiendo del proceso de cambio de tamaño predominante, las partículas que abandonan la unidad pueden tener propiedades diferentes (Iveson et al., 2001; Litster et al., 2004). La Figura 5.11 resume la tipificación de mecanismos de cambio de tamaño.

En los procesos de granulación se desea favorecer los mecanismos de crecimiento, minimizando aquellos procesos que pueden disminuir el tamaño de las partículas. En el caso del FDG el mecanismo preferido es el recubrimiento.

Como se mencionó, la ecuación de conservación que permite estimar las características del sistema particulado a la salida del equipo (i.e., la distribución de la población respecto a una propiedad seleccionada) se denomina Balance de Población (PBE).

El PBE generalizado (válido para cualquier operación unitaria que maneje sólidos) considera que las partículas de un sistema pueden cambiar sus propiedades debido a varios mecanismos tales como: nucleación, aglomeración, crecimiento, ruptura y atrición, los cuales fueron descritos anteriormente en la sección 2.4 (Attarakih et al., 2003; Bucalá y Piña, 2007; Iveson y Litster, 1998).



**Figura 5.11.** Mecanismos que modifican el tamaño de las partículas en un granulador. El color azul representa el ligante líquido, mientras el marrón material sólido.

El balance de población se formula en términos de la función de densidad, debido a que esta variable permite establecer una única distribución de tamaño de partículas independientemente de la grilla que se utilice para caracterizar o modelar la población.

En forma general, tal como lo postularon Hulburt y Katz (1964), un sistema particulado puede estar distribuido con respecto a un número arbitrario de propiedades (diámetro, esfericidad, temperatura, porosidad, etc.). Además, las propiedades de una población también pueden variar con las coordenadas espaciales (por ejemplo a lo largo de la coordenada axial, radial, etc. de un equipo donde la población sufre transformaciones). Normalmente las propiedades de las partículas en las cuales el sistema está distribuido se conocen como coordenadas internas de la población, para diferenciarlas de las coordenadas externas que son

las coordenadas reales (Ramkrishna, 2000). En consecuencia, si se define un vector  $(\underline{L}, \underline{v})$ ,  $\underline{L} = (L_1, L_2, L_3, \dots)$  representa el vector de coordenadas internas y  $\underline{v} = (v_1, v_2, v_3)$  representa el vector de las coordenadas externas. Los dominios de las coordenadas internas y externas en los que las partículas están presentes se denotan como  $\Omega_L$  y  $\Omega_v$ , respectivamente.

En la deducción del balance de población se postula un volumen de control diferencial en el espacio de coordenadas total (Bucalá y Piña, 2007; Hulburt y Katz, 1964; Randolph y Larson, 1971; Ramkrishna, 2000). En dicho volumen de control el estado de las partículas puede variar en el tiempo y con las coordenadas internas y externas. El cambio en las coordenadas internas está relacionado con el movimiento de las partículas a través del espacio (abstracto) de las propiedades seleccionadas, y el cambio en las coordenadas externas con el movimiento de las partículas a través del espacio físico (real) (Bucalá y Piña, 2007).

Concibiendo las partículas como localizadas no solo en el espacio físico real sino también en un espacio abstracto formado por las coordenadas internas, se considera un elemento diferencial en el volumen de control que posee una función densidad en número respecto a coordenadas internas y las tres coordenadas externas,  $\hat{n}$ . Esta función densidad está relacionada con el número total de partículas mediante:

$$N(\underline{L}, \underline{v}, t) = \int \int \hat{n}(\underline{L}, \underline{v}, t) dV_L dV_v \quad (5.22)$$

donde  $V_L$  y  $V_v$  son volúmenes en los espacios de las coordenadas internas y externas, respectivamente.

La ecuación del balance de población generalizado, considerando todos los posibles cambios que pueden experimentar las partículas, se expresa como (Ramkrishna, 2000):

$$\frac{\partial \hat{n}}{\partial t} + \nabla_L \cdot \dot{\underline{L}} \hat{n} + \nabla_v \cdot \dot{\underline{v}} \hat{n} - \hat{h} = 0 \quad (5.23)$$

El primer término de la ecuación 5.23 representa la velocidad de acumulación de la propiedad  $\hat{n}$  (función de densidad en número por unidad de volumen) en una posición fija. El segundo término describe la velocidad de cambio de la propiedad respecto a las coordenadas internas, el cual se puede interpretar como el cambio que sufren las partículas al atravesar el volumen de control fijo a una velocidad  $\underline{\dot{L}}$ . En un proceso de recubrimiento, el aumento de tamaño de las partículas iniciales se interpreta en el espacio-estado como un movimiento convectivo de las partículas a través de la coordenada interna (e.g., diámetro de partícula) la cual está incluida en el vector  $\underline{L}$ . El tercer término corresponde al cambio de la propiedad  $\hat{n}$  debido al movimiento de las partículas a través del espacio físico (i.e., coordenadas externas). La velocidad de las partículas a través de las tres coordenadas espaciales se denota con el vector  $\underline{\dot{Y}}$ . El cuarto término,  $\hat{h}$ , incorpora los cambios discretos que se producen en la propiedad  $\hat{n}$  mediante una velocidad de generación neta. Esta velocidad neta de generación de partículas por unidad de volumen considera la aparición y desaparición (i.e., nacimiento y muerte) de partículas en los espacios de las coordenadas internas y externas, por diferentes mecanismos en los que las partículas pueden participar (aglomeración, rotura, etc.). Por ejemplo, el aumento de tamaño por aglomeración produce cambios discontinuos en el diámetro de las partículas que no se pueden describir como cambios diferenciales en el segundo término del balance de población.

La primera dificultad en el uso del PBE surge de la necesidad de conocer tanto el término de velocidad como las leyes que definen los términos de nacimiento y muerte. Como se dijo, los términos de nacimiento y muerte aparecen en el PBE debido a ciertos eventos que ocurren en posiciones arbitrarias en el espacio que provocan la adición o remoción de partículas en el sistema. Por ejemplo, la aglomeración de partículas causa un nacimiento (la partícula

aglomerada) y dos o más muertes (i.e., las partículas que forman el aglomerado que abandonan el volumen de control al cual pertenecían originalmente). En cambio, la rotura causa una muerte y dos o más nacimientos. Finalmente, en la nucleación aparecen partículas en un dado volumen de control; por lo tanto, este fenómeno sólo contribuye al nacimiento de partículas. Los términos nacimiento y muerte convierten el PBE en ecuaciones integro-diferenciales de compleja resolución.

#### 5.4. Balance de población para un sistema perfectamente mezclado continuo

Integrando la ecuación (5.23) sobre un dominio de coordenadas externas arbitrario  $\Omega_v$ , se obtiene:

$$\int \frac{\partial \hat{n}}{\partial t} dV_{\underline{v}} + \int (\nabla_L \cdot \underline{\dot{L}} \hat{n}) dV_{\underline{v}} + \int (\nabla_v \cdot \underline{\dot{Y}} \hat{n}) dV_{\underline{v}} - \int \hat{h} dV_{\underline{v}} = 0 \quad (5.24)$$

El primer término corresponde a una derivada parcial, por tanto puede expresarse como:

$$\int \frac{\partial \hat{n}}{\partial t} dV_{\underline{v}} = \frac{\partial}{\partial t} \int \hat{n} dV_{\underline{v}} \quad (5.25)$$

En el segundo término de la ecuación (5.24), las coordenadas internas no dependen de las externas, entonces:

$$\int (\nabla_L \cdot \underline{\dot{L}} \hat{n}) dV_{\underline{v}} = \nabla_L \cdot \int (\underline{\dot{L}} \hat{n}) dV_{\underline{v}} \quad (5.26)$$

En el tercer término de la ecuación (5.24), se considera que el dominio  $\Omega_v$ , posee una entrada  $\partial\Omega_v \text{ entra}$  por donde las partículas ingresan al sistema y una salida  $\partial\Omega_v \text{ sale}$  a través de la cual egresan del mismo. Aplicando el teorema de la divergencia:

$$\int (\nabla_v \cdot \underline{\dot{Y}} \hat{n}) dV_v = \int (\underline{\dot{Y}} \hat{n}) \cdot d\underline{A}_v \Big|_{\Omega_{v \text{ entra}}} - \int (\underline{\dot{Y}} \hat{n}) \cdot d\underline{A}_v \Big|_{\Omega_{v \text{ sale}}} \quad (5.27)$$

donde  $\underline{A}_v$  representa una sección cualquiera del espacio de coordenadas externas.

Combinando las ecuaciones (5.25), (5.26) y (5.27) con la ecuación (5.24) se obtiene:

$$\int \frac{\partial \hat{n}}{\partial t} dV_v + \nabla_L \cdot \int (\underline{\dot{L}} \hat{n}) dV_v + \int (\underline{\dot{Y}} \hat{n}) \cdot d\underline{A}_v \Big|_{\Omega_{v \text{ entra}}} - \int (\underline{\dot{Y}} \hat{n}) \cdot d\underline{A}_v \Big|_{\Omega_{v \text{ sale}}} - \int \hat{h} dV_v = 0 \quad (5.28)$$

La condición de perfectamente mezclado de un dado sistema implica que la población de partículas está uniformemente distribuida en el espacio  $\Omega_v$ . De acuerdo a lo anterior, las propiedades  $\hat{n}$ ,  $\underline{\dot{L}}$ ,  $\hat{h}$  son independientes de las coordenadas externas. La ecuación (5.28) se expresa según:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\hat{n} V_v) + V_v (\nabla_L \cdot \underline{\dot{L}} \hat{n}) - Q_{\text{entra}} \hat{n}_{\text{entra}} + Q_{\text{sale}} \hat{n} - \hat{h} V_v = 0 \quad (5.29)$$

$$\int (\underline{\dot{Y}} \hat{n}) \cdot d\underline{A}_v \Big|_{\Omega_{v \text{ entra}}} = -Q_{\text{entra}} \quad (5.30)$$

$$\int (\underline{\dot{Y}} \hat{n}) \cdot d\underline{A}_v \Big|_{\Omega_{v \text{ sale}}} = Q_{\text{sale}} \quad (5.31)$$

$$\hat{n}_{\text{sale}} = \hat{n} \quad (5.32)$$

donde  $Q_{\text{entra}}$  y  $Q_{\text{sale}}$  representan el caudal volumétrico de partículas que ingresan y egresan al/del sistema, respectivamente.

Si se considera que  $\dot{n}_{\text{entra}} = Q_{\text{entra}} \hat{n}_{\text{entra}}$ ,  $\dot{n} = Q_{\text{sale}} \hat{n}$ ,  $h = \hat{h} V_v$  y  $n = \hat{n} V_v$ , la ecuación (5.29) puede expresarse como:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\nabla_L \cdot \underline{\dot{L}} n + \dot{n}_{\text{entra}} - \dot{n} + h \quad (5.33)$$

donde  $\dot{n}_{\text{entra}}$  y  $\dot{n}$  representan los caudales en número de partículas de entrada y salida del sistema.

Suponiendo que las partículas del sistema experimentan sólo crecimiento (i.e., se desprecian los fenómenos de nucleación, aglomeración, rotura y atrición), el balance microscópico presentado en la ecuación (5.33) puede escribirse como (Green y Perry, 2008; Hounslow, 1990):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial L}(Gn) + \dot{n}_{entra} - \dot{n} \quad (5.34)$$

donde  $G = \dot{L}$  es la velocidad de crecimiento (por recubrimiento) de las partículas. En la ecuación (5.34)  $L$  se refiere sólo a la coordenada interna “tamaño”, en efecto se supuso que el equipo opera como un sistema perfectamente mezclado (i.e., no hay cambios de las propiedades de la población en las coordenadas externas o reales) y además que la población sólo se distribuye en una única coordenada interna (tamaño).

En estado estacionario el término de la izquierda de la ecuación (5.34) es igual a cero y el PBE se reduce a:

$$-\frac{\partial}{\partial L}(Gn) + \dot{n}_{entra} - \dot{n} = 0 \quad (5.35)$$

### 5.5. Balance de población para un sistema perfectamente mezclado discontinuo

La ecuación (5.34) puede aplicarse a un sistema perfectamente mezclado que opera de manera discontinua; bajo este supuesto, dicha ecuación se transforma en:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial L}(Gn) \quad (5.36)$$

### 5.6. Balance de población para un sistema representado por un flujo pistón

El patrón de flujo idealizado por flujo pistón se utiliza comúnmente en unidades que están formadas por cilindros inclinados rotatorios (e.g., granuladores de tambor rotatorio). Las partículas del sistema se trasladan desde un extremo de la unidad hasta el otro, básicamente por el efecto combinado de la rotación de la unidad y su inclinación respecto a la horizontal. Sin embargo, algunos autores sugieren que el patrón de flujo dominante es equivalente a un flujo pistón (Litster et al., 2004).

Considerando el área transversal constante y que la única coordenada externa es la dirección axial  $z$ , el balance de población general dado por la ecuación 5.23 se convierte en:

$$\frac{\partial \hat{n}}{\partial t} + \nabla_L \cdot \underline{\dot{L}} \hat{n} + \frac{\partial}{\partial z} (v_z \hat{n}) - \hat{h} = 0 \quad (5.37)$$

$$v_z = \frac{\partial z}{\partial t} \quad (5.38)$$

donde  $v_z$  es la velocidad real de las partículas en la coordenada externa  $z$ .

A partir de la ecuación (5.37) y asumiendo que las partículas experimentan sólo crecimiento (i.e., se desprecian los fenómenos de nucleación, aglomeración, rotura y atrición), el balance el balance de población para un sistema continuo donde las propiedades de las partículas se modifican en la dirección axial ( $z$ ) es (Wang et al, 2006):

$$\frac{\partial \hat{n}}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial L} (G \hat{n}) - \frac{\partial}{\partial z} (v_z \hat{n}) \quad (5.39)$$

Suponiendo estado estacionario y como único mecanismo de cambio de tamaño el recubrimiento, el PBE para un sistema donde los sólidos fluyen como un flujo pistón queda establecido por:

$$\frac{\partial}{\partial L} (G \hat{n}) + \frac{\partial}{\partial z} (v_z \hat{n}) = 0 \quad (5.40)$$

Dado que  $\hat{n} = \dot{n}/Q$ , la ecuación 5.40 se puede expresar en términos de la función densidad en flujo numérico según:

$$\frac{\partial}{\partial L}(G \dot{n}) + \frac{\partial}{\partial z}(v_z \dot{n}) = 0 \quad (5.41)$$

Definiendo el tiempo espacial del sistema como:

$$\tau = z/v_z \quad (5.42)$$

Considerando las ecuaciones (5.41) y (5.42) se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial L}(G \dot{n}) + \frac{\partial \dot{n}}{\partial \tau} = 0 \quad (5.43)$$

La ecuación (5.43) es análoga al PBE obtenido para un proceso perfectamente mezclado discontinuo (ver ecuación 5.36) donde sólo ocurre cambio de tamaño de las partículas por recubrimiento puro.

Si la velocidad de crecimiento se asume independiente del tamaño de las partículas, la ecuación (5.43) se expresa según:

$$G \frac{\partial \dot{n}}{\partial L} + \frac{\partial \dot{n}}{\partial \tau} = 0 \quad (5.44)$$

La ecuación (5.44) se puede resolver por medio del método de las características, el cual mediante una parametrización convierte la ecuación diferencial parcial en dos ecuaciones diferenciales ordinarias. Para ello, se asume que  $L$  y  $\tau$  se pueden expresar en función de una variable auxiliar  $\Gamma$ . Esta representación es válida para ecuaciones diferenciales parciales hiperbólicas, como la ecuación (5.44).

Derivando  $\dot{n}$  respecto  $\Gamma$ , se obtiene:

$$\frac{d\dot{n}}{d\Gamma} = \frac{dL}{d\Gamma} \frac{\partial \dot{n}}{\partial L} + \frac{d\tau}{d\Gamma} \frac{\partial \dot{n}}{\partial \tau} \quad (5.45)$$

Comparando las ecuaciones (5.44) y (5.45).

$$\frac{d\dot{n}}{d\Gamma} = 0 \quad (5.46)$$

$$\frac{dL}{d\Gamma} = G \quad (5.47)$$

$$\frac{d\tau}{d\Gamma} = 1 \quad (5.48)$$

La ecuación (5.48) indica que  $d\tau = d\Gamma$ . Por tanto, las ecuaciones (5.46) y (5.47) se convierten en:

$$\frac{d\dot{n}}{d\Gamma} = 0 \quad (5.49)$$

$$\frac{dL}{d\tau} = G \quad (5.50)$$

Las ecuaciones (5.49) y (5.50) son equivalentes a la ecuación (5.44), ya que describen la variación de  $\dot{n}$  y  $L$  a medida que las partículas avanzan a través del granulador. Resolviendo las ecuaciones (5.49) y (5.50), se obtiene:

$$\dot{n} = \dot{n}_{entra} \quad (5.51)$$

$$L = L_{entra} + \int_0^{\tau} G d\tau = L_{entra} + \frac{1}{v_z} \int_0^z G dz \quad (5.52)$$

Las ecuaciones (5.51) y (5.52) corresponden a la solución del balance de población para un granulador representado por un flujo pistón y se aplican a cada clase ( $L_{entra}, \dot{n}_{entra}$ ) de la distribución de tamaño de partículas de la corriente que ingresa al granulador. La ecuación (5.51) indica que la función de densidad no cambia con la coordenada axial  $z$ , mientras que la (5.52) permite calcular el aumento de tamaño de las partículas a lo largo del granulador (coordenada axial  $z$ ).

### 5.7. Definición de momentos

Los momentos definen propiedades globales de la distribución como por ejemplo número, longitud, área y masa totales de la población (Hounslow, 1990; Nicmanis y Hounslow, 1998; Randolph y Larson, 1971). El momento  $k$ -ésimo de una población de partículas descrita por la función de densidad  $n$  se define como:

$$\mu_k = \int_0^{\infty} L^k n dL \quad (5.53)$$

El momento cero ( $k = 0$ ), tal como lo indica la ecuación (5.9) representa el número total de partículas del sistema.

Si  $L$  en la ecuación (5.53) representa el tamaño de las partículas, entonces el primer momento ( $k = 1$ ) es la longitud total de la población, el segundo ( $k = 2$ ) es proporcional al área externa total de las partículas y el tercer momento ( $k = 3$ ) es proporcional al volumen o masa total de la población.

La solución numérica del PBE debe satisfacer la velocidad de cambio de los momentos de la población, es decir que las distribuciones obtenidas como resultado de la resolución del PBE deben satisfacer, para todo tiempo espacial, los balances macroscópicos de la unidad como por ejemplo balance en número total de partículas, balance de masa, etc. Por lo tanto, el cálculo de los momentos reviste especial interés para evaluar la eficiencia de los métodos numéricos seleccionados para la resolución del PBE (Hounslow et al., 1988).

### 5.8. Discretización y resolución numérica del PBE de un sistema continuo perfectamente mezclado

Los balances de población discretizados, que resultan de utilidad para el cálculo numérico de las PSDs, se obtienen por integración del balance continuo. Al integrar la ecuación (5.34) entre los extremos de la clase  $q$  se obtiene:

$$\int_{L_q}^{L_{q+1}} \frac{\partial n}{\partial t} dL + G \int_{L_q}^{L_{q+1}} \frac{\partial n}{\partial L} dL - \int_{L_q}^{L_{q+1}} \dot{n}_{entra} dL + \int_{L_q}^{L_{q+1}} \dot{n} dL = 0 \quad (5.54)$$

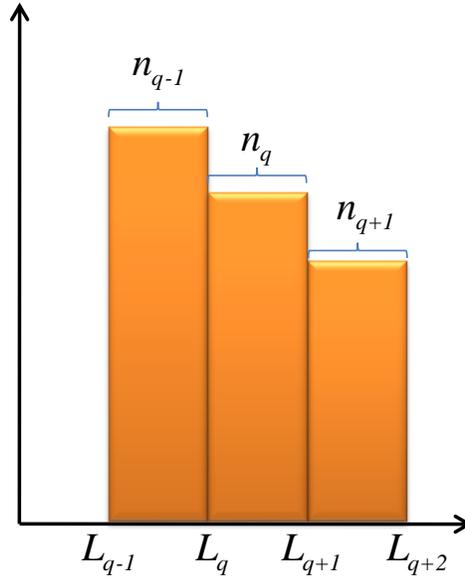
Los tres primeros términos del balance son fácilmente integrables. Para integrar el primer término se debe recurrir a la regla de Leibnitz, considerando que los extremos de la integración son valores constantes en el tiempo. La solución de todas las integrales involucradas en la ecuación anterior conduce a la siguiente expresión para el PBE discretizado (Bertín, 2011), el cual corresponde a un sistema continuo perfectamente mezclado que opera en estado no estacionario y donde ocurre crecimiento puro de las partículas:

$$\frac{\partial N_q}{\partial t} + G[n(L_{q+1}) - n(L_q)] - \dot{N}_{q_{entra}} + \dot{N}_q = 0 \quad (5.55)$$

donde  $n(L_{q+1})$  y  $n(L_q)$  representan los valores de la función densidad en los extremos del intervalo  $q$  (i.e., nodos  $q$  y  $q + 1$ ).

Sin embargo, la función densidad no se refiere por definición a tamaños específicos de los extremos de la clase, por el contrario corresponde a una propiedad cuyo valor es válido para un dado intervalo de tamaño. En el caso de partículas que aumentan de tamaño, una posibilidad es aproximar la función de densidad en cada nodo como la función de densidad

de la clase que ingresa a dicho nodo, i.e,  $n(L_{q+1}) \approx n(L_q)$  y  $n(L_q) \approx n(L_{q-1})$  (ver Figura 5.12).



**Figura 5.12.** Representación de la asignación de valores de función de densidad a los extremos del intervalo de tamaño  $q$ .

Por lo tanto, la función de densidad en cada clase se puede expresar en función del número de partículas según:

$$\frac{\partial N_q}{\partial t} + G \left[ \frac{N_q}{L_{q+1} - L_q} - \frac{N_{q-1}}{L_q - L_{q-1}} \right] - \dot{N}_{q_{entra}} + \dot{N}_q = 0 \quad (5.56)$$

La ecuación (5.56) se debe resolver para todas las clases. Lamentablemente, la solución de esta ecuación conduce a distribuciones que no respetan los momentos globales correctamente. Hounslow et al. (1988) propusieron una expresión sencilla y eficiente para describir el segundo término de la ecuación (5.55), postulando la siguiente formulación para el balance de población discreto:

$$\frac{\partial N_q}{\partial t} + G [aN_{q-1} + bN_q + cN_{q+1}] - \dot{N}_{q_{entra}} + \dot{N}_q = 0 \quad (5.57)$$

donde las constantes  $a$ ,  $b$  y  $c$  se determinan de forma tal que se verifique la velocidad de cambio de los momentos globales 1, 2 y 3 (i.e., que se respeten los balances globales del sistema). Para calcular estas constantes, se debe derivar la velocidad de cambio del momento  $k$  mediante integración de la expresión (5.34) (multiplicada por  $L^k$ ) entre cero e infinito.

$$\int_0^{\infty} \frac{\partial n}{\partial t} L^k dL - \int_0^{\infty} \dot{n}_{entra} L^k dL + \int_0^{\infty} \dot{n} L^k dL + G \int_0^{\infty} \frac{\partial n}{\partial L} L^k dL = 0 \quad (5.58)$$

La integración de la ecuación (5.58) conduce a:

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial t} - \dot{\mu}_k^{entra} + \dot{\mu}_k + G \int_0^{\infty} L^k dn = 0 \quad (5.59)$$

El primer término representa la variación en el tiempo del momento  $k$ , mientras que el segundo y tercer término contabilizan el momento  $k$  de las corrientes de entrada y salida, respectivamente. Respecto al cuarto término de la ecuación (5.59), el mismo puede ser integrado por partes. Finalmente, se obtiene:

$$\frac{\partial \mu_k}{\partial t} - \dot{\mu}_k^{entra} + \dot{\mu}_k - kG\mu_{k-1} = 0 \quad (5.60)$$

Si se aplica el mismo procedimiento a la expresión discreta del PBE aproximada por Hounslow (ecuación 5.57), teniendo en cuenta que en vez de integrar se suma sobre todos los términos multiplicados por  $\bar{L}_q^k$ , se obtiene la siguiente expresión discreta para representar el cuarto término de la ecuación (5.60):

$$\sum_q \frac{G}{L_q} [aN_{q-1} + bN_q + cN_{q+1}] \bar{L}_q^k \quad (5.61)$$

Entonces, para que la aproximación según Hounslow respete los tres primeros momentos de la población, el cuarto término de la ecuación (5.60) debe igualarse a la ecuación (5.61):

$$kG\mu_{k-1} = G \sum_q \frac{[aN_{q-1} + bN_q + cN_{q+1}]}{L_q} \bar{L}_q^k \quad k = 0,1,2,3, \dots \quad (5.62)$$

donde  $\bar{L}_q^k$  es un diámetro medio apropiado para calcular el momento  $k$ , derivado por Hounslow et al. (1988):

$$\bar{L}_q^k = \frac{1}{k+1} \left( \frac{r^{k+1} - 1}{r - 1} \right) L_q^k \quad k = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (5.63)$$

donde  $r$  representa la razón de la grilla geométrica empleada para clasificar la población.

De esta manera, Hounslow et al. (1988) ajustaron los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  para la correcta conservación de la velocidad de cambio de los momentos 0 (i.e., número total), 1 y 2 (i.e., proporcionales a la longitud total y el área superficial total, respectivamente). La conservación de los tres primeros momentos es suficiente para que el error en la velocidad de cambio del momento 3 (i.e., proporcional a la masa total) no sea significativa. En efecto, los autores señalan que la velocidad de cambio del momento 3 podría ser sobreestimada en hasta un 1.8%, cuando se utiliza una razón de grilla geométrica  $r = 2^{1/3}$ . Entonces, para que la ecuación (5.62) satisfaga las ecuaciones de velocidad de cambio de los momentos 0, 1 y 2, se deben verificar las siguientes tres ecuaciones:

$$\sum_q \frac{1}{L_q} (aN_{q-1} + bN_q + cN_{q+1}) = 0 \quad (5.64)$$

$$\sum_q \frac{1}{L_q} (aN_{q-1} + bN_q + cN_{q+1}) \bar{L}_k = N_T \quad (5.65)$$

$$\sum_q \frac{1}{L_q} (aN_{q-1} + bN_q + cN_{q+1}) \bar{L}_k^2 = 2L_T \quad (5.66)$$

Resolviendo las tres ecuaciones anteriores para una grilla de relación geométrica constante ( $r = L_{q+1}/L_q$ ), Hounslow et al. (1988) obtuvieron las siguientes expresiones para los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$ .

$$a = \frac{2r}{(r+1)(r^2-1)} \quad b = \frac{2r}{(r+1)} \quad c = \frac{-2r}{(r+1)(r^2-1)} \quad (5.67)$$

Remplazando la ecuación (5.67) en (5.57) se obtiene el balance de población discretizado en estado estacionario en términos del número de partículas por clase dentro del sistema.

$$\frac{2G}{(r+1)L_q} \left[ \left( \frac{r}{r^2-1} \right) N_{q-1} + N_q - \left( \frac{r}{r^2-1} \right) N_{q+1} \right] - \dot{N}_{q_{entra}} + \dot{N}_q = 0 \quad (5.68)$$

De la ecuación (5.68) se desprenden las principales ventajas del método de Hounslow, las cuales radican en la simpleza de las expresiones y su fácil implementación computacional. Sin embargo, el método puede conducir a oscilaciones y generar errores en las clases pequeñas (Hounslow et al., 1988; Wang et al., 2006; Kumar et al., 2008), razón por la cual se debe siempre verificar la velocidad de cambio de los momentos para comprobar la exactitud del método. En el caso de distribuciones con un alto número de partículas en las clases de menor tamaño, resulta beneficioso convertir el balance de población basado en número a uno basado en masa (Wang et al, 2006) utilizando la siguiente relación:

$$m_q = \frac{\pi}{6} \rho_p \bar{L}_q^3 N_q \quad (5.69)$$

donde  $m_q$  es la masa de partículas en la clase  $q$  y  $\rho_p$  representa la densidad de la partícula. La ecuación (5.70) muestra la ecuación del balance de población para un sistema perfectamente mezclado continuo en estado estacionario con una velocidad de crecimiento constante en  $L$  y basado en masa.

$$\frac{2GL_q^2}{r+1} \left[ \left( \frac{r}{r^2-1} \right) \frac{m_{q-1}}{L_{q-1}^3} + \frac{m_q}{L_q^3} - \left( \frac{r}{r^2-1} \right) \frac{m_{q+1}}{L_{q+1}^3} \right] - \dot{m}_{q_{entra}} + \dot{m}_q = 0 \quad (5.70)$$

La ecuación (5.70) será utilizada en el desarrollo del modelo planteado para estimar la distribución de tamaño de partículas en el FDG. Como se explicó en el Capítulo 3, el balance de masa para el granulador se planteó suponiendo la existencia de 4 zonas donde se ubican los sólidos dentro del granulador (tres zonas activas y una pasiva). Estas 4 zonas también se consideraron en el planteo del balance de energía de la unidad (Capítulo 4) y, por lo tanto,

también deben ser contempladas por el PBE a fin de contar con un modelo que integre todas las leyes de conservación bajo una misma estructura.

### 5.9. PBE en estado estacionario para un tambor rotatorio fluidizado

Para resolver el balance de población en el FDG se plantean los balances de masa por clase para cada una de las subceldas definidas de acuerdo a la estructura propuesta en el modelo de transporte de sólidos descrito en el Capítulo 3 (ver Figura 5.13), en donde únicamente el PBE de la subcelda 3 (que corresponde a la zona donde ingresa el material fundido) incorpora el término de crecimiento. El balance de población se expresa en masa con el objeto de plantear un sistema de ecuaciones que brinde mayor estabilidad numérica.

El balance de masa por clase en estado estacionario para la subcelda pasiva de la celda 1 se plantea como:

$$\dot{m}_{s,q}^0 + (1 - C_{fA3}^1)\dot{m}_{A3,q}^1 - \dot{m}_{K,q}^1 - \dot{m}_{P,q}^1 = 0 \quad (5.71)$$

Para el resto de las subceldas pasivas, los balances de masa por clases en estado estacionario están dados por:

$$\dot{m}_{K,q}^{j-1} + C_{fA3}^{j-1}\dot{m}_{A3,q}^{j-1} + (1 - C_{fA3}^j)\dot{m}_{A3,q}^j - \dot{m}_{K,q}^j - \dot{m}_{P,q}^j = 0 \quad (5.72)$$

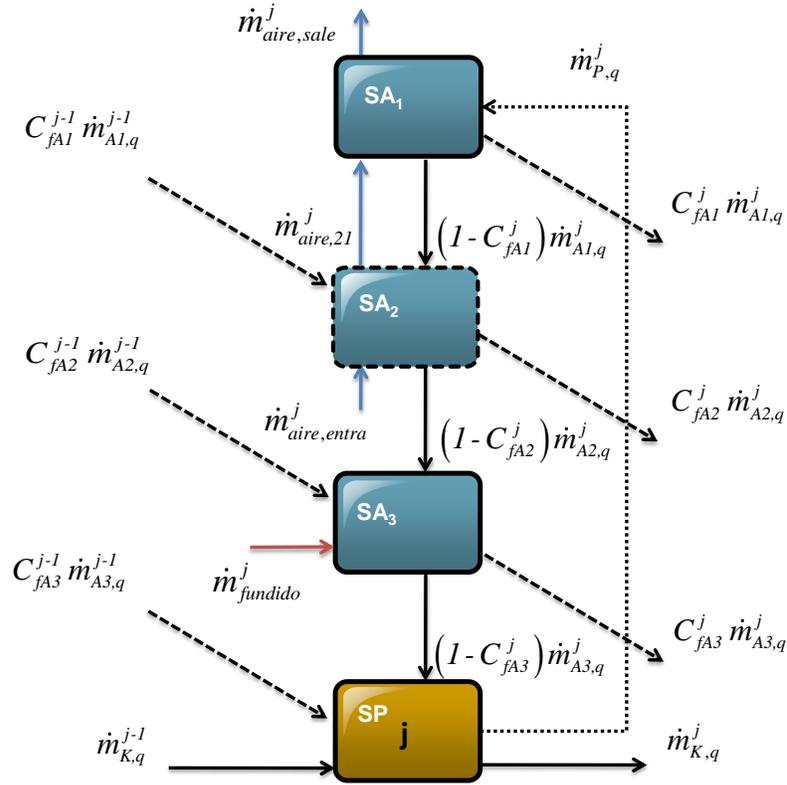


Fig. 5.13. Modelo de transporte de sólidos para la clase  $q$ , celda  $j$ .

Si el FDG opera en régimen sobrecargado y suponiendo que los elevadores no producen segregación cuando extraen sólidos desde el fondo de la unidad durante su movimiento, se debería verificar la relación de la ecuación (5.73):

$$\dot{m}_{K,q}^j = \dot{m}_{P,q}^j \left( \frac{\dot{m}_K^j}{\dot{m}_P^j} \right) \quad (5.73)$$

Sustituyendo la ecuación (5.73) en el balance de masa por clase de los sólidos pasivos (ecuaciones 5.71 y 5.72) se obtiene:

$$\dot{m}_{s,q}^0 + (1 - C_{fA3}^1) \dot{m}_{A3,q}^1 - \left[ 1 + \frac{\dot{m}_K^1}{\dot{m}_P^1} \right] \dot{m}_{P,q}^1 = 0 \quad \text{para } j = 1 \quad (5.74)$$

$$\dot{m}_{K,q}^{j-1} + C_{fA3}^{j-1} \dot{m}_{A3,q}^{j-1} + (1 - C_{fA3}^j) \dot{m}_{A3,q}^j - \left[ 1 + \frac{\dot{m}_K^j}{\dot{m}_P^j} \right] \dot{m}_{P,q}^j = 0 \quad \text{para } j > 1 \quad (5.75)$$

Por otra parte, los balances de masa por clase en estado estacionario para los sólidos activos se expresan como:

$$\dot{m}_{P,q}^j - \dot{m}_{A1,q}^j = 0 \quad (5.76)$$

$$(1 - C_{fA1}^1) \dot{m}_{A1,q}^1 - \dot{m}_{A2,q}^1 = 0 \quad \text{para } j = 1 \quad (5.77)$$

$$C_{fA1}^{j-1} \dot{m}_{A1,q}^{j-1} + (1 - C_{fA1}^j) \dot{m}_{A1,q}^j - \dot{m}_{A2,q}^j = 0 \quad \text{para } j > 1 \quad (5.78)$$

$$\frac{2GL_q^2}{1+r} \left[ \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q-1}^1}{L_{q-1}^3} + \frac{m_{A3,q}^1}{L_q^3} - \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q+1}^1}{L_{q+1}^3} \right] + (1 - C_{fA2}^1) \dot{m}_{A2,q}^1 - \dot{m}_{A3,q}^1 = 0$$

para  $j = 1$  (5.79)

$$\frac{2GL_q^2}{1+r} \left[ \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q-1}^j}{L_{q-1}^3} + \frac{m_{A3,q}^j}{L_q^3} - \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q+1}^j}{L_{q+1}^3} \right] + C_{fA2}^{j-1} \dot{m}_{A2,q}^{j-1} + (1 - C_{fA2}^j) \dot{m}_{A2,q}^j - \dot{m}_{A3,q}^j = 0$$

para  $j > 1$  (5.80)

donde  $m_{A3,q-1} = 0$  para  $q = 1$  y  $m_{A3,q+1} = 0$  cuando  $q = q_{max}$  (clase mayor).

Si la PSD de los sólidos que abandonan la subcelda 3 es idéntica a la existente dentro de la subcelda (condición de perfectamente mezclado), el término  $\dot{m}_{A3,q}^j$  se puede expresar como:

$$\dot{m}_{A3,q}^j = \frac{\dot{m}_{A3}^j}{m_{A3}^j} m_{A3,q}^j = k_3^j m_{A3,q}^j \quad (5.81)$$

Reemplazando la ecuación (5.81) en el balance de población de la subcelda 3 (ecuaciones 5.79 y 5.80) se obtiene:

$$\frac{2GL_q^2}{1+r} \left[ \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q-1}^1}{L_{q-1}^3} + \frac{m_{A3,q}^1}{L_q^3} - \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q+1}^1}{L_{q+1}^3} \right] + (1 - C_{fA2}^1) \dot{m}_{A2,q}^1 - k_3^1 m_{A3,q}^1 = 0$$

para  $j = 1$  (5.82)

$$\frac{2GL_q^2}{1+r} \left[ \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q-1}^j}{L_{q-1}^3} + \frac{m_{A3,q}^j}{L_q^3} - \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q+1}^j}{L_{q+1}^3} \right] + C_{fA2}^{j-1} \dot{m}_{A2,q}^{j-1} + (1 - C_{fA2}^j) \dot{m}_{A2,q}^j - k_3^j m_{A3,q}^j = 0$$

para  $j > 1$  (5.83)

Asumiendo que el fundido se distribuye uniformemente sobre todas las partículas presentes en la subcelda activa 3 y que el incremento de la masa de un gránulo es proporcional al área de su superficie respecto de la superficie total de partículas (Saleh y Guigon, 2007), la velocidad de crecimiento  $G$  puede ser expresada como:

$$G = \frac{2\dot{m}_{fundido}}{\rho_p \sum_q \pi \bar{L}_q^2 N_{A3,q}} = \frac{\dot{m}_{fundido}}{3 \sum_q m_{A3,q} / \bar{L}_q} \quad (5.84)$$

La ecuación (5.84) supone además que todo el fundido que ingresa al granulador cubre la superficie de las partículas y no alcanza la pared del granulador, i.e., es destinado en su totalidad para el crecimiento de las partículas.

### 5.10. Parámetros para evaluar el valor medio y la desviación de una distribución

Es común en la industria de los fertilizantes utilizar dos parámetros para caracterizar la calidad física de las partículas, el Size Guide Number (SGN) y el Uniformity Index (UI).

El SGN se define como la mediana ( $\bar{L}_{me}$ ) de la distribución en masa expresada en milímetros y multiplicada por 100. Por lo tanto, el SGN está dado por:

$$SGN = 100\bar{L}_{me} \quad (5.85)$$

Por otra parte, el  $UI$  caracteriza la dispersión de la distribución en masa. Este parámetro se define como el cociente entre el tamaño de apertura de una malla que permite el paso del 5% en masa de la población ( $L_5$ ) y el tamaño de apertura de una malla que permite el paso

del 90% en masa de la población ( $L_{90}$ ), multiplicado por 100. De acuerdo a lo anterior, el  $UI$  se puede expresar como:

$$UI = 100 \left( \frac{L_5}{L_{90}} \right) \quad (5.86)$$

### 5.11. Pérdidas de material por arrastre de partículas

Considerando el lecho de sólidos formado en la tabla de fluidización, al cual se aplica una corriente ascendente de aire para su enfriamiento, es probable que la fuerza de arrastre ejercida sobre las partículas provoque el desplazamiento de las mismas. La condición de fluidización de un lecho ocurre cuando las partículas son suspendidas por la corriente de un fluido ascendente capaz de vencer el peso de las mismas. En esta situación la velocidad del aire debe ser lo suficientemente alta para suspender las partículas, pero a la vez no tan elevada como para expulsar las partículas fuera de la región de la tabla de fluidización.

En la condición de mínima fluidización el peso de la partícula debe ser compensado con la fuerza del aire ascendente y la fuerza de empuje del aire sobre las partículas. El valor de velocidad de aire en esta condición se denomina velocidad de mínima fluidización.

La velocidad de mínima fluidización de la subcelda SA2 de la celda  $j$  ( $v_{aire,mf}^j$ ) se determina a partir de la Ecuación de Ergun (Rodhes, 1998):

$$(1 - \varepsilon_{mf})(\rho_p - \rho_{aire})g = 150 \frac{\mu_{aire} v_{aire,mf}^j (1 - \varepsilon_{mf})^2}{\varepsilon_{mf}^3 (\bar{D}_{svA2}^j)^2} + 1.75 \frac{\rho_{aire} (v_{aire,mf}^j)^2 (1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3 \bar{D}_{svA2}^j} \quad (5.87)$$

donde  $\varepsilon_{mf}$  es la porosidad del lecho en la condición de mínima fluidización,  $\rho_{aire}$  es la densidad del aire,  $\rho_p$  es la densidad de las partículas,  $\mu_{aire}$  es la viscosidad del aire,  $\bar{D}_{svA2}^j$  es el diámetro medio de las partículas de la subcelda SA2 en la celda  $j$  que conserva la superficie y el volumen de la población.

El diámetro que conserva la superficie y el volumen se define como (Allen, 2003):

$$\bar{D}_{svA2}^j = \frac{\sum_q N_q \bar{L}_q^3}{\sum_q N_q \bar{L}_q^2} \quad (5.88)$$

La Ecuación de Ergun se puede plantear en términos de números adimensionales según:

$$\frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\varepsilon_{mf}^3} Re_{mf}^j + \frac{1.75}{\varepsilon_{mf}^3} (Re_{mf}^j)^2 = Ar^j \quad (5.89)$$

$$Re_{mf}^j = \frac{\bar{D}_{svA2}^j v_{aire,mf}^j \rho_{aire}}{\mu_{aire}} \quad (5.90)$$

$$Ar^j = \frac{(\bar{D}_{svA2}^j)^3 \rho_{aire} (\rho_p - \rho_{aire})g}{\mu_{aire}^2} \quad (5.91)$$

donde  $Re_{mf}^j$  es el número de Reynolds evaluado a la velocidad de mínima fluidización de la subcelda  $j$  y  $Ar^j$  es el número de Arquímedes de la subcelda  $j$ .

Si la velocidad de aire aumenta gradualmente desde la condición de mínima fluidización y los sólidos comienzan a ser desplazados desde la tabla de fluidización hasta alcanzar una velocidad constante, de modo que no experimenten aceleración, se dice que los sólidos han alcanzado la velocidad terminal ( $v_t$ ). En esta condición, el término del lado izquierdo de la ecuación (3.14) se anula de modo que el balance de fuerzas para una partícula esférica ubicada sobre la tabla de fluidización (asumiendo que la fuerza de empuje del aire sobre la partícula es despreciable) se transforma en:

$$-g \cos(\alpha_d) + \frac{3 \rho_{aire} C_D}{4 \bar{D}_{svA2}^j \rho_p} v_t^2 = 0 \quad (5.92)$$

donde  $C_D$  es el coeficiente de arrastre y  $\alpha_d$  es el ángulo de inclinación del tambor.

Los valores de  $C_D$  dependen del régimen de flujo y las correlaciones utilizadas para su estimación se encuentran en el Capítulo 3, en particular en las ecuaciones (3.23), (3.24) y (3.25).

La velocidad terminal corresponde a la velocidad relativa entre la velocidad del aire de enfriamiento y la velocidad de la partícula. De acuerdo a la geometría del granulador, la velocidad terminal se representa matemáticamente según:

$$v_t = v_{aire} \cos(E - \varepsilon_1) - v_Y \quad (5.93)$$

donde  $E$  y  $\varepsilon_1$  son ángulos asociados a la geometría de la tabla de fluidización (ver Figura 3.9),  $v_Y$  es el componente vertical de la velocidad del aire que egresa de la tabla de fluidización.

Las velocidades de mínima fluidización y terminal proporcionan un rango operativo para el caudal de aire de fluidización. En particular, la velocidad terminal entrega un parámetro sencillo para determinar si las partículas pueden o no ser arrastradas fuera de la tabla de fluidización.

## 5.12. Ecuaciones del modelo en estado estacionario

La Figura 5.14 esquematiza los balances que conforman el modelo final del FDG y las variables que permite predecir. Dichas ecuaciones se encuentran acopladas por diferentes variables, de modo que deben resolverse en simultáneo para cada celda.

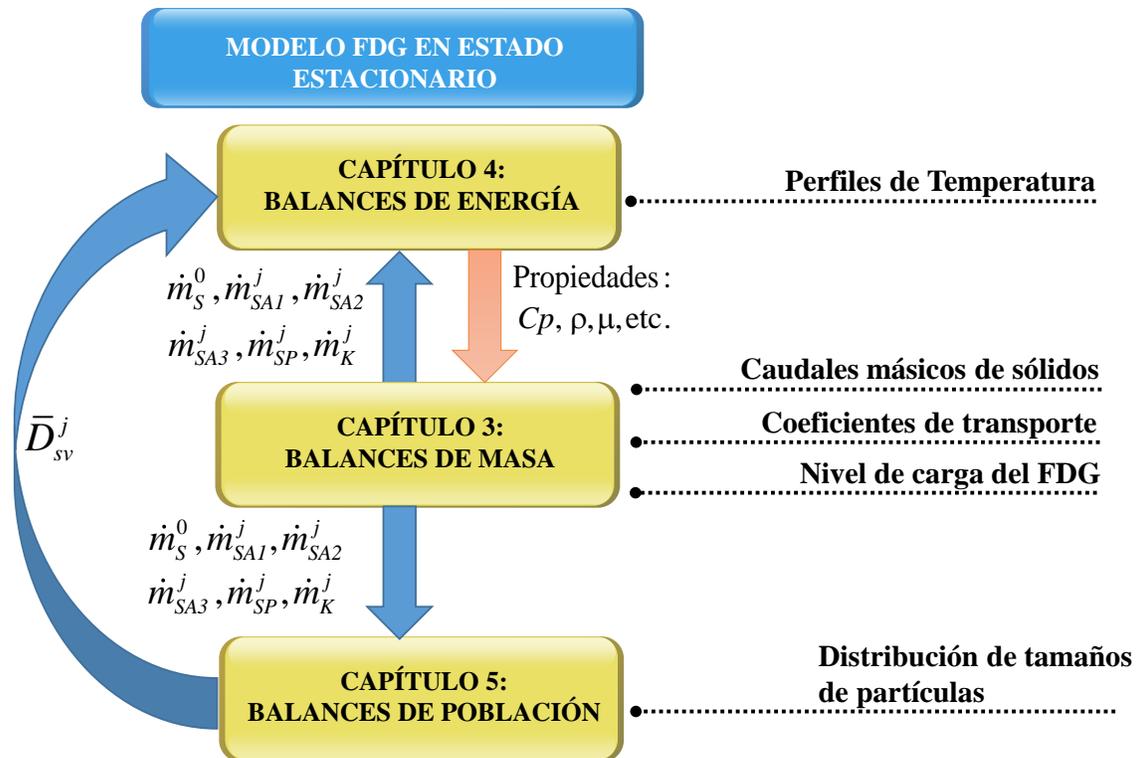


Fig. 5.14. Esquema del modelo del FDG en estado estacionario

Por resolución del balance de energía se determinan los perfiles de temperatura de la unidad y a la vez es posible evaluar las propiedades termodinámicas del aire y de los sólidos en cada celda. Por otra parte, la resolución del balance de población permite estimar el diámetro medio superficie-volumen de la población en cada celda a partir de las distribuciones de tamaño. Con ello, actualiza el valor del área de transferencia de calor de los sólidos activos 1 y 2.

La Tabla 5.4 contiene las principales ecuaciones utilizadas por el modelo completo.

Tabla 5.4. Resumen de las ecuaciones empleadas

Descripción	Expresión Matemática	
Masa de diseño	$m_{p \text{ diseño}}^j = \frac{N_f}{2} m_{f \text{ i}=1}^j$	(3.2)
Carga de un elevador	$m_{f_i}^j = S(\theta_i) \rho_b \frac{L_f}{N_c}$	(3.6)
Masa de sólidos en el fondo del tambor	$m_{p \text{ tambor}}^j = m_{p \text{ diseño}}^j - \sum_{i=1}^{N_f/2+1} m_{f_i}^j$	(3.12)
Caudal de descarga instantáneo de sólidos	$-\frac{dm_{f_i}^j}{dt} = \dot{m}_{iA_1}^j = \rho_b \omega \frac{L_f L_i^2}{N_c 2}$	(3.13)
Coefficientes de transporte sólidos activos 1, 2, 3 y 4	$k_i^j = \frac{1}{\bar{t}_i^j} \text{ con } i = 1, 2, 3, 4 \text{ y } l = A_1, A_2, A_3, P$	(3.52-3.55)
Coefficientes de transporte FDG sobrecargado	$k_5^j = \frac{\omega}{\theta_k^j}$	(3.59)
Coefficientes de reparto	$C_{f_i}^j = \frac{\bar{H}_i \tan(\alpha_d)}{L_f / N_c} \text{ con } i = A_1, A_2, A_3$	(3.56-3.58)
Balance de masa sólidos activos 1	$k_4^j m_P^j - k_1^j m_{A_1}^j = 0$	(3.63)
Balance de masa sólidos activos 2	$C_{fA_1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A_1}^{j-1} + (1 - C_{fA_1}^j) k_1^j m_{A_1}^j - k_2^j m_{A_2}^j = 0$	(3.64)
Balance de masa sólidos activos 3	$C_{fA_2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A_2}^{j-1} + (1 - C_{fA_2}^j) k_2^j m_{A_2}^j + \dot{m}_{i \text{ fundido}}^j - k_3^j m_{A_3}^j = 0$	(3.65)
Balance de masa sólidos pasivos	$k_5^{j-1} m_K^{j-1} + C_{fA_3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A_3}^{j-1} + (1 - C_{fA_3}^j) k_3^j m_{A_3}^j - k_5^j m_K^j - k_4^j m_P^j = 0$	(3.62)
Fracción de sólidos activos 1 en fase	$y_{A_1}^j = [(1 - y_P^j) k_4^j m_P^j x_{A_1, II-I}^j + y_P^j k_4^j m_P^j (1 - x_{A_1, I-II}^j)] / k_1^j m_{A_1}^j$	(4.22)
Fracción de sólidos activos 2 en fase I	$y_{A_2}^j = [(1 - y_{A_1}^{j-1}) C_{fA_1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A_1}^{j-1} x_{A_2, II-I}^j + y_{A_1}^{j-1} C_{fA_1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A_1}^{j-1} (1 - x_{A_2, I-II}^j) + (1 - y_{A_1}^j) (1 - C_{fA_1}^j) k_1^j m_{A_1}^j x_{A_2, II-I}^j + y_{A_1}^j (1 - C_{fA_1}^j) k_1^j m_{A_1}^j (1 - x_{A_2, I-II}^j)] / k_2^j m_{A_2}^j$	(4.25)

Tabla 5.4. Resumen de las ecuaciones empleadas (continuación)

Descripción	Expresión Matemática
Fracción de sólidos activos 3 en fase I	$y_{A3}^j = \left[ \dot{m}_{fundido}^j (1 - x_{A3,I-II}^j) + (1 - y_{A2}^{j-1}) C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} x_{A3,I-II}^j + y_{A2}^{j-1} C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} (1 - x_{A3,I-II}^j) + (1 - y_{A2}^j) (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j x_{A3,I-II}^j + y_{A2}^j (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j (1 - x_{A3,I-II}^j) \right] / k_3^j m_{A3}^j \quad (4.26)$
Fracción de sólidos pasivos en fase I	$y_P^j = \left[ (1 - y_{A3}^{j-1}) C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} x_{P,I-II}^j + y_{A3}^{j-1} C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} (1 - x_{P,I-II}^j) + (1 - y_P^{j-1}) k_5^{j-1} m_K^{j-1} x_{P,I-II}^j + y_P^{j-1} k_5^{j-1} m_K^{j-1} (1 - x_{P,I-II}^j) + (1 - y_{A3}^j) (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j x_{P,I-II}^j + y_{A3}^j (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j (1 - x_{P,I-II}^j) \right] / [k_4^j m_P^j + k_5^j m_K^j] \quad (4.27)$
	<b>Sólidos activos 1:</b>
	$(1 - x_{A1,I-II}^j)^{1-n_{I-I}} - 1 = (n_{I-I} - 1) k_{0,I-I} \exp(-E_{a,I-I}/RT_{A1}^j) \bar{t}_{A1}^j$
	<b>Sólidos activos 2:</b>
Sólidos transformados desde fase II a I	$(1 - x_{A2,I-II}^j)^{1-n_{I-I}} - 1 = (n_{I-I} - 1) k_{0,I-I} \exp(-E_{a,I-I}/RT_{A2}^j) \bar{t}_{A2}^j$
	<b>Sólidos activos 3:</b>
	$(1 - x_{A3,I-II}^j)^{1-n_{I-I}} - 1 = (n_{I-I} - 1) k_{0,I-I} \exp(-E_{a,I-I}/RT_{A3}^j) \bar{t}_{A3}^j$
	<b>Sólidos pasivos:</b>
	$(1 - x_{P,I-II}^j)^{1-n_{I-I}} - 1 = (n_{I-I} - 1) k_{0,I-I} \exp(-E_{a,I-I}/RT_P^j) \bar{t}_P^j$
	<b>Sólidos activos 1:</b>
	$(x_{max} - x_{A1,I-II}^j)^{1-n_{I-II}} - (x_{max})^{1-n_{I-II}} = (n_{I-II} - 1) k_{0,I-II} \exp(-E_{a,I-II}/RT_{A1}^j) \bar{t}_{A1}^j$
	<b>Sólidos activos 2:</b>
Sólidos transformados desde fase I a II	$(x_{max} - x_{A2,I-II}^j)^{1-n_{I-II}} - (x_{max})^{1-n_{I-II}} = (n_{I-II} - 1) k_{0,I-II} \exp(-E_{a,I-II}/RT_{A2}^j) \bar{t}_{A2}^j$
	<b>Sólidos activos 3:</b>
	$(x_{max} - x_{A3,I-II}^j)^{1-n_{I-II}} - (x_{max})^{1-n_{I-II}} = (n_{I-II} - 1) k_{0,I-II} \exp(-E_{a,I-II}/RT_{A3}^j) \bar{t}_{A3}^j$
	<b>Sólidos pasivos:</b>
	$(x_{max} - x_{P,I-II}^j)^{1-n_{I-II}} - (x_{max})^{1-n_{I-II}} = (n_{I-II} - 1) k_{0,I-II} \exp(-E_{a,I-II}/RT_P^j) \bar{t}_P^j$
Balance de energía para aire en zona activa 1	$\dot{m}_{aire,entra}^j \int_{T_{aire,sale}^j}^{T_{aire,z1}^j} C_{p,aire} dT - h_{A1}^j A_{A1}^j (T_{aire,sale}^j - T_{A1}^j) = 0 \quad (4.34)$
Balance de energía para aire en zona activa 2	$\dot{m}_{aire,entra}^j \int_{T_{aire,z1}^j}^{T_{aire,entra}^j} C_{p,aire} dT - h_{A2}^j A_{A2}^j (T_{aire,z1}^j - T_{A2}^j) = 0 \quad (4.35)$

Tabla 5.4. Resumen de las ecuaciones empleadas (continuación)

Descripción	Expresión Matemática
Balace de energía sólidos activos 1	$y_p^j k_4^j m_p^j x_{A1,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_p^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_{A1}^j}^{T_{I-II}} C_{p_{KNO_3,II}} dT \right]$ $+ y_p^j k_4^j m_p^j (1 - x_{A1,I-II}^j) \int_{T_{A1}^j}^{T_p^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT$ $+ (1 - y_p^j) k_4^j m_p^j \int_{T_{A1}^j}^{T_p^j} C_{p_{KNO_3,II}} dT + h_{A1}^j A_{A1}^j (T_{aire,sale}^j - T_{A1}^j) = 0$
Balace de energía sólidos activos 2	$(1 - y_{A1}^{j-1}) C_{fA1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A1}^{j-1} x_{A2,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_{A1}^{j-1}} C_{p_{KNO_3,II}} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) + \int_{T_{A2}^j}^{T_{II-I}} C_{p_{KNO_3,I}} dT \right]$ $+ (1 - y_{A1}^{j-1}) C_{fA1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A1}^{j-1} (1 - x_{A2,II-I}^j) \int_{T_{A2}^j}^{T_{A1}^{j-1}} C_{p_{KNO_3,II}} dT$ $+ y_{A1}^{j-1} C_{fA1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A1}^{j-1} x_{A2,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_{A1}^{j-1}} C_{p_{KNO_3,I}} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_{A2}^j}^{T_{I-II}} C_{p_{KNO_3,II}} dT \right]$ $+ y_{A1}^{j-1} C_{fA1}^{j-1} k_1^{j-1} m_{A1}^{j-1} (1 - x_{A2,I-II}^j) \int_{T_{A2}^j}^{T_{A1}^{j-1}} C_{p_{KNO_3,I}} dT$ $+ (1 - y_{A1}^j) (1 - C_{fA1}^j) k_1^j m_{A1}^j x_{A2,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_{A1}^j} C_{p_{KNO_3,II}} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) + \int_{T_{A2}^j}^{T_{II-I}} C_{p_{KNO_3,I}} dT \right]$ $+ (1 - y_{A1}^j) (1 - C_{fA1}^j) k_1^j m_{A1}^j (1 - x_{A2,II-I}^j) \int_{T_{A2}^j}^{T_{A1}^j} C_{p_{KNO_3,II}} dT$ $+ y_{A1}^j (1 - C_{fA1}^j) k_1^j m_{A1}^j x_{A2,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_{A1}^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_{A2}^j}^{T_{I-II}} C_{p_{KNO_3,II}} dT \right]$ $+ y_{A1}^j (1 - C_{fA1}^j) k_1^j m_{A1}^j (1 - x_{A2,I-II}^j) \int_{T_{A2}^j}^{T_{A1}^j} C_{p_{KNO_3,I}} dT + h_{A2}^j A_{A2}^j (T_{aire,21}^j - T_{A2}^j) = 0$

(4.28)

(4.29)

Tabla 5.4. Resumen de las ecuaciones empleadas (continuación)

Descripción

Expresión Matemática

$$\begin{aligned}
& (1 - y_{A2}^{j-1}) C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} x_{A3,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}^j}^{T_{A2}^{j-1}} C p_{KNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}^j}) + \int_{T_{A3}^j}^{T_{II-I}^j} C p_{KNO_3,I} dT \right] \\
& + (1 - y_{A2}^{j-1}) C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} (1 - x_{A3,II-I}^j) \int_{T_{A3}^j}^{T_{A2}^{j-1}} C p_{KNO_3,II} dT \\
& + y_{A2}^{j-1} C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} x_{A3,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}^j}^{T_{A2}^{j-1}} C p_{KNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}^j}) + \int_{T_{A3}^j}^{T_{I-II}^j} C p_{KNO_3,II} dT \right] \\
& + y_{A2}^{j-1} C_{fA2}^{j-1} k_2^{j-1} m_{A2}^{j-1} (1 - x_{A3,I-II}^j) \int_{T_{A3}^j}^{T_{A2}^{j-1}} C p_{KNO_3,I} dT \\
& + (1 - y_{A2}^j) (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j x_{A3,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}^j}^{T_{A2}^j} C p_{KNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}^j}) + \int_{T_{A3}^j}^{T_{II-I}^j} C p_{KNO_3,I} dT \right] \\
& + (1 - y_{A2}^j) (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j (1 - x_{A3,II-I}^j) \int_{T_{A3}^j}^{T_{A2}^j} C p_{KNO_3,II} dT \\
& + y_{A2}^j (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j x_{A3,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}^j}^{T_{A2}^j} C p_{KNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}^j}) + \int_{T_{A3}^j}^{T_{I-II}^j} C p_{KNO_3,II} dT \right] \\
& + y_{A2}^j (1 - C_{fA2}^j) k_2^j m_{A2}^j (1 - x_{A3,I-II}^j) \int_{T_{A3}^j}^{T_{A2}^j} C p_{KNO_3,I} dT \\
& + \dot{m}_{fundido}^j \left[ \int_{T_S}^{T_{fundido}^j} C p_{KNO_3,L} dT + (-\Delta H_S^{T_S}) + \int_{T_{I-II}^j}^{T_S} C p_{KNO_3,I} dT + x_{A3,I-II}^j (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}^j}) \right. \\
& \left. + x_{A3,I-II}^j \int_{T_{A3}^j}^{T_{I-II}^j} C p_{KNO_3,II} dT + (1 - x_{A3,I-II}^j) \int_{T_{A3}^j}^{T_{I-II}^j} C p_{KNO_3,I} dT \right] = 0
\end{aligned} \tag{4.30}$$

Cuando la temperatura de los sólidos activos 3 es mayor a la temperatura de cambio de fase:

$$\dot{m}_{fundido}^j \left[ \int_{T_S}^{T_{fundido}^j} C p_{KNO_3,L} dT + (-\Delta H_S^{T_S}) + \int_{T_{A3}^j}^{T_S} C p_{KNO_3,I} dT \right] \tag{4.31}$$

Tabla 5.4. Resumen de las ecuaciones empleadas (continuación)

Descripción	Expresión Matemática
-------------	----------------------

Balance de energía sólidos pasivos	$(1 - y_{A3}^{j-1}) C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} x_{P,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_{A3}^{j-1}} C p_{KNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) + \int_{T_P^j}^{T_{II-I}} C p_{KNO_3,I} dT \right]$
	$+ (1 - y_{A3}^{j-1}) C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} (1 - x_{P,II-I}^j) \int_{T_P^j}^{T_{A3}^{j-1}} C p_{KNO_3,II} dT$
	$+ y_{A3}^{j-1} C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} x_{P,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_{A3}^{j-1}} C p_{KNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_P^j}^{T_{I-II}} C p_{KNO_3,II} dT \right]$
	$+ y_{A3}^{j-1} C_{fA3}^{j-1} k_3^{j-1} m_{A3}^{j-1} (1 - x_{P,I-II}^j) \int_{T_P^j}^{T_{A3}^{j-1}} C p_{KNO_3,I} dT$
	$+ (1 - y_{A3}^j) (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j x_{P,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_{A3}^j} C p_{KNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) + \int_{T_P^j}^{T_{II-I}} C p_{KNO_3,I} dT \right]$
	$+ (1 - y_{A3}^j) (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j (1 - x_{P,II-I}^j) \int_{T_P^j}^{T_{A3}^j} C p_{KNO_3,II} dT$
	$+ y_{A3}^j (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j x_{P,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_{A3}^j} C p_{KNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_P^j}^{T_{I-II}} C p_{KNO_3,II} dT \right]$
	$+ y_{A3}^j (1 - C_{fA3}^j) k_3^j m_{A3}^j (1 - x_{P,I-II}^j) \int_{T_P^j}^{T_{A3}^j} C p_{KNO_3,I} dT$
	$+ (1 - y_P^{j-1}) k_5^{j-1} m_K^{j-1} x_{P,II-I}^j \left[ \int_{T_{II-I}}^{T_P^{j-1}} C p_{KNO_3,II} dT - (\Delta H_{II-I}^{T_{II-I}}) + \int_{T_P^j}^{T_{II-I}} C p_{KNO_3,I} dT \right]$
	$+ (1 - y_P^{j-1}) k_5^{j-1} m_K^{j-1} (1 - x_{P,II-I}^j) \int_{T_P^j}^{T_P^{j-1}} C p_{KNO_3,II} dT$
$+ y_P^{j-1} k_5^{j-1} m_K^{j-1} (1 - x_{P,II-I}^j) \int_{T_P^j}^{T_P^{j-1}} C p_{KNO_3,I} dT$	
$+ y_P^{j-1} k_5^{j-1} m_K^{j-1} x_{P,I-II}^j \left[ \int_{T_{I-II}}^{T_P^{j-1}} C p_{KNO_3,I} dT + (-\Delta H_{I-II}^{T_{I-II}}) + \int_{T_P^j}^{T_{I-II}} C p_{KNO_3,II} dT \right] = 0$	

(4.32)

Tabla 5.4. Resumen de las ecuaciones empleadas (continuación)

Descripción	Expresión Matemática	
Balace de masa por clases sólidos activos 1	$\dot{m}_{p,q}^j - \dot{m}_{A1,q}^j = 0$	(5.76)
Balace de masa por clases sólidos activos 2	<i>Para j = 1:</i> $(1 - C_{fA1}^1)\dot{m}_{A1,q}^1 - \dot{m}_{A2,q}^1 = 0$ <i>Para j &gt; 1:</i> $C_{fA1}^{j-1}\dot{m}_{A1,q}^{j-1} + (1 - C_{fA1}^j)\dot{m}_{A1,q}^j - \dot{m}_{A2,q}^j = 0$	(5.77) (5.78)
Balace de población sólidos activos 3	<i>Para j = 1:</i> $\frac{2GL_q^2}{1+r} \left[ \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q-1}^1}{L_{q-1}^3} + \frac{m_{A3,q}^1}{L_q^3} - \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q+1}^1}{L_{q+1}^3} \right] + (1 - C_{fA2}^1)\dot{m}_{A2,q}^1 - k_3^1 m_{A3,q}^1 = 0$ <i>Para j &gt; 1:</i> $\frac{2GL_q^2}{1+r} \left[ \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q-1}^j}{L_{q-1}^3} + \frac{m_{A3,q}^j}{L_q^3} - \frac{r}{r^2-1} \frac{m_{A3,q+1}^j}{L_{q+1}^3} \right] + C_{fA2}^{j-1}\dot{m}_{A2,q}^{j-1} + (1 - C_{fA2}^j)\dot{m}_{A2,q}^j - k_3^j m_{A3,q}^j = 0$	(5.82) (5.83)
Balace de masa por clases sólidos pasivos	<i>Para j = 1:</i> $\dot{m}_{s,q}^0 + (1 - C_{fA3}^1)\dot{m}_{A3,q}^1 - \left[ 1 + \frac{\dot{m}_K^j}{\dot{m}_P^j} \right] \dot{m}_{p,q}^1 = 0$ <i>Para j &gt; 1:</i> $\dot{m}_{K,q}^{j-1} + C_{fA3}^{j-1}\dot{m}_{A3,q}^{j-1} + (1 - C_{fA3}^j)\dot{m}_{A3,q}^j - \left[ 1 + \frac{\dot{m}_K^j}{\dot{m}_P^j} \right] \dot{m}_{p,q}^j = 0$	(5.74) (5.75)
Velocidad de crecimiento	$G = \frac{\dot{m}_{fundo}}{3 \sum_q m_{A3,q} / \bar{L}_q}$	(5.84)

### 5.13. Parámetros geométricos y operativos del FDG

Considerando el caso base descrito en el Capítulo 3, se realizan pruebas para distintas condiciones de operación del FDG con el objetivo de estudiar el impacto de ellas sobre la distribución de tamaño de partículas que abandona la unidad. Además, se analiza el efecto sobre los perfiles térmicos del granulador debido al cambio en el diámetro medio utilizado

en los cálculos. En esta sección y en el caso que sea requerido el diámetro medio utilizado corresponde al diámetro medio que conserva área y volumen (diámetro medio área-volumen).

En el caso base se considera un caudal másico de entrada al FDG de partículas de nitrato de potasio de 8.3 kg/s. Además, se asume que el caudal de fundido utilizado para recubrir los gránulos y facilitar el crecimiento de las partículas es igual al caudal de alimentación, es decir que el caudal de producto a la salida del granulador es el doble de la cantidad de sólidos alimentados. Las plantas de granulación poseen etapas de clasificación por tamaño aguas debajo de la unidad de crecimiento, el material que no cumple con la granulometría de venta se recicla al granulador constituyendo el caudal de alimentación (ver sección 2.5). Tal como se menciona en capítulos anteriores, el parámetro que relaciona la fracción que se recicla al granulador respecto a la cantidad de producto final que abandona la unidad de crecimiento, se denomina razón de reciclaje ( $R_{reciclo}$ ). Por lo tanto, este parámetro es igual a 1 para el caso base seleccionado. Se asume además que la densidad de los gránulos es de 2110 kg/m<sup>3</sup>. El flujo de aire requerido para el enfriamiento de los gránulos es 25 kg/s, el cual fue seleccionado, en el Capítulo 4, para asegurar un adecuado enfriamiento de las partículas en la tabla de fluidización (temperatura de salida alrededor de 140°C).

Como condición de entrada se considera que la distribución de tamaño de partículas de los sólidos alimentados al FDG puede ser representada por una función del tipo log-normal ( $\bar{L}_g = 2.46 \text{ mm}, \sigma_g = 1.35 \text{ mm}$ ).

#### **5.14. Resolución Numérica**

En esta sección se integran los modelos descritos en los Capítulos 3 y 4 al balance de población presentado en esta sección y se estudia el comportamiento de la unidad teniendo en cuenta la interacción entre todos ellos.

El modelo final se resuelve celda a celda (para un total de 30) en tres etapas, primero se resuelven los balances de masa de las 4 zonas del modelo (3 zonas activas y zona pasiva) en simultáneo siguiendo las consideraciones del Capítulo 3.

Posteriormente, se resuelven las ecuaciones del balance de población descrito por las ecuaciones 5.74 - 5.78 y 5.82 -5.84. Para cada celda, la población se representa utilizando una grilla geométrica con una relación de tamaño  $r = 2^{1/6}$  y un número de clases igual 27. La selección de una grilla fina se debe a la necesidad de disminuir las oscilaciones propias del método de discretización, las cuales se acentúan en la medida que se resuelve la totalidad de celdas contempladas en el modelo. Una vez que se obtiene la PSD de las 3 zonas activas y la pasiva, se determinan los diámetros medios superficie-volumen de la población de cada una de ellas. Esta información es requerida por el balance de energía.

Finalmente y para la misma celda, se resuelve el balance de energía de las 4 zonas en simultáneo. En este punto la resolución sigue un proceso iterativo, debido a que la predicción de la temperatura del aire de las zonas activas 1 y 2 permite recalcular las propiedades termodinámicas del medio fluido. Las simulaciones realizadas convergen rápidamente (2 a 5 iteraciones), lo cual indica que el tiempo de cómputo no se eleva en forma considerable.

De acuerdo a la estructura del modelo de compartimentos presentado en esta Tesis, los resultados de una celda se utilizan como entrada de la celda siguiente. El proceso descrito anteriormente se repite hasta llegar a la última celda (celda 30).

Los resultados del modelo propuesto son comparados con la predicción obtenida si el FDG se considera como un conjunto de 30 unidades flujo pistón conectadas en serie.

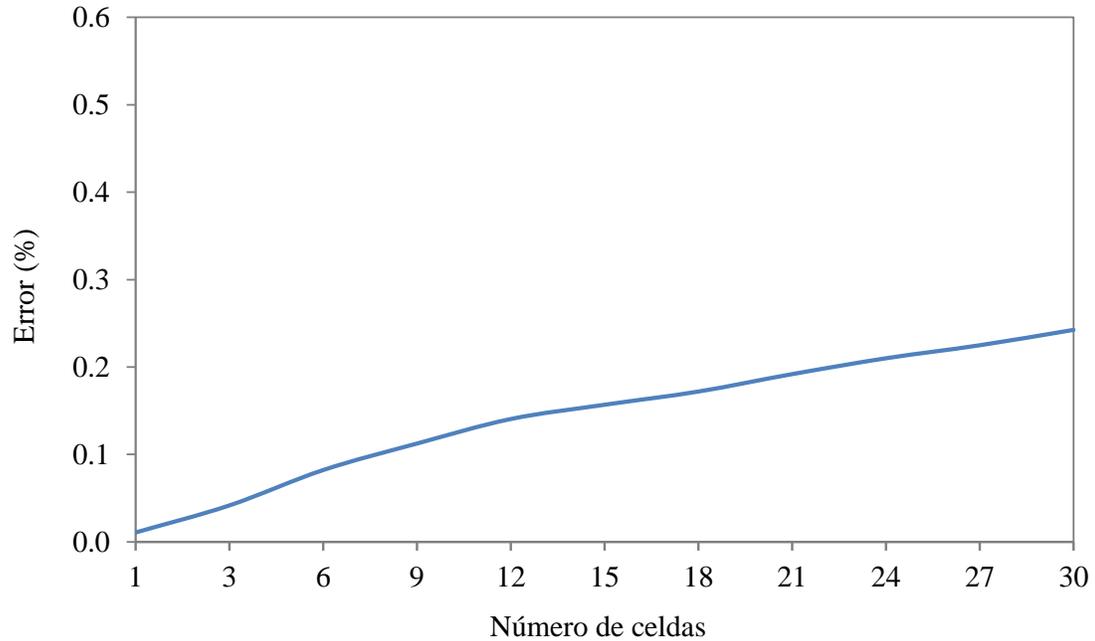
## **5.15. Resultados y Discusión**

### **5.15.1 Comparación de predicciones de PSDs utilizando distintos modelos de flujo**

Las masas totales de cada subcelda predichas por el balance de población presentan errores menores al 0.3% respecto a las masas resultantes de los balances de masa (ver Figura 5.15). Estos bajos errores indican que la grilla escogida para resolver el PBE permite una excelente predicción del momento 3.

La Figura 5.15 muestra que el error, aunque pequeño, aumenta en forma sostenida. Este aumento se debe a que las masas predichas de cualquier celda (excepto la última) son utilizadas para la resolución numérica de la siguiente celda, lo cual provoca la acumulación del error.

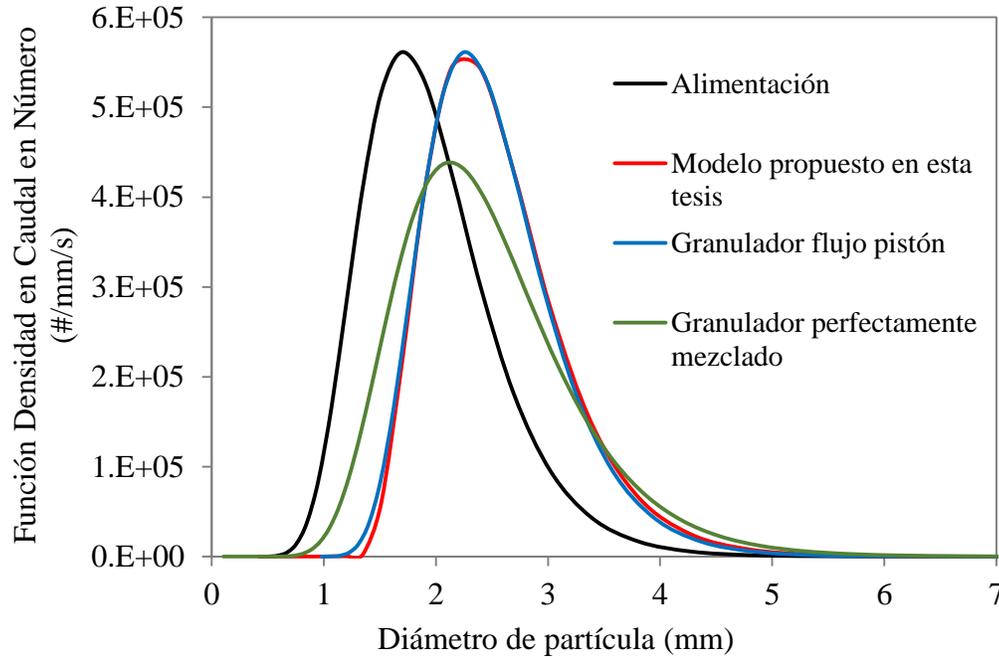
Además, y debido a que los sólidos dentro del granulador sólo crecen por recubrimiento, se debe verificar la conservación del caudal en número de partículas. Los errores asociados a las diferencias entre los caudales en número de partículas de la alimentación y de producto final son menores a 0.3%, lo cual demuestra también una muy buena conservación del momento cero. Esta pequeña desviación se debe a errores de redondeo que se acumulan al resolver los balances celda a celda.



**Fig. 5.15.** Error en la masa estimada por el balance población.

### 5.15.2 Efecto de la relación de reciclaje sobre la granulometría de producto

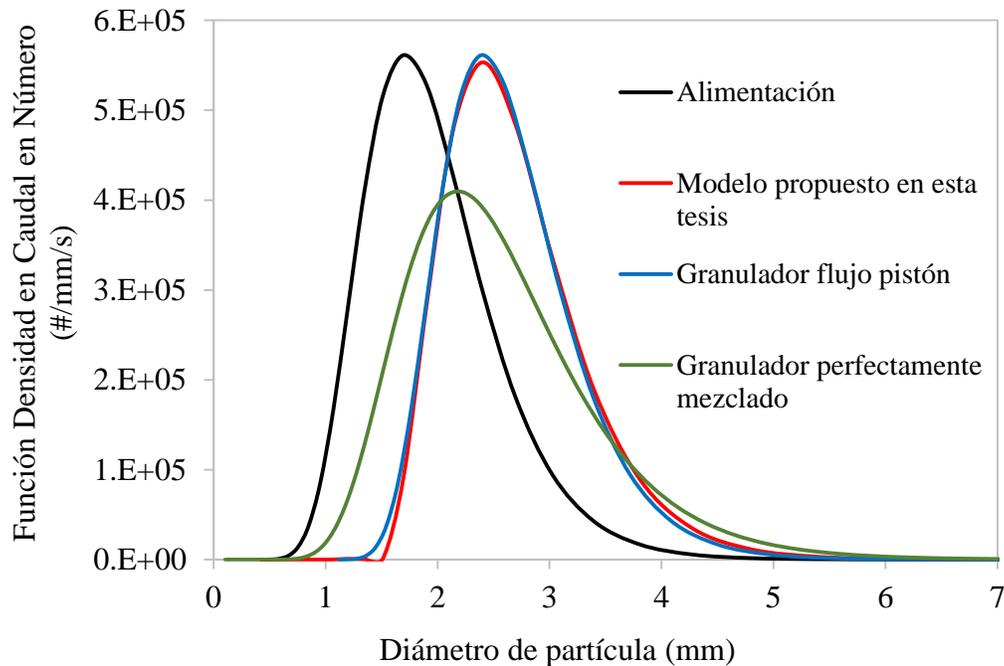
En la Figura 5.16 se muestran las PSDs (expresadas como función de densidad en caudal en número) de la alimentación y el producto del FDG para el caso base. Asimismo, se incluyen las PSDs obtenidas asumiendo que el FDG puede ser representado por una única celda perfectamente mezclada y considerando que el crecimiento en el FDG puede ser adecuadamente modelado por un conjunto de unidades flujo pistón conectadas en serie. Como se indicó en la sección 5.12, en el caso base se considera que el caudal másico de partículas que ingresan al FDG es igual al caudal de fundido utilizado para recubrir los gránulos, de modo que la razón de reciclaje es igual a 1.



**Fig. 5.16.** Predicción de la PSD de salida para el caso base ( $R_{reciclo}=1$ ). FDG representado por el modelo de esta contribución (rojo), FDG representado como un único tanque agitado continuo (verde), FDG representado como un conjunto de unidades flujo pistón conectadas en serie (azul).

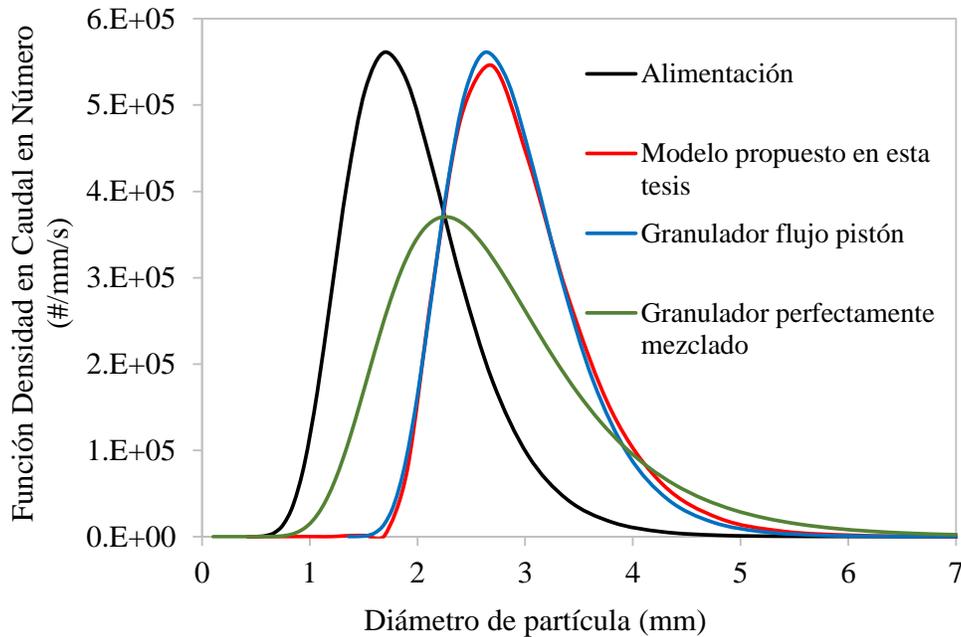
Bajo las condiciones operativas definidas en el caso base, la PSD de producto predicha mediante el modelo riguroso planteado en esta contribución es muy cercana a la distribución calculada considerando que el crecimiento en el FDG puede ser representado por un conjunto de unidades flujo pistón conectadas en serie. Por el contrario, la suposición de mezclado perfecto, para el caso base, conduce a una PSD a la salida del granulador mucho más ancha que la predicha por el modelo propuesto y por lo tanto es un patrón de flujo no admisible para el modelado de la unidad.

Las Figuras 5.17 y 5.18 muestran las PSDs (expresadas como función densidad en caudal en número) tanto para la alimentación como para los gránulos finales bajo relaciones de reciclo de 0.75 y 0.5, respectivamente. También se incluyen las PSDs correspondientes a los casos extremos de única celda perfectamente mezclada y un conjunto de unidades en flujo pistón.



**Fig. 5.17.** Predicción de la PSD de salida para una operación con  $R_{reciclo}=0.75$ . FDG representado por el modelo de esta contribución (rojo), FDG representado como un único tanque agitado continuo (verde), FDG representado como un conjunto de unidades flujo pistón conectadas en serie (azul).

A medida que el reciclaje disminuye (i.e., el caudal de fundido alimentado aumenta, manteniendo fijo el caudal de entrada de partículas) las PSDs calculadas con el modelo riguroso planteado se desvían levemente de las predichas asumiendo un comportamiento ideal tipo flujo pistón. Si bien el modelo de flujo pistón ha sido recomendado para representar granuladores de tambor rotatorio, dicho modelo resulta también una buena aproximación para el modelado de FDGs. Las diferencias menores observadas entre el modelo riguroso y el de flujo pistón pueden atribuirse a la presencia de la tabla de fluidización, dispositivo que diferencia los granuladores de tambor de los FDGs.



**Fig. 5.18.** Predicción de la PSD de salida para una operación con  $R_{reciclo}=0.5$ . FDG representado por el modelo de esta contribución (rojo), FDG representado como un único tanque agitado continuo (verde), FDG representado como un conjunto de unidades flujo pistón conectadas en serie (azul).

La Figura 5.19 resume el efecto del reciclo sobre la PSD (calculada mediante el modelo riguroso) de la corriente de sólidos que abandona el FDG. Para bajos reciclos (i.e., altos caudales de fundido cuando se mantiene constante el caudal de alimentación), la moda (punto de máxima densidad de frecuencia) y la mediana (representada por el SGN, ver Tabla 5.5) se desplazan hacia la región de mayores tamaños. Este efecto se debe principalmente al aumento en la velocidad de crecimiento (ver Ec. 5.65), la cual es directamente proporcional al caudal de fundido utilizado.

Respecto de la dispersión de la distribución, los valores de UI calculados a la salida del granulador muestran un leve aumento con relación al valor en la alimentación (ver Tabla 5.5). Además, en la medida que la razón de reciclo disminuye también se detecta un leve aumento en este parámetro. Debido a que el ancho de la distribución no experimenta una

modificación significativa, estos valores confirman que un modelo de flujo pistón resulta una buena aproximación para el modelado de FDGs.

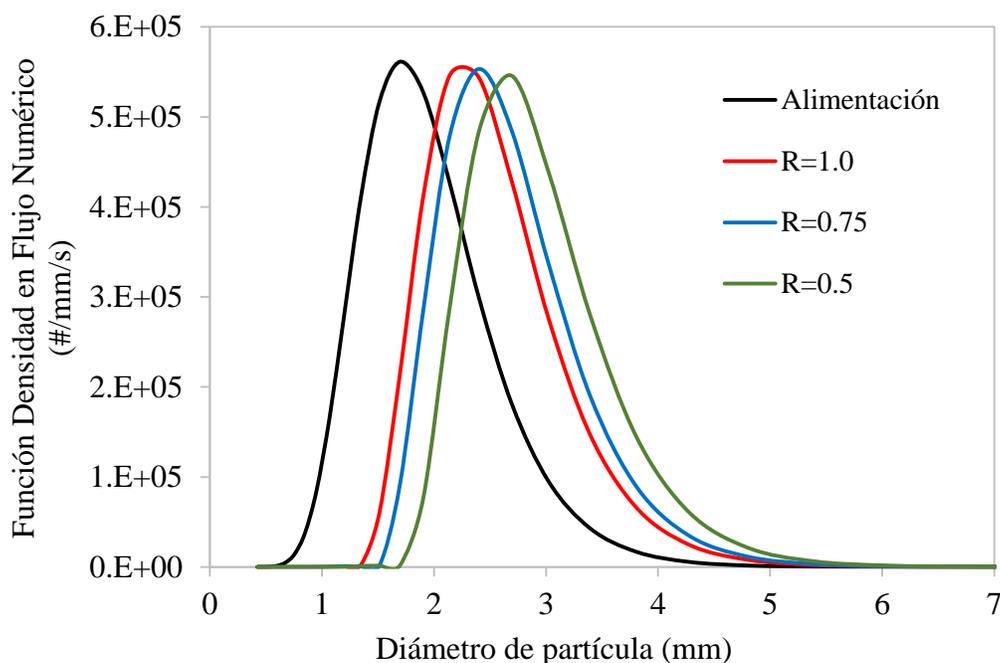


Fig. 5.19. Efecto del reciclo sobre la PSD del producto que abandona el FDG.

Tabla 5.5: Efecto en el SGN y el UI de la distribución de partículas debido a diferentes razones de reciclo

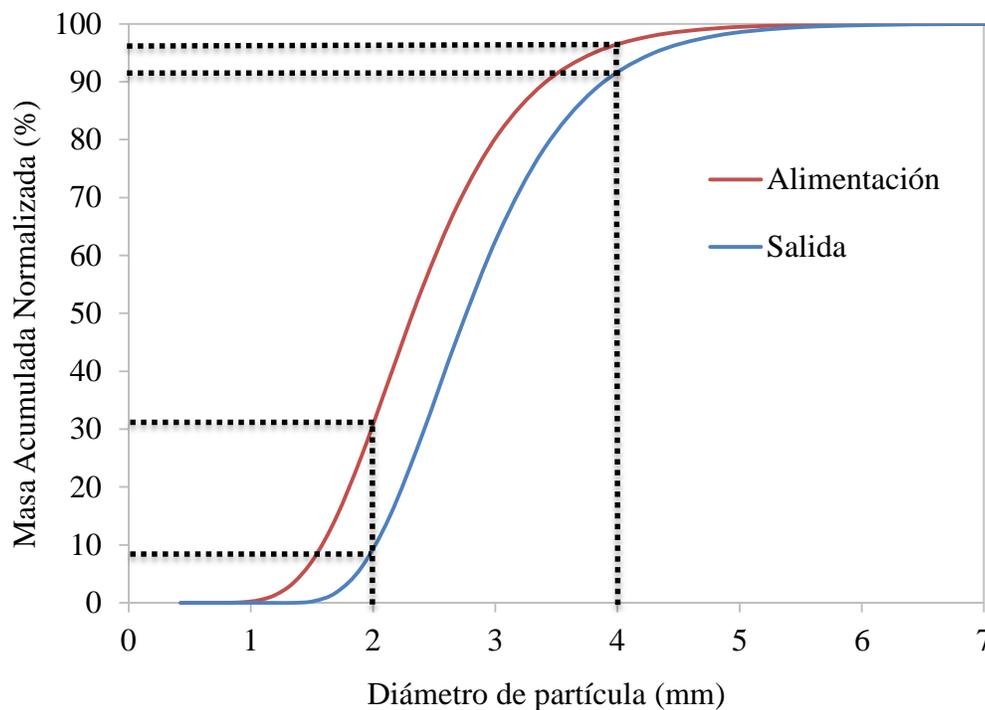
Parámetro	Alimentación	Razón de Reciclo		
		1.0	0.75	0.5
SGN	233	280	289	310
UI	41.2	47.3	48.3	50.8

### 5.15.3 Efecto de la PSD de la alimentación sobre la granulometría de producto

En la industria de los fertilizantes es común que existan restricciones de tamaño para el producto final. En general, los sólidos deben poseer un tamaño entre 2 y 4 mm. De los

limitados antecedentes del FDG, se sabe que esta tecnología tiende a generar partículas de gran tamaño. Entonces, es importante estudiar el efecto de cambios en la PSD de sólidos alimentados a la unidad y detectar aquellas condiciones que generen una fracción significativa de material fuera de especificación.

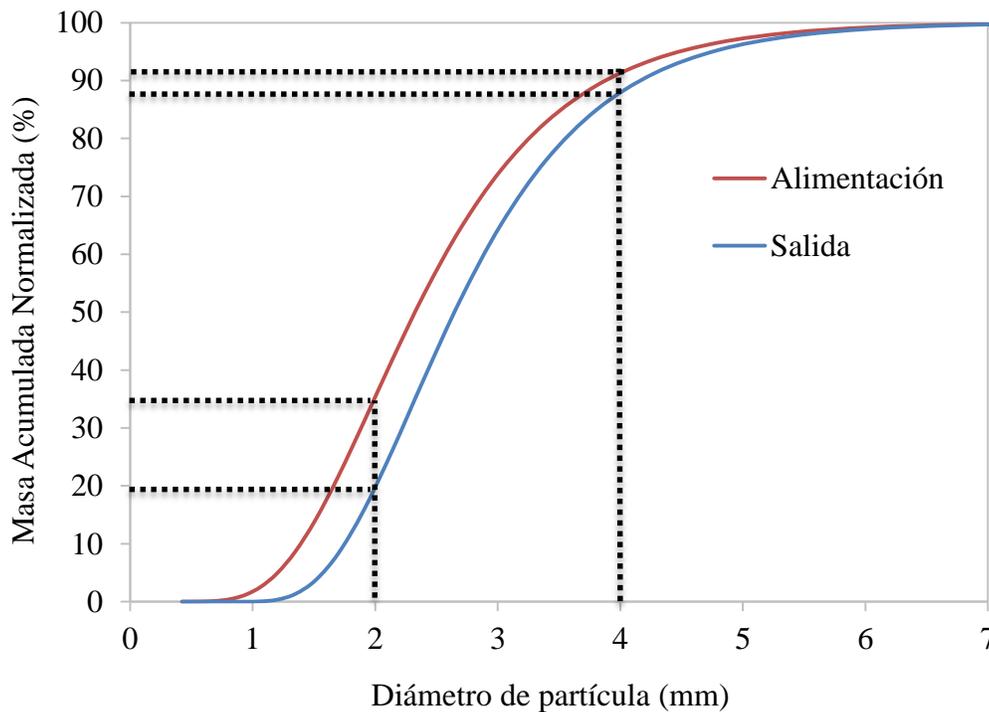
La Figura 5.20 muestra la curva acumulada normalizada en masa para el caso base. Los sólidos alimentados poseen una mediana de 2.33 mm, los sólidos bajo 2 mm alcanzan un 30.9 % de la masa total mientras que los sólidos sobre 4 mm corresponden a un 3.8 % de la masa total. Para esta PSD de entrada, el modelo predice que la corriente de salida posee una mediana de 2.80 mm, los sólidos bajo 2 mm alcanzan un 9.7 % de la masa total y los sólidos sobre 4 mm corresponden a un 8.9 % de la masa total.



**Fig. 5.20.** Masa acumulada normalizada de la alimentación (rojo) y la salida (azul) para el caso base.

De acuerdo a los resultados del modelo, una PSD de alimentación lo suficientemente estrecha permite obtener una importante fracción de producto dentro de especificación. En el caso base, la PSD de alimentación se representa por una función del tipo log-normal ( $\bar{L}_g = 2.46 \text{ mm}$ ,  $\sigma_g = 1.35 \text{ mm}$ ) y de acuerdo a las consideraciones del modelo, un 81.4 % de la masa total del producto final está dentro de especificación.

La Figura 5.21 muestra la masa acumulada normalizada de la alimentación y salida del FDG para una segunda condición de alimentación. En este caso la PSD de alimentación también es de tipo log-normal, y posee la misma media geométrica y una desviación estándar geométrica mayor respecto al caso base ( $\bar{L}_g = 2.46 \text{ mm}$ ,  $\sigma_g = 1.49 \text{ mm}$ ).



**Fig. 5.21.** Masa acumulada normalizada de la alimentación (rojo) y de salida (azul) para una PSD de alimentación de tipo log-normal con  $\bar{L}_g = 2.46 \text{ mm}$  y  $\sigma_g = 1.49 \text{ mm}$ .

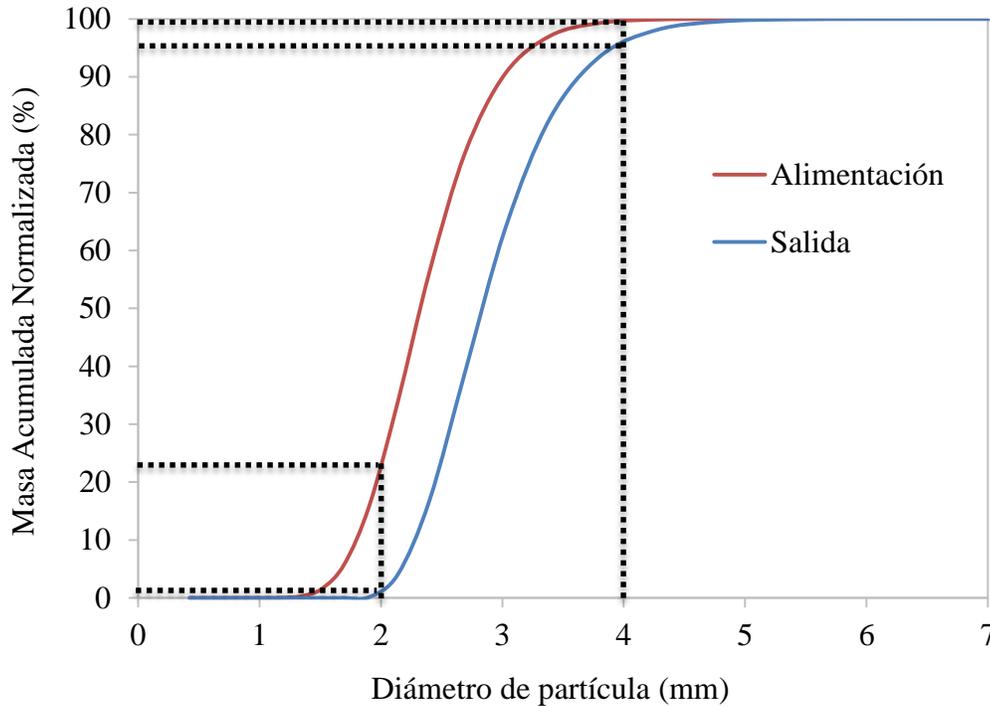
Claramente, la mediana se mantiene en 2.33 mm, los sólidos bajo 2 mm alcanzan un 35.3 % de la masa total mientras que los sólidos sobre 4 mm corresponden a un 9.0 % de la masa total. El modelo predice que la corriente de salida posee una mediana de 2.64 mm, los sólidos bajo 2 mm alcanzan un 19.9 % de la masa total y los sólidos sobre 4 mm corresponden a un 12.5 % de la masa total.

Por lo tanto, para una PSD de alimentación más dispersa, respecto al caso base, se observa un efecto negativo sobre la calidad del producto final. En este caso un 67.6 % de la masa total del producto final está dentro de especificación, lo que se traduce en un descenso del 13.8% respecto al caso base.

En la Figura 5.22 se muestra la curva acumulada normalizada en masa de la alimentación y salida del FDG para una tercera condición de alimentación. En este caso la PSD de alimentación también es de tipo log-normal, posee la misma media geométrica y una desviación estándar geométrica menor respecto al caso base ( $\bar{L}_g = 2.46 \text{ mm}$ ,  $\sigma_g = 1.22 \text{ mm}$ ).

La mediana de la alimentación no cambia y se conserva en 2.33 mm, los sólidos bajo 2 mm alcanzan un 23.2 % de la masa total y los sólidos sobre 4 mm corresponden a un 0.5 % de la masa total. El modelo predice que la corriente de salida posee una mediana de 3.08 mm, los sólidos bajo 2 mm alcanzan un 1.7 % de la masa total mientras que los sólidos sobre 4 mm corresponden a un 4.6 % de la masa total.

El uso de una PSD de alimentación menos dispersa, respecto al caso base, provee un beneficio en términos de la proporción de material en especificación. En este caso particular, un 93.7 % de la masa total del producto final cae dentro de especificación, lo cual significa un aumento del 12.3% respecto al caso base.



**Fig. 5.22.** Masa acumulada normalizada de la alimentación (rojo) y de salida (azul) para una PSD de alimentación de tipo log-normal con  $\bar{L}_g = 2.46 \text{ mm}$  y  $\sigma_g = 1.22 \text{ mm}$ .

Claramente cuanto más angosta es la distribución, menos dispersa resulta la PSD del producto (ver Tabla 5.6). En un circuito de granulación, como ya se describió en capítulos previos, el producto del granulador es separado mediante zarandas para eliminar el producto fuera de especificación (por ejemplo, el material de tamaño mayor que 4 mm y menor que 2 mm). Luego, el material fino junto con el grueso, que se muele, se mezclan y reciclan como alimentación al FDG. Mantener una alimentación al granulador angosta, requiere un apropiado manejo del molino y una separación eficiente mediante zarandas, prácticas operativas que deben ser consideradas con atención teniendo en cuenta el impacto que posee la alimentación sobre la calidad granulométrica del producto del FDG.

**Tabla 5.6:** Efecto de la distribución de la alimentación sobre la granulometría del producto final

	Alimentación ( $\bar{L}_g = 2.46 \text{ mm}, \bar{L}_{me} = 2.33 \text{ mm}$ )			Salida	
	$\sigma_g$	-2 mm	+4 mm	-2 mm	+4 mm
Caso Base	1.35 mm	30.9 %	3.8 %	9.7%	8.9 %
Alimentación más dispersa	1.49 mm	35.3 %	9.0 %	19.9 %	12.5 %
Alimentación menos dispersa	1.22 mm	23.2 %	0.5 %	1.7 %	4.6 %

#### 5.15.4 Efecto de la resolución del PBE sobre los resultados derivados del balance de energía

La resolución del balance de población del FDG proporciona la distribución de tamaño de partículas en cada celda de la unidad y, por lo tanto, permite calcular el diámetro medio área-volumen (ecuación 5.88), reemplazando el diámetro medio número-volumen (ecuación 3.21 o 3.22) utilizado preliminarmente para resolver el balance de energía.

Para el caso base, la Figura 5.23 muestra el impacto sobre la temperatura media de sólidos en el FDG debido al uso del diámetro medio adecuado.

Los cambios en los perfiles térmicos debido al cambio de diámetro medio son mínimos. La mayor diferencia de temperatura por celdas detectada fue de 1.2°C, la cual corresponde a la zona donde el perfil de temperatura media de los sólidos comienza a alcanzar un valor relativamente constante. Este resultado se explica por la pequeña diferencia numérica observada entre los diámetros número-volumen y superficie-volumen. Las Figuras 5.24 y 5.25 muestran los valores de los diámetros promedios calculados para las subceldas de sólidos activos 1 y sólidos activos 2 de acuerdo al caso base.

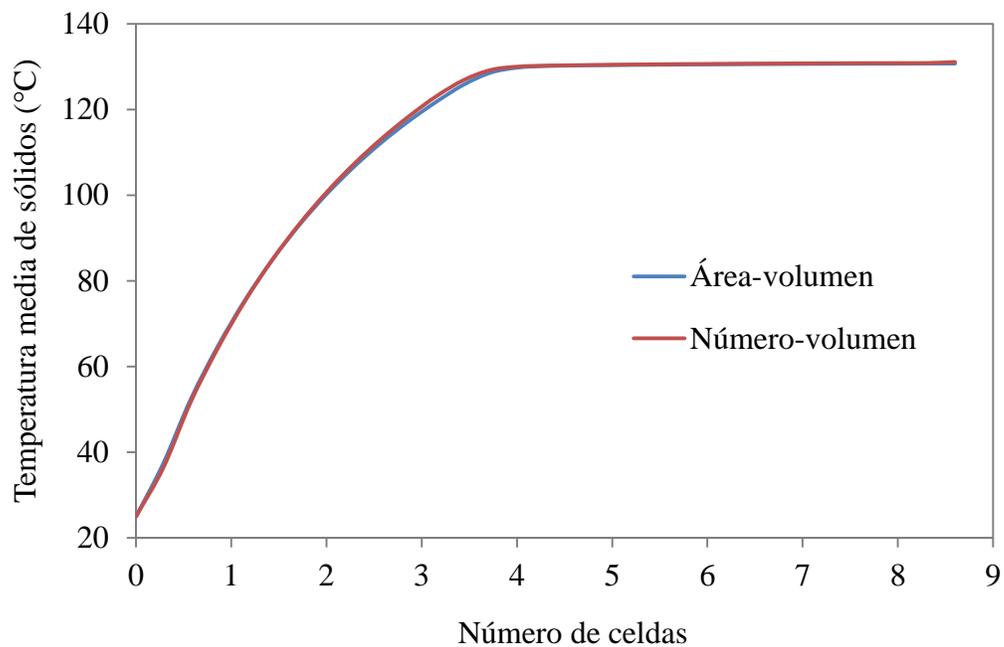


Fig. 5.23. Efecto del diámetro medio usado sobre el perfil de temperatura media de sólidos.

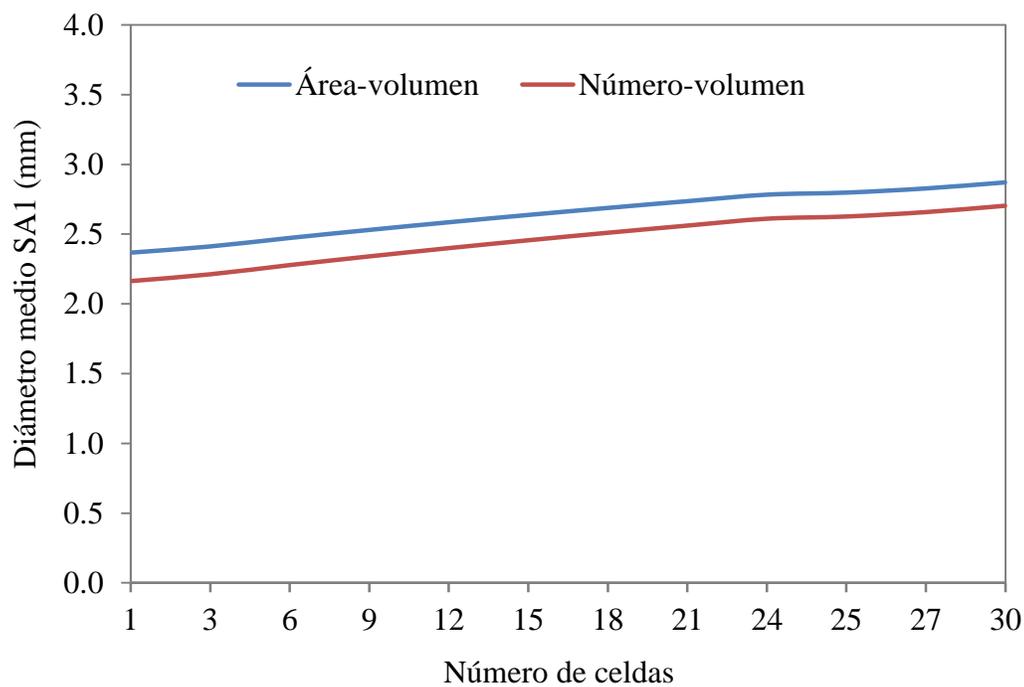
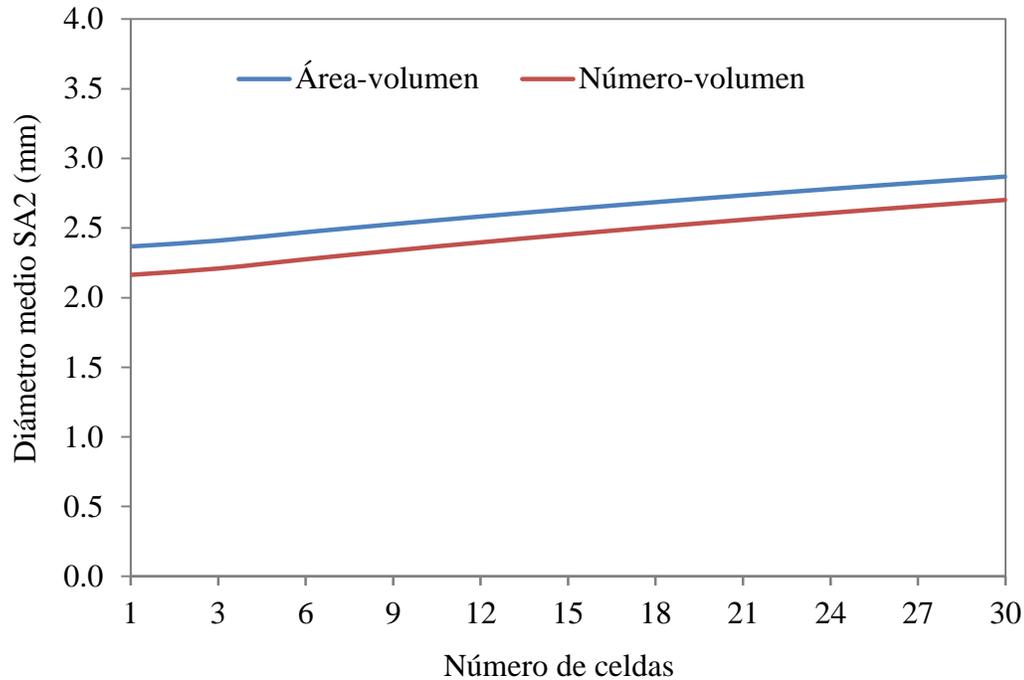


Fig. 5.24. Comparación entre diámetro medio área-volumen y diámetro medio número-volumen para los sólidos activos 1. Caso base.



**Fig. 5.25.** Comparación entre diámetro medio área-volumen y diámetro medio número-volumen para los sólidos activos 2. Caso base.

Claramente la diferencia entre los diámetros promedios calculados es pequeña (7.0 % en promedio, tanto para los sólidos activos 1 y 2), y no afecta de manera significativa los perfiles de temperatura media de los sólidos. Para los datos del caso base, la mayor diferencia entre los diámetros medios estimados para cada subcelda fue de 0.2 mm.

La Figura 5.26 muestra los valores de los diámetros promedios calculados para las subceldas de sólidos activos 1 y sólidos activos 2 de acuerdo al caso definido con una alimentación menos dispersa.

Para una distribución de alimentación con una desviación estándar geométrica menor respecto a la definida en el caso base ( $\bar{L}_g = 2.46 \text{ mm}$ ,  $\sigma_g = 1.22 \text{ mm}$ ), lo cual provoca una menor cantidad de material fuera de especificación, se observa que la variación entre los diámetros promedios calculados es menor (3.4 % en promedio, tanto para los sólidos activos 1 y 2). En este caso, la mayor diferencia entre los diámetros medios estimados para cada

subcelda fue menor a 0.1 mm. Estos resultados indican que podría independizarse la resolución del balance de energía del PBE, lo cual facilitaría la solución integral del modelo para el FDG propuesto. No obstante, el PBE sigue siendo una herramienta indispensable para predecir la granulometría del producto.

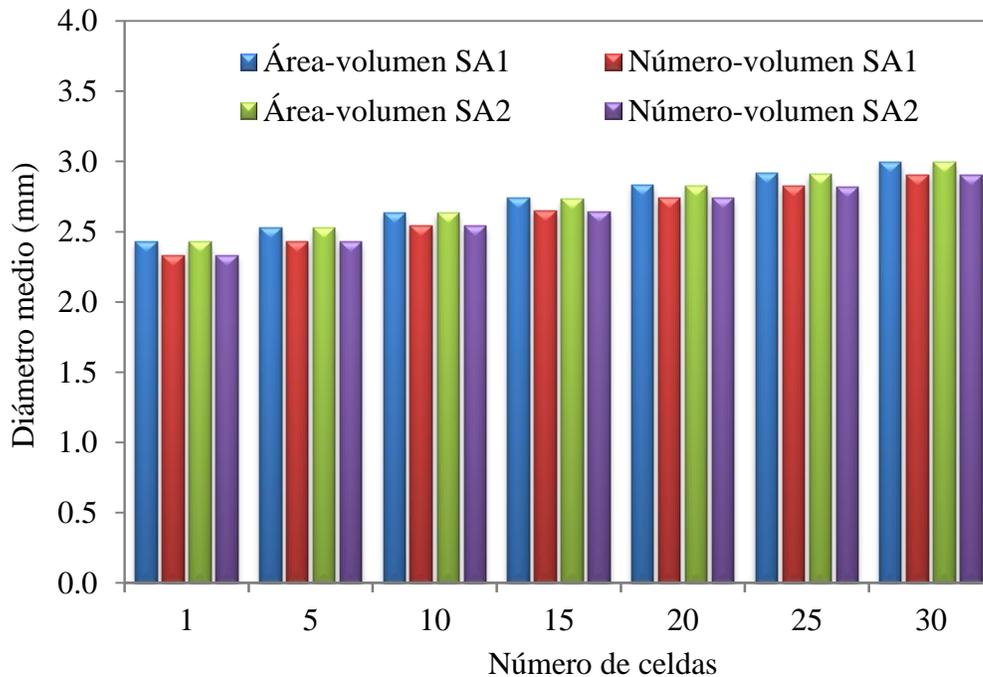
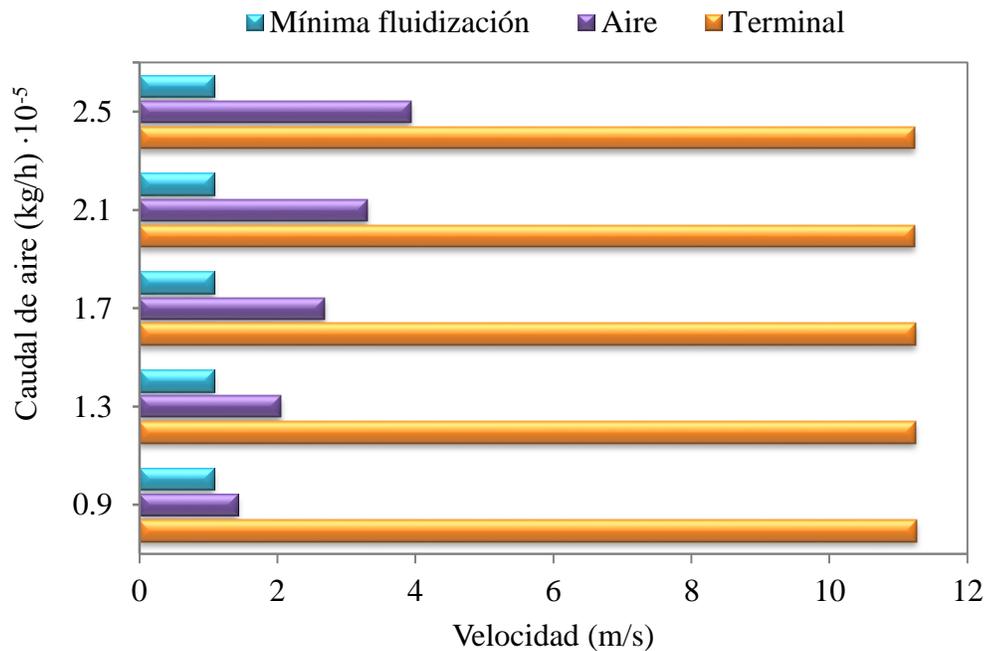


Fig. 5.26. Comparación entre diámetro medio área-volumen y diámetro medio número-volumen para los sólidos activos 1 y 2 (celdas 1, 5, 10, 15, 20, 25 y 30). Caso alimentación menos dispersa.

### 5.15.5 Evaluación del régimen de fluidización en la tabla del FDG considerando las PSDs estimadas por el PBE

En el Capítulo 4 se estableció el valor del caudal de aire para satisfacer las demandas térmicas en el FDG y asegurar condiciones de fluidización en la tabla evitando la elutriación de las partículas. Estos cálculos fueron realizados usando el diámetro número-volumen como

diámetro promedio. La resolución del PBE permite contar con la PSD precisa en cada celda del FDG, por esta razón se recalcularon las velocidades de mínima fluidización y terminales utilizando el diámetro medio correcto: diámetro superficie-volumen. Para la primera celda del FDG, la Figura 5.27 compara para diferentes caudales máscicos de aire estudiados, la velocidad superficial real con la de mínima fluidización y la de elutriación calculadas a partir de la información provista por el PBE (diámetro superficie-volumen). La Figura 5.28, es la homóloga a la 5.27 para la última celda del granulador.

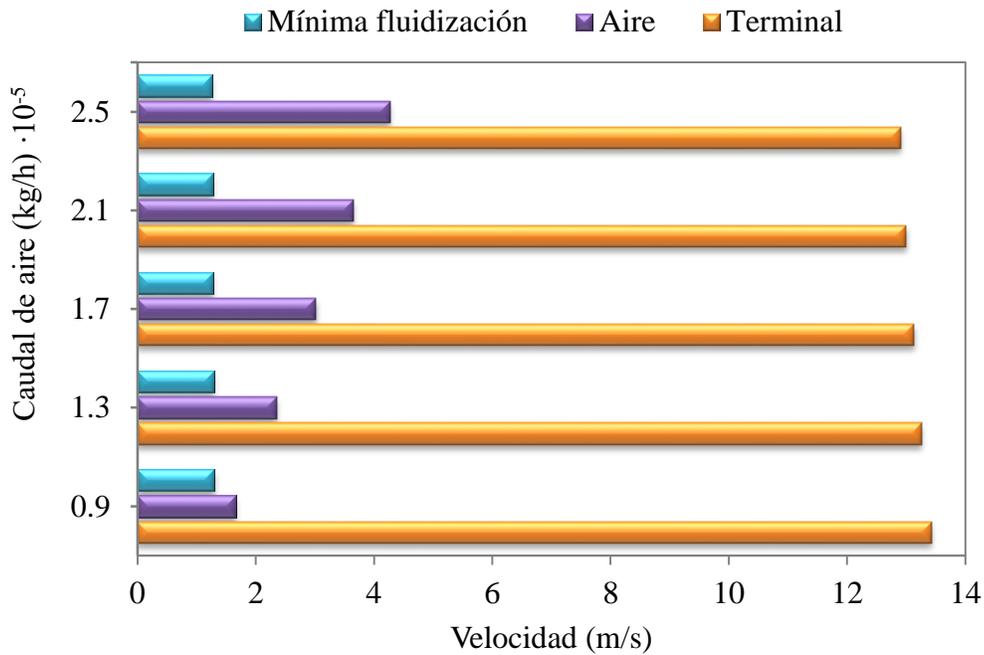


**Fig. 5.27.** Comparación de la velocidad del aire con la velocidad de mínima fluidización y velocidad terminal de las partículas para la primer subcelda activa 2.

Tanto en la primera como en la última celda activa 2, la velocidad del aire se encuentra entre ambas condiciones extremas de velocidad de partículas. En particular para el mayor caudal de aire ( $250000 \text{ kg/h}$ ) la velocidad superficial no supera la velocidad terminal de las

partículas, lo cual demuestra que el mayor caudal de aire estudiado en el Capítulo 4 no provocaría el arrastre de las partículas ubicadas sobre la superficie de la tabla de fluidización.

Debido a que los resultados descriptos en la sección 5.15.4, indican que el diámetro número-volumen y diámetro superficie-volumen poseen desviaciones menores a 0.2 mm para el caso base y menor a 0.1 mm para el caso definido por una distribución más estrecha, los caudales diseñados previamente resultan ser adecuados luego de la validación rigurosa de la velocidad de mínima fluidización y de la velocidad terminal.



**Fig. 5.28.** Comparación de la velocidad del aire con la velocidad de mínima fluidización y velocidad terminal de las partículas para la última subcelda activa 2.

## 5.16. Conclusiones

En este Capítulo se formuló el PBE para el FDG estudiado; el mismo completa el modelo del equipo junto con los balances de masa y de energía presentados en Capítulos precedentes. El modelo integral es novedoso y valioso para el diseño y operación de FDGs, dado que es la primera contribución que aborda el modelado completo de este tipo de granulador, a la vez permite establecer que simplificaciones resultan ser factibles para seguir representando de manera precisa la unidad.

En relación al PBE, el método numérico empleado para la resolución del balance de población permite obtener distribuciones de tamaño de partículas a la salida de unidad que satisfacen correctamente los cambios de momentos de interés de la población. En efecto se verifica la igualdad entre el caudal en número de partículas a la entrada y a la salida de la unidad.

El crecimiento de las partículas en el FDG no puede ser representado por un PBE que describa una única celda de mezcla perfecta. Sin embargo, en esta Tesis se prueba que aun cuando el FDG es distintivo respecto a los granuladores de tambor rotatorio por la presencia de la tabla de fluidización, el modelo de flujo pistón sigue siendo adecuado para representar el crecimiento de las partículas.

Tanto el reciclo como la PSD de la alimentación afectan la calidad granulométrica del producto que abandona el granulador. Para optimizar la operación del FDG se requiere de una corriente alimentación con una distribución de tamaño lo suficientemente estrecha que asegure un mayor porcentaje de producto en especificación. Para ello se deberá contar con un control permanente de la etapa de clasificación de la corriente de salida, de modo que sean retiradas las porciones más finas y gruesas del reciclo (corriente de rechazo). El material

fuera de especificación podría ser enviado a la etapa de fundición de sales para ser utilizado como ligante en el proceso.

Finalmente se demuestra que los perfiles térmicos no son afectados considerablemente cuando se cambia el diámetro medio característico de la población. Esta situación se debe a que la diferencia entre el diámetro medio área-volumen y número-volumen no es importante. También se corrobora que las condiciones de flujo de aire propuestas en el Capítulo 4 no contradicen los principios de operación de la unidad debido a que no existiría arrastre de sólidos desde la superficie de la tabla de fluidización.

En síntesis, este Capítulo completa las herramientas de modelado que permiten predecir (en función de la calidad de la alimentación y las variables operativas seleccionadas) el caudal y la temperatura de las corrientes que abandonan la unidad y la calidad granulométrica y tipo de fase sólida que posee el producto.

# *Capítulo 6*

## Conclusiones generales y tareas futuras

Esta tesis se enfocó en el modelado y simulación de un granulador rotatorio de lecho fluidizado (FDG) para la producción de nitrato de potasio, con el objetivo de desarrollar una herramienta matemática que permita describir apropiadamente el equipo mediante modelos fenomenológicos.

En primer lugar, se presentó un modelo para el transporte de sólidos dentro del granulador, el cual los clasifica, dependiendo de su ubicación dentro de la unidad, en dos fases: sólidos activos y sólidos pasivos. Combinando este modelo con los balances de masa de la unidad se establecieron las dimensiones de la tabla de fluidización, considerando diferentes condiciones de operación. Los resultados mostraron que la geometría de la tabla de fluidización, la velocidad de rotación y el ángulo de inclinación son factores claves en el diseño de un FDG debido a que afectan el tiempo de residencia de las partículas ubicadas sobre la tabla de fluidización y la distribución de sólidos dentro del tambor. En esta etapa, se describieron las propiedades termodinámicas de las fases sólida y fluida en términos de una temperatura media y se asumió que la población de partículas se podía representar por el diámetro medio número-volumen.

Debido a que el nitrato de potasio experimenta una serie de cambios de fases alotrópicas que dependen del proceso térmico dinámico al cual es sometido, fue necesario determinar e incorporar al modelo las cinéticas de cambios de fase. La inclusión de estas cinéticas permitió la resolución de los balances de masa y energía de la unidad. Con ello se logró describir el comportamiento térmico de las partículas en el FDG y predecir la calidad de los gránulos de nitrato de potasio a la salida de la unidad, en términos de su estructura cristalina y por ende de sus propiedades mecánicas. A partir de un análisis de sensibilidad se demostró que la temperatura de entrada del aire de fluidización, dentro del rango de temperaturas ambiente factibles en las plantas de procesamiento de nitrato de potasio, no impacta significativamente sobre la operación del granulador. En cambio, el caudal de aire de fluidización muestra un efecto significativo sobre la temperatura de salida de los sólidos. La correcta definición de esta variable operativa permite que los sólidos no estén expuestos a intermitentes cambios estructurales, garantizando que el producto presente una resistencia mecánica favorable que asegure su calidad no sólo durante los procesos de producción, almacenamiento y transporte, sino también al momento de entrega a destinatario final.

Si bien el modelo basado en balances de masa y energía resulta apropiado para diseñar la unidad y estimar los perfiles de temperatura dentro del mismo, no permiten predecir la distribución de tamaño de partículas a la salida, necesaria para evaluar la calidad granulométrica del producto y para acoplar el modelo de la unidad a un simulador del circuito de granulación completo. Considerando el patrón de flujo de los sólidos dentro del FDG, se desarrolló y resolvió satisfactoriamente el balance de población.

Del análisis de sensibilidad realizado en esta Tesis, se concluye que las variables operativas que afectan significativamente la calidad granulométrica del producto que

abandona el granulador son el caudal de reciclo y la PSD de la alimentación. Para asegurar un alto porcentaje de producto en especificación se requiere una corriente alimentación con una distribución de tamaño lo suficientemente estrecha. Por lo tanto, es necesario contar con un control permanente de la etapa de clasificación de la corriente de salida del granulador, de modo que sean retiradas las porciones más finas y gruesas del reciclo (corriente de rechazo). El material fuera de especificación podría ser enviado a la etapa de fundición de sales para ser utilizado como ligante en el proceso.

Respecto a los perfiles térmicos de la unidad, cabe destacar que los mismos no son afectados considerablemente por el diámetro medio característico de la población. Esta situación se debe a que la diferencia entre el diámetro medio área-volumen y número-volumen no es importante. Finalmente, se corroboró que las condiciones de flujo de aire propuestas en la etapa de diseño (resolución de los balances de masa y energía) no causan el arrastre de sólidos desde la tabla de fluidización.

Los modelos desarrollados, que son innovadores y vienen a resolver la ausencia de representaciones matemáticas completas del FDG, permiten contar con un instrumento para: reemplazar las prácticas comunes en la industria de manejo de la unidad por prueba y error, deducir condiciones óptimas de operación acordes a los objetivos de producción y calidad buscados y capacitar operarios y profesionales en el análisis de comportamiento de variables y causas de desvíos no deseados.

En síntesis, se ha desarrollado el primer simulador de unidades del tipo FDG, que permite predecir (en función de la calidad de la alimentación y las variables operativas de la unidad) el caudal y la temperatura de las corrientes que abandonan el FDG y la calidad granulométrica y tipo de fase sólida que posee el producto.

Como trabajo futuro se requiere validar el modelo desarrollado para su aplicación como simulador en la industria. A pesar de que existen FDG's operando a escala industrial, al momento de concluir esta tesis, no se han podido obtener datos de planta por cuestiones de confidencialidad.

## NOMENCLATURA

$A$	Área ( $\text{m}^2$ ).
$Ar$	Número de Arquímedes (adimensional).
$a$	Constante de expresión discretizada por Hounslow (adimensional).
$b$	Constante de expresión discretizada por Hounslow (adimensional).
$C_D$	Coefficiente de arrastre (adimensional).
$C_f$	Coefficiente de reparto hacia adelante (adimensional).
$C_p$	Capacidad calorífica ( $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).
$c$	Constante de expresión discretizada por Hounslow (adimensional).
$D$	Diámetro (m).
$\bar{D}_{nv}$	Diámetro medio número-volumen (m).
$\bar{D}_{sv}$	Diámetro medio área-volumen (m).
$E$	Ángulo interno de la tabla de fluidización, ver Figura 3.9 (radianes).
$E_a$	Energía de activación ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).
$F$	Fracción de partículas (adimensional).
$F_f$	Fuerza de fricción (N).
$F_N$	Fuerza normal (N).
$F_{obj}$	Función objetivo (adimensional).
$f$	Distribución de frecuencia normalizada ( $\text{mm}^{-1}$ ).
$G$	Velocidad de cambio de las coordenadas del sistema ( $\text{mm s}^{-1}$ ).
$g$	Aceleración de la gravedad ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ).
$H$	Altura (m).
$\bar{H}_{A1}$	Altura media recorrida por los sólidos activos 1 (m).
$\bar{H}_{A2}$	Altura media recorrida por los sólidos activos 2 (m).
$\bar{H}_{A3}$	Altura media recorrida por los sólidos activos 3 (m).
$h$	Coefficiente de calor por convección ( $\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$ ).
	Término de cambio discreto de tamaños ( $\# \text{mm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ).
$\hat{h}$	Término específico de cambio discreto de tamaños ( $\# \text{mm}^{-1} \text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$ ).

$k$	Coeficiente de transporte ( $s^{-1}$ ).
$k_{aire}$	Conductividad térmica del aire de fluidización ( $W m^{-1} K^{-1}$ ).
$k_0$	Factor pre-exponencial ( $s^{-1}$ ).
$L$	Longitud (m). Tamaño de partícula (mm).
$\underline{L}$	Vector de coordenadas internas (mm).
$\dot{\underline{L}}$	Velocidad de cambio respecto a las coordenadas internas ( $mm s^{-1}$ ).
$\bar{L}$	Tamaño medio aritmético de partícula (mm).
$\bar{L}_g$	Media geométrica (mm).
$l'$	Longitud del segmento del elevador más cercano al borde (m).
$l$	Longitud de la base de un elevador (m).
$m$	Masa de sólidos (kg).
$mo$	Moda.
$m_{P\text{ diseño}}^j$	Masa de diseño de la subcelda j
$m_{P\text{ tambor}}^j$	Masa sólidos ubicados en el fondo del tambor en la subcelda j
$\dot{m}$	Caudal másico ( $kg s^{-1}$ ).
$\dot{m}_s^0$	Corriente de reciclo de un circuito de granulación ( $kg s^{-1}$ ).
$N$	Número de partículas (#).
$N_c$	Número de celdas (adimensional).
$N_d$	Número de datos (adimensional).
$N_f$	Número total de elevadores (adimensional).
$\dot{N}$	Caudal en número de partículas ( $\# s^{-1}$ ).
$n$	Orden de reacción (adimensional). Función de distribución o función de densidad en número ( $\# mm^{-1}$ ).
$\dot{n}$	Densidad de flujo en número de partículas ( $\# mm^{-1} s^{-1}$ ).
$\hat{n}$	Densidad en número por unidad de volumen ( $\# mm^{-1} m^{-3}$ ).
$Pr$	Número de Prandtl (adimensional).
$Q$	Caudal volumétrico ( $m^3 s^{-1}$ ).
$Q_1$	Primer cuartil (mm).
$Q_2$	Segundo cuartil (mm).

$Q_3$	Tercer cuartil (mm).
$R$	Radio del tambor (m). Constante universal de los gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ).
$R_0$	Distancia desde el borde del elevador hasta el centro del tambor (m).
$R_p$	Radio medio, ver ecuación 3.36 (m).
$R_{reciclo}$	Razón de reciclo (adimensional).
$Re$	Número de Reynolds, ver ecuación 4.37 (adimensional).
$Re_p$	Número de Reynolds, ver ecuación 3.26 (adimensional).
$RQ$	Rango intercuartil.
$r$	Razón de grilla (adimensional).
$S$	Área de la sección transversal de un elevador ocupada por sólidos ( $\text{m}^2$ ).
$S_T$	Área total bajo la curva del termograma (mW).
$S_{total}$	Área total bajo la curva del termograma (mW).
$SA1$	Sólidos activos 1 (adimensional).
$SA2$	Sólidos activos 2 (adimensional).
$SA3$	Sólidos activos 3 (adimensional).
$SGN$	Size guide number.
$SP$	Sólidos pasivos (adimensional).
$T$	Temperatura (K).
$t$	Tiempo (s).
$\bar{t}_{A1}^j$	Tiempo medio de los sólidos activos 1 (s).
$\bar{t}_{A2}^j$	Tiempo medio de los sólidos activos 2 (s).
$\bar{t}_{A3}^j$	Tiempo medio de los sólidos activos 3 (s).
$\bar{t}_P^j$	Tiempo medio de los sólidos pasivos (s).
$UI$	Uniformity index.
$V_{\underline{L}}$	Volumen en el espacio de las coordenadas internas ( $\text{mm}^3$ ).
$V_{\underline{v}}$	Volumen en el espacio de las coordenadas externas ( $\text{m}^3$ ).
$v_{aire}$	Velocidad del aire ( $\text{m s}^{-1}$ ).
$v_T$	Velocidad tangencial ( $\text{m s}^{-1}$ ).

$v_t$	Velocidad terminal de partícula ( $\text{m s}^{-1}$ ).
$v_Y$	Velocidad de una partícula en la coordenada Y ( $\text{m s}^{-1}$ ).
$v_X$	Velocidad de una partícula en la coordenada X ( $\text{m s}^{-1}$ ).
$v_{x'}$	Velocidad inicial de una partícula que cae desde un elevador ( $\text{m s}^{-1}$ ).
$v_z$	Velocidad real de las partículas en la coordenada externa z ( $\text{m s}^{-1}$ ).
$X$	Abscisa del sistema de coordenadas fijo (m).
$x$	Abscisa del sistema de coordenadas móvil (m). Fracción de sólidos convertidos (adimensional).
$Y$	Ordenada del sistema de coordenadas fijo (m).
$y$	Ordenada del sistema de coordenadas móvil (m). Fracción másica de $\text{KNO}_3$ en fase I (adimensional).
$Z$	Eje axial del granulador (m).
$z$	Coordenada axial (m).

### Letras Griegas.

$\alpha_A$	Ángulo de separación de los segmentos de un elevador (radianes).
$\alpha_d$	Ángulo de inclinación del tambor (radianes).
$\beta$	Velocidad de calentamiento/enfriamiento ( $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ).
$\Gamma$	Variable auxiliar utilizada en el método de las características.
$\gamma$	$\phi - \delta$ (radianes).
$\Delta H$	Calor de reacción ( $\text{J kg}^{-1}$ ).
$\Delta L$	Ancho de intervalo de partículas (mm).
$\Delta z$	Desplazamiento axial de los sólidos descargados desde los lifters (m).
$\delta$	Ángulo entre los sistemas de ejes coordenados fijo y móvil, ver Figura 3.5 (radianes).
$\varepsilon$	Porosidad (adimensional).
$\varepsilon_1$	Ángulo de inclinación derecho de la tabla de fluidización (radianes).

$\varepsilon_2$	Ángulo de inclinación izquierdo de la tabla de fluidización (radianes).
$\theta$	Ángulo de rotación (radianes).
$\kappa$	Función de temperatura ( $\text{m}^2 \text{K}^{-1}$ ).
$\lambda$	Coefficiente dinámico de fricción (adimensional).
$\mu$	Viscosidad ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ).
$\mu_k$	Momento $k$ -ésimo de una población de partículas.
$\rho$	Densidad ( $\text{kg m}^{-3}$ ).
$\sigma$	Desviación estándar aritmética (mm).
$\sigma_g$	Desviación estándar geométrica (mm).
$\underline{\dot{Y}}$	Velocidad de las partículas a través de las tres coordenadas espaciales ( $\text{m s}^{-1}$ ).
$\underline{v}$	Vector de las coordenadas externas (m).
$\phi$	Ángulo cinético de reposo (radianes)
$\psi$	Ángulo definido por la Ecuación 3.8 (radianes).
$\Omega_L$	Dominio de las coordenadas internas.
$\Omega_v$	Dominio de las coordenadas externas.
$\omega$	Velocidad angular ( $\text{radians s}^{-1}$ ).

### Subíndices.

<i>aire</i>	Aire de enfriamiento en la tabla de fluidización.
<i>A1</i>	Sólidos activos fase 1.
<i>A2</i>	Sólidos activos fase 2.
<i>A3</i>	Sólidos activos fase 3.
<i>b</i>	Lecho de sólidos.
<i>d</i>	Tambor.
<i>e</i>	Extremo derecho de la tabla de fluidización.
<i>entra</i>	Caudal de entrada.

<i>f</i>	Elevador.
<i>fin</i>	Posición angular final.
<i>ft</i>	Tabla de fluidización.
<i>fundido</i>	Fase fundida.
<i>i</i>	Posición angular.
<i>in</i>	Posición angular inicial.
<i>j</i>	Intervalo de tamaño.
<i>K</i>	Fase “kilning”.
<i>L</i>	Estado líquido.
<i>max</i>	Máximo.
<i>mf</i>	Mínima fluidización.
<i>nv</i>	Relación entre el número y el volumen de partículas.
<i>o</i>	Inicial.
<i>P</i>	Fase pasiva.
<i>p</i>	Partícula.
<i>q</i>	Clase
<i>R</i>	Valor de referencia
<i>r</i>	Propiedad evaluada para la zonas SA1 o SA2.
<i>S</i>	Solidificación.
<i>s</i>	Sólido.
<i>sale</i>	Caudal de salida.
<i>sv</i>	Relación entre el área y el volumen de las partículas.
<i>T</i>	Total de partículas.
<i>t</i>	Valor en el tiempo t.
1	Masa de sólidos activos 1.
2	Masa de sólidos activos 2.
3	Masa de sólidos activos 3.
4	Masa de sólidos pasivos.
5	Masa de sólidos “kilning”.
<i>I – II</i>	Cambio de fase I a II.

$II - I$  Cambio de fase II a I.

### Supraíndices.

*entra* Entrada.  
*j* Número de celda.  
*k* Momento de la población.  
*p* Curva pasante.  
*0* A  $t=0$ .  
*I* Fase I.  
*II* Fase II.  
*I - II* Cambio de fase I a II.  
*II - I* Cambio de fase II a I.

## BIBLIOGRAFÍA

- Abdel-Rahim M.A., Calorimetric studies of the glassy alloys in the Ge-Se-Te system, *Physica B*, 239, 238-244, 1997.
- Abdel-Latief A.Y., Kinetics study of non-isothermal crystallization in  $\text{Cu}_x\text{Ge}_{20-x}\text{Te}_{80}$  chalcogenide glasses, *Physica B*, 311, 348-355, 2002.
- Adetayo A.A., Litster J.D., Pratsinis S.E., Ennis B.J., Population balance modelling of drum granulation of materials with wide size distribution, *Powder Technology*, 82, 37-49, 1995.
- Afify N., Gaber A-F., Mostafa M.S., Bin Anooz S., Phase transformation kinetics during the heating of an Al-8 at 8% Li alloy, *High Temperatures-High Pressures*, 34(5), 535-548, 2002.
- Afify N., A new method to study the crystallization or chemical reaction kinetics using thermal analysis technique, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, 1691-1697, 2008.
- Ajayi O.O., Sheehan M.E., Pseudophysical compartment modeling of an industrial flighted rotary dryer with flighted and unflighted sections: energy, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (49), 12331-12341, 2015.
- Alamdari A., Jahanmiri A., Rahmaniyan N., Mathematical modelling of urea prilling process, *Chem. Eng. Comm.*, 178, 185-198, 2000.
- Allen T., *Powder sampling and particle size determination*, Elsevier, The Netherlands, 1st edition, 2003.

- Alopaeus V., Laakkonen M., Aittamaa J., Solution of population balances by high order moment-conserving method of classes: reconstruction of a non-negative density distribution, *Chemical Engineering Science*, 63, 2741-2751, 2008.
- Alvarez P.I., Shene C., Experimental determination of volumetric heat transfer coefficient in a rotary dryer, *Drying Technology*, 12(7), 1605-1627, 1994.
- Aphale A., Bolander N., Park J., Shaw L., Svec J., Wassgren C., Granular fertiliser particle dynamics on and off a spinner spreader, *Biosystems Engineering*, 85, 319-329, 2003.
- Attarakih M.M., Bart H.J., Faqir N.M., Optimal moving and fixed grids for the solution of discretized population balances in batch and continuous systems: droplet breakage, *Chemical Engineering Science*, 58, 1251-1269, 2003.
- Balliu N.E., Cameron I.T., Newell R., A comparative study of numerical methods for solving continuous population balance models, *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 12 (3-4), 277-291, 2004.
- Barbosa-Cánovas G., Ortega-Rivas E., Juliano P., Yan H., *Food Powders: Physical Properties, Processing, and Functionality*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2005.
- Becher R.-D., Schlünder E.-U., Fluidized bed granulation: gas flow, particle motion and moisture distribution, *Chemical Engineering and Processing*, 36, 261-269, 1997.
- Bertin D.E., Cotabarren I.M., Bucalá V., Piña J., Analysis of the product granulometry, temperature and mass flow of an industrial multichamber fluidized bed urea granulator, *Powder Technology*, 206, 122-131, 2011.

- Bertin D., Cotabarren I., Pina J., Bucalá V., Population balance discretization for growth, attrition, aggregation, breakage and nucleation, *Computers and Chemical Engineering*, 84, 132-150, 2016.
- Besson M., Sulphur granulation with Kaltenbach-Thüring fluid drum granulation (FDG) process, IFA Technical Conference, Jordan, October, 1994.
- Borchert C., Nere N., Ramkrishna D., Voigt A., Sundmacher K., On the prediction of crystal shape distributions in a steady-state continuous crystallizer, *Chemical Engineering Science*, 64, 686-696, 2009.
- Bove S., Solberg T., Hjertager B.H., A novel algorithm for solving population balance equations: the parallel parent and daughter classes. Derivation, analysis and testing, *Chemical Engineering Science*, 60, 1449-1464, 2005.
- Braumanna A., Goodson M.J., Krafta M., Mort P.R., Modelling and validation of granulation with heterogeneous binder dispersion and chemical reaction, *Chemical Engineering Science*, 62, 4717-4728, 2007.
- Braumann A., Kraft M., Mort P.R., Parameter estimation in a multidimensional granulation model, *Powder Technology*, 197, 196-210, 2010.
- Breitenbach J., Melt extrusion: from process to drug delivery technology, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 54, 107-117, 2002.
- Britton P.F., Sheehan M. E., Schneider P.A., A physical description of solids transport in flighted rotary dryers, *Powder Technology*, 165, 153-160, 2006.
- Bucalá V., Piña J., Teaching Population Balances for Chemical Engineering Students, Application to Granulation Processes, *Chemical Engineering Education*, 41(3), 209-217, 2007.

- Cameron I.T., Wang F.Y., Immanuel C.D., Stepanek F., Process systems modelling and applications in granulation: a review, *Chemical Engineering Science*, 60(14), 3723-3750, 2005.
- Cao W.F., Langrish T.A.G., The development and validation of a system model for a countercurrent cascading rotary dryer, *Drying Technology*, 18(1&2), 99-115, 2000.
- Capes C.E., *Handbook of Powder Technology. Vol 1: Particle Size Enlargement*, Elsevier Science, Amsterdam, 1980.
- Chen Y., Yang J., Dave R.N., Pfeffer R., Granulation of cohesive Geldart group C powders in a Mini-Glatt fluidized bed by pre-coating with nanoparticles, *Powder Technology*, 191, 206-217, 2009.
- Chua K.W., Makkawi Y.T., Hounslow M.J., Time scale for fluidized bed melt I: granule-granule and granule-droplet collision rates, *Chemical Engineering Science*, 66(3), 318-326, 2011.
- Coats A.W, Redfern J.P., Thermogravimetric analysis. A review, *The Analyst*, 88(1053), 906-924, 1963.
- Cotabarren I. M., Bertín D., Piña J., Bucalá V., Analysis of Optimal Control Problems and Plant Debottlenecking for Urea Granulation Circuits, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50 (21), 11996-12010, 2011.
- Coufort C., Bouyer D., Liné A., Haut B., Modelling of flocculation using a population balance equation, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 46, 1264-1273, 2007.
- Cronin K., Catak M., Bour J., Collins A., Smee J., Stochastic modelling of particle motion along a rotary drum, *Powder Technology*, 213, 79-91, 2011.

- Darelíus A., Brage H., Rasmuson A., Björn I. N., Folestad S., A volume-based multi-dimensional population balance approach for modelling high shear granulation, *Chemical Engineering Science*, 61, 2482-2493, 2006.
- Daubert T.E., Danner R. P., Sibul H.M., Stebbins C.C., *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals, Data compilation, Part 1*, Taylor & Francis, USA, 1989.
- Dawson C.J., Hilton J., Fertiliser availability in a resource-limited world: production and recycling of nitrogen and phosphorus, *Food Policy*, 36, 14-22, 2011.
- Degrève J., Baeyens J., Van de Velden M., Spray-agglomeration of NPK-fertilizer in a rotating drum granulator, *Powder Technology*, 163, 188-195, 2006.
- Denn M.M., *Process Fluid Mechanics*, Prentice-Hall Inc., New York, 1980.
- Djuric D., Van Melkebeke B., Kleinebudde P., Remon J.P., Vervaet C., Comparison of two twin-screw extruders for continuous granulation, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 71, 155-160, 2009.
- Ennis B.J., Tardos G., Pfeffer R., A micro level based characterization of granulation phenomena, *Powder Technology*, 65, 257-272, 1991.
- Ennis B. J., Agglomeration and size enlargement. Session summary paper, *Powder Technology*, 88(3), 203-225, 1996.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations, *World fertilizer trends and outlook to 2018*, Roma, 2015.
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAOSTAT online database, <http://faostat3.fao.org/home/E>; 2016.

- Faure A., York P., Rowe R.C., Process control and scale-up of pharmaceutical wet granulation processes: a review, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 52, 269-277, 2001.
- Fernandes N.J., Ataíde C.H., Barrozo M.A.S., Modeling and experimental study of hydrodynamic and drying characteristics of an industrial rotary dryer, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26(2), 331-341, 2009.
- Fertilizers Europe, Closing the loop, *Infinite Fertilizers*, 2013 Overview, 2013.
- Fertilizers Europe, Continuing to feed the world, *Infinite Fertilizers*, 2014 Overview, 2014.
- Fertilizer Manual, UNIDO & IFDC, Tercera Ed., Kluwer Academic Publishers, Holanda, 1998.
- Fertilizers and their use, Food and Agriculture Organization of the United Nations and International Fertilizer Industry Association, Fourth Ed., Rome, 2000.
- Font J., Muntasell J., Thermobarimetric study of  $\text{KNO}_3$  phase transitions, *Termochimica Acta*, 293 (1-2), 167-170, 1997.
- Frain M.J., Schmidt D.P., Fiveland W.A., An experimental investigation of the influence of gas solid particle interaction on the heat transfer effectiveness of a falling-bed heat exchanger, *Journal of Heat Transfer*, 127(10), 1077–1086, 2005.
- Freeman E.S., Carroll B., The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics or the decomposition of calcium oxalate monohydrate, *J. Phys. Chem.*, 62, 394-397, 1958.

- Gao J.Z.H., Jain A., Motheram R., Gray D.B., Hussain M.A., Fluid bed granulation of a poorly water soluble, low density, micronized drug: comparison with high shear granulation, *International Journal of Pharmaceutics*, 237, 1-14, 2002.
- Gerstlauer A., Gahn C., Zhou H., Rauls M., Schreiber M. , Application of population balances in the chemical industry - current status and future needs, *Chemical Engineering Science* 61, 205-217, 2006.
- Gil A., Medrano M., Martorell I., Lázaro A., Dolado P., Zalba B., Cabeza L.F., State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1- Concepts, materials and modellization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, 31-55, 2010.
- Gotthardt S., Knoch A., Lee G., Continuous wet granulation using fluidized-bed techniques I. Examination of powder mixing kinetics and preliminary granulation experiments, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 48, 189-197, 1999.
- Green D.W., Perry R. H., Perry`s Chemical Engineers Handbook, 8<sup>th</sup> Edition, Mac Graw-Hill, 2008.
- Grift T.E., Kweon G., Hofstee J.W., Piron E., Villette S., Dynamic friction coefficient measurement of granular fertilizer particles, *Biosystems Engineering*, 95, 507-515, 2006.
- Guerrero R., *Propiedades Generales de los Fertilizantes Sólidos*, Manual Técnico, Cuarta Edición, Monómeros Colombo Venezolanos S.A., Bogotá, Colombia, 2004.

- Gunawan R., Fusman I., Braatz R.D., High resolution algorithms for multidimensional population balance equations, *AIChE Journal*, 50, 2738-2749, 2004.
- Haifa Chemicals Ltd., Multi-K Potassium nitrate products for healthy crops, [http://www.haifa-group.com/files/Other/partners\\_zone/Presentations/MultiK\\_potassium\\_nitrate.pdf](http://www.haifa-group.com/files/Other/partners_zone/Presentations/MultiK_potassium_nitrate.pdf), 2016a.
- Haifa Chemicals Ltd., Official Website, <http://www.haifa-group.com>, 2016b.
- Hatakeyama T., Quinn F.X., *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymers Science*, John Wiley & Sons Ltd., Baffins Lane Chichester, England, 1994.
- Heffer P. y Prud'homme M., Short-Term Fertilizer Outlook 2014-2015, International Fertilizer Industry Association (IFA), 2014.
- Heffer P. y Prud'homme M., 83<sup>rd</sup> IFA Annual Conference Istanbul (Turkey), International Fertilizer Industry Association (IFA), 2015a.
- Heffer P. y Prud'homme M., Short-Term Fertilizer Outlook 2015-2016, International Fertilizer Industry Association (IFA), 2015b.
- Heim A., Kázmierczak R., Obraniak A., The effect of equipment and process parameters on torque during disk granulation of bentonite, *Physicochemical Problems of Minerals Processing*, 38, 157-166, 2004.
- Heim A., Obraniak A., Gluba T., Change in the properties of beds granulated in disc granulator, *Physicochemical Problems of Minerals Processing*, 44, 53-62, 2009.
- Heinrich S., Peglow M., Ihlow M., Henneberg M., Mörl L., Analysis of the start-up process in continuous fluidized bed spray granulation by population balance model, *Chemical Engineering Science*, 57(20), 4369-4390, 2002.

- Hemati M., Cherif R., Saleh K., Pont V., Fluidized bed coating and granulation: influence of process-related variables and physicochemical properties on the growth kinetics, *Powder Technology*, 130, 18-34, 2003.
- Hirosue H., Mujumdar A.S., Effect of particle cascade from flights on heat transfer and pressure drop in rotary dryers and coolers, *Drying Technology-An International Journal*, 11, 195-207, 1993.
- Holdich R.G., *Fundamentals of particle technology*, Midland Information Technology and Publishing, Shepshed, Leicestershire, U.K., 2002.
- Hounslow M.J., A discretized population balance for continuous systems at steady state, *AIChE Journal*, 34(1), 106-116, 1990.
- Hounslow M.J., Ryall R.L., Marshall V.R., A Discretized Population Balance for Nucleation, Growth, and Aggregation, *AIChE Journal*, 11, 1821-1832, 1988.
- Hounslow M.J., Wynn E.J.W., Modelling particulate processes: full solutions and short cuts, *Computers & Chemical Engineering, European Symposium on Computer Aided Process Engineering-1*, S411-S420, 1992.
- Hruby J., Steeper R., Evans G., Crowe C., An experimental and numerical study of flow and convective heat transfer in a freely falling curtain of particles, *ASME Journal of Fluids Engineering*, 110(2), 172-181, 1988.
- Hulburt H. M., Katz S., Some problems in particle technology, A statistical mechanical formulation, *Chemical Engineering Science*, 19, 555-578, 1964.
- Ichikawa K., Matsumoto T., The heat capacities of lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium nitrates in the solid and liquid state, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 56(7), 2093-2100, 1983.

- ICL, Israel Chemicals Limited, Annual Report, <http://repo.icl-group.com/Lists/ReportsManagement/Financial%20Reports/2014/Annual%20Report%202014.pdf>, 2014.
- IMF, World Economic Outlook, International Monetary Fund, <http://www.imf.org/external/pubs/ft/weo/2015/02/pdf/text.pdf>, 2015.
- Immanuel C.D., Doyle F.J., Solution technique for a multi-dimensional population balance model describing granulation processes, Powder Technology, 156, 213-225, 2005.
- Isaac J., Philip J., Stability of the ferroelectric phase in polycrystalline  $\text{KNO}_3$  investigated by photoacoustic and calorimetric techniques, Journal of Applied Physics, 69(11), 7765-7767, 1991.
- Ivanov A. B., Rustambekov M.K., Kuznetsova V.V., Calculating material flow rates in the granulation of mineral fertilizers in drum apparatuses, Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 36(6), 596-600, 2002.
- Iveson S.M., Litster J.D., Growth regime map for liquid-bound granules, AIChE Journal, 44, 1510-1518, 1998.
- Iveson S.M., Litster J.D., Hapgood K., Ennis B.J., Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review, Powder Technology, 117, 3-39, 2001.
- Iwadate Y., Okada I., Kawamura K., Density and heat capacity of molten  $\text{NaNO}_2$ - $\text{KNO}_3$  mixtures, J. Chem. Eng. Data, 27(3), 288-290, 1982.
- Jacob M., Granulation equipment, In: Salman A.D., Hounslow M. J., Seville J. P. K. Handbook of Powder Technology. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007.

- Jayasundera M., Adhikari B., Adhikari R., Aldred P., The effect of protein types and low molecular weight surfactants on spray drying of sugar-rich foods, *Food Hydrocolloids*, 25(3), 459-469, 2011.
- Kafui D.K., Thornton C., Fully-3D DEM simulation of fluidised bed spray granulation using an exploratory surface energy-based spray zone concept, *Powder Technology*, 184, 177-188, 2008.
- Kaltenbach-Thüring, Fluid drum granulation update, *Nitrogen*, 196, 44-48, 1992.
- Kaltenbach-Thuring, Fluid drum granulation of potassium nitrate, *Nitrogen & Methanol*, 237, 53-55, 1999.
- Kamke F.A., Wilson J.B., Computer simulation of a rotary dryer, *AIChE Journal*, 32(2), 269-275, 1986.
- Karaivazoglou N.A., Papakosta D.K., Divanidis S., Effect of chloride in irrigation water and form of nitrogen fertilizer on Virginia (flue-cured) tobacco, *Field Crops Research*, 92(1), 61-74, 2005.
- Kayaert A.F., Antonus R.A.C. Process for the Production of Urea Granules. US Patent 5653781, 1997.
- Kelly J.K., Flight design in rotary dryers, *Powder Technology*, 10, 979-993, 1992.
- Kirfel A., Zotov N., Schäfer W., Neutron diffraction study of  $\text{KNO}_3$  at elevated temperatures, *Physica B*, 350, 387-389, 2004.
- Kissinger H.E., Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.*, 29(11), 1702-1706, 1957.
- Kleinebudde P., Roll compaction/dry granulation: pharmaceutical applications, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 58, 317-326, 2004.

- Kordek M.A., Granulation par pulverization de multiples couches minces de sels fondus dans un tambour a lit fluidise., PhD. Thesis, Université de Technologie de Compiègne, France, 1995.
- Kumar N., Nath R., Thermal and ferroelectric properties of potassium nitrate: polyvinylidene fluoride composite films, IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation, 12(6), 1145-1150, 2005a.
- Kumar N., Nath R., Ferroelectric phase stability studies in potassium nitrate: polyvinylidene fluoride composite films, Journal of Applied Physics, 97(2), 024105-1 - 02415-6, 2005b.
- Kumar J., Peglow M., Warnecke G., Heinrich S., An efficient numerical technique for solving population balance equation involving aggregation, breakage, growth and nucleation, Powder Technology 182, 81-104, 2008.
- Kumar S., Ramkrishna D., On the solution of population balance equations by discretization I. A fixed pivot technique, Chemical Engineering Science, 51, 1311-1332, 1996.
- Kumar S., Ramkrishna D., On the solution of population balance equations by discretization-III. Nucleation, growth and aggregation of particles, Chemical Engineering Science, 52(24), 4659-4679, 1997.
- Kuntz T., Schubert M., Kleinebudde P., Increased compatibility of acetames after roll compaction, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 77, 164-169, 2011.

- Kweon G., Grift T.E., Miclet D., A spinning-tube device for dynamic friction coefficient measurement of granular fertilizer particles, *Biosystems Engineering*, 97, 145-152, 2007.
- Lauchard D., Kordek M., Granulation KT's using fluidized drum granulation (FDG) technology, IFA Technical Conference, New Orleans , Louisiana, USA, 2000.
- Lee A., Modeling the solids transport phenomena within flighted rotary dryers, PhD. Thesis, James Cook University, Australia, 2008.
- Lee A., Sheehan M.E., Development of a geometric flight unloading model for flighted rotary dryers, *Powder Technology*, 198, 395–403, 2010.
- Li Z., Kind M., Gruenewald G., Modelling the fluid dynamics and growth kinetics of fluidized bed spray granulation, Seventh International Conference on CFD in the Minerals and Process Industries CSIRO, Melbourne Australia, 1-9, 2009.
- Lisboa M.H., Vitorino D.S., Delaiba W. B., Finzer J.R.D., Barrozo, M.A.S., A study of particle motion in rotary drier, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24(3), 365-374, 2007.
- Litster J., Ennis B., Liu L., *The Science and Engineering of Granulation Processes*, Particle Technology Series, Kluwer Academic Publishers, 2004.
- Litster J., Sarwono R., Fluidized drum granulation: studies of agglomerate formation, *Powder Technology*, 88, 165-172, 1996.
- Litster J.D., Smit D.J., Hounslow M.J., Adjustable discretized population balance for growth and aggregation, *AIChE Journal*, 41, 591-603, 1995.

- Liu N.A., Fan W.C., Critical consideration on the Freeman and Carroll method for evaluating global mass loss kinetics of polymer thermal degradation, *Termochimica Acta*, 338, 85-94, 1999.
- Lobato F.S, Steffen V., Arruda E.B., Barrozo M.A.S., Estimation of drying parameters in rotary dryers using differential evolution, *Journal of Physics: Conference Series*, 135, 1-8, 2008.
- Mahoney A.W., Ramkrishna D., Efficient solution of population balance equations with discontinuities by finite elements, *Chemical Engineering Science*, 57, 1107-1119, 2002.
- Matchett A.J., Sheikh M.S., An improved model of particle motion in cascading rotary dryers, *Trans IChemE*, 68, 139-148, 1990.
- Meléndez G., Molina E., *Fertilizantes: Características y Manejo*, Centro de Investigaciones Agronómicas (CIA) de la Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica, 2003.
- Mengel K., Hütsch B., Kane Y., Nitrogen fertilizer application rates on cereal crops according to available mineral and organic soil nitrogen, *European Journal of Agronomy*, 24(4), 343-348, 2006.
- Migao Corporation, Annual Information Form, <http://www.migaocorp.com/i/pdf/reports/Migao-AIF-2015.pdf>, 2015.
- Moharram A.H., El-Oyoun M.A., Pre-crystallization kinetics of the Bi<sub>10</sub>Se<sub>90</sub> glass, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 33, 700-703, 2000.
- Montgomery D., Runger G.C., *Applied Statistics and Probability for Engineers*, John Wiley & sons Inc., tercera edición, USA, 2003.

- Mörl L., Heinrich S., Peglow M., Fluidized bed spray granulation, In: Salman A.D., Hounslow M. J., Seville J. P. K. Handbook of Powder Technology. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007.
- Murugan R., Ghule A., Chang H., Raman studies on ferroelectric phase (phase III) of  $\text{KNO}_3$ , Journal of Applied Physics, 86 (12), 6779-6788, 1999.
- Nicmanis M., Hounslow M.J., A finite element of the steady state population balance equation for particulate systems: aggregation and growth, Computers Chem. Engng., 20, S261-S266, 1996.
- Nicmanis M., Hounslow M.J., Finite element methods for steady state population balance equation, AIChE Journal., 44, 2258-2272, 1998.
- Niks A., Van Hijfte W.H.P, Goethals R.A.J., Process for Urea Granulation, US Patent 4219589 A, 1980.
- Nimmo J. K., Lucas B.W., A neutron diffraction determination of the crystal structure of  $\alpha$ -phase potassium nitrate at 25°C and 100°C, J. Phys. C: Solid State Phys., 6, 201-211, 1973.
- Nopens I., Beheydt D., Vanrollegheem P.A., Comparison and pitfalls of different discretised solution methods for population balance models: a simulation study, Computers and Chemical Engineering, 29, 367-377, 2005.
- Otero N., Vitòria L., Soler A., Canals A., Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements, Applied Geochemistry, 20, 1473-1488, 2005.
- Othman A.A., Tahon K., Osman M.A., Glass transition and crystallization kinetic studies in  $\text{Mg}_{0.10}\text{As}_{0.34}\text{Se}_{0.56}$  chalcogenide glass by using non-isothermal techniques, Physica B, 311, 356-365, 2002.

- Ozawa T., A new method of analyzing thermogravimetric data, Bulletin Society of Japan, 38, 1881-1886, 1965.
- Palzer S., Agglomeration of pharmaceutical, detergent, chemical and food powder- Similarities and differences of materials and processes, Powder Technology, 206, 2-17, 2011.
- Pan J., Wang T., Yao J., Jin Y., Granule transport and mean residence time in horizontal drum with inclined flights, Powder Technology, 162, 50-58, 2006.
- Partridge L., Wong D.C.Y., Simmons M.J.H., Părau E.I., Decent S.P., Experimental and theoretical description on the break-up of curved liquid jets in the prilling process, Chemical Engineering Research and Design, 83(11), 1267-1275, 2005.
- Passerini N., Calogera G., Albertini B., Rodriguez L., Melt granulation of pharmaceutical powders: A comparison of high-shear mixer and fluidised bed processes, International Journal of Pharmaceutics 391, 177-186, 2010.
- Pérez-Correa J.R., Cubillos F., Zavala E., Shene C., Álvarez P.I., Dynamic simulation and control of direct rotary dryers, Food Control, 9(4), 195-203, 1998.
- Pietsch W., Agglomeration in Industry Occurrence and Applications, Wiley-VHC: Florida, USA, 2005.
- PNA, Potassium Nitrate Association, [www.kno3.org/en](http://www.kno3.org/en), 2016.
- Porter S.J., The design of rotary driers and coolers, Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 41, 272-280, 1963.
- Poullikkas A., Economic analysis of power generation from parabolic trough solar thermal plants for the Mediterranean region-A case study for the island of Cyprus, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13, 2474-2484, 2009.

- Prokopanko, J., Simple questions complex answers, Fertilizer Focus Magazine, 10-15, Mayo/Junio 2008.
- Qamar S., Warnecke G., Numerical solution of population balance equations for nucleation, growth and aggregation processes, Computers and Chemical Engineering, 31, 1576–1589, 2007.
- Rahmanian N., Ghadiri M., Ding Y., Effect of scale of operation on granule strength in high shear granulators, Chemical Engineering Science, 63(4), 915-923, 2008.
- Ramkrishna D., Population balances. Theory and applications to particulate systems in engineering. Academic Press, New York, USA, 1st edition, 2000.
- Randolph A.D., Larson M.A., Theory of particulate processes, Academic Press, New York, 1971.
- Ranz W.E., Marshall W.R., Evaporation from drops. Part I, Chem. Eng. Progr., 48(3), 141-146, 1952.
- Reddy B.C., Murthy D.V.S., Ananth M.S., Rao C.D.P., Modeling of Continuous Fertilizer Granulation Process for Control, Particle & Particle Systems Characterization, 15(3), 156-160, 1998.
- Revol D., Briens C.L., Chabagno J.M., The design of flights in rotary dryers, Powder Technology, 121, 230-238, 2001.
- Rodhes M., Introduction to particle technology, John Wiley & Sons Ltd., Southern Gate, England, 1998.
- Rogers D.J., Janz G.J., Melting-crystallization and premelting properties of  $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ . Enthalpies and heat capacities, J. Chem. Eng. Data, 27, 424-428, 1982.

- Rojas, R., Piña, J., Bucalá, V., Solids transport modeling in a fluidized drum granulator, *Ind. Eng. Chem.*, 49(15), 6986-6997, 2010.
- Ronen E., Micro-elements in agriculture, *Practical Hydroponics & Greenhouses*, 39-48, 2007.
- Roy P., Vashishtha M., Khanna R., Subbarao D., Heat and mass transfer in fluidized bed granulation-prediction of entry length, *Particuology*, 7(3), 215-219, 2009.
- Roy P., Khanna R., Subbarao D., Granulation time in fluidized bed granulators, *Powder Technology*, 199, 95–99, 2010.
- Sarwono R., Fluidised drum granulation, M. Eng. Sci. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Queensland, 1994.
- Saleh K., Guigon P., Coating and encapsulation processes in powder technology, In: Salman A.D., Hounslow M.J., Seville J.P.K., *Handbook of Powder Technology*. Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007.
- Saleh K., Steinmetz D., Hemati M., Experimental study and modeling of fluidized bed coating and agglomeration, *Powder Technology*, 130, 116-123, 2003.
- Schofield F.R., Glikin P.G., Rotary driers and coolers for granular fertilizers, *Trans. Instn. Chem. Engrs*, 40, 183-189, 1962.
- Seville J., Tüzün U., Clift R., *Processing of particulate solids*, Blackie Academic & Professional, London, 1997.
- Sharp J.H., Wentworth S.A., Kinetic analysis of thermogravimetric data, *Analytical Chemistry*, 41 (14), 2060-2062, 1969.

- Sheehan M.E., Britton P.F., Schneider P.A., A model for solids transport in flighted rotary dryers based on physical considerations, *Chemical Engineering Science*, 60, 4171-4182, 2005.
- Sheehan M.E., Ajayi, O., Lee A., Modelling solids transport in an industrial flighted rotary dryer, 18th European Symposium on Computer Aided Process Engineering – ESCAPE 18, Bertrand Braunschweig and Xavier Joulia Eds., Elsevier, 2008.
- Sherritt R., Caple R., Behie L., Mehrotra A., The movement of solids through flighted rotating drums. Part I: model formulation, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 71, 337-346, 1993.
- Shirley A.R., Nunnally L.M., Carney F.T., Melt granulation of urea by the falling-curtain process, *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, 21, 617-620, 1982.
- Shone C., Bravo S., Mathematical modelling of indirect contact dryers, *Drying Technology*, 16(8), 1567-1583, 1998.
- Soltan A.S., Calorimetric study of the chalcogenide glass  $Se_{77}Te_{20}Sb_3$ , *Physica B*, 307, 78-85, 2001.
- Sotomayor G.V., Wisniewski P., Probabilidad y estadística para ingeniería y ciencias, Thomson Editores, México, 2001.
- SQM S.A., Sociedad Química y Minera de Chile S.A., Annual Report, [http://s1.q4cdn.com/793210788/files/doc\\_financials/annual\\_report/SQM\\_Corporativa\\_ingles%20FINAL\\_v001\\_v520u3.pdf](http://s1.q4cdn.com/793210788/files/doc_financials/annual_report/SQM_Corporativa_ingles%20FINAL_v001_v520u3.pdf), 2012.
- SQM S.A., Sociedad Química y Minera de Chile S.A., Annual Report, [http://s1.q4cdn.com/793210788/files/doc\\_downloads/ext\\_shareholder\\_en/9.%20Annual%20Report.pdf](http://s1.q4cdn.com/793210788/files/doc_downloads/ext_shareholder_en/9.%20Annual%20Report.pdf), 2013a.

- SQM S.A., Sociedad Química y Minera de Chile S.A., Sustainability Report, [http://www.sqm.com/Portals/0/pdf/en/sustentabilidad/report\\_SQM\\_2013\\_20oct.pdf](http://www.sqm.com/Portals/0/pdf/en/sustentabilidad/report_SQM_2013_20oct.pdf), 2013b.
- SQM S.A., Sociedad Química y Minera de Chile S.A., Annual Report, [http://s1.q4cdn.com/793210788/files/doc\\_financials/shareholder2015en/Memoria%20Anual%202014%20Final\\_ing.pdf](http://s1.q4cdn.com/793210788/files/doc_financials/shareholder2015en/Memoria%20Anual%202014%20Final_ing.pdf), 2014a.
- SQM S.A., Sociedad Química y Minera de Chile S.A., Sustainability Report, [http://www.sqm.com/Portals/0/pdf/en/sustentabilidad/reporte\\_sustentabilidad\\_2014\\_en.pdf](http://www.sqm.com/Portals/0/pdf/en/sustentabilidad/reporte_sustentabilidad_2014_en.pdf), 2014b.
- SQM S.A., Sociedad Química y Minera de Chile S.A., Corporate Presentation, [http://s1.q4cdn.com/793210788/files/doc\\_presentations/2015/SQM-CorpPres\\_2015\\_Q3\\_Final.pdf](http://s1.q4cdn.com/793210788/files/doc_presentations/2015/SQM-CorpPres_2015_Q3_Final.pdf), 2015.
- SQM S.A., Sociedad Química y Minera de Chile S.A., Proceso de Producción, <http://app.sqm.com/asp/AcercaDe/ProcesoProduccion.aspx>, 2016a.
- SQM S.A., Official website, <http://www.sqm.com/>, 2016b.
- Srinivasakannan C., Balasubramaniam N., Particle growth in fluidized bed granulation, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 17(3), 201-205, 2003.
- Stancheva I., Mitova I., Petkova z., Effects of different nitrogen fertilizer sources on the yield, nitrate content and other physiological parameters in garden beans, *Environmental and Experimental Botany*, 52(3), 277-282, 2004.

- Starink M.J., A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate, *Thermochimica Acta* 208, 97-104, 1996.
- Sunkara K.R., Herz F., Specht E., Mellmann J., Erpelding R., Modeling the discharge characteristics of rectangular flights in a flighted rotary drum, *Powder Technology*, 234, 107-116, 2013a.
- Sunkara K.R., Herz F., Specht E., Mellmann J., Influence of flight design on the particle distribution of a flighted rotating drum, *Chemical Engineering Science*, 90, 101-109, 2013b.
- Tan H. S., Salman A.D., Hounslow M.J., Kinetics of fluidised bed melt granulation I: The effect of process variables, *Chemical Engineering Science*, 61, 1585-1601, 2006.
- Thuring P., Sombret J., Vogel E., Granulating Device and Plant, US Patent 4.749.349, June 7, 1988.
- Thuring P., Vogel E., The fluidized drum granulation process (FDG) and its various applications, IFA Technical Conference, Port El Kantaoui, Tunisia, 1986.
- Tomasi C., Scavini M., Cavicchioli A., Speghini A., Bettinelli M., Isothermal and non-isothermal kinetic study of the  $\text{PbGeO}_3$  solid-solid phase transition, *Thermochimica Acta*, 432, 2-9, 2005.
- Trenkel M., Fertilizers, Ullmann's Agrochemicals, Vol 1, Wiley-VHC, Weinheim, 2007.

- Turton R., Tardos G. I., Ennis B. J., Fluidized Bed Coating and Granulation, In: Yang W., Fluidization, Solids Handling and Processing, Industrial Applications, Noyes Publications, New Jersey, USA, 1998.
- UN, United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, World Population Prospects, the 2015 Revision, <http://esa.un.org/unpd/wpp/Download/Standard/Population/>, 2015.
- Valiulis G., Simutis R., Particle growth modelling and simulation in drum granulator-dryer, Information Technology and Control, 38, 147-152, 2009.
- Valkov, S., AN and CAN fluid drum granulation, Nitrogen and Methanol, 247, 53-55, 2000.
- Van Dooren A.A., Müller B.W., Effects of experimental variables on the determination of kinetic parameters with differential scanning calorimetry. I. Calculation procedures of Ozawa and Kissinger, Thermochemica Acta (65), 257-267, 1983a.
- Van Dooren A.A., Müller B.W., Effects of experimental variables on the determination of kinetic parameters with differential scanning calorimetry. II. Calculation procedure of Freeman and Carroll, Thermochemica Acta (65), 269-284, 1983b.
- Vlaev L., Nedelchev N., Gyurova K., Zagorcheva M., A comparative study of non-isothermal kinetics of decomposition of calcium oxalate monohydrate, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 81, 253-262, 2008.

- Vogel E., Granulation and Fattening of Fertilizers Using the Kaltenbach-Thuring Fluid Drum Granulation (FDG) Technology, IFA Technical Conference, The Hague, The Netherlands, 1992.
- Walker G. M., Drum granulation process, In: Salman A. D., Hounslow M. J., Seville J. P. K., Handbook of Powder Technology, Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007.
- Wang F. Y., Cameron I. T., Review and future directions in the modelling and control of continuous drum granulation, Powder Technology, 124, 238-253, 2002.
- Wang F.Y., Cameron I.T., A multi-form modelling approach to the dynamics and control of drum granulation processes, Powder Technology, 179, 2-11, 2007.
- Wang F.Y., Ge X.Y., Balliu N., Cameron I. T., Optimal control and operation of drum granulation processes, Chemical Engineering Science, 61, 257-267, 2006.
- Wang F.Y., Cameron I.T., Litster J.D., Rudolph V., A fundamental study of particle transport through rotary dryers for flight design and system optimization, Drying Technology, 13, 1261-1278, 1995.
- Wardjiman C., Rhodes M., Heat transfer in a particle curtain falling through a horizontally-flowing gas stream, Powder Technology 191, 247-253, 2009.
- Westphal M.J., Wood J.W., Redin R.D., Ashworth T., Calorimetric and photoacoustic investigation of  $\text{KNO}_3$  phase transitions, Journal of Applied Physics, 73 (11), 7302-7310, 1993.
- Wu Y., Bao C., Zhou Y., An innovated tower-fluidized bed prilling process, Chin. J. Chem. Eng., 15(3), 424-428, 2007.

- Wu C.Y., Hung W.L., Migueléz-Morán A.M., Gururajan B., Seville J.P.K., Roller compaction of moist pharmaceutical powders, *International Journal of Pharmaceutics*, 391, 90-97, 2010.
- Wynn E.J.W., Hounslow M.J., Integral population balance equations for growth, *Chemical Engineering Science*, 52, 733-746, 1997.
- Xu R., Particle characterization: light scattering methods, Kluwer Academic Publishers, USA, 1st edition, 2002.
- Xu G., Magen H., Tarchitzky J., Kafkafi U., Advances in chloride nutrition of plants, *Advances in Agronomy*, 68, 97-150, 1999.
- Zinchuck A.V., Mullarney M.P., Hancock B.C., Simulation of roller compaction using a laboratory scale compaction simulator, *International Journal of Pharmaceutics*, 28, 403-415, 2004.
- Zhou Y. C., Xu B. H., Yu A. B., Zulli P., An experimental and numerical study of the angle of repose of coarse spheres, *Powder Technology*, 125, 45-54, 2002.
- 2030 Water Resources Group, Charting Our Water Future Economic frameworks to inform decision-making, <http://www.2030wrg.org/wp-content/uploads/2014/07/Charting-Our-Water-Future-Final.pdf>, 2009.