

Determinación del diámetro equivalente de partículas de estruvita: Un contraste entre técnicas de determinación sencillas basadas en la Ecuación de Ergun

C. Santiviago Petzoldt ^{(1),(2)}, J. Peralta Lezcano ⁽¹⁾, I. López Moreda ⁽²⁾

Resumen

Una alternativa de remoción y recuperación de nutrientes de efluentes agroindustriales es la cristalización como estruvita en lecho fluidizado. La velocidad mínima de fluidización (u_{mf}) es uno de los parámetros esenciales de diseño de un cristizador de lecho fluidizado. Ésta, corresponde a la mínima velocidad ascensional que debe ser aplicada para alcanzar la fluidización del lecho. Existen diversas correlaciones que permiten predecir u_{mf} , conocidas las características hidrodinámicas del sistema fluido-partícula. En todas ellas, la forma de la partícula, expresada en términos del factor de esfericidad (ϕ) o del diámetro equivalente de partícula (d_p) (definido como el producto entre ϕ y el diámetro de una esfera con igual volumen que la partícula d_v) se deben conocer. Los datos de ϕ son escasos, están disponibles sólo para algunos sólidos y dependen del método de preparación de los mismos. En general, se recurre a técnicas complejas y que utilizan equipamientos costosos para su determinación experimental, al igual que para d_v . En este trabajo, de cara a modelar la cristalización de estruvita en lecho fluidizado para remover nutrientes de efluentes, se comparan dos técnicas de determinación sencillas del diámetro equivalente de estruvita, basadas en la Ecuación de Ergun. En la primera técnica (la usualmente utilizada), se evalúa la pérdida de carga en un lecho fijo en continuo en flujo ascendente utilizando un sistema a escala de banco. La segunda técnica se realiza con una bureta, y se basa en la Ecuación de Ergun modificada para sistemas líquidos en flujo descendente. Se demuestra por contraste con el método convencional, que la segunda técnica es adecuada para determinar d_p de partículas de estruvita, y que la desviación entre ambas técnicas se incrementa a medida que el lecho se conforma por partículas de diámetro Sieve mayor, a consecuencia del efecto pared, producido por la fricción partícula-pared.

Palabras clave

Estruvita. Fluidización. Diámetro equivalente. Esfericidad. Remoción de nutrientes.

(1) Departamento de Aplicaciones Industriales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Asunción. San Lorenzo, Paraguay.

(2) Biotecnología de Procesos para el Ambiente, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República. Montevideo, Uruguay.

1. Introducción y Objetivos

La velocidad mínima de fluidización (u_{mf}) es uno de los parámetros esenciales de diseño de un cristalizador de lecho fluidizado. Ésta, corresponde a la mínima velocidad ascensional que debe ser aplicada para alcanzar la fluidización del lecho. Existen diversas correlaciones que permiten predecir u_{mf} , conocidas las características hidrodinámicas del sistema fluido-partícula. La caracterización completa de las partículas, requiere de la medición y definición del tamaño, densidad, forma y morfología superficial. Debido a que las partículas presentan normalmente formas irregulares y morfologías superficiales diferentes, existen distintas técnicas y maneras de caracterizarlas. Dependiendo del método utilizado, los resultados pueden no ser completamente consistentes, resultando algunos métodos de caracterización más apropiados que otros para determinadas aplicaciones.

1.1 Caracterización de las partículas en el lecho

La porosidad ε se define como la relación entre el espacio interpartícula (volumen hueco) y el volumen total del lecho empacado, según la Ec. (1).

$$\varepsilon = \frac{\text{Volumen hueco}}{\text{Volumen total}} \quad (1)$$

El tamaño de partícula se corresponde con una o más dimensiones apropiadamente definidas para caracterizar una partícula individual. Una partícula ideal, como la esfera, se caracteriza únicamente con su diámetro. Partículas de formas regulares e isotrópicas distintas a la esfera o el cubo, se caracterizan en términos de tamaño, definiendo dos dimensiones (cilindros, esferoides, conos) o tres dimensiones (paralelepípedos, elipsoides).

Las partículas irregulares, con frecuencia, no pueden ser definidas de manera única. Sus tamaños se definen generalmente sobre la base de ciertas propiedades de referencia. La elección de cualquier diámetro particular para la caracterización de una partícula irregular depende, en muchos casos, de la aplicación pretendida. Desafortunadamente, en la mayoría de los casos, la elección correcta de un diámetro representativo es incierta. Se han definido muchos diámetros para caracterizar las partículas irregulares. Los más comunes se resumen a continuación.

Diámetro de volumen equivalente (d_v)

Se define como el diámetro de una esfera que tiene el mismo volumen que la partícula (V_P):

$$d_v = \left(\frac{6V_P}{\pi} \right)^{1/3} \quad (2)$$

Diámetro de superficie equivalente (d_s)

Se define como el diámetro de una esfera que tiene la misma superficie que la partícula (S_P):

$$d_s = \left(\frac{S_P}{\pi} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Diámetro equivalente de partícula (d_p)

Se define como el diámetro de una esfera que tiene la misma relación de superficie a volumen que la partícula, según la Ec. (4). Corresponde al diámetro representativo de partículas de formas irregulares en el lecho, y es el utilizado en la Ecuación de Ergun [1].

$$d_p = \frac{6V_p}{S_p} = \frac{d_v^3}{d_s^2} \quad (4)$$

Para mezclas de tamaños, el diámetro de partícula equivalente está dado por:

$$d_p = \frac{1}{\sum_i x_i / d_{pi}} \quad (5)$$

donde:

x_i : fracción másica de las partículas del grupo i de diámetro equivalente d_{pi} .

Diámetro Sieve (d_A)

El método más comúnmente usado para clasificar partículas es a través del tamizado. El corte de tamaño proporciona un valor aproximado para el tamaño medio de partícula, pero no proporciona información sobre el tamaño más grande o más pequeño de la partícula, y tampoco diferencia la forma de la partícula; sólo define el ancho mínimo cuadrado a través del cual pasará una partícula. Una partícula en forma de aguja puede pasar a través de una malla o ser retenida en ella, dependiendo de su orientación durante el tamizado. El resultado del análisis depende también del tiempo de tamizado, de la carga de partículas en el tamiz y del cegamiento del tamiz. Para partículas pequeñas, también puede ocurrir aglomeración debido a electricidad estática o humedad. Las imprecisiones y las incertidumbres del análisis por tamizado se derivan de los pasos discretos del tamaño de malla dispuesto en un factor aproximado de $2^{1/2}$ entre tamaños de malla sucesivos.

Esfericidad de la partícula (φ)

Se han propuesto una variedad de factores empíricos para describir formas no esféricas de partículas. Estas descripciones empíricas de la forma de la partícula se proporcionan generalmente identificando dos parámetros característicos: i. el volumen de la partícula y ii. el área superficial de la partícula.

Todos los factores de forma propuestos hasta la fecha están abiertos a la crítica, porque una gama de partículas con formas diferentes puede tener el mismo factor de forma. Esto es realmente inevitable si las formas complejas se describen usando un único parámetro.

La esfericidad, o factor de esfericidad φ , es uno de los factores de descripción de forma más utilizados. Se define como la relación entre la superficie de una esfera con el mismo volumen que la partícula (V_p) y la superficie de la partícula misma (Ec. (6)).

$$\varphi = \left(\frac{d_v}{d_s}\right)^2 = \frac{d_p}{d_v} \quad (6)$$

Para partículas irregulares, el diámetro equivalente de la partícula se define entonces según la Ec. (7).

$$d_p = \varphi d_v \quad (7)$$

Hay alguna justificación teórica para el uso de la esfericidad como un parámetro de forma, pero para la mayoría de las circunstancias su uso es puramente empírico [2].

El inconveniente de la esfericidad es que es difícil obtener el área superficial de una partícula irregular y por lo tanto es difícil de determinar directamente. Los datos de φ son escasos, están disponibles sólo para algunos sólidos y dependen del método de preparación de los mismos. En general se obtienen valores de volumen y área superficial de la partícula, mediante la definición de dimensiones utilizando técnicas imagenológicas como microscopía electrónica de barrido o microscopía óptica, o bien mediante técnicas de adsorción de gases (isotermas BET). También se utilizan equipamientos comerciales que permiten determinar la esfericidad o el diámetro equivalente que se basan en alguno de estos principios de medición: difracción y dispersión láser, sedimentación de rayos X, fotosensibilización y atenuación lumínica.

Sólo existen dos trabajos [3] y [4] que sugieren métodos experimentales sencillos usando la Ecuación de Ergun para la evaluación de la esfericidad, a parte del método en flujo ascendente también basado en la Ecuación de Ergun que constituye el método más usual. La Ecuación de Ergun [1], permite estimar la pérdida de carga en un lecho fijo, según:

$$\frac{\Delta P}{L} = \frac{150u(1-\varepsilon)^2\mu}{\varphi^2 d_v^2 \varepsilon^3} + \frac{1,75\rho u^2(1-\varepsilon)}{\varphi d_v \varepsilon^3} \quad (8)$$

donde:

ΔP : pérdida de carga a través del lecho.

L: altura del lecho estático (en condiciones de lecho fijo).

u: velocidad superficial del fluido.

μ : viscosidad dinámica del fluido.

ρ : densidad del fluido.

En un lecho, la porosidad media en la zona anular cercana a la pared del tubo es mayor que en el centro del lecho, dado que la distribución espacial de las partículas debe adaptarse a la forma de la pared. El efecto de la pared del tubo sobre el flujo a través de las canalizaciones en esta región se vuelve más significativo a medida que la relación diámetro del tubo/diámetro de la partícula (D/d_A) disminuye [5]. Por otro lado, la fricción en la pared, la cual incrementa la pérdida de carga, puede no ser despreciable en comparación a la causada por las partículas, considerando el hecho de que la fricción superficial de la pared se incrementa con la superficie total del lecho de partículas, a medida que la relación D/d_A disminuye [6]. La ecuación de Ergun (con valores promedio de ε y u), desde un punto de vista práctico, es aplicable a altas relaciones D/d_A (pudiendo aproximarse para $0.5 \leq \varphi \leq 0.7$ a $D/d_A \geq 10$) [6, 7].

En este trabajo, se presenta la evaluación del producto $\varphi \cdot d_v$ (diámetro equivalente de partícula) para partículas de estruvita, aplicando el método sugerido por [3], que se basa en la Ecuación de Ergun para fluidos densos en flujo vertical descendente utilizando una bureta para disponer el lecho, contrastándolo con la determinación en un sistema a escala de banco, con flujo ascendente y lecho fijo, convencional.

La estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) constituye el precipitado fosfatado, a través del cual es posible remover nutrientes (N y P) de efluentes agroindustriales por adición de magnesio en medio alcalino. Efluentes que provienen de actividades agroindustriales, presentan altas concentraciones de nutrientes que, en general, superan los valores admitidos para el vertido. Los nutrientes pueden provocar eutrofización de sistemas acuáticos, dificultades en el suministro de agua y deposición no controlada de sales fosfatadas en sistemas de tratamiento de efluentes convencionales. Más aún, el P constituye un recurso limitado sobre el que se basa la producción de alimentos, por lo que es necesario plantear tratamientos adecuados que no solamente reduzcan la concentración de nutrientes, sino que permitan recuperarlos, de cara a asegurar la sustentabilidad económica, social y ambiental de estas actividades. La remoción de nutrientes como estruvita en lecho fluidizado presenta varias ventajas comparativas con otros procesos, principalmente en lo que respecta al tamaño, siendo un sistema sumamente compacto, varios órdenes de magnitud menor que un sistema biológico, pero también más compacto que otros sistemas tradicionales de precipitación-decantación.

El diámetro equivalente es un parámetro esencial de caracterización, necesario para la determinación de la velocidad de fluidización mínima en un reactor de lecho fluidizado, por lo que contar con una técnica sencilla que permita la predicción, resulta relevante.

2. Materiales y métodos

2.1 Preparación del lecho de estruvita

Las partículas de estruvita se prepararon en semicontinuo en un Jar Tester, empleando soluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ y $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de $30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ y $27 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. El pH se ajustó utilizando NaOH 10 N. La solución de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se bombeó al Jar Tester cargado con la solución de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ mediante bomba peristáltica, con un flujo de $19 \text{ mmol de Mg}^{2+} \cdot \text{min}^{-1}$, adicionándose una cantidad tal como para alcanzar una relación Mg/P de 1.5 en moles. La solución de NaOH se adicionó con caudal variable, mediante una bomba dosificadora seteando el pH en 9.5, para minimizar la solubilización de la estruvita [9]. La velocidad de agitación se fijó en 100 rpm.

Las partículas obtenidas se secaron en estufa a $35 \text{ }^\circ\text{C}$, y posteriormente se clasificaron por tamaño mediante tamizado. Tanto para la determinación de la esfericidad en el sistema de lecho fijo de flujo ascendente a escala de banco, como para la determinación en lecho fijo con flujo descendente utilizando una bureta según la técnica descrita por [3], se utilizaron lechos de tamaño único (A, B y C) y lechos de mezclas entre éstos (Tabla 1).

Tabla 1. Clasificación por tamaño de partículas de estruvita

Partículas de tamaño único		
Grupo	Mallas	d _A del lecho (μm)
A	10 – 18	1414
B	18 – 35	707
C	35 – 45	421
Mezclas de tamaños		
Grupo	Proporción másica en el lecho (x _i)	d _A del lecho (μm)
A-B	1:1	943
A-C	1:1	649
B-C	1:1	528
A-B-C	1:1:1	667

En todos los casos, la porosidad del lecho (ε) se calculó a partir de la Ec. (9). El volumen comprimido (V_c) se obtuvo a partir de la densidad tabulada de estruvita comprimida (1700 g/cm^3) y de la masa de estruvita pesada en cada ensayo; mientras que el volumen total ocupado por las partículas en el lecho (V) se calculó midiendo la altura del lecho, conocida el área transversal al flujo de la bureta y del sistema a escala de banco.

$$\varepsilon = \frac{V - V_c}{V} \quad (9)$$

2.2 Determinación del diámetro de partícula equivalente

2.2.1 Técnica 1: Flujo ascendente en lecho fijo en sistema a escala de banco

Se utilizó un sistema de lecho fijo con flujo ascendente construido en material acrílico transparente de 3 mm de espesor dividido en tres secciones X, Y y Z con alturas (h) y diámetros internos de sección transversal al flujo (DI) diferentes, según se esquematiza en la Figura 1.

A 5 cm de la parte superior del cilindro X, y a 3 cm de la base inferior de Y se conectaron dos mangueras de 6 mm de diámetro externo, las cuales se derivaron a un manómetro diferencial invertido para la medición de la pérdida de carga a través del lecho (ΔP).

Al sistema se le adicionó un lecho de partículas de estruvita de granulometría definida según la Tabla 1, hasta una altura L , sobre un soporte metálico ubicado en la base de la sección X. Se alimentó agua a pH ajustado a 9.5 con NaOH mediante una bomba peristáltica Masterflex® L/S con cabezal *Easy-Load 3*, a diferentes caudales (y consecuentemente velocidades ascensionales (u)). Para cada ensayo se midió la pérdida de carga debida al lecho en el sistema y el caudal a la salida, la cual ocurre por desborde en la sección Z. Algunos ensayos se realizaron por duplicado.

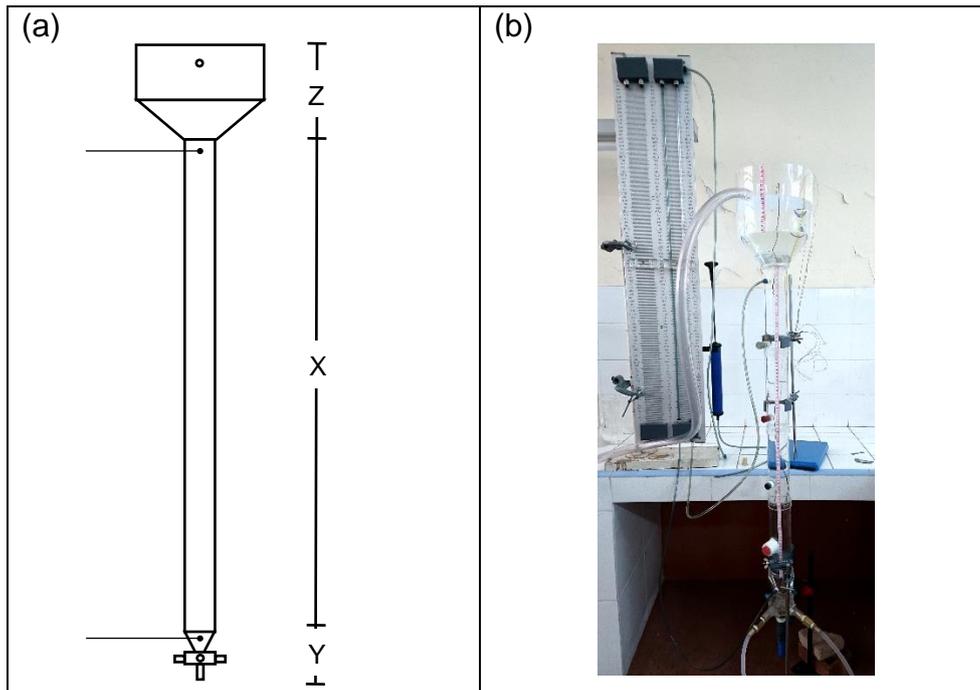


Figura 1. Sistema de lecho fijo de flujo ascendente a escala de banco. (a) Esquema Dimensiones: X: DI=6 cm, h=100 cm; Y: DI (superior)=6 cm, DI (inferior)=2 cm, h=10 cm; Z: DI (superior)=25 cm, DI (inferior)=6 cm; h=10 cm. (b) Sistema real.

Para asegurar la validez de la Ec. (8), se graficó la pérdida de carga con respecto al $\ln(u)$, de modo a corroborar que la relación fuera lineal y se estuviera trabajando con velocidades de flujo menores que u_{mf} , es decir, en condiciones de lecho fijo. Para todas las velocidades ascensionales ensayadas, el diámetro equivalente (φd_v) se obtuvo por despeje de la Ec. (8), los resultados mostrados más adelante constituyen los valores promedio de cada ensayo E.

2.2.2 Técnica 2: Flujo vertical descendente en bureta

Se utilizó la técnica descrita por [3], con la corrección para fluidos densos en flujo vertical descendente propuesta por [8]. El sistema utilizado consistió en una bureta de 50 mL, a la que se le removió la válvula inferior. La bureta de diámetro $D=1.097$ cm se rellenó hasta una altura L con partículas de estruvita de la granulometría definida en la Tabla 1, soportadas por una fina capa de lana de vidrio ubicada en la parte inferior.

En cada ensayo, se registró el tiempo (t) que el líquido tarda en descender desde una altura inicial H_0 hasta una altura final H_1 , medido desde la salida. El diámetro equivalente de partícula d_p ($\varphi_s d_v$) se calculó según la Ec. (10). Para la granulometría B, se realizaron ensayos con dos líquidos de viscosidades dinámicas ν distintas (agua y aceite de girasol) medidas mediante viscosímetro *Brookfield*.

$$\varphi d_V = \left(\frac{150L(1-\varepsilon)^2 Bv}{\varepsilon^3 g} \right)^{0,5} \quad (10)$$

donde B es una constante específica para un líquido determinado en cada sistema particular, la cual se calcula mediante la Ec. (11), d_p es el diámetro medio de las partículas en el lecho, g es la aceleración debida a la gravedad.

$$B = \frac{\ln(H_0) - \ln(H_1)}{t} \quad (11)$$

El porcentaje de diferencia entre las técnicas utilizadas se calcula según la Ec. (12).

$$\text{Desv} = \frac{\bar{T}_1 - \bar{T}_2}{\bar{T}_1} \cdot 100 \quad (12)$$

donde:

\bar{T}_1 : Promedio de d_p en ensayos en flujo vertical ascendente.

\bar{T}_2 : Promedio de d_p en ensayos en flujo vertical descendente.

3. Resultados

En la Tabla 2 se contrastan los diámetros equivalentes de partícula obtenidos mediante las dos técnicas utilizadas.

Tabla 2. Comparación de diámetros equivalentes de partículas obtenidos utilizando dos técnicas de determinación basadas en la Ecuación de Ergun

Granulometría	$d_p (\mu m) = \varphi d_V$					% Desv
	Técnica 2		D/d _A	Técnica 1		
	Agua	Aceite de girasol		E ₁	E ₂	
A	465	-	7.3	162	186	160.2
B	111	94	14.6	100		2.7
C	45	-	25.7	52	41	-2.1
A-B	103	-	11.6	41	-	150.3
A-C	34	-	16.9	60	-	-44.5
B-C	33	-	20.8	40	-	-17.9
A-B-C	30	-	16.4	44	-	-32.5

4. Conclusiones

Para partículas pequeñas (Grupos B y C) y sus mezclas, la técnica 2 resulta adecuada, presentando valores de diámetro equivalente de partículas muy próximos a los valores determinados utilizando la técnica convencional de lecho fijo en flujo ascendente.

La técnica 2, no resulta adecuada para la determinación del diámetro equivalente de partículas del Grupo A debido a que el efecto pared se hace importante ($D/d_A < 10$) y las fuerzas de fricción partícula-pared se tornan comparables a las fuerzas inerciales y viscosas inter-partículas de la Ecuación de Ergun (160 % de desviación del valor

de d_p determinado mediante la técnica 1). A medida que se incorporan al lecho en flujo descendente otros tamaños de partícula más pequeños, si bien la relación D/d_A mejora, la simple presencia de partículas del Grupo A parece alterar la validez de la Ecuación de Ergun, desviando el valor de d_p determinado de esta manera del valor determinado mediante la técnica 1. A medida que la proporción de partículas grandes disminuye, el efecto pared tiende a disminuir y los diámetros equivalentes de partícula determinados mediante las dos técnicas se aproximan.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología del Paraguay, Proyectos 14-INV-392 y 14-INV-282, con Fondos para la Excelencia de la Educación y la Investigación del FONACIDE a través del Programa PROCENCIA así como de la Agencia Nacional de Investigación e Innovación del Uruguay bajo el código POS_NAC_2014_1_102893. El autor principal agradece también al Programa Nacional de Incentivo al Investigador PRONII, del Paraguay y al estudiante Federico Colmán por su colaboración en algunas determinaciones.

Referencias

- [1] Ergun, S. (1952). Fluids flow through packed column, Chem. Eng. Prog., 48(2), 88–94.
- [2] Clift, R., Grace, JR, Weber ME. (1978) Bubbles, Drops, and Particles. New York: Academic Press.
- [3] Subramanian, P., & Arunachalam, V. (1980). A simple device for the determination of sphericity factor. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 19(4), 436-437.
- [4] Leva, M. Fluidization. New York: McGraw-Hill, 1959.
- [5] Thinakaran, R., & Fand, R. M., (1990). The influence of the wall on flow through pipes packed with spheres. Journal of Fluids engineering, 112(1), 84-88.
- [6] Nemeč, D., & Levec, J. (2005). Flow through packed bed reactors: 1. Single-phase flow. Chemical Engineering Science, 60(24), 6947-6957.
- [7] Yang, W. C. (Ed.). (2003). Handbook of fluidization and fluid-particle systems. CRC press.
- [8] Beeckmans, J. M. (1982). A simple device for the determination of sphericity factor. Comments. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 21(1), 97-97.
- [9] Santiviago, C., & López, I. (2016). Modelling the thermodynamic equilibrium of struvite precipitation using a hybrid optimization technique. IASTED Journal of Modelling, Simulation and Identification 840-040:73–81.

Datos de los autores

Claudia Santiviago Petzoldt.

Ingeniera Química por la Universidad Nacional de Asunción (UNA), Paraguay (2009), Máster en Ingeniería de Procesos Químicos y Desarrollo Sostenible por la Universidad del País Vasco, España (2012), doctorando en Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería (FIng) de la Universidad de la República (UdelaR), Uruguay, desde el 2014. Docente investigadora de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ-UNA), y docente Grado 2 del Dpto. de Reactores, Biotecnología de Procesos para el Ambiente del Instituto de Ingeniería Química (IIQ) de la FIng-UdelaR.

Juan Peralta Lezcano.

Ingeniero Químico por la Universidad Nacional de Asunción (UNA), Paraguay (2016). *Research assistant* de los Proyectos 14-INV-392 y 14-INV-282, de la FCQ-UNA desde el 2015.

Iván López Moreda.

Docente Grado 5 del Dpto. de Reactores, Biotecnología de Procesos para el Ambiente del IIQ de la FIng-UdelaR. Ingeniero Químico (1993), Máster en Ingeniería Química (1999) y Doctor en Ingeniería Química (2007) por la FIng-UdelaR, Uruguay. Sus áreas de desempeño son ingeniería ambiental; modelado, simulación e ingeniería de las reacciones químicas de reactores anaerobios. Cuenta con más de 20 años de experiencia en el área de digestión anaerobia, más de 100 publicaciones en congresos y revistas y 2 patentes en el Uruguay.