

C. N. E. A. Biblioteca	
ARCHIVO PUBLICACIONES	
Nº 1	AÑO 1985

00.85.07

# POZAS SOLARES SATURADAS

María Josefina Mangussi

Tesis presentada al Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo,  
para optar al título de Doctor en Física

Realizada en el Instituto de Investigaciones en Energía No Convencional  
(INENCO) y en el Departamento de Física de la Universidad  
Nacional de Salta

SALTA, ARGENTINA

MAYO DE 1985

# POZAS SOLARES SATURADAS

María Josefina Mangussi

Tesis presentada al Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo,  
para optar al título de Doctor en Física

Realizada en el Instituto de Investigaciones en Energía No Convencional  
(INENCO) y en el Departamento de Física de la Universidad  
Nacional de Salta

SALTA, ARGENTINA

MAYO DE 1985

POZAS SOLARES SATURADAS

María Josefina Mangussi

Tesis presentada al Instituto Balseiro, Universidad Nacional de Cuyo, para optar al título de Doctor en Física  
Realizada en el Instituto de Investigaciones en Energía No Convencional (INENCO) y en el Departamento de Física de la Universidad Nacional de Salta

*Luis R. Saravia*  
Dr. LUIS R. SARAVIDA  
Asesor Científico

*María Josefina Mangussi*  
Lic. MARIA JOSEFINA MANGUSSI  
Doctorando

Salta, Argentina  
Mayo de 1985

# I N D I C E

Resumen .....	i
Capítulo I: INTRODUCCION .....	I. 1
I.1 Descripción y funcionamiento de una poza solar	I. 1
I.2 Pozas solares existentes .....	I. 1
I.3 Problemas de funcionamiento de las pozas .....	I. 5
I.4 Métodos clásicos del mantenimiento del gradiente .....	I. 6
I.5 Método de automantenimiento del gradiente .....	I. 7
Tablas I.1 y I.2: Pozas existentes .....	I.11
Capítulo II: POZAS CON SUPERFICIE SATURADA .....	II. 1
II.1 Fundamentos Básicos .....	II. 1
II.2 El perfil de concentración.....	II. 4
II.3 Modelo experimental .....	II.13
II.4 Resultados y discusión .....	II.17
Capítulo III: MODELO EXPERIMENTAL CON SAL EN EL FONDO..	III. 1
III.1 Descripción del dispositivo .....	III. 3
III.2 Técnicas de medida .....	III. 4
III.3 Formación de la poza y gradiente inicial.....	III. 7
III.4 Método de calentamiento .....	III.11
Capítulo IV: RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION INICIAL.....	IV. 1
IV.1 Situación inicial .....	IV. 1
IV.2 Evolución temporal .....	IV. 4

IV.3	Primera etapa .....	IV.10
IV.4	Segunda etapa .....	IV.12
IV.5	Tercera etapa .....	IV.13
Capítulo V: PLANTEO DE UN MODELO COMPUTACIONAL .....		V. 1
V.1	Descripción general del modelo, hipótesis y con- diciones de contorno .....	V. 1
V.2	Zona gradiente .....	V. 7
V.3	Zona de cristales: disolución .....	V.10
V.4	Zona de cristales: cambio de fase .....	V.18
V.5	Interfase cristales-gradiente .....	V.24
V.6	Programas computacionales .....	V.25
Capítulo VI: AJUSTE DEL MODELO .....		VI. 1
VI.1	Compatibilización de propiedades .....	VI. 1
VI.2	Disolución con fuerte convección .....	VI. 3
VI.3	Disolución con conducción .....	VI. 6
VI.4	Cambio de fase .....	VI.11
Capítulo VII: DISCUSION FINAL .....		VII.1
VII.1	Las etapas de disolución .....	VII.1
VII.2	La etapa de cambio de fase .....	VII.7
VII.3	Comentarios finales .....	VII.11
Apéndice I: Constantes físicas del sulfato de sodio. Parámetros del modelo .....		A. 1
Apéndice II: Ecuaciones diferenciales del modelo .....		A. 9
Nomenclatura .....		A.16

Referencias ..... A.20

Fotografías ..... A.22

## RESUMEN

Una poza solar es un colector que actúa a la vez como acumulador de calor sensible que puede ser extraído para uso posterior. Consiste en una pileta llena con solución salina de concentración creciente desde la superficie al fondo. La radiación solar atraviesa la solución y calienta el fondo produciendo un gradiente de temperatura con un valor cercano al de la temperatura ambiente en la superficie y un valor bastante más alto en el fondo. El gradiente de temperatura tiende a desequilibrar la poza produciendo convección natural y el gradiente de concentración equilibra el sistema. Durante su uso la poza debe ser sometida a distintas operaciones de mantenimiento. La más importante es la corrección del gradiente de concentración que tiende a ser destruido por el proceso de difusión de sal desde el fondo hacia la superficie. Los métodos tradicionales consisten en agregar sal en el fondo y en lavar la superficie. Un método alternativo sugerido por Nielsen y Rabl en 1975 consiste en usar una sal cuya concentración de saturación aumente fuertemente con la temperatura.

En este trabajo se estudia esta alternativa con sulfato de sodio dadas sus posibilidades reales de uso en cuanto a disponibilidad y costo. Se sugieren y analizan dos métodos que no requieren la saturación de la poza a todos los niveles.

El primer método desarrolla la idea que basta que la superficie esté saturada para que el mecanismo de automantenimiento funcione. El segundo método consiste en obtener una poza saturada a partir de una capa de cristales de sal en el fondo de una poza con baja concentración en la superficie.

Las pozas solares con superficie saturada (PSSS) funcionan de la siguiente manera: la difusión de sal hacia arriba da lugar al crecimiento de cristales en la superficie saturada. Si éstos se dejan caer al fondo se disolverán allí incrementan-

do la concentración de las capas profundas. Este flujo hacia abajo cancela automáticamente el flujo difusivo y da lugar al "automantenimiento del gradiente". Se realiza un estudio teórico del caso estacionario donde el análisis de la forma de la función concentración-profundidad muestra que el parámetro  $M_0$  masa de soluto por  $m^2$  de poza, determina las distintas situaciones que pueden darse. Se encuentra un valor mínimo de  $M_0$  para llegar a la saturación superficial con un gradiente de concentración lineal con la profundidad y a partir de allí el aumento de  $M_0$  va produciendo una zona saturada que aumenta de espesor hasta llegar a comprender toda la poza. A efectos de no requerir concentraciones superficiales grandes este planteo resulta más efectivo cuando la temperatura ambiente es baja, del orden de  $10^\circ\text{C}$  o menos de media. Se realizan ensayos experimentales en un prototipo de laboratorio consistente en un recipiente de  $0,7\text{ m} \times (0,5 \times 0,5)\text{m}^2$  donde se forma el gradiente, se calienta en forma eléctrica en el fondo y se enfría a baja temperatura, alrededor de  $5^\circ\text{C}$ , en la superficie. Los ensayos realizados muestran que el proceso de recirculación por cristales funciona bien si se proveen centros de nucleación adecuados en la superficie. El ciclo de temperatura día-noche no resulta ser un obstáculo ya que las bajas temperaturas nocturnas son suficientes para que el proceso tenga lugar y la distribución de concentración que se logra está de acuerdo con la discusión teórica.

Las pozas solares con sal en el fondo (PSSF) funcionan de la siguiente manera: la radiación solar es absorbida por la superficie de los cristales que están en el fondo, al aumentar la temperatura la sal comienza a disolverse y da lugar a capas de solución saturada. Los fenómenos involucrados en el proceso de saturación son varios: disolución de los cristales, convección de la solución por cambios de densidad debidos a la temperatura y concentración, transmisión térmica a través de cristales y solución, difusión, cambio de estado de los cristales de sulfato de sodio (de sulfato de sodio decahidratado a sulfato de sodio anhidro y solución saturada), por lo que intentar un análisis teórico desde el comienzo ha si

do infructuoso. Se lleva a cabo un análisis experimental en un prototipo de laboratorio consistente en un recipiente de  $(0,5 \times 0,5 \times 0,5)\text{m}^3$  donde se arma la poza con calentamiento eléctrico sobre los cristales. Durante su evolución se somete al sistema a un control cuidadoso en temperaturas, densidades y altura de la capa de cristales. Los resultados recogidos muestran que existen 3 etapas bien diferenciadas. En la primera los cristales se disuelven en la solución que los rodea; la solución convecta por aumento de concentración e iguala la densidad y temperatura en toda la región cristales-solución. En la segunda el proceso de convección se detiene y comienza a establecerse un gradiente de temperatura en el seno de la masa de dicha región. Finalmente se alcanza la temperatura de cambio de fase y a partir de ese momento el mecanismo de cambio de fase colabora fuertemente con el de disolución en el proceso de saturación de la solución.

Se plantea un modelo fenomenológico a partir de los balances de masa y de energía, el aspecto dinámico está incluido en algunos parámetros (coeficiente global de conductividad, sobresaturación, coeficiente de convección térmica). Se realiza una simulación numérica en computadora de los procesos a partir del modelo fenomenológico ajustando los coeficientes para reproducir adecuadamente las experiencias realizadas.

A partir de los resultados obtenidos con la simulación se plantea un modelo analítico simplificado para las etapas de disolución que constituye una base para el diseño de pozas solares a escala real.

Con respecto a la comprensión básica de los fenómenos involuados se confirman las hipótesis referidas a la zona cristales-solución: la saturación de la solución como factor imporante en la evolución temporal del sistema y la sustitución paulatina de la fuerte convección inicial por un mecanismo conductivo. Por otra parte existen aspectos aún no resueltos y para su estudio es necesario incluir explícitamente la parte dinámica tanto en el modelo analítico como en el experimental.

## ABSTRACT

A solar pond is a combined solar energy collecting and storage system. It consists of a pond filled with a brine of increasing density from bottom to top. Solar radiation penetrates through the solution being partially absorbed by it and finally completely absorbed at the bottom. The fluid near it heats up and a temperature gradient is established between the bottom zone and the surface almost at ambient temperature. Although the temperature at the bottom is higher than the temperature at the surface the system is statically stable because density at the bottom is higher than at the surface due to the salt concentration. From a mass transfer point of view the system is not in equilibrium. The concentration gradients tend to disappear due to salt diffusion and maintenance operations must be performed to keep the concentration low at the top and high at the bottom. One method to do this is to add salt at the bottom and wash the surface with fresh water. Another way, suggested by Rabl and Nielsen (1975), is to use a temperature dependent solubility salt.

In this work the feasibility of using sodium sulfate in solar ponds is analyzed. This salt of temperature dependent saturation concentration is of interest for its availability and price. Two methods not requiring saturation throughout the whole pond are proposed and analyzed.

In the first one the maintenance of the concentration gradient is assured by having saturation concentration at the surface. The second one consists in obtaining a fully saturated pond by having a layer of crystals at the bottom.

In Surface Saturated Solar Ponds (SSSP) diffusion transfers salt towards the surface where crystals are formed. When these crystals fall and dissolve they increase the salt concentration at the bottom. This downwards mass flux cancels diffusion towards the surface causing what in this work is referred as

"self maintenance of the gradient". The stationary condition of the system is analyzed and the determining parameter turns out to be  $M_0$ , salt mass/m<sup>2</sup> of pond. There is a minimum value of  $M_0$  for which the pond can be saturated on the surface. As  $M_0$  increases, the same happens to the thickness of the surface layer. The minimum of  $M_0$  is temperature dependent and diminishes with it. The quantity of salt required are reasonable for surface temperature lower than 10°C. The experimental results that agree with theoretical analysis show the procedure suggested works adequately if nucleation centers for the crystals are provided at the surface. The day-night temperature cycling does not interfere if night temperatures are sufficiently low.

Solar Pond with Crystals at the Bottom (SPCB) works as follows: solar radiation is absorbed in the upper layer of the crystals lying at the bottom of the pond, when temperature increases the salt dissolves and a saturated solution layer appears. The physical phenomena connected with the saturation process are: dissolution of crystals, solution convection due to differences in density caused by changes in temperature and concentration, heat transfer in crystals and solution, diffusion, phase change of the sodium sulfate crystals (from decahydrate to anhydrous plus saturated solution). The physical situation is so complicated that a fully theoretical analysis cannot be successfully undertaken. Experiments are made in a laboratory prototype. It consists of a (0,5 x 0,5 x 0,5)m<sup>3</sup> tank where the pond is simulated by electrical heating at the crystal surface. The temperature, density and height of the crystal layer are carefully monitored during its evolution. The results obtained show three well-defined situations. In the first stage crystals dissolve in the surrounding solution, the solution convects giving by mixing an uniform temperature and density zone. In the second stage convection stops and a temperature gradient is established. Finally the phase change temperature is attained and melting of the crystals starts contributing to saturation.

A phenomenological model is proposed based on mass and energy conservation equations. The dynamical aspects are taken into

account through parameters such as: overall thermal conductivity coefficient, supersaturation and heat convection coefficient. The evolution of the system is simulated by a numerical computer program and the adjustable parameters are determined by comparison with experimental results.

A theoretical simplified model is established based on the detailed numerical simulation for the dissolution stages, which provides a design tool for large size ponds. The assumptions about the basic physical mechanisms in the solution crystal region are confirmed: saturation of the solution as an important factor in the temporal evolution of the system and the gradual substitution of strong convection by a conductive mechanism. Several aspects remain open and for their elucidation the fluid dynamics should be included in the theoretical model and measure in the experimental prototype.

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

#### I.1. Descripción y funcionamiento de una poza solar

Una poza solar es una laguna de agua salada cuya densidad varía con la profundidad. La concentración de sal es máxima en el fondo y va decreciendo hacia arriba hasta llegar prácticamente a cero en la superficie. En el fondo es absorbida la porción más significativa de la radiación solar incidente en la superficie y el resultado es un aumento de la temperatura del líquido cercano al fondo. La disminución de la densidad debido al incremento de temperatura está compensado por el efecto opuesto causado por la alta concentración de sal en esa zona. La poza se mantiene así en equilibrio mecánico y el flujo de energía desde el fondo hacia arriba es puramente conductivo. La zona del fondo continuará aumentando su temperatura por la cual la poza no sólo colecta la energía solar que recibe sino que también la acumula como calor sensible.

Existen varias pozas solares en la naturaleza. La primera en ser estudiada fue el "Lago Medve" en Transilvania, por Kalecsinsky en 1902. En la actualidad se conoce la existencia de pozas naturales en casi todos los continentes: el "Hot Lake" cerca de Oroville (EEUU), otra en Eilat (Israel), otra en Los Roques (Venezuela) y el Lago Vanda en la Antártida (1). En 1954 Bloch (Israel) inicia el estudio y propone la utilización de pozas solares como colectores y acumuladores de energía que se prolonga hasta 1967. El tema fue retomado en 1975 y es el país que más ha avanzado en su utilización (2).

En una poza solar se distinguen tres zonas diferentes: la de acumulación, la de aislación y la de superficie. La zona de acumulación es la cercana al fondo, su temperatura y concentración son constantes en el espacio, en ella hay movimiento de

fluido y transporte de masa y energía por procesos convectivos. Esta zona es imprescindible para el uso de la poza como acumulador, su altura y su temperatura pueden, en primera aproximación diseñarse y controlarse a partir de datos meteorológicos, construcción de la poza y modalidad de la extracción de calor. La altura de esta zona varía entre 1 metro y 3 metros según el diseño. La zona de superficie tiene también temperatura y concentración constante y es una capa convectiva como la del fondo. La capa en la superficie no es deseable y se produce naturalmente debido a varios factores. Las distintas experiencias coinciden en que el mínimo espesor estable es de alrededor de 30 cm. La zona intermedia, en reposo, es la que actúa como aislante térmico de la región de acumulación. En la zona de aislación se establecen perfiles de temperatura y concentración, con los valores mayores abajo y decreciendo hacia arriba. La existencia de los gradientes de temperatura y concentración condiciona que el transporte de energía y de sal hacia arriba sea de tipo difusivo. El espesor de esta región es del orden de 1 metro. De la radiación solar incidente en la superficie de la poza, parte es reflejada y la radiación infrarroja es absorbida en los primeros centímetros de la solución. De la radiación que penetra una parte es absorbida por el líquido y el resto llega al fondo donde es esencialmente absorbida por éste ya que la fracción reflejada por el fondo es pequeña. Un esquema de la poza y sus perfiles característicos de densidad y temperatura se muestra en la Fig. I.1.

Como colectores y acumuladores de energía las pozas solares tienen la gran ventaja de responder muy lentamente a los cambios climáticos debido a su gran masa de agua (Tablas I.1 y I.2) lo que permite ignorar fluctuaciones meteorológicas en el día y utilizarlas estacionalmente: acumulando durante el verano y extrayendo calor en el invierno. Las pozas se han estado empleando con éxito para calefacción de viviendas, invernáculos, natatorios, producción de energía eléctrica y otros usos agrícolas e industriales (ver Tablas I.1 y I.2).

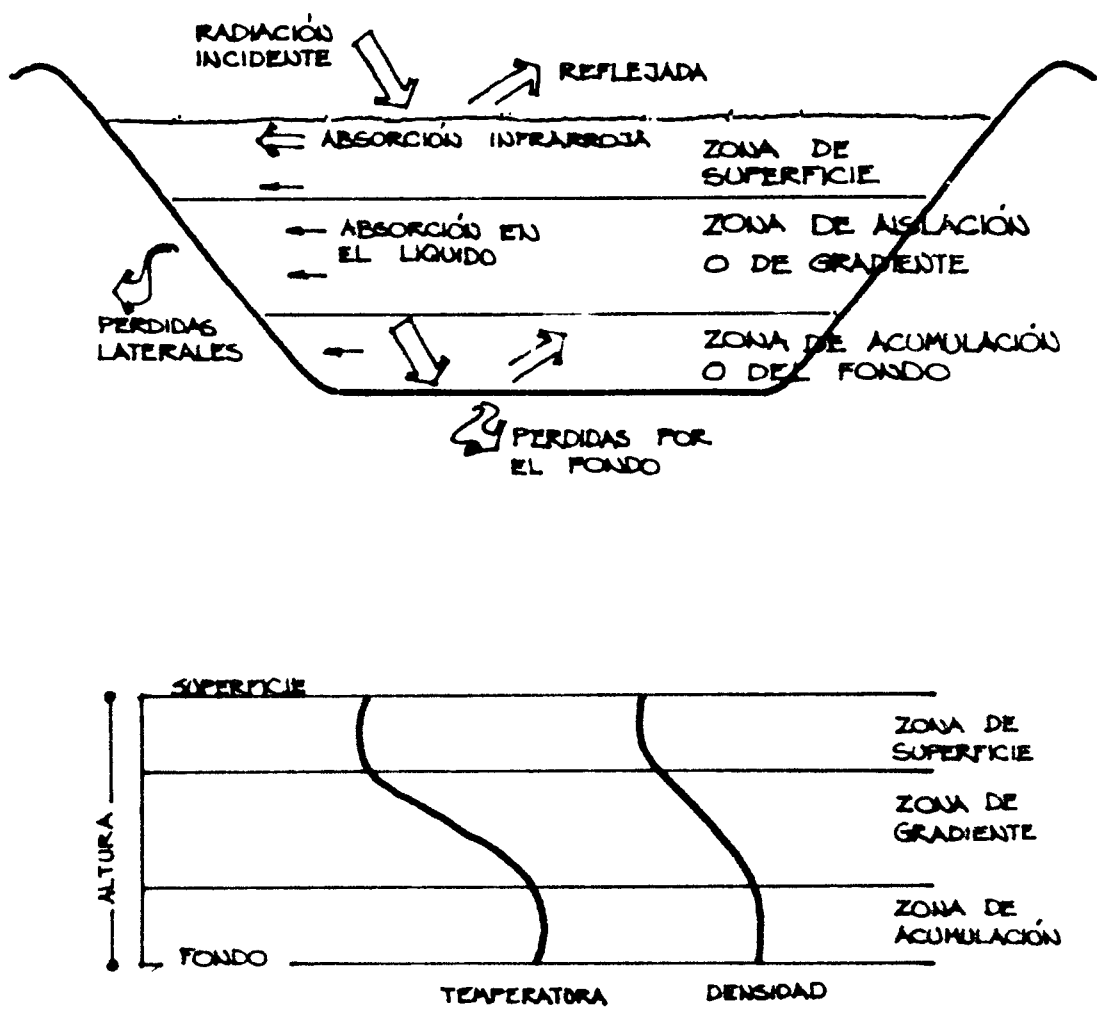


FIGURA I.1 Esquema de la poza y sus perfiles de densidad y temperatura

La construcción de una poza consta de los siguientes pasos: hacer el pozo en la tierra, alisar su superficie interior, construir una protección para el viento y un rebalsadero, cubrir el pozo con una manta impermeable (en la Argentina se ha usado polietileno de 250 micrones de espesor), preparar la salmuera y construir el gradiente. Las pozas necesitan grandes áreas de colección (de 200 m<sup>2</sup> a 10000 m<sup>2</sup>, ver Tablas I.1 y I.2) lo que implica disponer de terrenos extensos y cantidades de sal necesarias (200 Kg/m<sup>2</sup>). Para su utilización posterior deben implementarse sistemas de extracción de calor (intercambiadores, cañerías, bombas y otros) y sistemas para el mantenimiento del gradiente. El uso para el que se diseña la poza y su ubicación geográfica inciden significativamente en los costos del terreno y de la sal.

## I.2. Pozas solares existentes

Las pozas solares presentan una propuesta interesante como fuente alternativa de energía. Ubicadas en lugares adecuados pueden competir con las fuentes tradicionales de energía y aún aventajarlas en zonas aisladas potencialmente ricas en sales.

El interés por las pozas solares se ha manifestado en diversos lugares del mundo: Israel, EE.UU., India, México, Portugal, Canadá, Australia, Puerto Rico, Francia, URSS y Argentina (2). En la Tabla I.1 se muestra una lista de pozas solares de más de 100 m<sup>2</sup> y sus características. Esta búsqueda no ha sido completamente exhaustiva y es posible que a la fecha existan otras en funcionamiento.

En la República Argentina el estudio de las pozas solares comenzó en la Universidad Nacional de Salta en 1976 con modelos experimentales a escala reducida en el laboratorio y de campo. A partir de esa fecha y hasta el presente se ha continuado trabajando en modelos de simulación, modelos experimentales de laboratorio y a partir de 1982 con una poza a esca-

la real de  $600 \text{ m}^2$  (3) en el campus de la Universidad. Esta poza utiliza mineral de salares de la Puna Argentina cuyas sales predominantes son el cloruro y el sulfato de sodio. Ha intervenido activamente en el diseño, construcción, mantenimiento y uso de una poza de  $400 \text{ m}^2$  en San Antonio de los Cobres (Salta) en 1981. Esta fue la primera poza solar en la Argentina, y la primera experiencia mundial de integrar una poza solar en un proceso industrial en vez de usarla solamente como fuente energética externa (4,5). En la Tabla I.2 se muestra una lista de las pozas solares en la Argentina.

### I.3. Problemas de funcionamiento de las pozas

Existen varios fenómenos que conspiran contra la estabilidad del sistema recién descrito, los que han dado lugar a un conjunto de investigaciones durante los últimos años las que fundamentalmente internan en el campo de la termodinámica, mecánica de fluidos y la química física.

Entre ellas cabe destacar:

#### 1) La estabilidad del gradiente

La poza está constituida por un líquido al que se impone un doble gradiente: salino y térmico, que se oponen en lo que se refiere a la variación de densidad. Si los gradientes no se eligen adecuadamente se producen inestabilidades que crean zonas convectivas intermedias y tienden a destruir la zona de gradiente. La predicción de estas inestabilidades y los métodos de corrección constituyen un tema en plena actividad.

#### 2) La zona convectiva superior

La superficie de la poza se ve sometida a una serie de fenómenos que producen su inestabilidad, a saber: aumento de densidad por evaporación del agua, inversiones de temperatura por cambios día-noche, acción de mezcla del vien

to. Ello crea una capa convectiva que disminuye la eficiencia de trabajo de la poza y destruye el gradiente, por lo que se dedica mucho esfuerzo en comprender la interacción de estos fenómenos y la manera de controlarlos.

### 3) La difusión de la sal

El gradiente salino produce una difusión de sal que tiende a disminuir el propio gradiente produciendo inevitablemente inestabilidades y la destrucción de la poza. Para los espesores normales de poza y los valores de los coeficientes de difusión de las sales más comunes la constante de tiempo de este fenómeno es de varios meses, por lo tanto los métodos de corrección a utilizar deben ser de acción prolongada. Las soluciones más sencillas se basan en el agregado de sal o extracción de agua del fondo lo que implica gastos de sal o energía. Durante estos últimos años se ha sugerido la posibilidad de generar en la poza fenómenos que de manera automática contrarresten la difusión. Este método recibe el nombre de "automantenimiento del gradiente" y su desarrollo ha constituido el tema central de este trabajo.

#### I.4. Métodos clásicos del mantenimiento del gradiente

La solución más sencilla al problema de la difusión de sal consiste en el agregado de sal en el fondo y la extracción de la sal difundida en la superficie por el lavado de ésta. Existen varios métodos para realizar esta operación (6) que tiene dos inconvenientes: a) se necesita una cantidad considerable de sal en pozas grandes; b) la solución salina que se extrae de la superficie debe ser eliminada, lo que constituye un factor potencial de contaminación.

El método anterior acepta el flujo neto de sal hacia arriba. Una alternativa consiste en extraer solución del fondo, concentrarla por evaporación y reinyectarla. A la vez se agrega

agua limpia en la superficie. Ello produce un flujo neto de solución hacia abajo dando lugar a un transporte de sal que compensa la difusión (7). El método recibe el nombre de "falling pond" ya que implica un desplazamiento muy lento de toda la solución hacia abajo. Este procedimiento soluciona los dos problemas del método anterior pero introduce uno nuevo: se necesita disponer de parte de la energía de la poza para producir la evaporación del agua. Dado el alto valor del calor de cambio de fase del agua la cantidad de energía es sustancial a menos que se usen formas sofisticadas de evaporación (sistemas de "multiflash" o equivalentes).

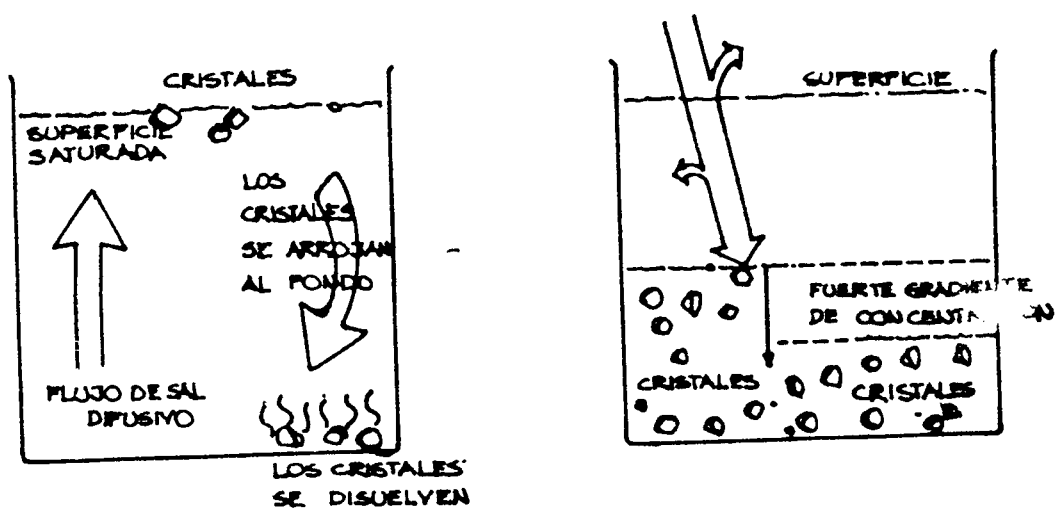
#### I.5. Método de automantenimiento del gradiente

Este método encara el problema en forma muy distinta apoyándose en el uso de algunas sales en las que la concentración de saturación aumenta mucho con la temperatura (por ejemplo sulfato de sodio, cloruro de magnesio, boratos, etc.). En este caso se puede pensar en saturar la poza a cada altura, con sal, ya que el aumento de temperatura hacia el fondo iría acompañado del aumento de concentración necesario para la estabilidad. Cuando la sal comienza a difundir los distintos niveles se sobresaturan, la sal precipita, los cristales que se forman caen al fondo, se disuelven y de esta manera cierran el ciclo de movimiento de sal necesario para mantener el gradiente. Como se aprecia, el método permite mantener el gradiente sin ninguna acción externa (automantenimiento). El uso de sales con concentración de saturación dependiente de la temperatura fue inicialmente sugerido por Nielsen y Rabl en 1975 (8). Algún trabajo inicial fue realizado por Ochs en 1979 (9) usando boratos como sal y se ha estudiado con más detalle en Salta utilizando sulfato de sodio (10,11) el que resulta muy conveniente por su disponibilidad, costo y las posibilidades de aplicar los resultados en la solución de algunos problemas industriales.

Uno de los aspectos inconvenientes en el uso de una poza saturada se origina en la gran cantidad de sal necesaria debido

a que las concentraciones de saturación son muy altas. Para solucionar la saturación se desarrolló la idea de saturar únicamente la superficie mientras que las capas profundas se mantienen con concentraciones mucho menores a las de saturación (12). En este caso la difusión sólo sobresatura la superficie donde se producen los cristales para caer al fondo y cerrar el ciclo de flujo de sal. En la superficie se pueden colocar centros de nucleación (mediante redes por ejemplo) que activen la formación de cristales. Este funcionamiento se esquematiza en la Fig. I.2. El estudio sobre los perfiles de concentración obtenibles en estas pozas, su modelización a escala de laboratorio, los resultados y conclusiones sobre sus posibilidades de uso se exponen en el Capítulo II. La factibilidad a escala real de este modo de funcionamiento se realizó en San Antonio de los Cobres, Salta en una poza de  $400 \text{ m}^2$  de área(5).

Otro problema de entidad en estas pozas es el de puesta en marcha ya que cuando la poza comienza a funcionar está a baja temperatura y no se puede construir la solución con la alta concentración necesaria en el fondo a elevada temperatura. La solución más directa consiste en armar una poza de baja concentración (la máxima admisible a temperatura ambiente) sobre una capa de sal en el fondo. Cuando la temperatura se eleva por efecto de la radiación la sal se disuelve y se va difundiendo lentamente hacia arriba produciendo las concentraciones finales buscadas. La Fig. I.2. esquematiza este proceso. Cabe indicar que en el caso de sulfato de sodio ocurre un cambio de fase de los cristales a  $32,4^\circ\text{C}$  lo que complica el fenómeno aunque tiene la bondad de acelerarlo. Con el fin de comprender en detalle los fenómenos físicos involucrados y poder formular un modelo predictivo se emprendió un estudio sistemático. En los Capítulos III y IV se describen las experiencias de laboratorio realizadas con el fin de detectar los parámetros físicos más importantes. En los Capítulos V y VI se plantea un modelo resuelto en forma numérica y se compara con la experiencia. En el Capítulo VII se discuten las principales conclusiones. Cabe señalar que si bien la dinámica de una poza con sal en el fondo permite encarar el estudio de la



poza con superficie saturada

poza con cristales en el fondo

FIGURA I.2 Esquema de las dos propuestas para el mantenimiento del gradiente

puesta en marcha de una poza saturada, también resulta importante para interpretar el funcionamiento de una de las aplicaciones más relevantes de las pozas: su uso como sistema de procesamiento de minerales. En este caso la capa de material salino se pone en el fondo de la poza para su disolución en caliente y el proceso es muy similar al de formación de pozas saturadas.

TABLA I.1 - POZAS EXISTENTES

Lugar	Area (m <sup>2</sup> )	Fecha Terminación	Sal	Uso
Ein Bokek ISRAEL	7.000	1978	¿Agua del Mar Muerto?	Calef.y refrig. hotel.En.Eléc. 5 Kw
Sodom ISRAEL	2.000	1976	Mg Cl <sub>2</sub>	
Yavne ISRAEL	1.500		¿Agua Mar Muerto?	E. Eléctrica 5 Kw
NE Mar Muerto ISRAEL	40.000	1982	¿Agua Mar Muerto?	E. Eléctrica 2,5 Kw
NE Mar Muerto ISRAEL	250.000	En construcc	¿Agua Mar Muerto?	E. Eléctrica 5 Kw
Bhavnagar INDIA	1.600	1981	Agua de mar y sal industrial	E. Eléctrica 10 Kw
PORTUGAL	1.024	1982		Calentamiento Invernáculo
Montreal CANADA	700	1981	NaCl	Calor procesos industriales
PUERTO RICO	2.050	Proyecto		
Alice Springs AUSTRALIA	2.000	1981?	NaCl	E. Eléctrica 20 Kw
Laverton AUSTRALIA	900	1983	NaCl	Producción sal uso doméstico
Aquitaine FRANCIA	1.500			Experimental
Hawai EE.UU	400	Proyecto		Calentamiento vivienda
New Jersey EE.UU	250	1982		Calentamiento vivienda
FSR(Ohio) EE.UU	200	1975	NaCl	Secado de grano

TABLA I.1 - POZAS EXISTENTES

Lugar	Area (m <sup>2</sup> )	Fecha Terminación	Sal	Uso
(OSU) Ohio EE.UU	400	1980	NaCl	Experimental
(OARDC) Ohio EE.UU	155	1975	NaCl	Calentamiento Invernáculo
Miamisborg (Ohio) EE.UU	2.020	1978	NaCl	Calefacción ves- tuarios y nata- torios
Chicago EE.UU	1.082	1980	NaCl	Experimental
(UNM) New México EE.UU	175	1975	NaCl	Experimental
(DRI) Nevada EE.UU	1.000	1983		
(USU) Utah EE.UU	2 x 232	1982		
Buffalo EE.UU	4.800	Proyecto		
Tennesse Valley EE.UU	4.800	1982		

TABLA I.2 - POZAS EXISTENTES EN ARGENTINA

Lugar	Area (m <sup>2</sup> )	Fecha de terminación	Sal	Uso
San Antonio de los Cobres SALTA	400	1981	mineral:NaCl+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +...	producción industrial Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O
Univ.Nac.Salta SALTA	600	1982	mineral:NaCl+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +...	experimental
Tumbaya JUJUY	2x400	1982	mineral:NaCl+ Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +...	producción industrial Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .10H <sub>2</sub> O
Univ.Nac.Catamarca CATAMARCA	300	1984	NaCl	experimental

## CAPITULO II

### POZAS CON SUPERFICIE SATURADA

#### I.1. Fundamentos básicos

De acuerdo a lo explicado en la sección I.5, en una poza con superficie saturada la difusión de sal hacia arriba da lugar al crecimiento de cristales en la superficie. Si éstos se dejan caer en el fondo se disolverán allí incrementando la concentración de las capas profundas. Este flujo hacia abajo cancela automáticamente el flujo difusivo y da lugar al "automantenimiento del gradiente" sin necesidad de agregados y extracciones de agua o sal.

El proceso es factible si la sal usada tiene una concentración de saturación fuertemente dependiente de la temperatura de manera de asegurar que la superficie esté saturada y el fondo no a pesar de tener mayor concentración.

Se ha elegido para este trabajo sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) que cumple la condición anterior porque es una sal abundante y explotada en la Puna Argentina; por lo tanto es fácilmente accesible, tiene bajo costo y da lugar a mayores posibilidades de interrelación con la industria minera (4,5). Constituye una ventaja adicional que su concentración de saturación a temperaturas bajas ( $0^\circ\text{C}$  a  $6^\circ\text{C}$ ) es pequeña lo que minimiza la cantidad total de sal en la poza. Lo anterior unido a las condiciones climáticas de la Puna (cielo claro, alta radiación, temperatura ambiente baja, arroyos con agua limpia) constituyen el marco adecuado para la operación de una poza de sulfato de sodio con superficie saturada. Hay otras sales cuya concentración de saturación varía apreciablemente con la temperatura en el intervalo en que se operan las pozas, tales como sulfato, cloruro y nitrato de potasio, sulfuro y cloruro de magnesio, nitrato de sodio, todas ellas más escasas y costosas.

El diagrama de fase sulfato de sodio-agua se muestra en la Fig. II.1 (13). Las ramas de la curva entre (0 y 0,33) Kg sal anhidra/Kg solución y (0 a 60)°C es la usual curva de concentración de saturación en función de la temperatura. Hay un cambio de fase a los 32,6°C donde el sulfato de sodio decahidratado cambia a sulfato anhidro y solución saturada liberando calor. Existe también una fase metaestable heptahidratada que no se ha dibujado por claridad. La poza con superficie saturada se ubica como una curva en la zona "líquido" del diagrama de fase con el punto de la superficie sobre la línea que separa "líquido" de "líquido +  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ " o línea de saturación. Y una poza con cristales en el fondo tiene una región en la zona "líquido +  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ".

Con el fin de hacer realidad la idea de una poza con la superficie saturada se deben estudiar en detalle dos aspectos.

Por un lado se deben encontrar cuáles son los perfiles de temperatura y concentración en una poza en esas condiciones y en especial hallar los parámetros que determinan el estado de saturación de la poza. En la sección II.2 se demuestra que el perfil de concentración es determinable geométricamente en forma sencilla y que el único parámetro que fija el grado de saturación es la masa de sal por metro cuadrado de superficie,  $M_0$ . El análisis se realiza para las condiciones correspondientes a una poza de laboratorio en la que el calentamiento ocurre únicamente en el fondo mediante una resistencia eléctrica. En el caso real, calentamiento con radiación solar, no es muy complicado encontrar la variación de la temperatura con la profundidad (8) debido a la absorción de la radiación por parte del agua y ella no afecta en nada el razonamiento sobre la evaluación del perfil de concentración por lo que se ha preferido concentrar la atención en el problema central.

Por otro lado es de hacer notar que los trabajos que se realizan en Salta sobre aplicaciones de pozas saturadas a escala real son los primeros a nivel internacional (14), por lo que resulta importante verificar experimentalmente la validez de

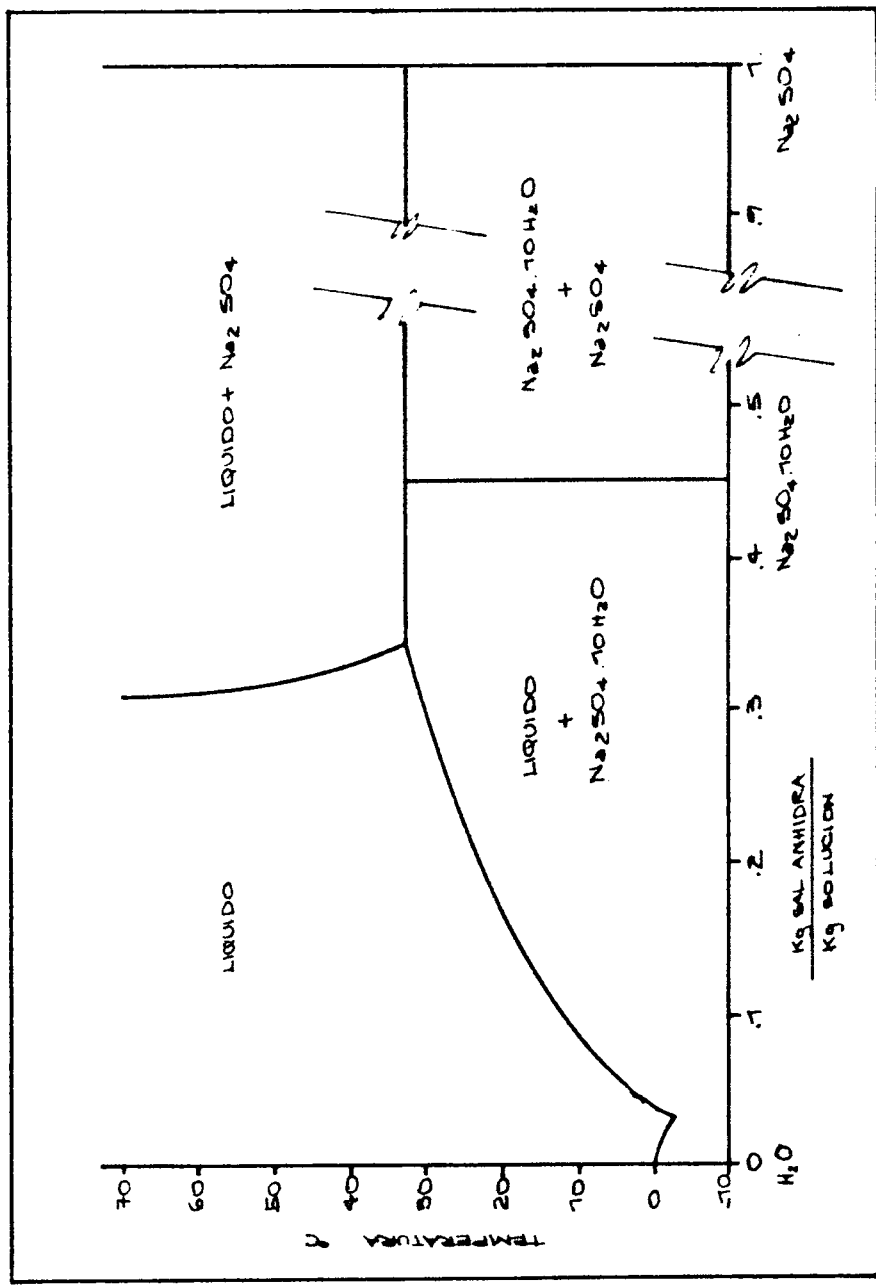


FIGURA II.1 Diagrama de fase H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

la idea y comprobar que no existen problemas técnicos que impidan o perjudiquen el funcionamiento del sistema.

## II.2 El perfil de concentración

Se determinarán los perfiles estacionarios en una poza de altura H y área A teniendo en cuenta las siguientes hipótesis:

1) Se supone que las superficies de isoconcentración y las isotermas son planos horizontales. Si z es un eje vertical con origen  $z=0$  en el fondo, la temperatura T y concentración c dependerán sólo de z y del tiempo t:

$$T(z,t) \quad , \quad c(z,t)$$

En una poza de laboratorio esta hipótesis es admisible si se coloca una buena aislación en las paredes. En una poza real es aceptable en virtud de que el área de la poza es muy grande frente a la superficie lateral.

2) Se supone que la conductividad térmica k, el coeficiente de difusión D y el calor específico  $C_p$  son independientes de la concentración y la temperatura. Esta posición es razonable para una primera aproximación y en algunos casos para aproximaciones de orden superior. Por ejemplo, la introducción de la dependencia de k con la temperatura y la concentración da como resultados variaciones menores al 0,4% del perfil lineal de temperatura. La independencia de k, D y  $C_p$  de la temperatura y concentración contribuye a facilitar el tratamiento del fenómeno porque desacopla los aspectos térmico y másico. En cambio es importante considerar la dependencia de la densidad  $\rho$  con la concentración y la temperatura ya que influye en los fenómenos de convección:

$$\rho = \rho(T,c) \quad (\text{Ec. II-1})$$

En el apéndice I se dan valores de estos parámetros.

3) Se supone que el único calentamiento ocurre en el fondo de la poza entregándose con potencia constante  $Q_e$ . Esta hipótesis es correcta para una poza de laboratorio en la que el calentamiento no ocurre por vía de la radiación solar sino a través de una resistencia eléctrica en el fondo.

4) Se supone que la temperatura en la superficie de la poza es constante e igual a  $T_0$  mientras que en el fondo la poza está adiabáticamente aislada. La hipótesis es aceptable si la poza de laboratorio está en una pieza con temperatura controlada.

Con esta última hipótesis es inmediato que el perfil estacionario de temperatura es lineal:

$$T(z) = T_f - (T_f - T_0) \cdot \frac{z}{H}$$

donde  $T_f$  es la temperatura de fondo y vale:

$$T_f = T_0 + \frac{Q_e H}{k.A}$$

La poza arranca a temperatura  $T_0$  por lo que tarda un tiempo considerable en alcanzar, en la práctica, el estado estacionario. Este tiempo es del orden de:

$$\frac{c_p \bar{\rho} H^2}{2 k}$$

que tiene un valor de 5 días para  $H = 0,4$  m.

El perfil estacionario de concentración es algo más complicado dado a que debe tenerse en cuenta la saturación de la solución. Ello significa que en algunas zonas la poza se está extrayendo por cristalización parte del soluto. Sea  $\dot{m}_c(z)$  la cantidad de cristales por unidad de volumen en que se están produciendo por segundo a la altura  $z$ . La Fig. II.2

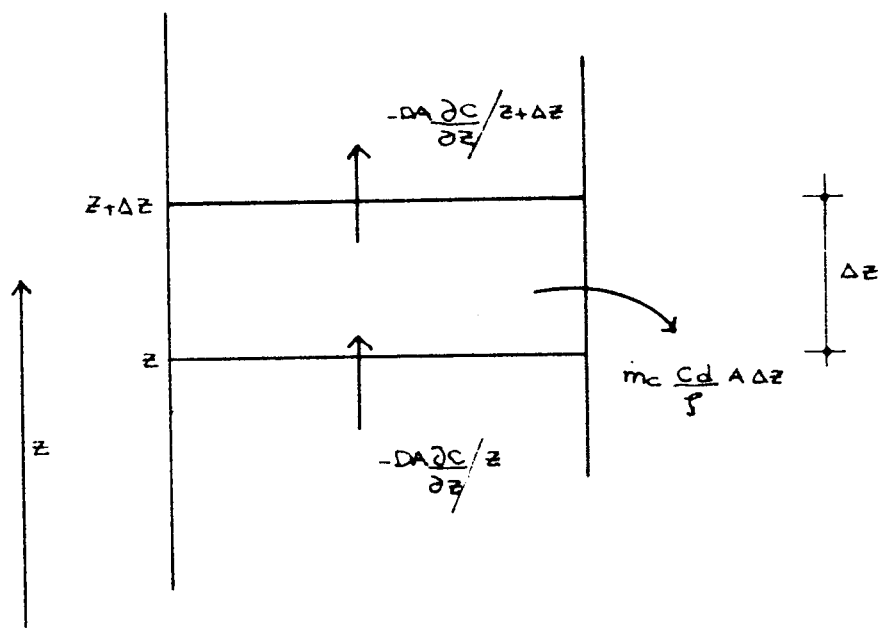


FIGURA II.2 Balance de soluto

plantea el balance de masa soluto en un elemento de  $\Delta z$  de poza a la altura  $z$ .

Si se considera el caso estacionario el balance da:

$$-D \cdot A \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_z + D \cdot A \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z+\Delta z} = \dot{m}_c(z) \cdot \frac{C_d}{Q(z)} \cdot A \cdot \Delta z$$

donde  $C_d$  es la concentración del sulfato de sodio decahidratado en Kg de sulfato anhidro por Kg de decahidrato.

En el caso que se estudia existen dos posibles situaciones de interés.

Si existe la derivada segunda se puede escribir:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_{z+\Delta z} = \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_z + \left. \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right|_z \cdot \Delta z$$

y resulta:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = \frac{\dot{m}_c(z)}{D} \cdot \frac{C_d}{Q(z)}$$

que es la ecuación usual de difusión con creación o eliminación de masa.

En el caso que se estudia puede existir un valor de  $z$  en el cual la solución pasa de no saturada a saturada por lo que  $\dot{m}_c$  varía bruscamente de cero a un valor finito. En ese punto la derivada segunda de  $c$  no existirá. En estas condiciones se puede volver al balance inicial y allí hacer tender directamente  $\Delta z$  a cero. Resulta:

$$\left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_z^+ = \left. \frac{\partial c}{\partial z} \right|_z^-$$

Si bien no existe la derivada segunda aún se puede asegurar

que la derivada primera de la concentración es continua.

De acuerdo a lo anterior se podrán tener tres situaciones en el perfil buscado:

a) No hay saturación y  $\dot{m}_c = 0$

En este caso  $\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0$  y el perfil de concentración es una recta.

b) Hay saturación y  $\dot{m}_c \neq 0$

En este caso  $\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \neq 0$  y de hecho  $c(z)$  sigue a la curva de saturación  $c_{ss}(T(z))$ .

La cantidad de cristal generada  $\dot{m}_c(z)$  se acomodará para que  $c(z)$  sea  $c_{ss}(z)$ .

c) En un punto se pasa de no saturación a saturación.

En este punto no existe la derivada segunda pero se puede asegurar que la derivada primera es continua, o sea el perfil recto de concentración de un lado debe ser tangente a la curva de saturación  $c_{ss}(T(z))$ .

En la práctica estas situaciones se combinan para dar tres casos dependiendo de la cantidad total de soluto por unidad de masa,  $M_0$ :

1) Poza saturada únicamente en la superficie.

En este caso la superficie está sobre la curva de saturación y el perfil de concentración es lineal con su valor máximo en el fondo. La masa total de soluto por unidad de área  $M_0$ , se calcula con:

$$M_0 = \int_0^H c(z) \cdot \rho(z) \cdot dz$$

La condición de superficie saturada  $c(z=H) = c_{SS}(T_0)$  implica la condición de contorno  $\rho(z=H) = \rho_{SS}(T_0)$ . con ella queda asegurado el proceso de automantenimiento del gradiente descrito anteriormente. La pendiente de  $c(z)$  queda determinada por  $M_0$  que puede tomar valores pequeños mientras se mantenga la saturación en la superficie.

## 2) Poza completamente saturada.

En este caso el perfil de concentración coincide con la curva de saturación desde la superficie hasta el fondo. La curva de saturación  $c_{SS}(z)$  depende del perfil de temperaturas  $T(z)$  y de la "línea de saturación" del diagrama de fase:  $c_{SS}(T)$ , de manera que  $c_{SS}(z)$  será:  $c_{SS}(z) = c_{SS}(T(z))$ . En la Fig. II.3 se indica como puede obtenerse  $c_{SS}(z)$  a partir del perfil lineal de temperatura  $T(z)$ : un punto de este perfil fija una coordenada  $z$  en la poza y un valor de temperatura, con ésta se obtiene a través del diagrama de fase el valor de concentración  $c_{SS}$  correspondiente a esa coordenada en la poza. Además de este método gráfico pueden usarse las tablas o la expresión analítica del apéndice A-I. La masa total  $M_0$  de soluto por unidad de área se calcula con:

$$M_0 = \int_0^H c_{SS}(z) \cdot \rho_{SS}(z) \cdot dz \quad (\text{Ec II-5})$$

donde  $\rho_{SS}(z)$  indica la densidad de la solución saturada a la temperatura  $T(z)$  correspondiente a cada altura. Esta ecuación da un valor único para  $M_0$ . Valores mayores de  $M_0$  originan una sobresaturación en la poza; sin embargo los cristales no comienzan a formarse inmediatamente debido a los amplios límites de sobresaturación que el sulfato de sodio disuelto en agua admite (comparar las tablas de densidad de la solución acuosa en función de la temperatura y concentración de saturación en función de la temperatura en el Apéndice A.I). Esto convierte en una banda a la "línea de saturación" en el diagrama de fase y para fijar

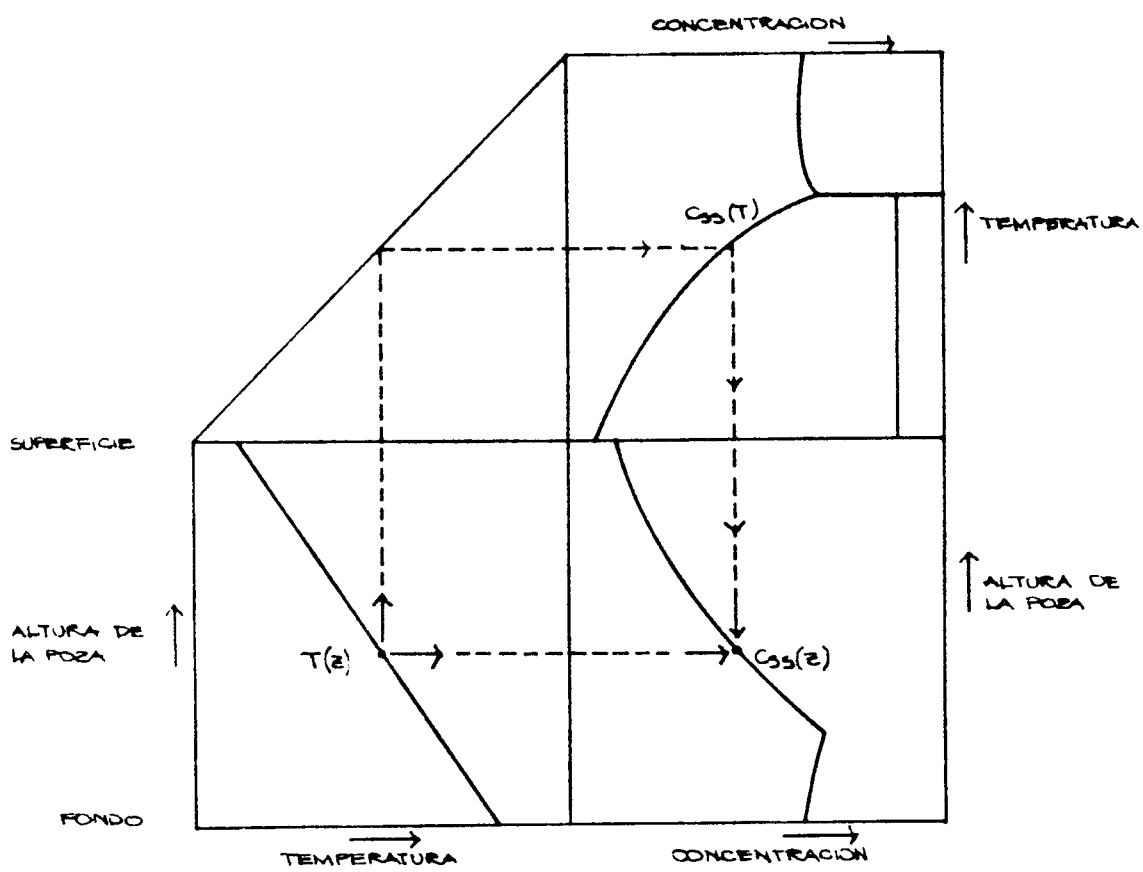


FIGURA II.3 Obtención del perfil de concentración saturado

una referencia se elige la Fig. II.1 como base de los cálculos.

### 3) Poza parcialmente saturada.

En este caso, con la superficie y una zona próxima a ella saturada, el perfil de concentración coincide con la curva de saturación en esa zona:  $c(z) = c_{ss}(z)$  para  $H \leq z \leq z_{ss}$ . A partir de  $z_{ss}$  el perfil es una línea recta tangente a la curva  $c_{ss}(z)$  en  $z_{ss}$ . La coordenada  $z_{ss}$  indica el punto a partir del cual la poza deja de estar saturada. La cantidad total de soluto por unidad de área se calcula con:

$$M_0 = \int_0^{z_{ss}} c(z) \cdot \rho(z) \cdot dz + \int_{z_{ss}}^H c_{ss}(z) \cdot \rho_{ss}(z) \cdot dz$$

Los valores posibles de  $M_0$  dependen de  $z_{ss}$  y están comprendidos entre los correspondientes a los dos casos discutidos anteriormente.

Los tres casos: 1) poza saturada únicamente en la superficie, 2) poza completamente saturada y 3) poza parcialmente saturada se muestran en la Fig. II.4.

Resumiendo, en el estado estacionario el perfil de temperatura  $T(z)$  es independiente del aspecto másico. Este perfil permite determinar para la poza la curva de saturación  $c_{ss}(z)$  correspondiente. El perfil de concentración en la poza queda fijado por la cantidad de sal por metro<sup>2</sup>,  $M_0$ , que es un parámetro libre de condiciones en este modelo. Es en esencia  $M_0$  quien en estado estacionario determina el estado parcial o total de saturación de la poza y por supuesto la forma del perfil de concentración a partir de las expresiones integrales para  $M_0$  escritas más arriba.

Si la cantidad  $M_0$  es pequeña y  $T_0 = T(z=H)$  no disminuye adecuadamente puede llegar un momento en que la superficie esté subsaturada, o sea  $c(z=H) < c_{ss}(T(z=H))$ , entonces no habrá rea

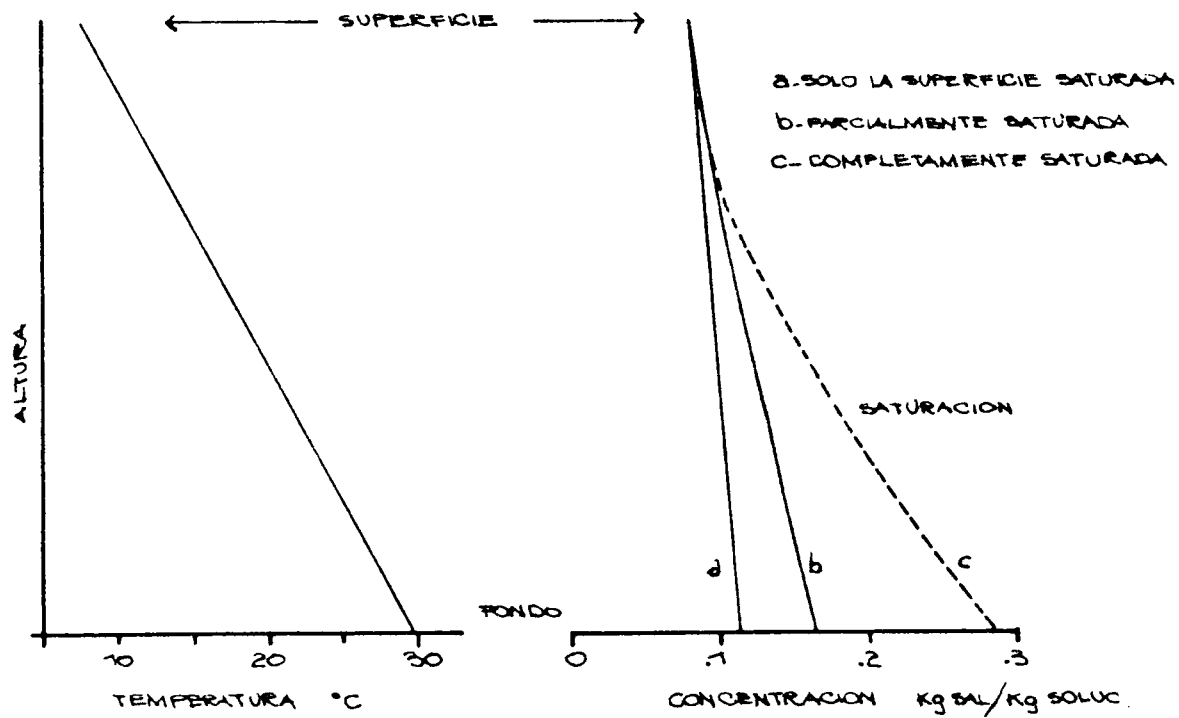


FIGURA II.4 Perfiles típicos de la poza

limentación y la poza evolucionará lentamente desde el estado estacionario hacia el establecimiento de una concentración constante para todo  $z$ . Antes de llegar a esta situación la poza dejará de ser estable y convectará.

### II.3. Modelo experimental

El modelo experimental es un cubo metálico de  $(0,4 \times 0,4)\text{m}^2$  de sección con aislación externa e interna. La aislación lateral tiene por fin asegurar que las isotermas sean planos horizontales, que es lo que ocurre en la parte central de una poza real en estado estacionario. La aislación en contacto con la solución salina está impermeabilizada. Se usa poliuretano expandido con un espesor total de 0,12 metros.

La solución se calienta eléctricamente desde abajo con resistencias eléctricas apoyadas en el fondo metálico para asegurar una distribución uniforme de temperatura. La aislación térmica bajo el calefactor tiende a asegurar que toda la potencia eléctrica entregada es recibida por la solución salina.

La superficie de la poza necesita ser enfriada a fin de asegurar temperaturas bajas que permitan su saturación con valores pequeños de  $M_0$ . Para ello se hace circular en la superficie agua fría desde un tanque de reserva a través de una cámara helada. El sistema de refrigeración se diseñó tratando que sea autónomo e independiente en lo posible de los factores externos no controlables. Por ello no se incluyó una bomba y la circulación se debe a la diferencia de altura; no se usó directamente la línea de agua corriente sino que se incluyó un tanque de reserva con 24 horas de autonomía. Se trabajó a circuito abierto y el tanque se llenaba con la línea de agua corriente; en caso de urgencia el circuito podía cerrarse manualmente. Para mejorar la eficiencia se incluyó un intercambiador de calor y la parte del circuito de agua: intercambiador-cámara helada-refrigeradores de la poza-inter-

cambiador se construyó de cobre con aislación térmica exterior. El sensor de temperatura que acciona el equipo de refrigeración convencional se ubicó en la cámara helada.

El modelo tiene dos ventanillas opuestas en las paredes laterales que permiten, una vez retirada la aislación que las cubre, observar la solución y realizar medidas de densidad como se indica más adelante. El sistema experimental está esquematizado en la Fig. II.5.

El calentamiento es continuo sin simular la variación horaria en el día, ni la variación día-noche, salvo en la última parte de la experiencia como se señalará. La temperatura se mide en forma continua mediante una termocupla de cobre-constantán envainada en vidrio que se levanta a velocidad constante usando un motor. El registro total se realiza en 30 minutos. La concentración de sulfato se calcula indirectamente punto a punto con las medidas de temperatura y densidad según (Ec II-1) y tablas de apéndice A.I. La densidad se obtiene mediante la flotación de bolillas de densidad conocida cuya altura se mide a través de la ventanilla lateral (que tiene una escala al lado) usando un anteojo. Las bolillas se construyeron a partir de esferitas de plástico taradas con alambre de hierro y se calibraron. Se arrojan dentro de la poza y se extraen mediante una varilla con un pequeño imán en la punta. Las alturas se obtienen por observación directa a través de la ventanilla.

En las experiencias realizadas los valores de temperatura y concentración en el fondo y la superficie estuvieron entre:

	temperatura	concentración
Superficie	(7 a 11) °C	(0,06 a 0,09) $\frac{\text{Kg sal anhidra}}{\text{Kg solución}}$
Fondo	(28 a 40) °C	(0,15 a 0,24) $\frac{\text{Kg sal anhidra}}{\text{Kg solución}}$

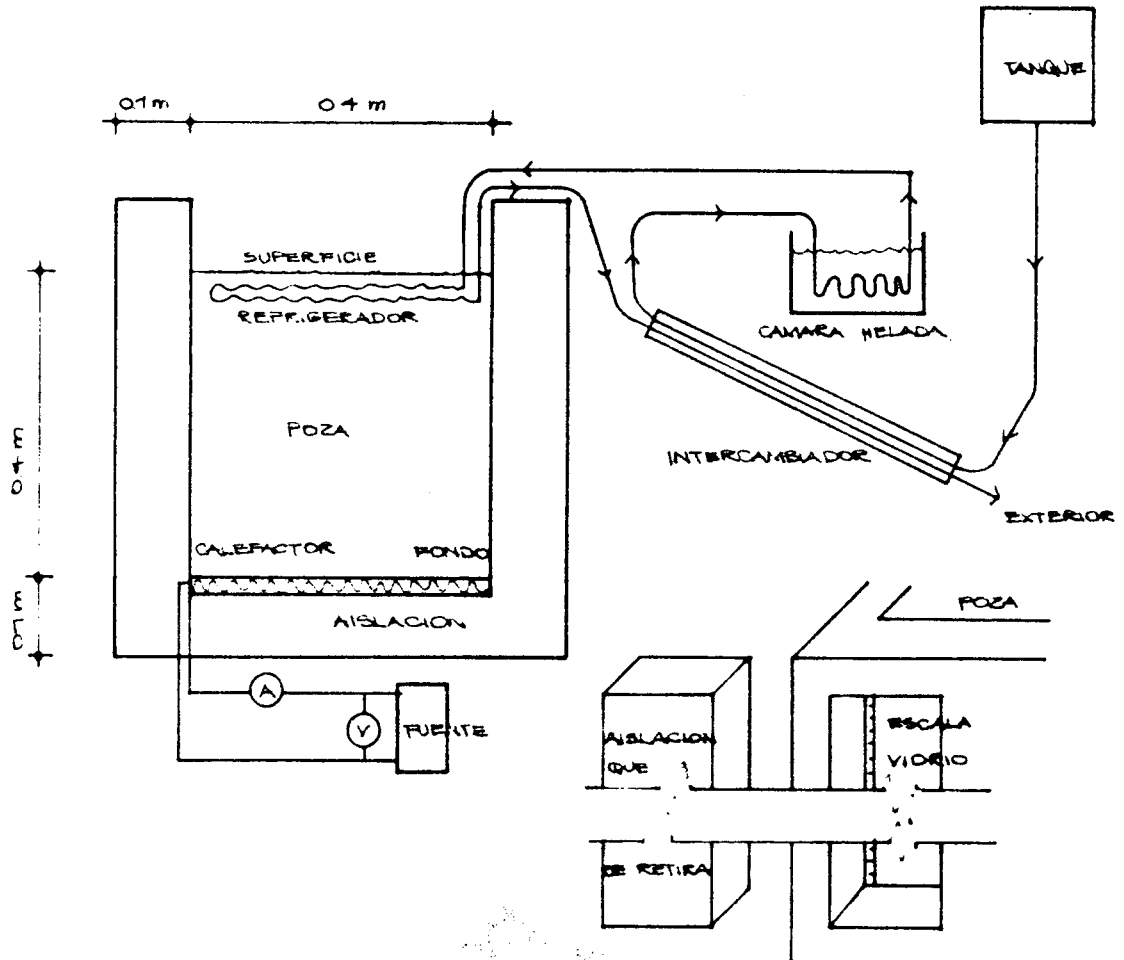


FIGURA II.5 Esquema de la poza y circuitos

y la cantidad total de sal en la poza estuvo comprendida entre (38 y 90) Kg sal anhidra/m<sup>2</sup>.

La experiencia se prolongó durante 21 meses y dió lugar a publicaciones parciales (10,11,12).

Los primeros siete meses constituyeron una etapa que permitió el diseño de un dispositivo experimental más adecuado que es el que se describió arriba. Las reformas esenciales fueron: reemplazar el anterior recipiente de madera impermeabilizado por uno metálico que permita un calentamiento más homogéneo, incluir las ventanillas laterales, prever salidas laterales para toma de muestras y reemplazar la balanza de Mohr y su buzo por las bolillas para las medidas de densidades. Cabe destacar que las tomas laterales presentaron serias dificultades al cristalizar el sulfato debido a los cambios de temperatura.

Los 14 meses siguientes constituyeron la experiencia en sí. Durante ese lapso la poza no fué vaciada ni reconstruida. El gradiente y las capas convectivas se controlaron con la potencia eléctrica, la temperatura de superficie, el ciclo natural ya descrito de automantenimiento y en algunas situaciones se añadió sal extra. La superficie no fue lavada nunca y se mantuvo saturada. La poza se llenó con diez capas de aproximadamente 0,04 m de espesor cada una. La solución de cada capa se preparó fuera de la poza y se vertieron lentamente (cuidando que la dirección del flujo fuese horizontal) una sobre otra comenzando desde el fondo y terminando en la superficie. La densidad varió entre 1150 Kg/m<sup>3</sup> en el fondo hasta 1072 Kg/m<sup>3</sup> en la superficie.

Inmediatamente después del llenado la poza comienza a ser calentada en el fondo y enfriada en la superficie. Alcanza regímenes estacionarios en lapsos de 5,14 y 15 días con potencias de 10, 20 y 35 wattios y temperaturas de fondo de 18.8, 35 y 40,5°C respectivamente.

Durante la evolución de un estado estacionario a otro la potencia se mantiene constante. La temperatura disminuye en la zona donde está ubicado el sistema de refrigeración. Al cabo de 34 días hay una zona de 0,035 m próxima al fondo a temperatura constante de 40,5°C que corresponde al crecimiento de una capa convectiva.

#### II.4 Resultados y discusión

Los resultados experimentales han permitido comprobar el correcto funcionamiento del planteo realizado hasta ahora. Los puntos más importantes se discuten a continuación.

En primer lugar se comprueba que los perfiles obtenidos coinciden con los deducidos en II.2. En la Fig. II.6 se dibuja el perfil  $c_{ss}(z)$ , de saturación correspondiente a un perfil lineal de temperatura, experimental,  $T(z) = 7,6^\circ\text{C} + 69 (\text{°C/m}) \cdot z$ . Se muestran dos perfiles de concentración medidos correspondientes a distintos  $M_0$ : 49 y 78 Kg de sal anhidra/m<sup>2</sup>. Ellos tienen distintos puntos de tangencia,  $z_{ss} = 0,4$  y 0,33 m respectivamente. El primero ( $M_0 = 49$  Kg sal/m<sup>2</sup>) corresponde al caso de superficie saturada y el segundo al caso de la poza parcialmente saturada.

En segundo lugar se ha comprobado el correcto funcionamiento del mecanismo de automantenimiento. Por ejemplo la poza se hizo funcionar durante un mes sin agregar sal ( $M_0$  constante e igual a 64 Kg de sal anhidra/m<sup>2</sup>) y con una potencia eléctrica  $Q_e$  constante. Los cristales que se formaron en la superficie fueron arrojados al fondo. La poza se mantuvo prácticamente inalterada. La Fig. II.7 muestra la variación de los parámetros más importantes: potencia eléctrica, temperatura ambiente y temperatura de superficie, que pueden considerarse como variables "independientes" ya que son controlables, y la temperatura de fondo y espesor de la capa convectiva ya que son variables dependientes. Se aprecia que la temperatura de fondo se mantiene constante durante el período

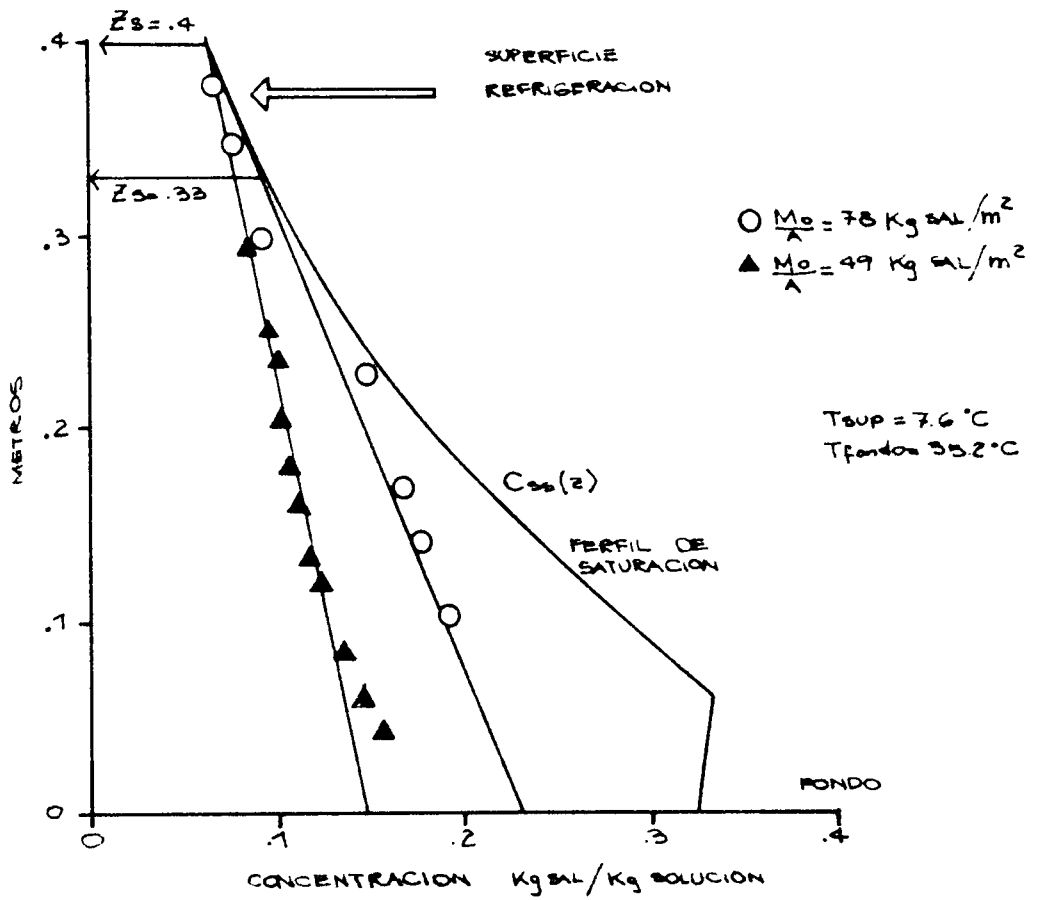


FIGURA II.6 Saturación en la superficie

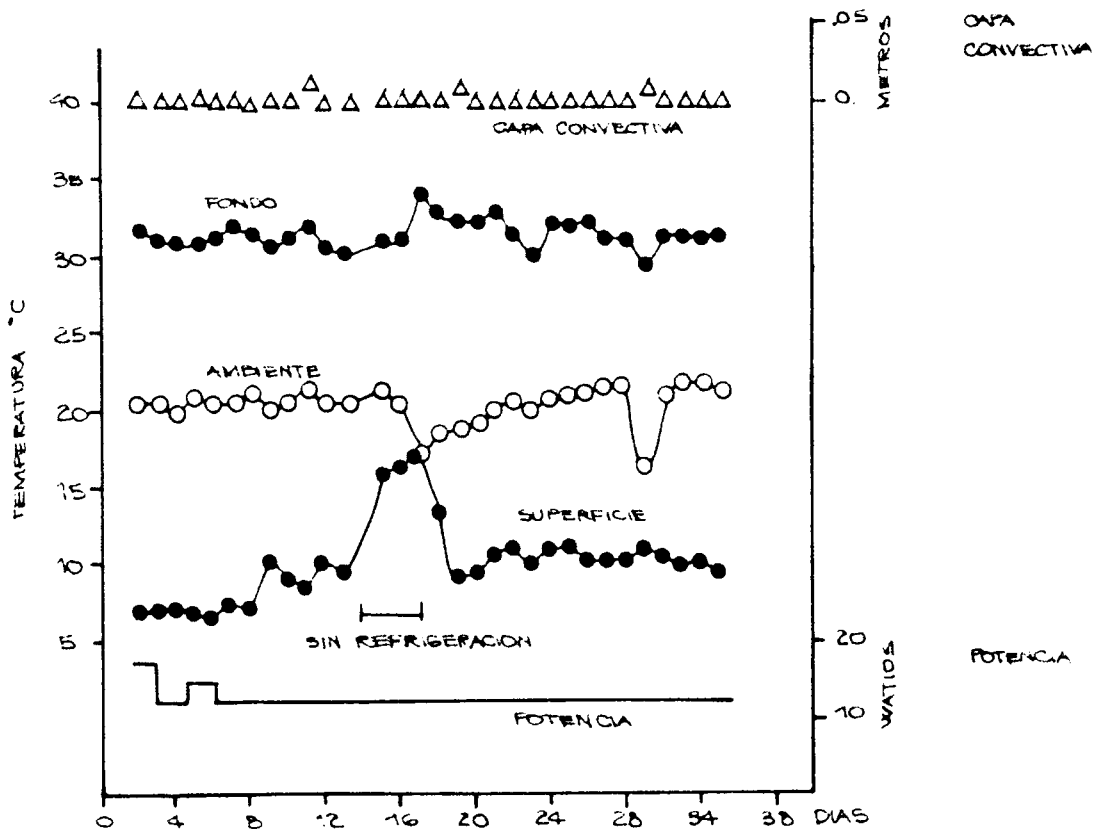


FIGURA II.7 Automantenimiento sin agregar sal

do. El parámetro más importante respecto al automantenimiento es la concentración como función de la profundidad,  $c(z)$ . La Fig. II.8 muestra el perfil de concentración al principio y al fin del ciclo. Se aprecia que los cambios son mínimos.

Estas experiencias de autcmantenimiento ponen de manifiesto la necesidad de cuidar algunos aspectos técnicos:

- a) Las soluciones de sulfato de sodio se sobresaturan sin dificultad por lo que no resulta fácil lograr el crecimiento espontáneo de los cristales. Ellos tienden a formarse sobre los bordes agudos del refrigerador, paredes u otros objetos sumergidos. Esto indica que la implementación a escala real debe considerar este aspecto. Dado que el problema de la acción del viento hace necesario colocar una red flotante es posible aprovecharla para inducir el crecimiento de los cristales.
- b) La fuerte tendencia de la concentración de saturación con la temperatura hace difícil conseguir la saturación para temperaturas por encima de los 10 ó 12°C. El automantenimiento en el modelo funcionó bien si las temperaturas de superficie no subían de los 8°C.
- c) Dado que a escala real la temperatura de superficie aumenta durante el día resulta de interés saber si el descenso nocturno de temperatura es suficiente para asegurar la formación de los cristales. Ello se pudo simular cortando la refrigeración durante 10 horas y conectándola por 14 horas para lograr el ciclo diario. Se hizo por un período de 20 días, la variación de los parámetros se muestra en la Fig.II.9. Se comprobó que la formación de cristales se logra sin problemas durante las horas de menor temperatura.

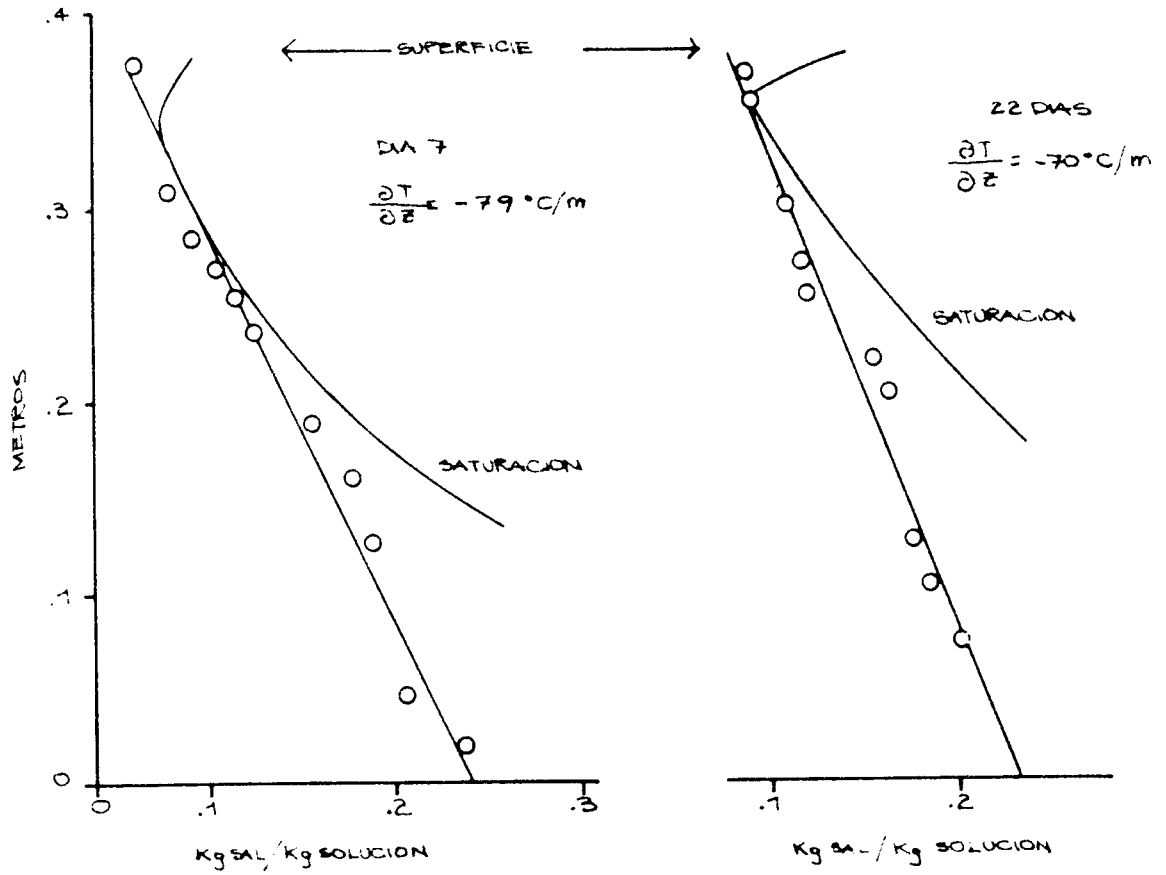


FIGURA II.8 Perfiles de concentración durante el automantenimiento

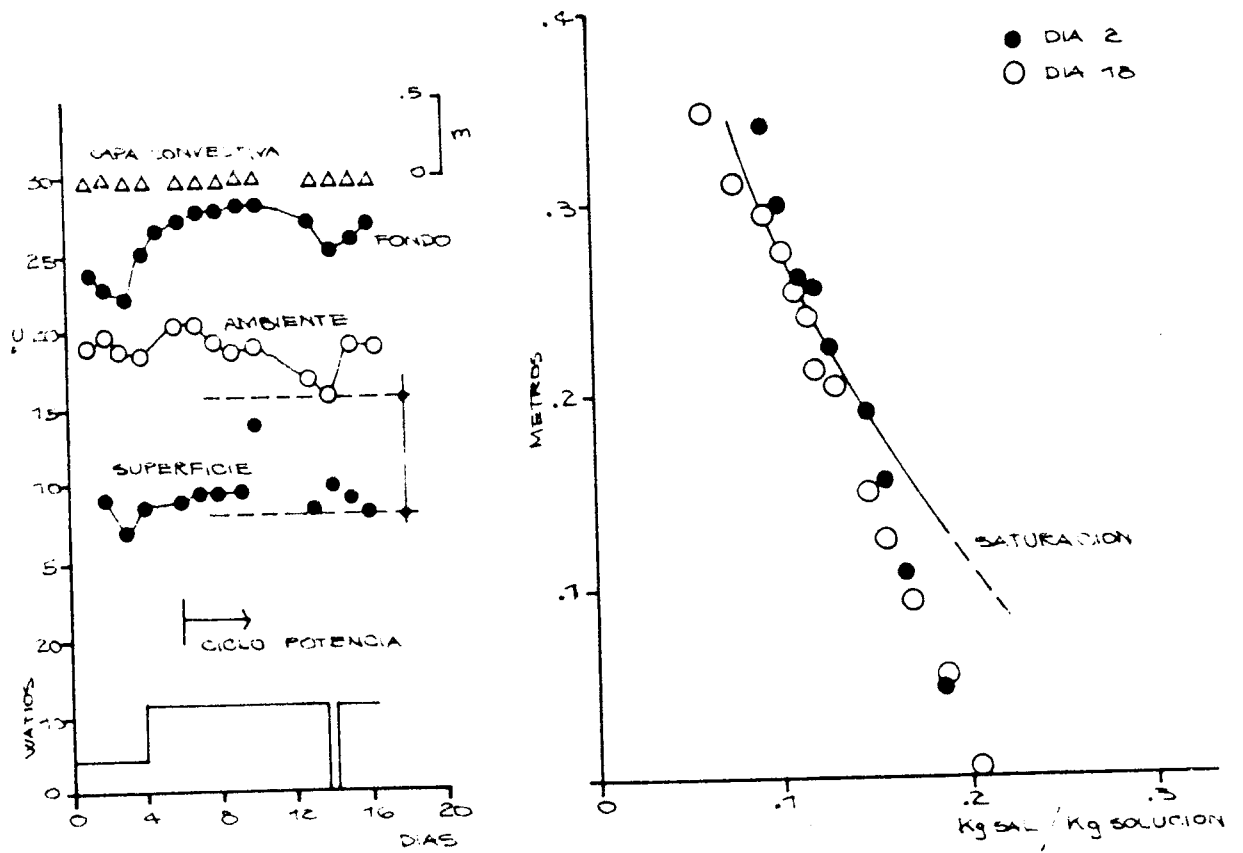


FIGURA II.9 Enfriamiento nocturno de la superficie

CAPITULO IIIMODELO EXPERIMENTAL DEL SISTEMA CON SAL EN EL FONDO

En los próximos capítulos se describen los resultados obtenidos con las pozas saturadas generadas mediante la colocación de una capa de sal en el fondo. El sistema está esquematizado en la Fig. III-1, y sus componentes principales son: a) una capa de cristales en el fondo; b) solución saturada que ocupa los huecos entre los cristales, cuyo volumen real está en el orden del 37% del volumen aparente ocupado por los cristales; c) solución con gradiente de concentración colocada por encima de la capa de cristales; d) un aporte energético solar que atraviesa la capa de gradiente, llega a la superficie de los cristales y se absorbe en ella.

El calentamiento solar da origen a un proceso en el cual los fenómenos físicos que intervienen con mayor relevancia, según se pudo detectar en las experiencias realizadas son:

- a) el calentamiento de la capa superior de cristales en forma directa por la acción de la radiación solar;
- b) la transmisión de calor hacia abajo por contacto entre cristales, hacia arriba a través del líquido en reposo, debida esta última al gradiente de concentración, y hacia la solución adyacente por contacto directo;
- c) la disolución de los cristales calentados en la solución que los rodea que deja de estar saturada al aumentar la temperatura;
- d) la convección natural hacia abajo de la solución que rodea a los cristales, ya que la disolución contribuye al aumento de densidad en mayor proporción que la disminución producida por el aumento de temperatura;
- e) la difusión de sal hacia arriba saturando la zona de gradiente;

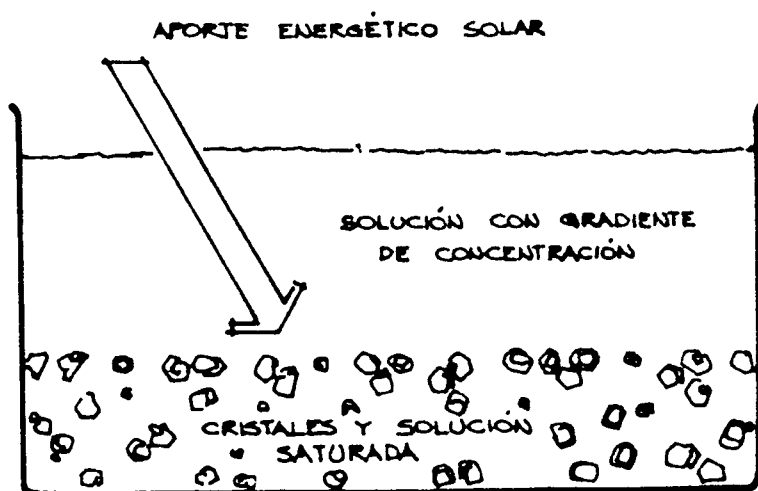


FIGURA III.1 Esquema del sistema con sal en el fondo

f) el cambio de fase en los cristales cuando éstos llegan a temperatura de cambio de fase (32,3°C).

La convección natural de la solución entre los cristales complica bastante un análisis teórico inicial del sistema, razón por la cual se decidió comenzar con una fase inicial de tipo experimental. Esta permite detectar cuáles son las etapas más importantes por las que pasa el proceso de disolución y de cambio de fase de la sal. A posteriori se desarrollará un modelo numérico de tipo fenomenológico para predecir la evolución del sistema sobre la base de los resultados recogidos.

En este capítulo se describe el dispositivo experimental. Su diseño incorpora la experiencia adquirida con la construcción y operación del dispositivo descrito en el capítulo anterior.

### III.1. Descripción del dispositivo

El modelo consiste en un recipiente de 0,5m x 0,5m de sección y de 0,6m de altura con paredes de vidrio de 0,005m de espesor. Las paredes no tienen uniones metálicas entre ellas (se usó un pegamento sintético) para evitar transferencias térmicas verticales impropias de la poza. Hay un marco metálico en la parte superior por razones constructivas, pero la solución salina que constituye la poza no está en contacto con él. Las paredes transparentes al permitir una observación directa contribuyen a la calidad de todas las medidas. Se elige el vidrio debido a una conjunción de factores constructivos, económicos, mecánicos, térmicos y químicos.

El fondo es una placa de aluminio protegida con una película inerte, su espesor es de 11 milímetros para homogeneizar la temperatura al simular radiación absorbida en el fondo. Bajo de ella se ha armado una caja de 0,05m de altura en las que pueden colocarse calefactores para otro tipo de experiencias. El recipiente de vidrio y aluminio está aislado térmicamen-

te con un espesor equivalente a 0,1m de poliestireno expandido en los costados y en el fondo bajo la caja. La aislación de las paredes está montada sobre una estructura metálica que permite quitarla rápidamente para realizar observaciones ópticas a través de las paredes de vidrio. El dispositivo está apoyado sobre una mesa metálica de 0,5m de altura, y colocado en una pieza termostatzada con un acondicionador tal que la temperatura ambiente se mantenga con fluctuaciones menores que 3°C.

Los sistemas de medidas son móviles. Están colocados arriba del recipiente en un carro que se mueve en dos dimensiones en un plano horizontal, lo que permite realizar medidas en cualquier punto de la poza. El esquema del dispositivo se muestra en la Fig. III.2.

### III.2. Técnicas de medida

El perfil de temperatura se mide con termocuplas de cobre-constantán envainadas en vidrio y puede obtenerse de manera continua o por puntos. El perfil en forma continua lo proporciona una termocupla que se levanta o se baja a velocidad constante con un motor y un tornillo colocados en el carro. El tornillo sin-fín está accionado por el motor y puede girar en ambos sentidos y tiene un soporte solidario donde se fija la termocupla. La velocidad de subida o bajada del sensor de temperatura es: 1,48 cm/minuto. La señal eléctrica de esta termocupla es dibujada por un registrador potenciométrico. El perfil de temperatura por puntos lo proporcionan 18 termocuplas fijas dentro del recipiente. Las once primeras están separadas 2 centímetros entre sí a partir del fondo. El espaciamiento de las siguientes es de 5 centímetros. Una termocupla está colocada próxima a la superficie de separación líquido-aire y otra mide la temperatura ambiente inmediatamente arriba de la solución salina. La señal de salida de las termocuplas fijas se recibe en un sistema automático de recolección de datos (Datalogger Fluke 2200) que toma un perfil completo cada hora directamente en grados centígrados.

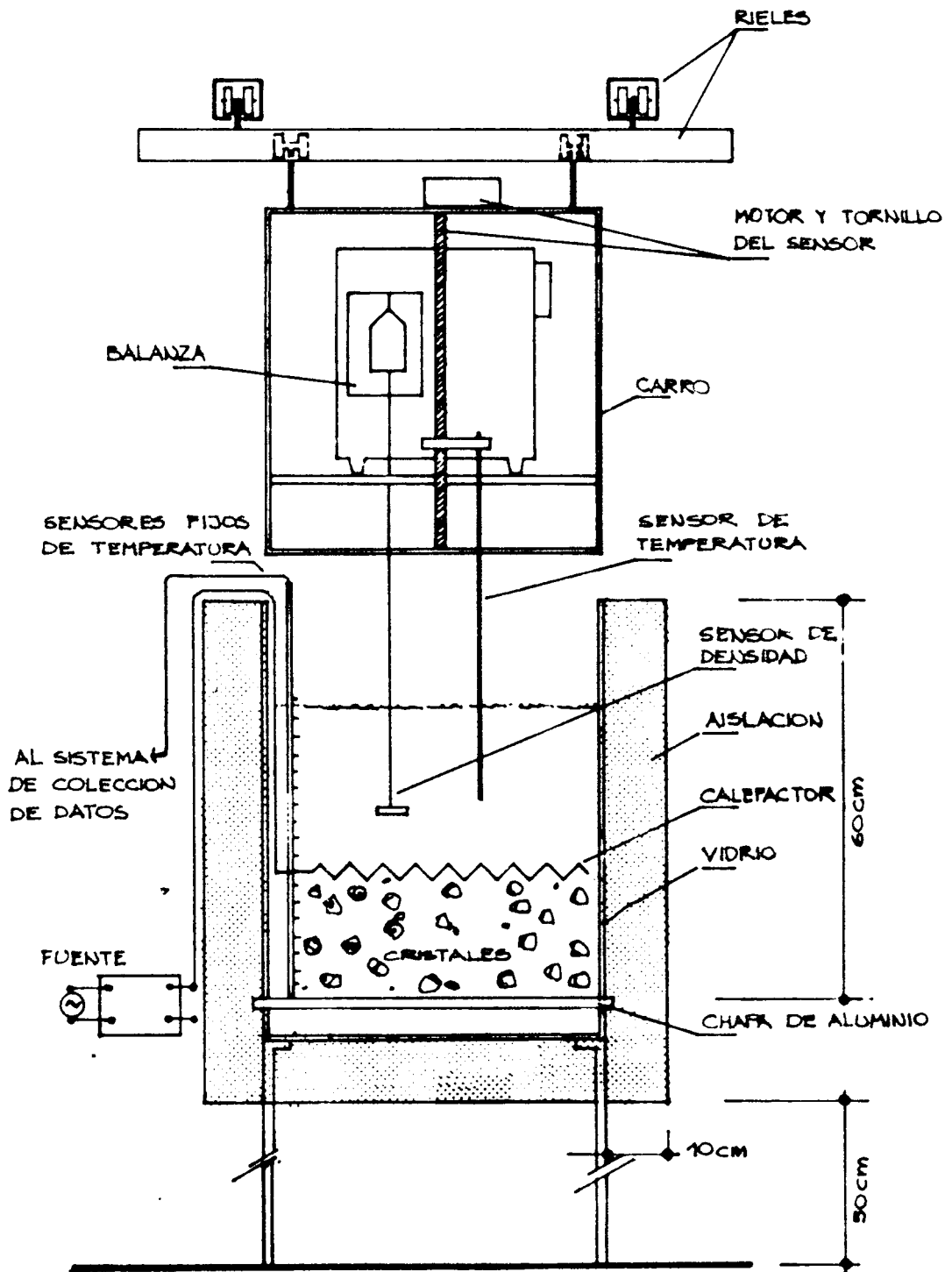


FIGURA III.2 Dispositivo experimental

El perfil de densidad se obtiene por puntos, colocando un buzo a la altura necesaria dentro de la poza y midiendo el empuje con una balanza Mettler H72 (apreciación 0,1 miligramo). El buzo es un cilindro, que se coloca horizontal, de vidrio de aproximadamente 7 milímetros de diámetros colgado de un hilo muy fino de nylon. El volumen del buzo se obtuvo por diferencias de peso en aire y agua destilada y es:  $(0,9382 \pm 0,0002)$   $\text{cm}^3$ . El error experimental en la medida de la densidad es de  $0,5 \text{ Kg/m}^3$  que es del orden de la máxima discrepancia observada entre dos perfiles de densidad sucesivos. Se sujeta a la balanza por una cinta métrica metálica flexible, que puede enrollarse o desenrollarse. Con una adecuada elección de la longitud del hilo y la distancia balanza-superficie de la poza se puede medir la profundidad del buzo tomando como referencia la superficie, introduciendo en el líquido solamente el hilo de nylon. El peso de la cinta es alrededor de 100 gramos y el alcance de la balanza 160 gramos. Este perfil se obtiene en forma manual y el tiempo de medición requerido es aproximadamente 30 minutos. Se miden 8 perfiles por día espaciados 2 horas entre ellos.

La concentración de sal en la solución se puede obtener como función de la densidad y temperatura como se explicó en el Capítulo II (Ec. II-1). El modelo fenomenológico planteado en el Capítulo V permite calcular temperaturas y concentraciones; a partir de ellas se calcula la densidad a través de la (ec. II-1) para compararla con los valores experimentales medidos.

Las medidas de alturas se hacen directamente a través de las paredes de vidrio, quitando momentáneamente la aislación e iluminando convenientemente. Para evitar errores de paralaje se han marcado dos escalas centimetradas idénticas en dos paredes paralelas; además la pared delantera tiene grabadas dos rectas perpendiculares que se cortan en el centro. Este sistema de medidas de altura permite controlar periódicamente las referencias de alturas en la medida de densidad.

### III.3. Formación de la poza y del gradiente inicial

Para formar la poza se empleó sulfato de sodio para uso industrial el que fué purificado a través de sucesivas disoluciones y recristalizaciones. Si bien una poza solar puede funcionar con mezclas de sales, en el laboratorio es conveniente restringirse a una sola debido a que los datos sobre propiedades físicas de soluciones acuosas de una sola sal son más completas y abundantes en la bibliografía que las de soluciones con dos sales, pero por sobre todo la ventaja de una sola sal es que a partir de la densidad y temperatura se puede calcular la concentración (Ec II-1) mientras que para una solución acuosa con dos sales debe medirse una concentración además de temperatura y densidad. El sulfato de sodio presente en la poza está disuelto en la solución acuosa y bajo la forma de cristales de decahidrato, estables hasta la temperatura de  $32,3^{\circ}\text{C}$  a la cual cambian de fase como se explicó en II.1.

La poza se armó en dos etapas. En la primera se colocan los cristales de decahidrato y solución saturada en equilibrio a temperatura ambiente; sobre ellos se apoya el calefactor. En la segunda etapa se construye el gradiente de concentración, a temperatura ambiente, en la parte superior de la poza. Los cristales de decahidrato tenían una longitud característica promedio de  $0,01\text{m}$ , y la zona de cristales en la poza tuvo una altura inicial,  $H_C(t=0)$  de  $0,21\text{m}$ , con solución saturada entre los huecos. La altura total de la poza,  $H_T(t=0)$  fue de  $0,4\text{m}$ . La relación  $H_C/H_T$  no es la habitual en pozas de este tipo, en esta experiencia se incrementó este cociente dado que el interés es estudiar los fenómenos relacionados con la existencia de sal en el fondo.

El gradiente de concentración se construye sobre la zona de cristales a partir de una capa de solución de  $0,155\text{m}$  sobre los cristales. El método usado es el propuesto para pozas a escala real por F. Zangrando (15) que consiste en inyectar agua limpia a diferentes alturas a partir de una capa con-

centrada. Los pasos del método son: a) colocar un difusor a media altura en la capa concentrada e inyectar a través de él agua limpia con una velocidad tal que la región por debajo del difusor permanece inalterada y en la región superior el agua se mezcla con la solución formando una capa homogénea de concentración menor que la inicial; b) levantar el difusor a media altura de la nueva capa y repetir la operación. La pendiente del gradiente depende de los volúmenes de agua introducidos y de la altura en que se realiza cada inyección. Se hicieron 14 inyecciones de  $(0,01 \times 0,245)\text{m}^3$  a 0,02 m de distancia entre ellas. La altura al final de la inyecciones fue 0,5 m y se quitaron los últimos 0,1 m. La situación inicial de la poza, con la temperatura constante igual a  $13^\circ\text{C}$  y la densidad en la zona de cristales  $1096 \text{ Kg/m}^3$  y  $1050 \text{ Kg/m}^3$  en la superficie se esquematiza en la Fig. III.3.

La radiación solar incidente sobre la superficie libre de la zona de cristales se reemplaza por potencia eléctrica. El calefactor está apoyado sobre los cristales y desciende con ellos, consiste en un delgado marco metálico de 0,47 m de lado, sobre él se apoya una red de hilos de constantán aislados eléctricamente. Su resistencia eléctrica es aproximadamente 25 ohm. La potencia necesaria se proporciona por un autotransformador y se mide la corriente eléctrica y la diferencia de potencial en bornes del calefactor para calcular la potencia eléctrica entregada a la poza. Un reloj eléctrico de arranque automático se incluye en el circuito de alimentación para controlar cortes de potencia no planeados. Para medir las variables físicas de la solución que rodea los cristales se introduce en la zona de cristales un cilindro hueco de 0,12 cm de diámetro y 0,22 m de altura. El cilindro no tiene las bases y su área lateral está construida con una malla plástica muy tupida, de tal manera que los cristales no pueden atravesarla. Dentro del cilindro no hay cristales pero sí solución circundante. En la Fig. III.4 hay una vista desde arriba de la poza donde se muestra el calefactor y se indica la posición del cilindro hueco y la de las termocuplas fijas.

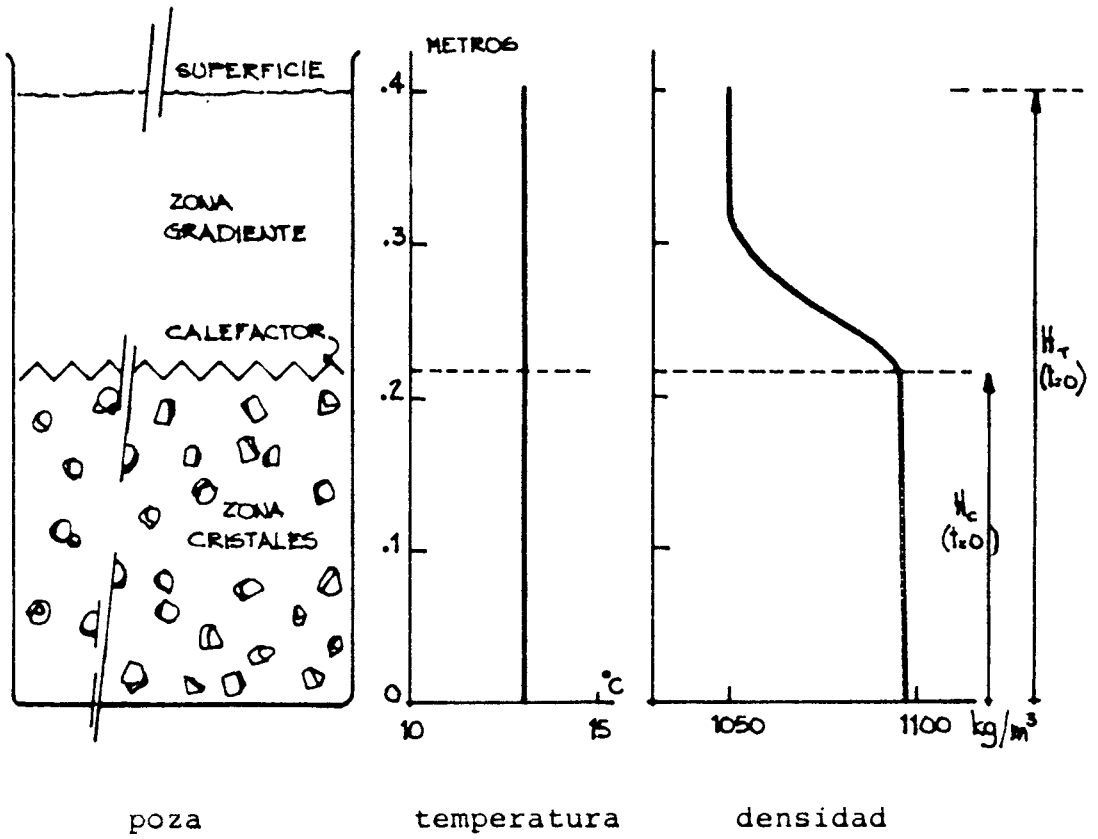


FIGURA III.3 Perfiles iniciales de la poza

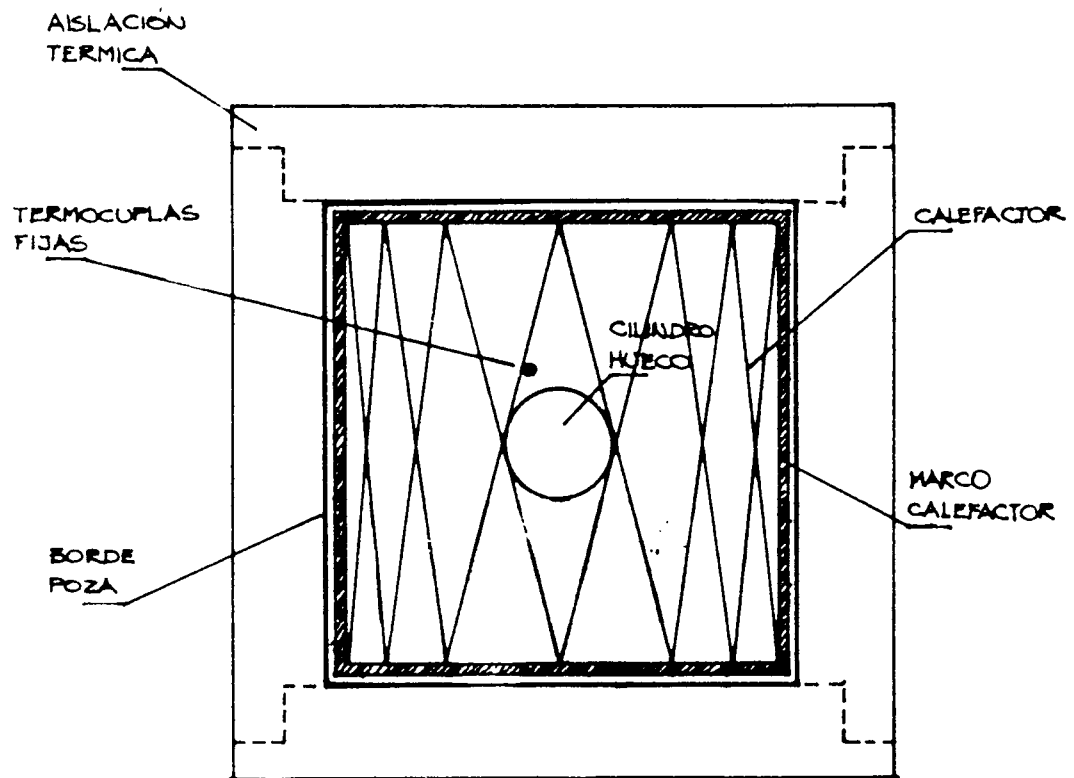


FIGURA III.4 Calefactor, cilindro hueco y termocuplas

#### III.4. Método de calentamiento

La radiación media anual sobre superficie horizontal en la Puna Argentina es alrededor de  $30 \times 10^6$  Joul/m<sup>2</sup>día. En la experiencia no se simulan las variaciones diarias (incluida la variación día-noche) ni las variaciones mensuales; y la potencia se entrega en forma continua durante las 24 horas. Repartiendo la radiación diaria media anual uniformemente en las 24 horas se obtiene 347 wattios/m<sup>2</sup> y para el área del modelo (0,245 m<sup>2</sup>) el valor es 86,8 wattios. Se estima que en una poza solar real se absorbe alrededor del 50% en la zona de gradiente (incluidos los primeros centímetros en la superficie que absorben la fracción infrarroja del espectro). En este modelo no se simula esta absorción y las consideraciones al respecto hechas en el Capítulo II son válidas también aquí. Teniendo en cuenta esta absorción el cálculo da para este modelo un valor del orden de 49 wattios. La potencia eléctrica se mantuvo constante en valores de este orden, dentro de los límites posibles, en la experiencia. Y al igual que la temperatura ambiente, a la cual se trató de mantener constante también, se midió en función del tiempo durante la experiencia. La duración de la experiencia fue alrededor de cinco días.

De hecho, con este dispositivo se hicieron tres secuencias experimentales, de las cuales se describirán en detalle los resultados de la última. Las experiencias anteriores permitieron poner a punto el sistema de medida y el procedimiento de preparación de los cristales y solución.

CAPITULO IVRESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION INICIALIV.1 Situación inicial

Una vez armada la poza como se indicó al final del Capítulo III, se miden los perfiles iniciales de temperatura y densidad, la temperatura ambiente y se conecta el calefactor a su circuito de alimentación. Se define así el comienzo de la experiencia y los perfiles iniciales. Los perfiles iniciales medidos se muestran en la Fig. IV.1. La temperatura es constante en toda la poza. La altura total es 0,4 m. Los cristales ocupan desde el fondo hasta la altura de 0,21 m. El calefactor está apoyado sobre ellos. Hay una capa convectiva en la superficie de 0,05 m de espesor y con densidad constante igual a  $1050 \text{ Kg/m}^3$ . La zona de gradiente, comprendida entre la superficie de los cristales y la capa convectiva superior tiene 0,14 m de espesor, su gradiente de densidad no es estrictamente lineal y sus valores máximo y mínimo de densidad son  $1096$  y  $1050 \text{ Kg/m}^3$ .

En la zona de cristales existe, además de cristales de  $\text{Na}_2 \text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , solución saturada a  $13^\circ\text{C}$  en el espacio hueco entre los mismos. La parte líquida de la poza en el diagrama de fase  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  es un segmento sobre la isoterma de  $13^\circ\text{C}$  con un extremo en la zona "líquido" correspondiente a la superficie y el otro extremo sobre la línea de saturación correspondiente a la solución salina de cristales de la poza. La zona de cristales considerada en su totalidad: solución saturada y sulfato de sodio decahidrato es un punto en la zona "líquido +  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ " del diagrama de fase cuyas coordenadas son:  $0,338 \text{ Kg sal/Kg de solución}$  y  $13^\circ\text{C}$ . Esta situación se muestra en la Fig. IV.2. Valen aquí consideraciones análogas a las del Capítulo II con respecto a la elección de las líneas del diagrama de fase.

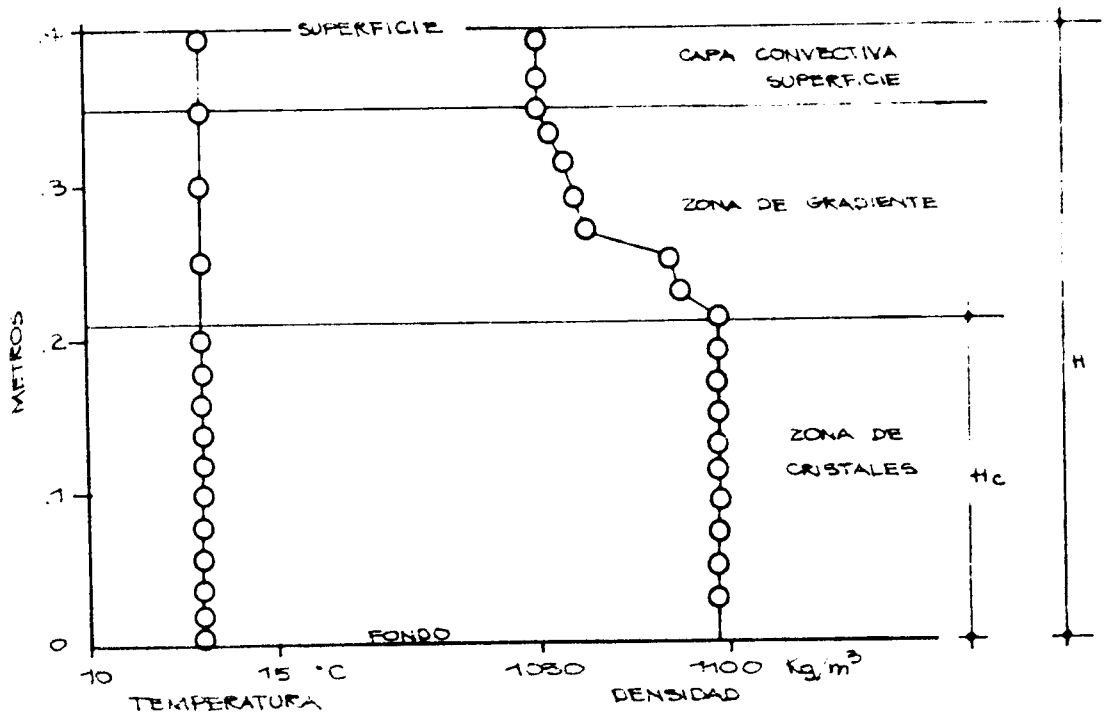


FIGURA IV.1 Perfiles iniciales de la poza

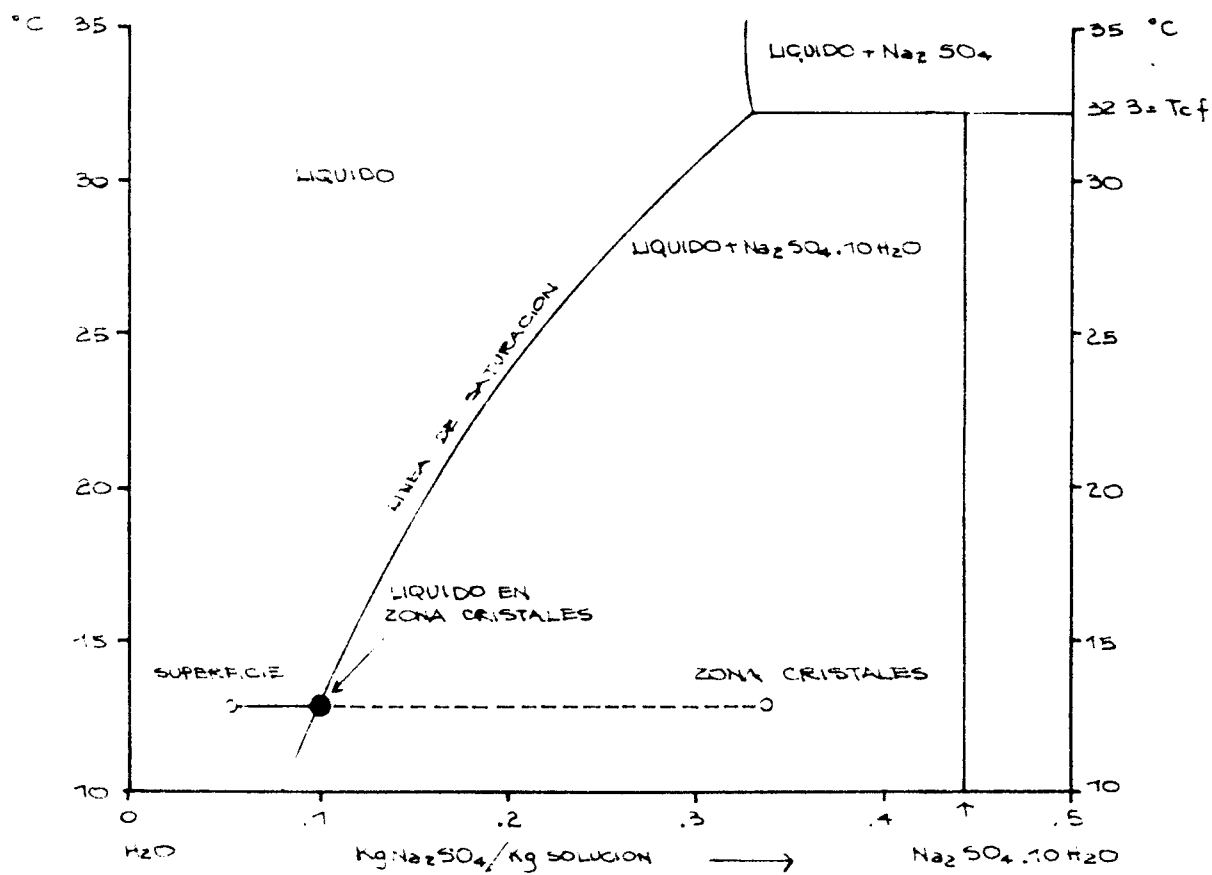


FIGURA IV.2 Situación inicial de la poza en el diagrama de fase

## IV.2 Evolución temporal

La experiencia tuvo una duración de 5 días. La variación en el tiempo de la potencia eléctrica entregada y de la temperatura ambiente se muestran en la Fig. IV.3.

Una vez que el sistema comienza a funcionar se establecen perfiles de temperatura y densidad cuyas formas varían lentamente con el tiempo, a su vez la altura de cristales decrece. La altura total de la poza se mantiene prácticamente inalterada lo que implica que el cambio total de volumen no es muy notorio y que la evaporación en la superficie puede obviarse. Algunos perfiles de densidad y temperatura con el tiempo como parámetro se muestran en la Fig. IV.4, donde se indica también la altura de cristales  $H_c$ .

Los perfiles de temperatura obtenidos con las termocuplas fijas abarcan desde el fondo hasta la superficie. Para obtener la temperatura en el borde de los cristales se interpola entre las dos medidas próximas. Los perfiles de densidad abarcan la zona líquida superior y en la zona de cristales se mide dentro del cilindro hueco descrito en III. Este sistema con el tiempo deja de ser eficaz ya que la solución saturada producida en la parte superior del cilindro cae dentro de éste y comienza a recristalizar y llena el cilindro desde el fondo. Esto explica por qué a partir de cierto momento los perfiles de densidad tienen cada vez menos medidas en la zona de cristales.

En la Fig. IV.5 se muestran la temperatura,  $T_c$  y la densidad  $\rho_c$ , en el borde de los cristales y la altura de los cristales,  $H_c$ , en función del tiempo. Se observa que la temperatura en el borde de los cristales no se mantiene constante en el valor de cambio de fase una vez alcanzado éste sino que continúa subiendo lentamente hasta los  $36^\circ\text{C}$  al final de la experiencia. La densidad en el borde de los cristales crece aún después de comenzado el proceso de cambio de fase y tiende a estabilizarse en  $1340 \text{ Kg/m}^3$ . Las medidas de densidad de solución saturada en las cercanías del cambio de fase presentan

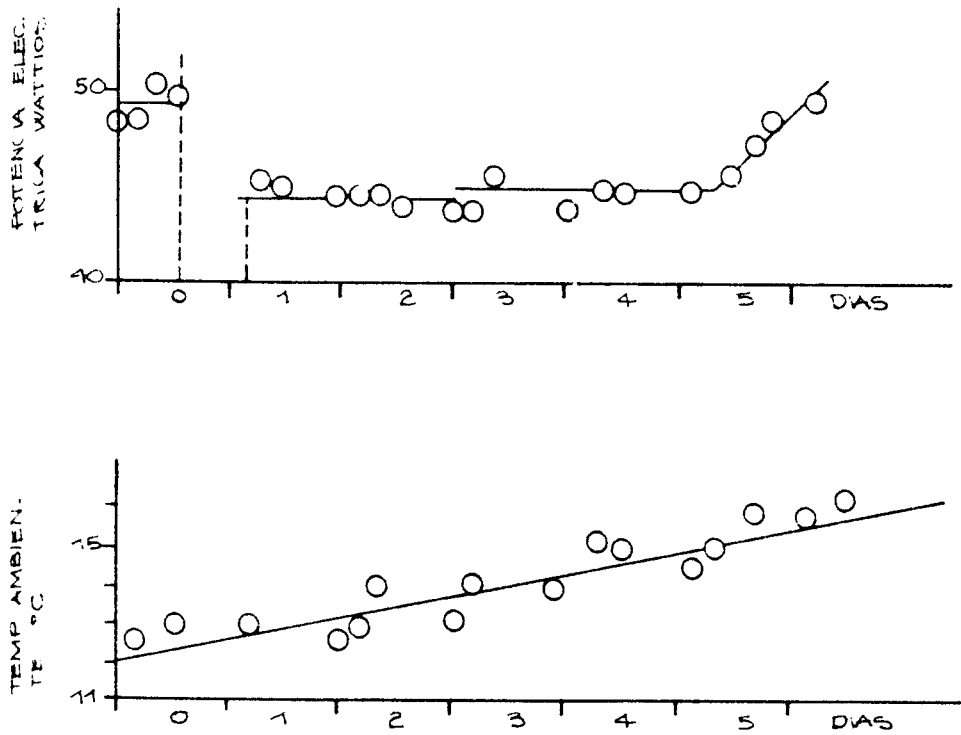


FIGURA IV.3 Temperatura ambiente y potencia eléctrica en función del tiempo

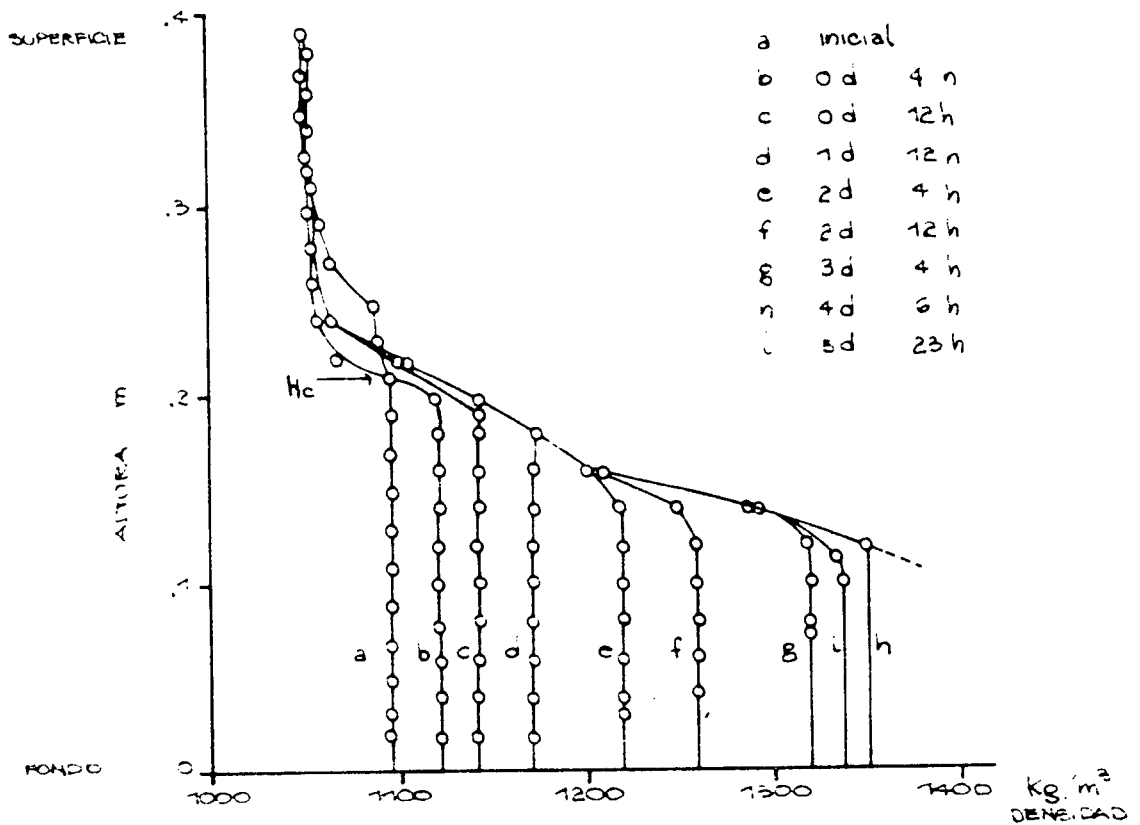
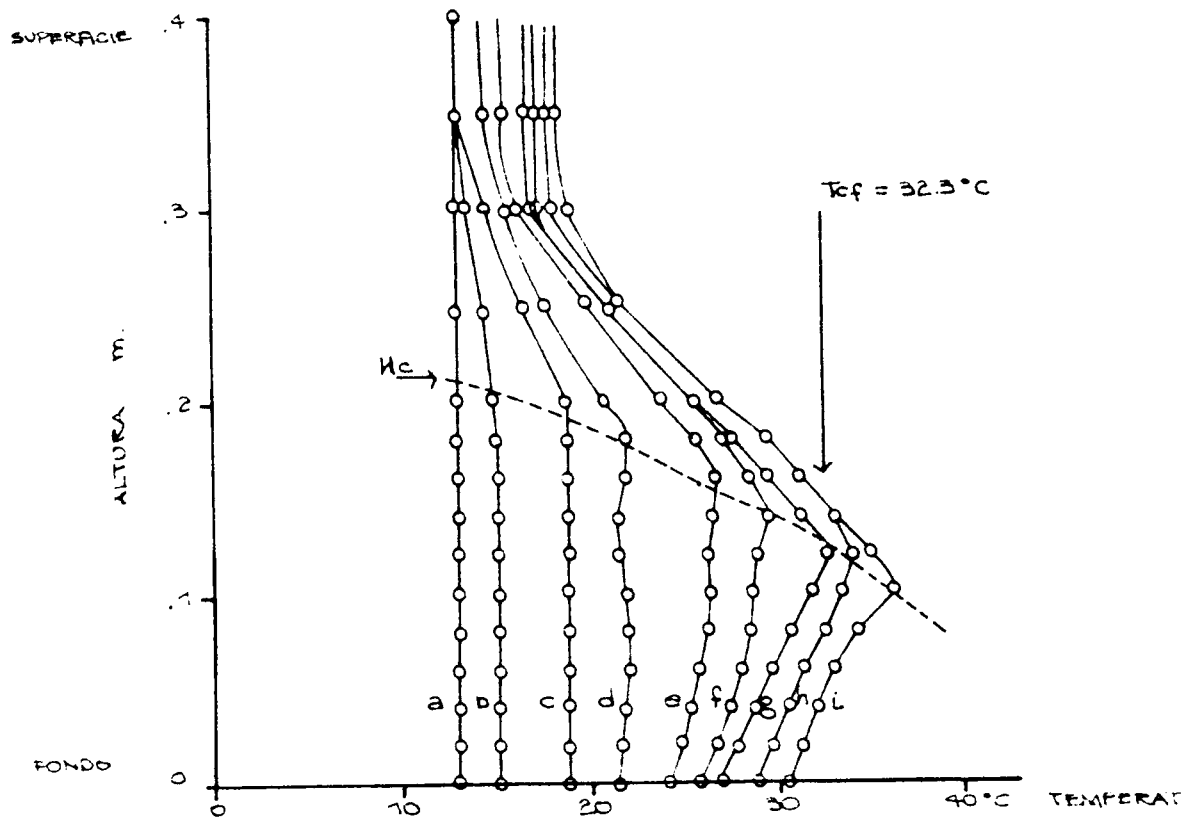


FIGURA IV.4 Perfiles experimentales de temperatura y densidad en función del tiempo

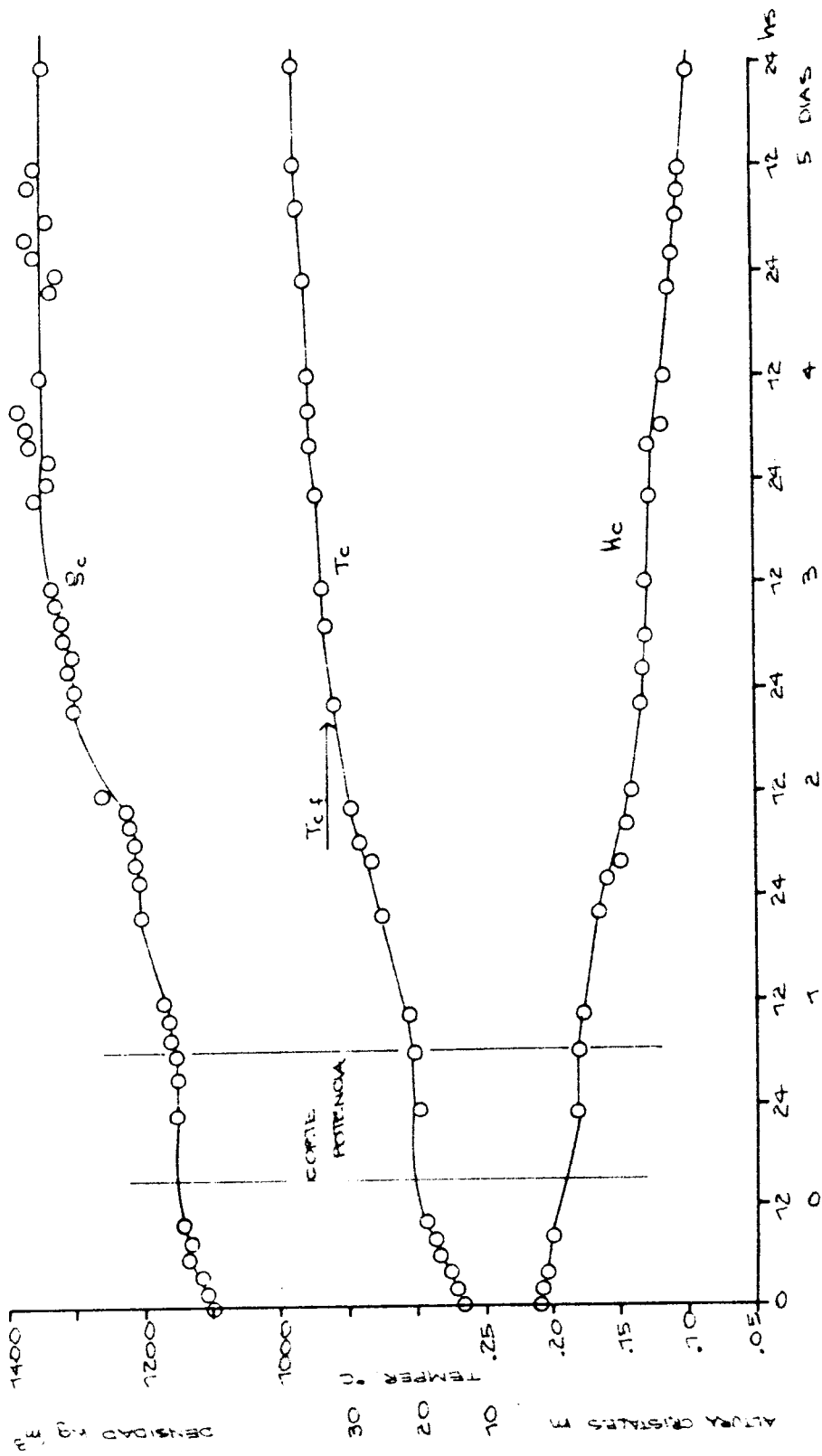


FIGURA IV.5 Temperatura y densidad en el borde de los cristales y altura de cristales en función del tiempo

una indefinición debida a los amplios márgenes de sobresaturación que admite el sulfato de sodio como se comentó en el capítulo II.

La primera observación importante en relación con los datos obtenidos se refiere a que el proceso de desaparición de los cristales efectivamente produce un fuerte gradiente de concentración con solución saturada tal como se necesita en una poza saturada. El mecanismo que produce el gradiente no es el esperado inicialmente. No se observa un lento proceso de difusión del soluto originado en los cristales hacia la zona de gradiente ya existente. Lo que se obtiene es un fuerte gradiente en la zona antes ocupada por los propios cristales que es producida por un proceso continuo de mezcla de la solución obtenida a partir de ellos con la que ya existe entre los cristales. Este nuevo gradiente, que al final de la experiencia ocupa una zona entre los 24 y 12 cm desde el fondo, es muy fuerte y a la escala de la Fig. IV.4, enmascara el gradiente inicial ubicado entre los 24 y 30 cm. A pesar de ello, éste aún existe tal cual se aprecia en el diagrama temperatura-profundidad donde la forma del gradiente, al final casi lineal, empieza en los 30 cm y termina en los 12 cm. Este proceso ha sido muy rápido y es de esperar que la acción buscada de difusión ocurra a posteriori en forma más pausada saturando toda la zona de gradiente.

Como segunda observación cabe apreciar que los mecanismos de producción de este fuerte gradiente van cambiando durante el proceso y se pueden distinguir tres etapas bien diferenciadas. La primera, que ocurre entre el momento inicial y las 36 horas, muestra un perfil constante de temperatura en toda la zona de cristales. A partir de las 36 horas se inicia la segunda etapa al comenzar a observarse la aparición de un perfil de temperatura en la zona de cristales con un gradiente invertido con respecto a la zona superior. Este gradiente se va haciendo cada vez mayor hasta las 74 horas, momento en que se establece la tercera etapa al llegar la temperatura de cambio de fase. En la Fig. IV.6 se muestra la evolución de la zona de cristales en función del tiempo. A cada situación tem

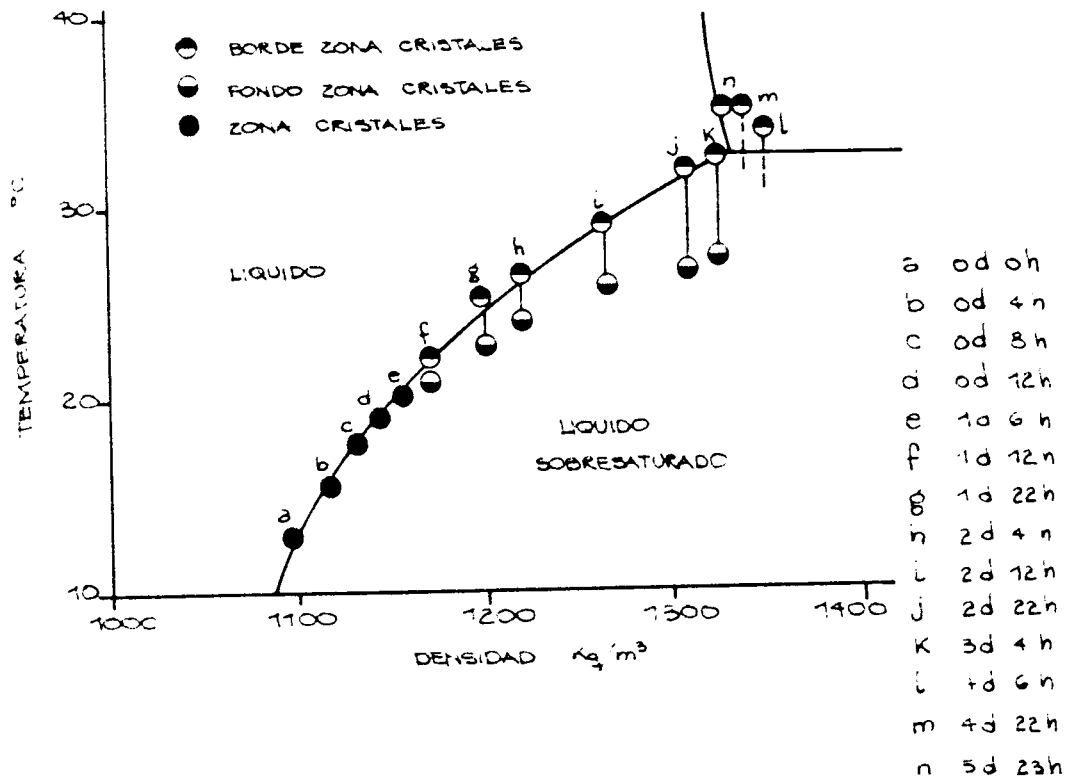


FIGURA IV.6 Temperatura y densidad del líquido en la zona de cristales

poral le corresponde un punto cuyas coordenadas son la temperatura y la densidad de la solución salina. En la misma figura se dibuja en línea llena la densidad de la solución saturada en función de datos de bibliografía (13). La observación de esta figura confirma la separación de la totalidad de la experiencia en las tres etapas mencionadas arriba. Hay un período hasta que se alcanza la temperatura de cambio de fase que se puede identificar como período de disolución. Dentro de él se incluyen las dos primeras etapas. En la primera, la zona de líquido entre los cristales está representada por un sólo punto que se mueve sobre la línea de saturación. En la segunda, ese punto se convierte en un segmento vertical cada vez mayor, la solución en el borde de los cristales sigue estando saturada como en el caso de un único punto y la solución en el fondo está sobresaturada favoreciendo la recristalización, lo que concuerda con lo observado dentro del cilindro hueco. La tercera etapa se inicia al llegar a la temperatura de cambio de fase. Esta zona de cristales no está representada por un único punto debido a que la temperatura no es única, pero no hay datos de densidad para ubicar el resto de la zona salvo la superficie. Tanto la densidad como la temperatura en el borde varían más suavemente que en las anteriores etapas, manteniéndose el borde de los cristales en las condiciones de saturación. A continuación se discute en detalle cada etapa.

### IV.3 Primera etapa

Ocurre entre 0 día 0 horas y 1 día 12 horas. Sus principales características son:

- 1) El líquido en la zona de cristales tiene densidad y temperatura uniforme en toda la altura tal como se aprecia en la Fig. IV.4.
- 2) La concentración de dicho líquido corresponde a la saturación de acuerdo a su temperatura según se ve en la Fig. IV.6.

- 3) La altura de cristales disminuye apreciablemente, ver Fig. IV.5, lo que indica un proceso de disolución importante de los cristales.

La constancia de densidad y temperatura a pesar del calentamiento en la parte superior indica la existencia de un mecanismo convectivo que transporta calor y masa en la zona de cristales e iguala temperaturas y densidades. La convección no está originada por diferencia de temperatura ya que se calienta la parte superior, sino que es producida por la disolución de los cristales al aumentar la temperatura. El crecimiento de concentración producto de la disolución, da lugar a una inversión de densidades y la convección se inicia.

Es de observar que el proceso de disolución de los cristales es muy rápido para la escala temporal de todo el experimento ya que las medidas indican que la solución entre los cristales está siempre saturada. Aunque en un principio se pensó que el fenómeno de cambio de fase al llegar a los 32,4 °C sería el que domine al proceso de pasaje de los cristales de sulfato a solución, la experiencia muestra que la disolución previa a temperaturas menores es también importante y debe ser tomada en cuenta en un modelo cuantitativo.

De acuerdo a lo anterior, la evolución de los distintos fenómenos en esta primera etapa sería:

- 1) La radiación solar comienza a calentar los cristales y la solución adyacente en las capas superiores de la masa de cristales.
- 2) Al calentarse la solución deja de estar saturada y los cristales comienzan a disolverse. Dada la gran área de contacto la disolución es rápida y la solución se mantiene prácticamente saturada.
- 3) El aumento de densidad en las capas superiores debido al crecimiento de la concentración supera el decrecimiento producido por el incremento de temperatura. Se rompe el

equilibrio y la solución entre los cristales convecta. Durante esta primera etapa la convección es lo bastante intensa como para igualar concentración y temperatura a toda altura dentro de la masa. La concentración es la de saturación correspondiente a la temperatura.

#### IV.4 Segunda etapa

Ocurre entre 1 día 12 horas y 3 días 2 horas. Sus principales características son:

- 1) Existe en la zona de cristales un gradiente de temperatura, cada vez más intenso, y tal como se ve en la Fig. IV.4, tiene sentido opuesto al de la región superior de la poza.
- 2) El líquido en la zona de cristales no tiene una concentración uniforme y según la Fig. IV.6, está sobresaturado excepto cerca del borde superior de los cristales.
- 3) La densidad del líquido en la zona de cristales, dentro del margen accesible a las medidas, se mantiene independiente de la coordenada como se muestra en la Fig. IV.4.

La aparición de un gradiente de temperatura y su posterior fortalecimiento implica que el mecanismo conductivo de transferencia de calor se vuelve cada vez más responsable de la distribución de temperatura mientras que el convectivo va perdiendo importancia.

La temperatura diferencia las distintas alturas y la zona de cristales debe ser tratada punto a punto.

Por otra parte la solución en el borde de los cristales está saturada de manera que su temperatura y la masa que se disuelve allí están relacionadas por la curva de saturación.

Frente a un transporte de calor de tipo conductivo, que de alguna manera exige una cierta "inmovilidad" de la solución

salina, la densidad uniforme garantiza la existencia de una condición para el equilibrio mecánico a la vez que minimiza el transporte de masa.

De acuerdo a lo anterior los procesos durante la segunda etapa serían:

- 1) En el borde de los cristales se recibe la radiación, se incrementa la temperatura, se disuelven los cristales y aumenta la concentración. La densidad aumenta también y será la de saturación correspondiente a la temperatura.
- 2) El calor es conducido desde el borde de los cristales hacia abajo, y se emplea en incrementar la temperatura en cada punto y en la disolución de cristales.
- 3) En cada punto de la zona de cristales se disuelve la cantidad necesaria para que su densidad sea igual a la de la zona superior de los cristales admitiéndose una sobre saturación.

Durante la disolución (primera y segunda etapa) en la zona estrictamente líquida por arriba de los cristales el gradiente de temperatura se incrementa y aparece un fuerte gradiente de densidad en la zona antes ocupada por los cristales; el resto del perfil de densidad permanece prácticamente inalterado.

#### IV.5 Tercera etapa

Se extiende desde 3 días 2 horas hasta 5 días 8 horas y se caracteriza por:

- 1) Lenta evolución de la temperatura de la solución en el borde de los cristales, que aumenta a partir de la temperatura de cambio de fase y del gradiente de temperatura en la zona de cristales.

- 2) La densidad en el borde de los cristales no varía en forma significativa, manteniéndose en los valores de saturación correspondientes a temperaturas cercanas a la de cambio de fase.

La lentitud de las variaciones implica que se ha alcanzado un estado de "cuasi-régimen", en el cual el aporte de calor del calefactor es más rápido que los procesos de transferencia del mismo para el cambio de fase. Si se admite que la disolución es proporcional a la diferencia de concentración del decahidrato y de la solución que lo rodea el fenómeno de disolución queda, en esta etapa, en segundo plano frente al cambio de fase que no depende de la concentración de la solución en forma directa.

En base a lo anterior la evolución temporal de la zona de cristales sería:

- 1) El calor absorbido en el borde de los cristales incrementa la temperatura de la solución que lo rodea.
- 2) A través de un mecanismo convectivo local el calor es transferido a los cristales inmersos en la solución se eleva la temperatura de éstos y se hace posible el cambio de fase.
- 3) El calor se transmite hacia el fondo por conducción y se repiten los pasos 1) y 2) en los puntos donde la temperatura de los cristales es mayor que la de cambio de fase.
- 4) En las zonas donde la temperatura de los cristales es menor que  $32,3^{\circ}\text{C}$  el cambio de fase no tiene lugar.

Durante toda la experiencia la capa convectiva superficial de la región líquida superior crece lentamente, sin embargo no tiene una fuerte conexión con los procesos en la zona de cristales y en primera aproximación los dos procesos son independientes.

## CAPITULO V

### PLANTEO DE UN MODELO COMPUTACIONAL

#### V.1 Descripción general del modelo, hipótesis y condiciones de contorno

A continuación se planteará un modelo del comportamiento de la poza con cristales en el fondo tomando como base los distintos fenómenos físicos que fueron analizados en forma cualitativa en el capítulo anterior.

Un estudio de primeros principios sería muy difícil de encarar debido a que los fenómenos de conducción natural que se dan en la solución que rodea a los cristales son complicados. Por tal razón se encara un análisis mixto. Algunos de los aspectos, como ser la estratificación con doble gradiente difusivo que se da en el líquido por encima de los cristales se trata con las ecuaciones básicas. Otros, como ser el transporte de calor y masa en el líquido entre los cristales, es tratado mediante un modelo semiempírico que incluye algunos parámetros (coeficientes convectivos y conductivos) a ser ajustados por comparación con los resultados experimentales.

El estudio matemático analítico del modelo es bastante complejo debido a la cantidad y tipo de ecuaciones en juego, por lo que se ha preferido usar técnicas numéricas basadas en el método de diferencias finitas explícito obteniéndose los resultados a través de programas computacionales.

El planteo de este modelo tiene un doble fin. Por una parte permitirá verificar en forma cuantitativa si los fenómenos físicos involucrados en la sección anterior son suficientes para explicar la evolución del proceso en estudio. Por otro lado permitirá extrapolar los resultados obtenidos al caso de pozas reales dando base para el diseño de pozas saturadas destinadas a suministro de calor para distintos procesos indus-

triales.

A continuación se da una descripción general del modelo y en las secciones que siguen se plantean las ecuaciones correspondientes en detalle.

#### a) Propiedades físicas

Todas las propiedades físicas de la solución acuosa de sulfato de sodio y de las formas sólidas de este último son funciones de la temperatura y en el caso de la solución también de la concentración. El análisis de los resultados experimentales en el Capítulo IV indica que las dependencias con la temperatura de la concentración y densidad de la solución saturada y la dependencia con la temperatura y concentración de la densidad de la solución no saturada (Ec. II-1) juegan un papel muy importante y por ello se incluyen en el modelo. El criterio para las restantes propiedades físicas es incluir su dependencia con la temperatura y/o concentración de acuerdo a los datos disponibles en la bibliografía. En el caso de datos presentados en forma de tablas se obtiene, con un ajuste por cuadrados mínimos, la forma funcional que se emplea en el modelo. En el Apéndice AI se incluyen los datos de bibliografía y las formas funcionales usadas para la capacidad calorífica de la solución  $C_p$ , su conductividad térmica  $k$ , su viscosidad  $\eta$ , su densidad  $\rho$  y para la concentración de la solución saturada  $c_{ss}$ . El ajuste de  $\rho_{ss}$  en función de la temperatura se hace innecesario por lo siguiente: Si en la Ec. II-1 que da  $\rho(T, c)$  para la solución acuosa se reemplaza  $c$  por los valores de la concentración de saturación  $c_{ss}(T)$  se obtiene:

$$\rho(T, c_{ss}(T)) = \rho_{ss}(T) \quad (\text{Ec. V-1})$$

que concuerda satisfactoriamente dentro de la banda de error determinada por las hipótesis del modelo y los errores experimentales en las medidas de densidad. Para el coeficiente de difusión  $D$  los datos disponibles no permiten ajustar una forma funcional. En el mismo apéndice están los valores de las propiedades físicas del sulfato de sodio anhidro y del sulfa-

to de sodio decahidratado. De estos últimos se incluye capacidad calorífica  $C_{p_d}$  y  $C_{p_a}$ , densidad  $\rho_d$  y  $\rho_a$ ; masas moleculares  $\mu_a$  y  $\mu_d$  y concentración del decahidrato  $c_d$ . Los subíndices d y a indican sulfato de sodio decahidratado y sulfato de sodio anhidro respectivamente.

En la zona de cristales son de particular interés el calor de cambio de fase,  $Q_{cf}$ , y la temperatura de cambio de fase  $T_{cf}$ , cuyos valores se incluyen en el Apéndice AI. El calor de disolución,  $Q_d$ , es también un parámetro importante; como no se encuentra directamente en la bibliografía se ha estimado a partir de datos de tablas y se ha medido como se indica en el Apéndice AI.

Los parámetros físicos y geométricos del modelo experimental que cumplen la función de condiciones de contorno independientes del tiempo se incluyen también en el Apéndice AI. Estos son el área transversal A, las conductividades térmicas de las aislaciones lateral y del fondo  $k_L$  y  $k_F$ , los espesores de ambas aislaciones  $e_L$  y  $e_F$  y el coeficiente global que incluye al primero:  $B_L$ . Las condiciones de contorno dependientes del tiempo son la potencia eléctrica entregada  $Q_e$  y la temperatura ambiente  $T_a$ . Sus valores experimentales se muestran en la Fig. IV-3 y las expresiones analíticas empleadas en el Apéndice AI.

#### b) Modelo unidimensional

Se plantea un modelo unidimensional en la coordenada vertical z con el origen de coordenadas en el fondo. Con respecto a los flujos horizontales de energía el modelo incluye el que se realiza desde la poza al exterior a través de las paredes laterales y es del orden del 1% de los flujos verticales de energía. Este valor permite suponer la "cuasi-horizontalidad" de los planos isoterms de la poza y despreocupar en primera aproximación los flujos horizontales dentro de la poza debidos a diferencia de temperaturas.

#### c) Zonas

El modelo plantea la existencia de dos zonas bien diferenciadas con ecuaciones distintas:

- 1) la superior, entre la superficie y el borde de los cristales, donde existe un doble gradiente difusivo en la solución de sulfato de sodio; se identifica como "zona de gradiente" o "zona líquida";
- 2) la inferior que comprende los cristales y la solución que los rodea, identificada como "zona de cristales".

A medida que el proceso evoluciona la segunda va desapareciendo en beneficio de la primera por lo que la interfase es objeto de un planteo separado.

En la segunda zona se dan en sucesión tres regímenes másicos diferentes de acuerdo a lo discutido en el capítulo anterior.

#### d) Planteo numérico

Con el fin de realizar el estudio numérico por el método de diferencias finitas explícito se discretiza la variable espacial  $z$  dividiendo la poza en  $N_T - 1$  elementos de altura  $\Delta z(z, t)$  variable con el tiempo y con la coordenada. El elemento  $i = N_T$  corresponde a la superficie,  $i = N_C$  al borde superior de la zona de cristales e  $i = 2$  al fondo. El valor  $i = 1$  se reserva para las condiciones de contorno del fondo. La zona de cristales resulta dividida en  $N_C - 1$  elementos y la zona de gradiente en  $N_T - N_C$  elementos. Tanto  $N_C$  como  $N_T$  son variables en el tiempo. El calefactor se incluye en el elemento  $i = N_C$ . Los efectos de evaporación y agitación (vientos) se han considerado despreciables durante el tiempo que dura la experiencia. Como el objeto principal del modelo es la comprensión de los fenómenos que ocurren en la zona de cristales no se modeliza la capa convectiva superficial existente en la zona superior. La división en elementos se esquematiza en la Fig. V-1.

Las ecuaciones, en diferencias finitas, de evolución del proceso se obtienen planteando directamente en cada elemento la con

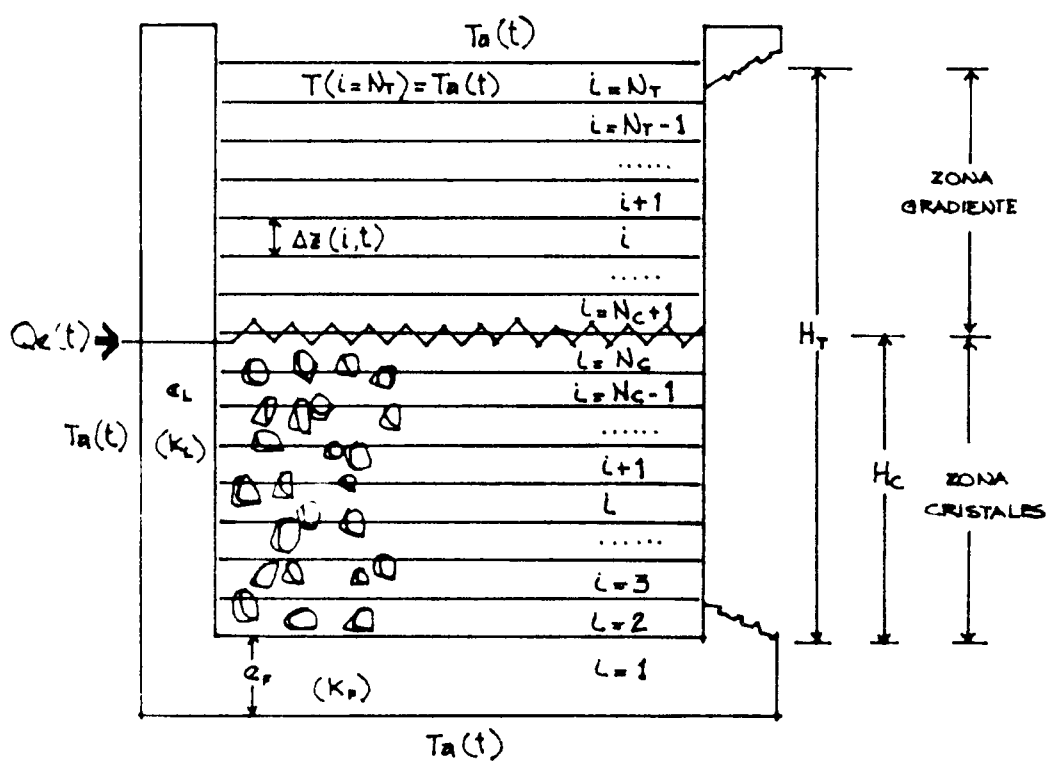


FIGURA V.1 División en elementos de la poza

servación de masa y de energía. Este método, conocido con el nombre de "método energético" (21) es equivalente al de plantear primero las ecuaciones diferenciales para luego discretizarlas obteniendo las ecuaciones en diferencias finitas. La versión "explícita" de las ecuaciones en diferencias finitas se obtiene cuando las evoluciones temporales en el balance se plantean como diferencias entre el valor de la variable en el instante posterior  $t + \Delta t$  y en el instante previo  $t$  mientras que los aportes (energéticos o másicos) se calculan en el instante  $t$ .

#### e) Conservación de energía y masa

En cada uno de los elementos se plantea la conservación de energía y la conservación de masa.

La conservación de masa da lugar a los balances másicos de soluto y de masa total. La conservación de la energía se plantea como un balance térmico donde se ha considerado que los cambios de energía cinética y potencial pueden despreciarse frente a los cambios de origen térmico. Dado que el modelo se resuelve numéricamente por diferencias finitas, los balances se plantean directamente en forma discreta en el volumen  $A \cdot \Delta z(i,t)$  y durante el intervalo  $\Delta t$ . Como es usual todas las magnitudes intervinientes (propiedades físicas y las variables dependientes e independientes) se suponen constantes en  $\Delta z$  durante  $\Delta t$ . Al tomar los límites ( $\Delta z$  y  $\Delta t$  tendiendo a cero) de los balances se obtienen las ecuaciones diferenciales correspondientes al modelo y que se incluyen en el Apéndice AII.

En los balances de energía la variable es la entalpía por unidad de masa representada por  $h$  con un subíndice y un superíndice. El superíndice indica la temperatura y el subíndice la concentración, de acuerdo a la siguiente convención:

superíndices		subíndices	
$h'$	→	$T(i, t + \Delta t)$	$h_s$ → $c(i, t)$
$h$	→	$T(i, t)$	$h_{s'}$ → $c(i, t + \Delta t)$
$h^{cf}$	→	$T_{cf}$	$h_c$ — cristales
$h^+$	→	$T(i+1, t)$	$h_{ss}$ — solución saturada
$h^-$	→	$T(i-1, t)$	$h_a$ — anhidro
$h^\circ$	→	temperatura de formación	

Los distintos términos que aparecen en los balances térmicos serán tratados de la siguiente manera:

- 1)  $(h_{s'} - h_s)$ : calor de dilución (o mezcla). Se deprecia frente a otros flujos energéticos en juego. Su valor estimado a partir de datos de bibliografía se encuentra en el Apéndice AI.
- 2)  $(h_{s'} - h_{s'}^\circ) - (h_c - h_c^\circ)$ : calor de disolución,  $Q_d$ .
- 3)  $(h_{ss} - h_{ss}^\circ) + (h_a - h_a^\circ) - (h_c - h_c^\circ)$ : calor de cambio de fase,  $Q_{cf}$ .
- 4)  $(h' - h)$ : aumento de calor sensible:  $C_p(i, t) \cdot [T(i, t + \Delta t) - T(i, t)]$
- 5)  $h^\circ$ : entalpía de formación a una temperatura arbitraria de referencia.

Los aspectos dinámicos no están incluidos explícitamente al no plantearse las conservaciones de impulso lineal y angular pero son tenidos en cuenta en los parámetros globales de ajuste del modelo.

## V.2 Zona de gradiente

Todo el líquido por encima del calefactor constituye la zona de gradiente puesto que no se modeliza la capa convectiva superior, por lo tanto esta zona se puede considerar como un

fluido estratificado con un doble gradiente difusivo (término y salino) y se trata, como es usual en estos casos, con las ecuaciones de difusión de calor y de soluto, que bastan para describir adecuadamente el fenómeno, como se demostró en la modelización de una poza de cloruro de sodio (16). Los elementos de la zona de gradiente están limitados horizontalmente por planos con flujo neto de masa, nulo. Esta elección simplifica la aplicación de la ecuación de difusión al tomar elementos de masa total constante y de volumen variable. La complicación que surge es que tanto la altura del elemento como su ubicación dentro de la poza son variables con el tiempo. Se consideran despreciables, en primera aproximación, los aportes de los flujos cruzados (efectos Soret y Dufour), del flujo de interdifusión y el aporte viscoso, por lo tanto el flujo térmico será puramente de origen conductivo debido al gradiente de temperatura y el flujo másico solamente debido al gradiente de concentración. Los balances para un elemento genérico  $i$ , con  $N_T < i < N_C + 1$  de altura  $\Delta z(i, t)$  quedan:

$$\begin{array}{ll}
 \text{masa total:} & M(i, t + \Delta t) = M(i, t) \\
 \text{masa de soluto:} & c(i, t + \Delta t) = c(i, t) + \frac{m_a}{M(i, t + \Delta t)} \\
 \text{energía:} & M(i, t) \cdot C_p(i, t) \cdot [T(i, t + \Delta t) - T(i, t)] = Q_0
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array}} \right\} \text{Ec.V.2}$$

El esquema de los balances se muestra en la Fig. V.1.

La masa total del elemento es  $M$ ;  $m_a$  es la masa neta de sulfato de sodio anhidro que entra en el elemento  $i$  durante  $\Delta t$ , que se calcula a través de la Ley de Fick como:

$$m_s = D A \cdot \Delta t \left[ \rho(i-1, t) \cdot \frac{c(i-1, t) - c(i, t)}{\frac{\Delta z(i-1, t) + \Delta z(i, t)}{2}} - \rho(i, t) \cdot \frac{c(i, t) - c(i+1, t)}{\frac{\Delta z(i, t) + \Delta z(i+1, t)}{2}} \right] \quad \text{Ec.V.3}$$

El calor neto que entra al elemento  $i$  durante  $\Delta t$  es  $Q_0$ :

$$Q_o = \Delta t. \left\{ A. k(i,t). \left[ \frac{T(i-1,t) - T(i,t)}{\frac{\Delta z(i-1,t) + \Delta z(i,t)}{2}} - \frac{T(i,t) - T(i+1,t)}{\frac{\Delta z(i,t) + \Delta z(i+1,t)}{2}} \right] - B_L. \Delta z(i,t). [T(i,t) - T_a(t)] \right\} \quad \text{Ec. V.4}$$

donde  $B_L$  es el coeficiente de pérdidas laterales  $B_L = k_L \cdot 4 \cdot A^{1/2} / e_L$

El balance de energía queda:

$$M(i,t + \Delta t). (h'_s - h^{\circ}_s) - M(i,t). (h'_s - h^{\circ}_s) = Q_o, \quad \text{Ec. V.4}$$

empleando el balance de masa total y despreciando los calores de dilución:

$$M(i,t). (h'_s - h^{\circ}_s) = Q_o$$

Empleando la interpretación para la entalpía mencionada en V.1 la ecuación anterior se transforma en la correspondiente del grupo de Ec. V.2 .

Del balance de soluto se obtiene  $c(i,t + \Delta t)$  y del de energía  $T(i,t + \Delta t)$ . La densidad se calcula con el ajuste funcional del Apéndice AI:

$$\rho(i,t + \Delta t) = f [T(i,t + \Delta t), c(i,t + \Delta t)] \quad \text{Ec. V.5}$$

que es la expresión analítica de la ecuación II.1.

La altura del elemento  $\Delta z(i,t + \Delta t)$ , se obtiene del balance de masa total:

$$\Delta z(i,t + \Delta t) = \frac{\rho(i,t). \Delta z(i,t)}{\rho(i,t + \Delta t)} \quad \text{Ec. V.6}$$

para el elemento  $i = N_c + 1$  se debe agregar al segundo miembro el sumando:  $m_{\mu}(t)/A$ .

### V.3 Zona de cristales: disolución

La zona de cristales comprende desde el fondo de la poza hasta el calefactor. Está constituida por cristales de sulfato de sodio decahidratado y solución saturada en equilibrio a la temperatura correspondiente. Los cristales tienen una granulometría variada cuyo diámetro promedio es  $2r$ , cuyo valor inicial es  $r = 0,005$  m (Apéndice AI). Al armar la poza los cristales se colocan al azar y los huecos son ocupados por la solución saturada. La fracción de huecos inicial,  $f$ , igual al cociente entre el volumen hueco y el volumen total, vale 0,37 (Apéndice AI). Una hipótesis del modelo es aceptar que la fracción de huecos se mantiene constante. Por otra parte como el "radio" característico de los cristales disminuye durante el proceso será necesario un movimiento de cristales dentro de la poza para mantener  $f$  constante. A partir de los resultados experimentales de IV.3 se observa que la disolución tiene lugar, en distinto grado, en toda la zona de cristales y que sus resultados tienen gran influencia en la zona de gradiente. Esto impide emplear un tratamiento más sencillo de una interfase sólido-líquido, definida como el único lugar donde la disolución ocurre, que se desplaza hacia abajo con una cierta velocidad.

Según lo expuesto en IV.2, durante la evolución temporal la zona de cristales se desplaza por la línea de saturación (Fig. IV.6); analíticamente esto se expresa diciendo que para todo tiempo  $t$  la concentración, la densidad y la temperatura en la zona de cristales cumplen la Ec. V.1. Para los elementos de los bordes, correspondientes a las interfases aire-líquido ( $i=N_T$ ) y líquido cristales ( $i=N_C+1$ ), deben hacerse modificaciones debidas a las condiciones de contorno en el primer caso y al acoplamiento zona gradiente-zona cristales en el segundo.

Para  $i = N_T$ , la masa total no es constante, no hay flujos de masa hacia arriba y está en equilibrio con la temperatura ambiente de acuerdo a la aproximaciones del modelo. De las ecuaciones V.2 se modifica la correspondiente a la energía quedando:

$$\begin{aligned}
 M(N_T, t + \Delta t) &= M(N_T, t) \\
 c(N_T, t + \Delta t) &= c(N_T, t) + \frac{m_3}{M(N_T, t)} \\
 T(N_T, t + \Delta t) &= T_3(t + \Delta t) \\
 \text{con } m_3 &= D \cdot A \cdot \Delta t \cdot \rho(N_T - 1, t) \cdot \frac{c(N_T - 1, t) - c(N_T, t)}{\frac{\Delta z(N_T - 1, t) + \Delta z(N_T, t)}{2}}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} M(N_T, t + \Delta t) \\ c(N_T, t + \Delta t) \\ T(N_T, t + \Delta t) \\ \text{con } m_3 \end{aligned}} \right\} \text{Ec. V.3}$$

Para  $i = N_C + 1$ , durante el intervalo  $\Delta t$ , hay un aporte de masa proveniente del elemento  $i = N_C$ . Esta masa  $m_\mu$ , tiene concentración  $c(\mu, t)$  y temperatura  $T(\mu, t)$ . Las ecuaciones (Ec.V.2) se modifican de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 M(N_C + 1, t + \Delta t) &= M(N_C + 1, t) + m_\mu(t) \\
 c(N_C + 1, t + \Delta t) &= \frac{c(N_C + 1, t) \cdot M(N_C + 1, t) + m_\mu(t) \cdot c(N_C, t) - m_3}{M(N_C + 1, t + \Delta t)} \\
 M(N_C + 1, t) \cdot C_p(N_C + 1, t) \cdot [T(N_C + 1, t + \Delta t) - T(N_C + 1, t)] + \\
 + m_\mu(t) \cdot C_p(N_C + 1, t) \cdot [T(N_C + 1, t + \Delta t) - T(\mu, t)] &= Q_0 \\
 \text{con } m_3 &= D \cdot A \cdot \Delta t \cdot \rho(N_C + 1, t) \cdot \frac{c(N_C + 1, t) - c(N_C + 2, t)}{\frac{\Delta z(N_C + 1, t) + \Delta z(N_C + 2, t)}{2}}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} M(N_C + 1, t + \Delta t) \\ c(N_C + 1, t + \Delta t) \\ M(N_C + 1, t) \cdot C_p(N_C + 1, t) \cdot [T(N_C + 1, t + \Delta t) - T(N_C + 1, t)] + \\ + m_\mu(t) \cdot C_p(N_C + 1, t) \cdot [T(N_C + 1, t + \Delta t) - T(\mu, t)] \\ \text{con } m_3 \end{aligned}} \right\} \text{Ec. V.4}$$

IV-1; y de acuerdo a las expresiones del Apéndice AI se escribe:

$$\begin{aligned}
 c_{SS}(T(t)) &= a_0 + a_1 T(t) + a_2 T^2(t) \\
 \rho_{SS}(T(t), c(t)) &= A_1 T^3(t) + A_2 T^2(t) + A_3 c^2(t) + A_4 c(t) T(t) + A_5 T(t) + \\
 &+ A_6 c(t) + A_7
 \end{aligned}$$

Considerando que el intervalo  $\Delta t$  es pequeño, se linealiza tomando el primer término del desarrollo en serie

$$\begin{aligned}
 c_{SS}(t + \Delta t) &= c_{SS}(t) + \left. \frac{\partial c_{SS}(T)}{\partial T} \right|_t \cdot \frac{\partial T(t)}{\partial t} \cdot \Delta t \\
 \delta: \quad \Delta c &= \phi_2(T) \cdot \Delta T \\
 \text{con: } \left\{ \begin{aligned} \Delta c &= c_{SS}(t + \Delta t) - c_{SS}(t) \\ \Delta T &= T(t + \Delta t) - T(t) = \left. \frac{\partial T(t)}{\partial t} \right|_t \cdot \Delta t \end{aligned} \right. \quad \phi_2(T) = \left. \frac{\partial c_{SS}(T)}{\partial T} \right|_t = a_1 + 2a_2 T(t)
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} c_{SS}(t + \Delta t) \\ \delta: \quad \Delta c \\ \text{con: } \left\{ \begin{aligned} \Delta c \\ \Delta T \end{aligned} \right.} \right\} \text{Ec. V.5a}$$

$$\rho(t+\Delta t) = \rho(t) + \left. \frac{\partial \rho(T,c)}{\partial T} \right|_t \cdot \frac{\partial T(t)}{\partial t} \cdot \Delta t + \left. \frac{\partial \rho(T,c)}{\partial c} \right|_t \cdot \frac{\partial c(t)}{\partial t} \cdot \Delta t \quad \left. \vphantom{\rho(t+\Delta t)} \right\} \text{Ec. V.5 b}$$

$$\text{o: } \Delta \rho = A_0 \Delta T + B_0 \Delta c$$

$$\text{con: } \Delta \rho = \rho(t+\Delta t) - \rho(t) \quad ; \quad \Delta T = T(t+\Delta t) - T(t) \quad ; \quad \Delta c = c(t+\Delta t) - c(t)$$

$$A_0 = \left. \frac{\partial \rho(T,c)}{\partial T} \right|_t = 3 A_1 T^2(t) + 2 A_2 T(t) + A_4 c(t) + A_5$$

$$B_0 = \left. \frac{\partial \rho(T,c)}{\partial c} \right|_t = 2 A_3 T(t) + A_4 T(t) + A_6$$

El desarrollo en serie de la Ec. V.1 se obtiene combinando las Ec. V.5 a y b:

$$\Delta \rho = \Phi_1 \Delta T$$

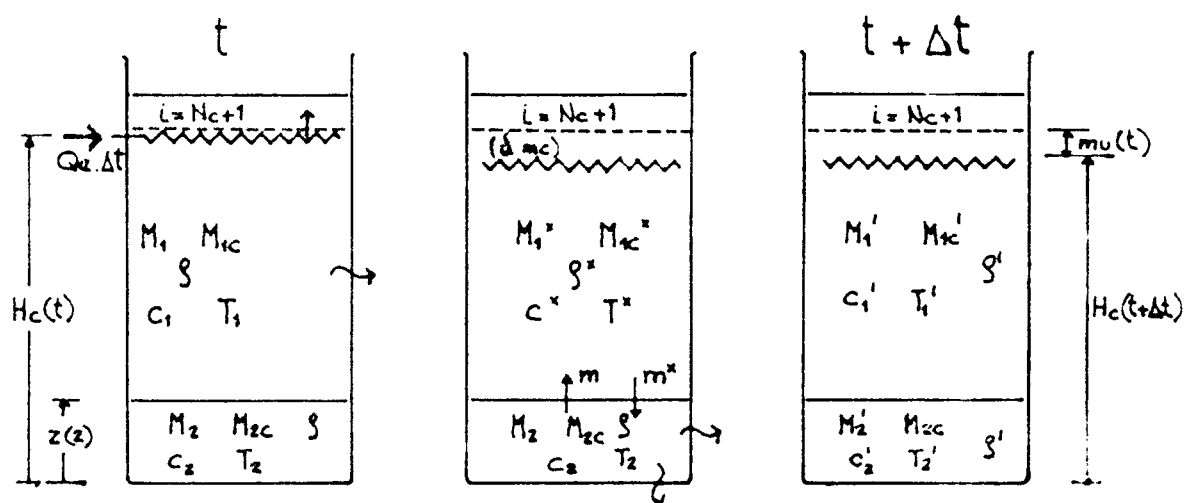
Ec. V.5c

$$\text{con. } \Phi_1 = A_0 + B_0 \cdot \Phi_2$$

### V.3.1 Disolución con fuerte convección (1a. etapa, hasta 1d 12h).

De acuerdo a lo expuesto en el Capítulo IV, en esta etapa se trata a la región de cristales como un todo que se calienta uniformemente, disuelve  $\text{Na}_2 \text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  y lo distribuye de manera de tener densidad constante. Una observación cuidadosa de los perfiles de temperatura muestra que la temperatura cerca del fondo es ligeramente más baja que en el resto de la zona de cristales. Por ello el modelo divide la zona de cristales en dos elementos, el del fondo ( $i=2$ ) y el resto de la zona de cristales. Se plantean primero los balances en elemento superior del altura  $H_c(t) - \Delta z(2)$  donde se disuelve una cantidad  $\int m_c$  de decahidrato y alcanza una temperatura  $T^\circ$  a la que queda saturada. Luego se mezcla con el elemento inferior de altura  $\Delta z(2)$  intercambiando una masa  $m^\circ$  a la temperatura final la zona de cristales está saturada y la densidad es independiente de la coordenada vertical. Un esquema de los balances se muestra en la Fig. V.2.

Los balances del elemento superior quedan:



Disuelve elemento  
superior

se mezclan

estado final

FIGURA V.2 Modelo: Disolución con fuerte convección

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{masa total: } \left\{ \begin{array}{l} M_1^0 = M_1(t) + \delta m_c \\ M_{1c}^0 = M_{1c}(t) - \delta m_c \end{array} \right. \\
 \\
 \text{soluto: } c_1^0 - c_1 = \delta m_c \cdot (c_d - c_1) / M_1^0 \\
 \\
 \text{cond. de saturación: } c_1^0 - c_1 = \phi_2 \cdot (T_1^0 - T_1) \\
 \\
 \text{energía: } (M_{1c} c_{pc} + M_1 c_p) \cdot (T_1^0 - T_1) + \delta m_c Q_d = Q_1 \\
 \\
 \text{con: } M_{1c} = \rho_c A (1 - \beta) [H_c(t) - \Delta z(z)] \\
 \\
 Q_1 = \Delta t \cdot \left[ Q_c - \frac{k(N_c, t) \cdot A \cdot (T_1 - T(N_c^+, t))}{z_c + \Delta z(N_c^+, t)} - B_L (T_1 - T_a(t)) \cdot (H_c(t) - \Delta z(z)) \right]
 \end{array} \right\} \text{Ec. V.6}$$

donde  $z_0$  es la altura típica de un elemento igual a 0,02 m y  $z(2) = z_0$ .

La densidad se calcula con:

$$\rho_1^0 = \rho_1(t) + \phi_1 (T^0 - T_1)$$

Cuando los dos elementos se mezclan alcanza cada uno de ellos una temperatura  $T_1'$  y  $T_2'$ , concentraciones  $c_1'$  y  $c_2'$  y densidades  $\rho_1' = \rho_2'$  al tiempo  $t + \Delta t$ . Se admite que una masa  $m^0$  (densidad  $\rho^0$ ; concentración  $c^0$  y temperatura  $T^0$ ) pasa del elemento superior al inferior. Como el volumen de elemento inferior se mantiene constante la masa transferida hacia el elemento de arriba es  $m = m^0 \rho_2^0 / \rho^0$ . La condición de igual densidad y los balances para cada elemento quedan:

$$\left. \begin{array}{l}
 \text{igual densidad: } \left\{ \begin{array}{l} A_c (T_1' - T_1^0) + B_o (c_1' - c^0) + \phi_1 (T_1^0 - T_1) = \\ = A_o (T_2' - T_2) + B_u (c_2 - c_2) \end{array} \right. \\
 \\
 \text{soluto en 1: } \Delta c_1 M_1 \rho^0 - m^0 (\rho^0 - \rho_2) \Delta c_1 = m^0 \rho_2 (c_2 - c_1) \\
 \\
 \text{soluto en 2: } \Delta c_2 M_2 \rho^0 + m^0 (\rho^0 - \rho_2) \Delta c_2 = m^0 \rho^0 (c^0 - c_2)
 \end{array} \right\} \text{Ec. V.7}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{energía en 1: } \left\{ \left[ \rho^0 M_1^c - m^c (\rho^c - \rho_2) \right] C_p + \rho^c M_c^0 C_{pc} \right\} \cdot (T_1' - T^0) + \\
 \quad + m^c \rho_2 C_p (T^0 - T_1) = 0 \\
 \text{energía en 2: } \left\{ \left[ \rho^c M_2 - m^c \rho_2 \right] C_{p2} + M_{c2} \rho^c C_{pc} \right\} \cdot (T_2' - T_2) + \\
 \quad + m^c \rho^c C_p (T_2' - T^0) = Q_2 \rho^c \\
 \text{con: } Q_2 = - \Delta t \cdot \left[ A \frac{k_f}{z_f} \cdot \frac{T_2 - T_a(t)}{z_f} + B_c \Delta z(2) \cdot (T_2 - T_a(t)) \right]
 \end{array} \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{energía en 1:} \\ \text{energía en 2:} \\ \text{con:} \end{array}} \right\} \text{ E. V.7}$$

Este sistema de ecuaciones permite calcular  $T_1'$ ,  $T_2'$ ,  $c_1'$ ,  $c_2'$  y  $\rho'$ . La altura de la zona de cristales  $H_c(t + \Delta t)$  es una variable importante porque junto con la temperatura y densidad constituyen las medidas experimentales; se calcula con:

$$H_c(t + \Delta t) = \frac{\delta m_c}{A(1-f)\rho_c} + \Delta z(2) \quad \text{Ec. V.8}$$

La masa de solución que se incorpora a la zona de gradiente es:

$$m_w(t) = \rho(N_c, t + \Delta t) \cdot A \cdot [H_c(t + \Delta t) - H_c(t)]$$

Una vez calculados  $\rho$ ,  $T$  y  $c$  se generalizan para todos los elementos de la zona de cristales, que tendrán altura constante a excepción de  $i = N_c$ :

$$\left. \begin{array}{l}
 T(i, t + \Delta t) = T_1' \\
 c(i, t + \Delta t) = c_1' \\
 \rho(i, t + \Delta t) = \rho'
 \end{array} \right\} \begin{array}{l}
 \text{para} \\
 2 < i \leq N_c
 \end{array} \quad \left. \begin{array}{l}
 T(2, t + \Delta t) = T_2' \\
 c(2, t + \Delta t) = c_2' \\
 \rho(2, t + \Delta t) = \rho'
 \end{array} \right\}$$

### V.3.2 Disolución con conducción (2a. etapa, desde 1 día 12 horas hasta 3 días 2 horas).

Como se discutió en IV la aparición y posterior fortalecimiento de un gradiente de temperaturas en la zona de cristales, exige tratar cada elemento por separado. La evolución de los perfiles de temperatura indica que el mecanismo de transferencia de calor, esencialmente convectivo en la primera etapa,

va siendo reemplazado paulatinamente por uno de tipo conductivo. Este hecho se incorpora en el modelo incluyendo como principal flujo de energía el conductivo a través de una constante de conductividad  $k^*$  que constituye un parámetro externo a ajustar. La densidad independiente de la coordenada  $z$  garantiza el equilibrio estático. El elemento  $i = N_c$  en el borde superior de los cristales está siempre saturado y el resto de la zona de cristales está sobresaturada (Fig. IV.6). El modelo contempla la saturación de  $i = N_c$  imponiéndole la ecuación V.5a y permite la sobresaturación modificando el coeficiente  $a_2$  en la relación  $c_{ss}(T)$  lo que modifica  $\phi_2$ . El nuevo valor de este coeficiente constituye el segundo parámetro externo de ajuste  $a_2^*$ . Finalmente para mantener la densidad constante se exige a cada elemento disolver la cantidad de decahidrato necesaria  $\delta m_c(i,t)$  para que su densidad sea igual al valor de  $\rho(N_c, t + \Delta t)$ . Esta disolución disminuye la masa de cristales en cada elemento,  $M_c(i,t)$  y para mantener la fracción de huecos constante, a cada elemento entrarán  $m_c^u(i,t)$  cristales proveniente de  $i+1$  y saldrán  $m_c^d(i,t)$  cristales hacia  $i-1$ . Los elementos están limitados por planos horizontales con flujo de solución nulo, y al no incorporar al modelo la difusión molecular el único flujo másico a través de los elementos es el de cristales, causado por la disolución (y la hipótesis de  $f = \text{constante}$ ) y por la dilatación térmica de la solución. La altura de los elementos  $\Delta z(i,t)$  es variable y las masas de cristales que entran y salen están relacionadas por:

$$m_c^u(i,t) = m_c^d(i+1,t) \quad \text{con:} \quad \begin{cases} m_c^u(N_c,t) = 0 \\ m_c^d(2,t) = 0 \end{cases} \quad \text{Ec.V.9}$$

Los balances para  $i = N_c$  que incluye al calefactor quedan:

$$\left. \begin{array}{l} \text{condic. de saturación:} \quad \Delta c = \phi_2 \cdot \Delta T \\ \\ \text{soluto:} \quad \Delta c = [c_d - c(N_c, t)] \cdot \delta m_c(N_c, t) / [M(N_c, t) + \delta m_c(N_c, t)] \\ \\ \text{energía:} \quad [M(N_c, t) \cdot C_p + (M_c(N_c, t) - m_c^d(N_c, t)) C_{pc}] \cdot \Delta T + \\ \quad + Q_d \cdot \delta m_c(N_c, t) = Q_0 \end{array} \right\} \quad \text{Ec.V.10}$$

$$\text{con: } \Delta c = c(N_c, t + \Delta t) - c(N_c, t) \quad ; \quad \Delta T = T(N_c, t + \Delta t) - T(N_c)$$

$$Q_0 = \Delta t \cdot \left[ Q_e - A \left( k^* \frac{T(N_c, t) - T(N_c - 1, t)}{\frac{\Delta z(N_c, t) + \Delta z(N_c - 1, t)}{2}} + k(N_c + 1, t) \cdot \frac{T(N_c, t) - T(N_c + 1, t)}{\frac{\Delta z(N_c, t) + \Delta z(N_c + 1, t)}{2}} \right) - B_L \Delta z(N_c, t) \cdot (T(N_c, t) - T_a(t)) \right] \quad \text{Ec. V.10}$$

La densidad se obtiene con:

$$\rho(N_c, t + \Delta t) = \rho(N_c, t) + \left( A_0 \Big|_{N_c, t} + B_0 \phi_2 \Big|_{N_c, t} \right) \cdot \Delta T$$

En las Ecs. V.10 se ha despreciado la masa del calefactor y  $\phi_2$  se calcula con:

$$\phi_2 = a_1 + 2a_2^* T(N_c, t)$$

Para los restantes elementos de la zona de cristales:

$2 \leq i < N_c$ , los balances y la condición de igual densidad son:

$$\text{densidad: } \Delta c = (\Delta \rho - A_0 \Big|_{i, t} \cdot \Delta T) / B_0$$

$$\text{soluto: } \Delta c = \frac{(c_d - c(i, t)) \cdot \delta m_c(i, t)}{M(i, t) + \delta m_c(i, t)}$$

$$\begin{aligned} \text{energía: } & \left[ M(i, t) \cdot C_p(i, t) + (M_c(i, t) - m_c^d(i, t) + m_c^u(i, t)) \cdot C_{pc} \right] \cdot \\ & \cdot [T(i, t + \Delta t) - T(i, t)] + Q_d \cdot \delta m_c(i, t) = \\ & = Q_0 + m_c^u(i, t) C_{pc} \cdot (T(i+1, t) - T(i, t)) \end{aligned} \quad \text{Ec. V.11}$$

$$\text{con: } \rho(i, t + \Delta t) = \rho(N_c, t + \Delta t)$$

$$\Delta T = T(i, t + \Delta t) - T(i, t) \quad ; \quad \Delta c = c(i, t + \Delta t) - c(i, t)$$

$$\Delta \rho = \rho(i, t + \Delta t) - \rho(i, t)$$

$$Q_0 = \Delta t \cdot \left[ - B_L \cdot \Delta z(i, t) \cdot (T(i, t) - T_a(t)) + A \cdot \right.$$

$$\left. \cdot \left[ k^* \frac{T(i+1, t) - T(i, t)}{\frac{\Delta z(i+1, t) + \Delta z(i, t)}{2}} - k^* \frac{T(i, t) - T(i-1, t)}{\frac{\Delta z(i, t) + \Delta z(i-1, t)}{2}} \right] \right]$$

para  $i = 2$ :  $m_c^d(2, t) = 0$ ;  $k^*$  en el sustraendo de  $Q_0$  es  $k_F$ ;  
 $T(1, t) = T_a(t)$ .

La altura del elemento es:

$$\Delta z(i, t + \Delta t) = \frac{M(i, t + \Delta t)}{\rho(i, t + \Delta t) \cdot A \cdot \beta}$$

Ec.V.11

La masa total que disuelve es:  $\sum_{i=2}^{N_c} \delta m_c(i, t)$ ; la altura de  
 cristales:

$$H_c(t + \Delta t) = H_c(t) - \frac{1}{\rho_c A \cdot (1 - \beta)} \cdot \sum_{i=2}^{N_c} \delta m_c(i, t)$$

Ec.V.12

y la masa que pasa a la zona de gradiente:

$$m_w(t) = \rho(N_c, t + \Delta t) \cdot A \cdot [H_c(t + \Delta t) - H_c(t)]$$

Los balances del elemento genérico  $i$  se muestran en la Fig.  
 V.3.

#### V.4 Zona de cristales: cambio de fase

El cambio de fase abarca desde 3d 2h hasta el final de la experiencia. De acuerdo a lo discutido en IV; el fenómeno de disolución puede ignorarse en primera aproximación. Los elementos cuya temperatura es mayor que la de cambio de fase constituyen una región de varios centímetros, lo que impide modelizar esta etapa como un frente horizontal de cambio de fase que se desplaza hacia abajo. Existirá cambio de fase en los elementos  $N_c \leq i \leq N_H$ , donde  $N_H$  indica el elemento más alto cuya temperatura es mayor que  $32,3^\circ\text{C}$ . La entrega de energía externa es la que gobierna la cinética de esta etapa y el aumento gradual de la temperatura en el borde de cristales indica que la velocidad de entrega de energía por el calefactor es mayor que la velocidad de cambio de fase. El calor necesario para el cambio de fase es aportado por la solución circundante a los cristales por medio de un mecanismo convectivo a

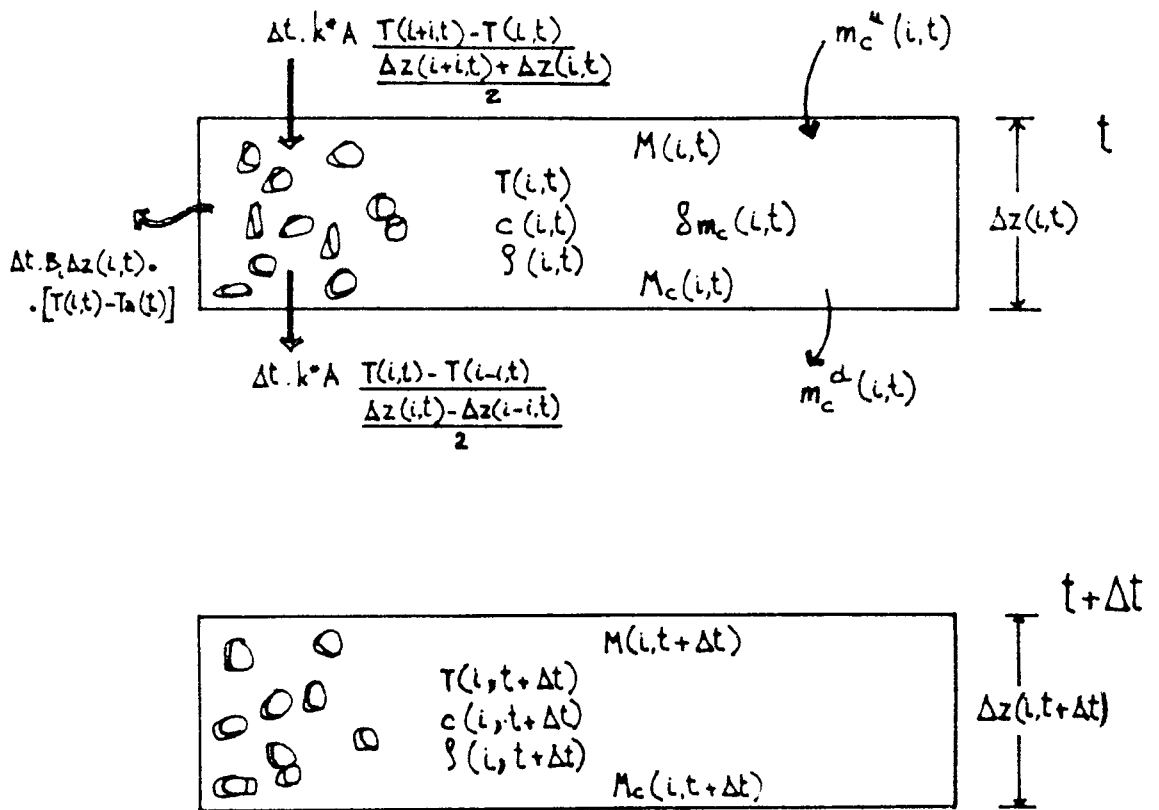


FIGURA V.3 Disolución con conducción. Balances del elemento genérico  $i$

través de un coeficiente  $h^*$  que es uno de los parámetros externos de ajuste. Este calor es esencialmente proporcional a  $h^* \cdot [T(i,t) - T_c(i,t)]$  donde  $T_c(i,t)$  es la temperatura de los cristales. Los cristales también incrementan su temperatura y la energía necesaria para ello también se propone proporcional a  $T(i,t) - T_c(i,t)$  a través de  $h_1^*$  que es el segundo parámetro de ajuste del modelo. En el proceso de cambio de fase (Ec.IV.1) la masa  $\delta m_c(i,t)$  de decahidrato da  $\delta m_{ss}$  de solución saturada y  $\delta m_a$  de sulfato anhidro, que si se admite que  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  está en proporciones estequiométricas da:

$$\delta m_c(i,t) = \delta m_a(i,t) + \delta m_{ss}(i,t)$$

$$\delta m_a(i,t) = 0,164 \delta m_c(i,t) \quad \text{Ec.VI.13}$$

$$\delta m_{ss}(i,t) = 0,836 \delta m_c(i,t)$$

Para la redistribución de los productos de cambio de fase (sulfato de sodio anhidro y solución saturada) se proponen los siguientes mecanismos: El sulfato de sodio anhidro cae hasta el fondo donde desplaza la solución y forma un elemento sólido heterogéneo:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , este elemento  $i = 2$ , de volumen fijo se trata por aparte en el modelo. Se acepta que la velocidad de bajada es lo suficientemente rápida como para que los intercambiadores másicos y térmicos sean despreciables en primera aproximación. La solución saturada se distribuye linealmente entre el elemento que la produjo y el siguiente, así la solución saturada incorporada al elemento  $i$  es:

$$m_{ss}(i) = \Delta z(i,t) \cdot \left[ \frac{\delta m_{ss}(i+1,t)}{\Delta z(i+1,t) + \Delta z(i,t)} + \frac{\delta m_{ss}(i,t)}{\Delta z(i,t) + \Delta z(i-1,t)} \right]$$

Los elementos están limitados por planos horizontales con flujo neto nulo de solución no saturada, de manera que su altura  $\Delta z(i,t)$  es variable en el tiempo y hay un aporte  $m_c^u(i,t)$  y una salida  $m_c^d(i,t)$  de cristales a cada elemento, tal como se detalló en V.3. En esta etapa se liberan las condiciones

sobre la saturación y la densidad, ambas están prácticamente fijas en los valores de saturación y se calculan con el balance de soluto y la expresión funcional correspondiente a la Ec. II.1, respectivamente.

Los balances para  $i = N_c$  son:

$$\text{soluto: } c(N_c, t + \Delta t) = [M(N_c, t) \cdot c(N_c, t) + m_{ss}(N_c, t) \cdot c_{ss}] / M(N_c, t + \Delta t)$$

$$\text{energía: } \left\{ M_q C_{p,q} + [M(N_c, t) + m_{ss}(N_c, t)] C_p(N_c, t) \right\} \cdot [T(N_c, t + \Delta t) - T(N_c, t)] +$$

$$+ C_{p,c} [M_c(N_c, t) - \delta m_c(N_c, t) - m_c^d(N_c, t)] \cdot [T_c(N_c, t + \Delta t) - T_c(N_c, t)] +$$

$$+ m_{ss}(N_c, t) \cdot C_p(N_c, t) \cdot [T(N_c, t) - T_c(N_c, t)] + \delta m_c(N_c, t) \cdot Q_{cf} = Q_c$$

con:  $Q_c = \Delta t \cdot \left\{ Q_e - B_z \cdot \Delta z(N_c, t) \cdot [T(N_c, t) - T_a(t)] - A \cdot k(N_c, t) \cdot \right.$

Ec.V.14

$$\left. \cdot \left[ \frac{T(N_c, t) - T(N_{c-1}, t)}{\frac{\Delta z(N_c, t) + \Delta z(N_{c-1}, t)}{2}} - \frac{T(N_c, t) - T(N_{c+1}, t)}{\frac{\Delta z(N_c, t) + \Delta z(N_{c+1}, t)}{2}} \right] \right\}$$

la hipótesis:

$$h_i^* \cdot [T(N_c, t) - T_c(N_c, t)] =$$

$$= [M_c(N_c, t) - \delta m_c(N_c, t) - m_c^d(N_c, t)] \cdot C_{p,c} \cdot [T_c(N_c, t + \Delta t) - T_c(N_c, t)]$$

y  $M_q C_{p,q}$  referido al calefactor. Y la densidad:

$$\rho(N_c, t + \Delta t) = \rho(T(t + \Delta t), c(t + \Delta t))$$

Para los elementos con cambio de fase:  $N_c < i \leq N_H$  los balances son:

$$\text{soluto: } c(i, t + \Delta t) = [M(i, t) \cdot c(i, t) + m_{ss}(i, t) \cdot c_{ss}] / M(i, t + \Delta t)$$

$$\text{energía: } \left\{ [M(i, t) + m_{ss}(i, t)] C_p(i, t) \cdot [T(i, t + \Delta t) - T(i, t)] + m_{ss}(i, t) \cdot C_p(i, t) \cdot [T_c(i, t) - T_c(i, t)] + h_i^* [T(i, t) - T_c(i, t)] + \delta m_c(i, t) \cdot Q_{cf} - m_c^u(i, t) C_{p,c} \cdot [T_c(i+1, t) - T_c(i, t)] \right\} = Q_c$$

$$\begin{aligned}
 \text{con: } & C_{pc} [M_c(i,t) - \delta m_c(i,t) + m_c^u(i,t) - m_c^d(i,t)] \cdot [T_c(i,t + \Delta t) - T_c(i,t)] = \\
 & = h_i^* \cdot [T(i,t) - T_c(i,t)] \\
 Q_0 = \Delta t \cdot & \left\{ -B_L \cdot \Delta z(i,t) \cdot [T(i,t) - T_a(t)] + A \cdot k(i,t) \cdot \right. \\
 & \left. \left[ \frac{T(i+1,t) - T(i,t)}{\frac{\Delta z(i+1,t) + \Delta z(i,t)}{2}} - \frac{T(i,t) - T(i-1,t)}{\frac{\Delta z(i,t) + \Delta z(i-1,t)}{2}} \right] \right\} \\
 \rho(i,t + \Delta t) = & \rho(T(i,t + \Delta t), c(i,t + \Delta t)) \\
 \Delta z(i,t + \Delta t) = & \frac{M(i,t + \Delta t)}{A \cdot \rho \cdot \rho(i,t + \Delta t)}
 \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{con: } \\ Q_0 = \Delta t \cdot \\ \rho(i,t + \Delta t) = \\ \Delta z(i,t + \Delta t) = \end{aligned}} \right\} \text{Ec.V.15}$$

Para los elementos  $3 \leq i < N_H$  los balances son los de las Ec. V.15 salvo que  $\delta m_c(i,t) = 0$  y al elemento  $i = 3$  entra una cantidad de solución:  $m_{ss}(2) + \rho(2,t) \cdot A \cdot f \cdot z_G$  proveniente de  $i = 2$ . Donde  $z_G$  es la altura ocupada por el sulfato anhídrido en  $i = 2$ .

El llamado "elemento sólido",  $i = 2$ , tiene parte sólida y parte líquida que va disminuyendo. Llamando  $m^u$  a la masa que sale de  $i = 2$ :

$$m^u = m_{ss}(2,t) + \rho(2,t) \cdot A \cdot f \cdot z_G \quad ; \quad z_G = \frac{0,164}{A \cdot (1-f) \cdot \rho_s} \cdot \sum_{i=N_H}^{N_C} \delta m_c(i,t)$$

los balances quedan:

$$\begin{aligned}
 \text{soluto: } & c(2,t + \Delta t) = \left[ (M(2,t) - m^u) \cdot c(2,t) + m_{ss}(2,t) \cdot c_{ss} \right] / M(2,t + \Delta t) \\
 \text{energía: } & \left\{ \begin{aligned} & [(M(2,t) + m_{ss}(2,t) - m^u) \cdot C_p(2,t) + (M_a + m_a) \cdot C_{p_a}] \cdot [T(2,t + \Delta t) - T(2,t)] + \\ & + M_c(2,t) \cdot C_{pc} \cdot [T_c(2,t + \Delta t) - T_c(2,t)] = Q_0 \end{aligned} \right\} \\
 \text{con: } & \left\{ \begin{aligned} & M_c(2,t) \cdot C_{pc} \cdot [T_c(2,t + \Delta t) - T_c(2,t)] = h_i^* [T(2,t) - T_c(2,t)] \\ & Q_0 = \Delta t \cdot \left\{ -B_L \cdot \Delta z(2,t) \cdot [T(2,t) - T_a(t)] + A \left[ k_1(2,t) \cdot \right. \right. \\ & \left. \left. \frac{T(3,t) - T(2,t)}{\frac{\Delta z(3,t) + \Delta z(2,t)}{2}} - \frac{k_E}{e_F} (T(2,t) - T_a(t)) \right] \right\} \end{aligned} \right\} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} \text{soluto: } \\ \text{energía: } \\ \text{con: } \end{aligned}} \right\} \text{Ec.V.16}
 \end{aligned}$$

$M_a$ , la masa de anhídrido existente y  $m_a$  la masa de anhídrido que entra:

$$m_a = \rho_a \cdot A (1-f) z_G$$

La altura total de anhídrido es :  $z_F (t + \Delta t) = z_F + z_G$

La densidad se calcula como en los otros elementos y

$$\Delta z (2, t + \Delta t) = \Delta z (2, t)$$

Ec.  
V.16

El elemento  $i = 2$  se plantea mixto: decahidrato-anhídrido + decahidrato-líquido por razones de estabilidad del modelo numérico.

La masa total de decahidrato que cambia de fase es:

$$\sum_{i=N_H}^{N_C} \delta m_c (i, t)$$

La altura de la zona de cristales:

$$H_c (t + \Delta t) = H_c (t) - \frac{1}{\rho_c \cdot A \cdot (1-f)} \cdot \sum_{i=N_H}^{N_C} \delta m_c (i, t)$$

y la masa líquida que se incorpora a la zona de gradiente es:

$$m'_{\mu} (t) = \rho (N_c, t + \Delta t) \cdot A \cdot [H_c (t + \Delta t) - H_c (t)]$$

El calor necesario para el cambio de fase es como se dijo anteriormente proporcional a la diferencia de temperatura entre la solución y los cristales a través de un parámetro de ajuste  $h^*$  y del área efectiva de contacto. Esta área efectiva se calcula como el producto del área de un cristal:  $4\pi [r(\Delta z, t)]^2$  supuesto una esfera, por el número de cristales en un intervalo de altura  $\Delta z$ ; que es igual a:

$$\frac{A \cdot (1-f) \cdot 3 \cdot \Delta z (i, t)}{4\pi [r(\Delta z, t)]^3}$$

de manera tal que el calor necesario para el cambio de fase por unidad de tiempo,  $Q_{cf} \cdot \delta m_c (i, t) / \Delta t$  es igual a:

$$\frac{3 \cdot A \cdot (1-f) \cdot \Delta z (i, t)}{r(i, t)} \cdot h^* \cdot [T(i, t) - T_c(i, t)]$$

Se atribuye a todos los cristales un radio inicial  $r(i, t=0)$  igual a la mitad del diámetro promedio inicial. Se hace necesario calcular la variación del radio con el tiempo. Esencialmente el radio disminuye debido al proceso de cambio de fase que involucra una masa  $\delta m_c(i, t)$  en el intervalo  $\Delta z(i, t)$ ; ésto es:

$$\frac{dr(i, t)}{dt} = - \frac{\delta m_c(i, t) \cdot r(i, t)}{3 \cdot A \cdot (1 - \beta) \cdot \Delta z(i, t) \cdot \rho_c} \cdot \frac{1}{\Delta t}$$

En el caso de varios elementos cambiando de fase los cristales se reacomodan para mantener la fracción de huecos constante; este movimiento implica una variación del radio de la forma:

$$\frac{\partial r(i, t)}{\partial z(i, t)} \cdot \frac{\partial z(i, t)}{\partial t} = \frac{\partial r(i, t)}{\partial z(i, t)} \cdot \frac{1}{\Delta t} \cdot \sum_{j=N_H}^{i-1} \delta m_c(j, t) \cdot \frac{1}{\rho_c A (1 - \beta)}$$

donde  $z(i, t)$  es la posición de los cristales del elemento  $i$  referido a ejes fijos a la poza. La variación del radio con el tiempo:

$$\frac{\partial r(i, t)}{\partial t} = \frac{dr(i, t)}{dt} - \frac{\partial r(i, t)}{\partial z(i, t)} \cdot \frac{\partial z(i, t)}{\partial t}$$

permite calcular  $r(i, t + \Delta t)$  con:

$$r(i, t + \Delta t) - r(i, t) = - \frac{\delta m_c(i, t) \cdot r(i, t)}{3 \cdot A \cdot (1 - \beta) \cdot \Delta z(i, t)} - \frac{1}{\rho_c A (1 - \beta)} \cdot \sum_{j=N_H}^{i-1} \delta m_c(j, t) \cdot \frac{r(i+1, t) - r(i, t)}{\frac{\Delta z(i+1, t) + \Delta z(i, t)}{2}} \quad (\text{Ec.V.17})$$

Cuando existe disolución  $\delta m_c(i, t)$  es la masa de decahidrato que se disuelve. El término  $\partial r / \partial z$  se evalúa a partir de los perfiles para los valores del radio en el tiempo  $t$ . En la primera etapa en que la zona de cristales disuelve en forma homogénea  $\partial r / \partial z$  es igual a cero.

## V.5 Interfase cristales-gradiente

La interfase cristales-gradiente está contemplada en el elemento superior de la zona de cristales,  $i = N_c$  y en su relación con la zona de gradiente. El elemento  $i = N_c$ , contiene al calefactor, recibe todo el aporte del calor externo y es, por lo tanto, el de temperatura más alta dentro de la poza. Como perteneciente a la zona de cristales se comporta como uno de ellos; su relación con la zona de gradiente es térmica a través del flujo conductivo y másica a través de la masa  $m_\mu(t)$ . Se debe observar que  $m_\mu(t)$  es resultado de  $\delta m_c(N_c, t)$ , masa que disuelve o cambia de fase (según corresponda) y del reacomodo de los cristales en los elementos  $i < N_c$  para mantener  $f$  constante. Por razones de estabilidad del método numérico cuando  $\Delta z(N_c, t + \Delta t)$  es menor que una cota prefijada (0,01 m) este elemento "desaparece" anexándose a  $i = N_c - 1$  y formando un nuevo elemento  $i = N'_c; N'_c = N_c - 1$  cuyas magnitudes físicas se obtienen con un promedio pesado en las alturas de los elementos que se anexan. Estas características de  $i = N_c$  se muestran en la Fig. V.4.

Por su parte el elemento  $i = N_c + 1$  se va incrementando con los sucesivos aportes de  $m_\mu(t)$ . Cuando  $\Delta z(N_c + 1, t)$  supera una cierta cota fijada se subdivide en dos. Estas dos situaciones, que los programas computacionales realizan automáticamente hacen que el número total de elementos  $N_T$  sea fluctuante.

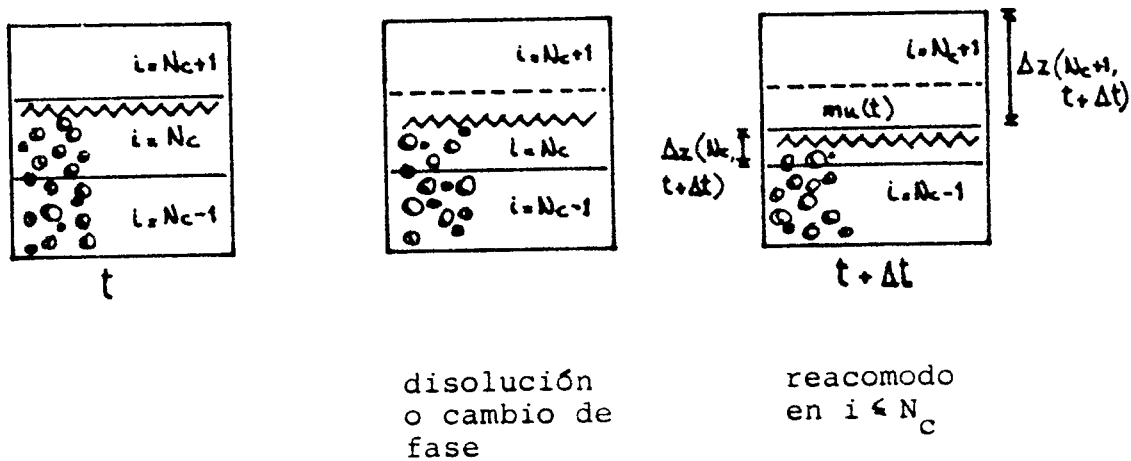
Tomando los límites cuando  $\Delta t$  y  $\Delta z$  tienden a cero de las ecuaciones V.2 a V.17, se obtiene el sistema de ecuaciones diferenciales que constituyen el modelo del proceso. Estas ecuaciones se incluyen en el Apéndice AII.

## V.6 Programas computacionales

El modelo, con sus alternativas en cada etapa, se lleva a programas computacionales en lenguaje FORTRAN IV, que se resuelven por el método explícito de diferencias finitas, en simple precisión usando una computadora PDP 11/23.

Al resolver un sistema de ecuaciones por el método explícito

a)



b)

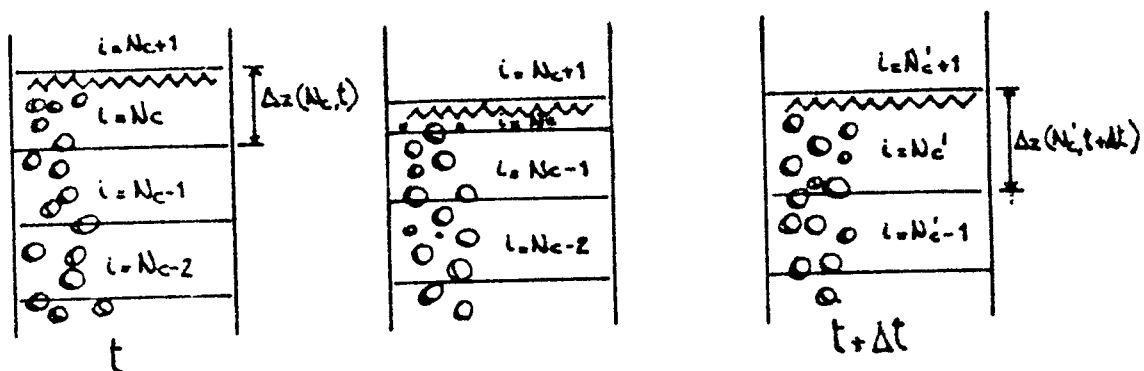


FIGURA V.4 Elemento  $i = N_c$ . a) Relaciones con la zona de gradiente. b) Relaciones con la zona de cristales.

de diferencias finitas es posible que la solución numérica no se aproxime asintóticamente a la exacta sino que oscile alrededor de ella con oscilaciones de amplitud creciente. Este inconveniente puede evitarse con una elección adecuada de los pasos de la red espacial y temporal, la que se logra cuando los pasos de la red verifican una acotación en la que intervienen los parámetros de las ecuaciones de partida. Dicha acotación es difícil de obtener y llega a ser puntual en el tiempo y en el espacio cuando las ecuaciones de partida son complejas y sus parámetros dependen de la coordenada y del tiempo, como en el caso discutido en este capítulo. Para el caso de conducción térmica unidimensional la condición de estabilidad numérica es usual en la bibliografía (22) y tiene la forma:

$$\frac{\Delta t}{(\Delta z)^2} < \frac{\rho C_p}{k}$$

Para el modelo planteado en este capítulo la acotación anterior es un punto de partida. La velocidad de cálculo de la máquina y su capacidad de memoria constituyen otros condicionantes.

Por razones de duración del cálculo se elige para comenzar el paso de la red temporal  $\Delta t = 3$  minutos y para la red espacial resulta  $\Delta z = 0,02$  m para evitar inestabilidades numéricas. Las inestabilidades aparecen al cambiar de etapa, que lleva consigo un cambio brusco en las ecuaciones del modelo. Para la segunda etapa es necesario reducir  $\Delta t$  a 1 minuto, valor que se mantiene hasta el final de la modelización. Esta reducción es causada por la necesidad de un  $k^*$  grande para simular con ecuaciones de conducción un proceso más convectivo que conductivo como sucede a comienzos de la segunda etapa.

Por otra parte, los  $\Delta z(i,t)$  tienden a crecer, como se discutió anteriormente; por ello cuando a criterio del operador son lo suficientemente grandes como para distorsionar los perfiles de temperatura y densidad, esto es:  $\Delta z \approx 0,03$  m,

se subdividen en forma manual en  $\Delta z(i,t)$  iguales a 0,01 m, valor compatible con la estabilidad para  $\Delta t = 1$  minuto.

Por razones de longitud del programa, cada etapa está estructurada como un programa diferente. Los tres programas (uno para cada etapa) tienen el mismo esquema, difieren en la parte central y escriben los resultados cada hora de modelización. En la Fig. V.5 se muestra el diagrama de flujo general, con las zonas comunes de los tres programas. En las Fig. V.6, V.7 y V.8 se muestra el diagrama de flujo de la parte central en que difieren entre sí.

En las etapas I y II es necesario resolver un sistema de ecuaciones no lineales, ésto se hace por intermedio de una subrutina que resuelve por iteración. En la etapa III una subrutina determina los elementos que están cambiando de fase y calcula la masa que cambia de fase en cada elemento, sus productos y la distribución de los mismos.

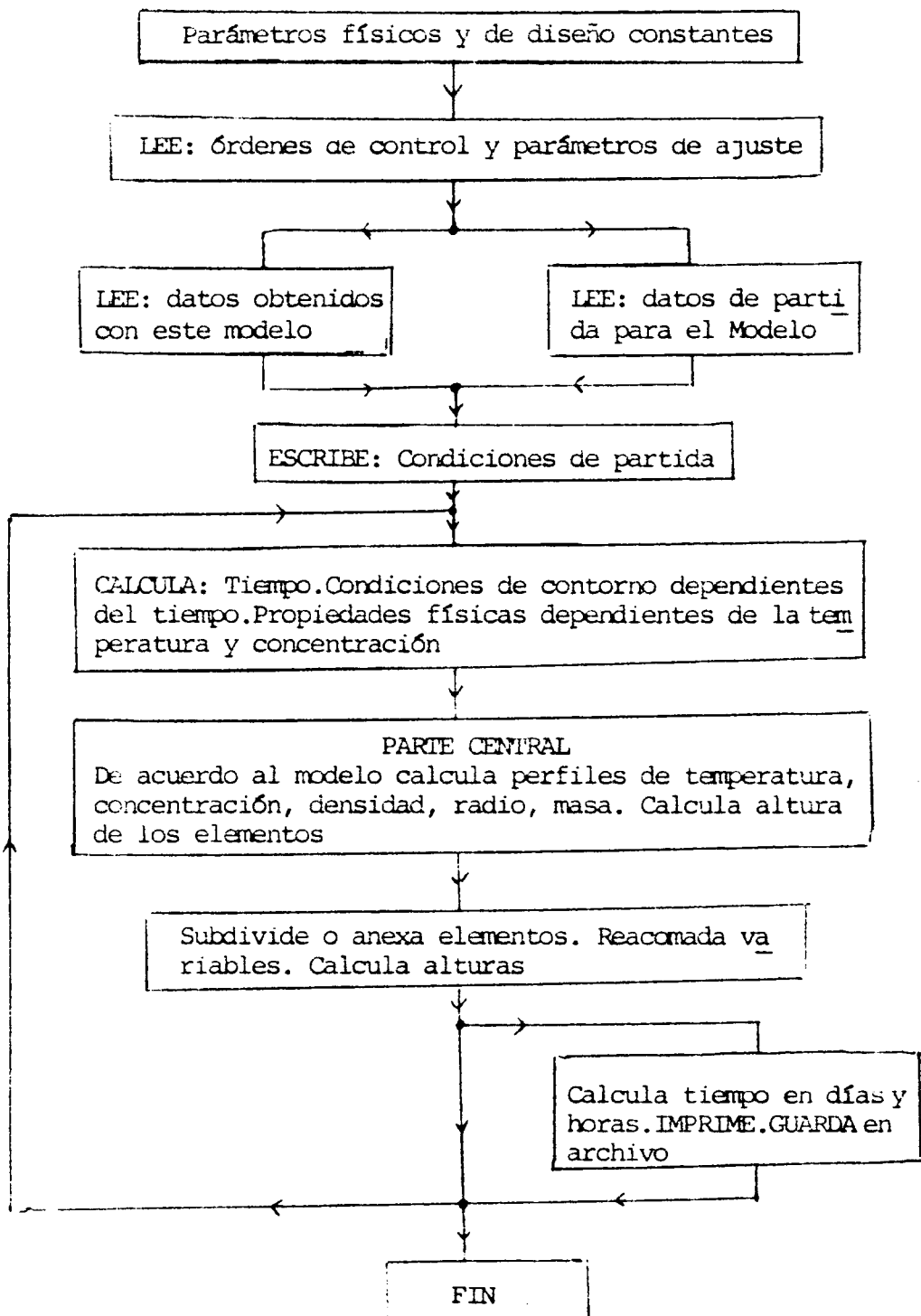


FIGURA V-5. Diagrama de flujo general

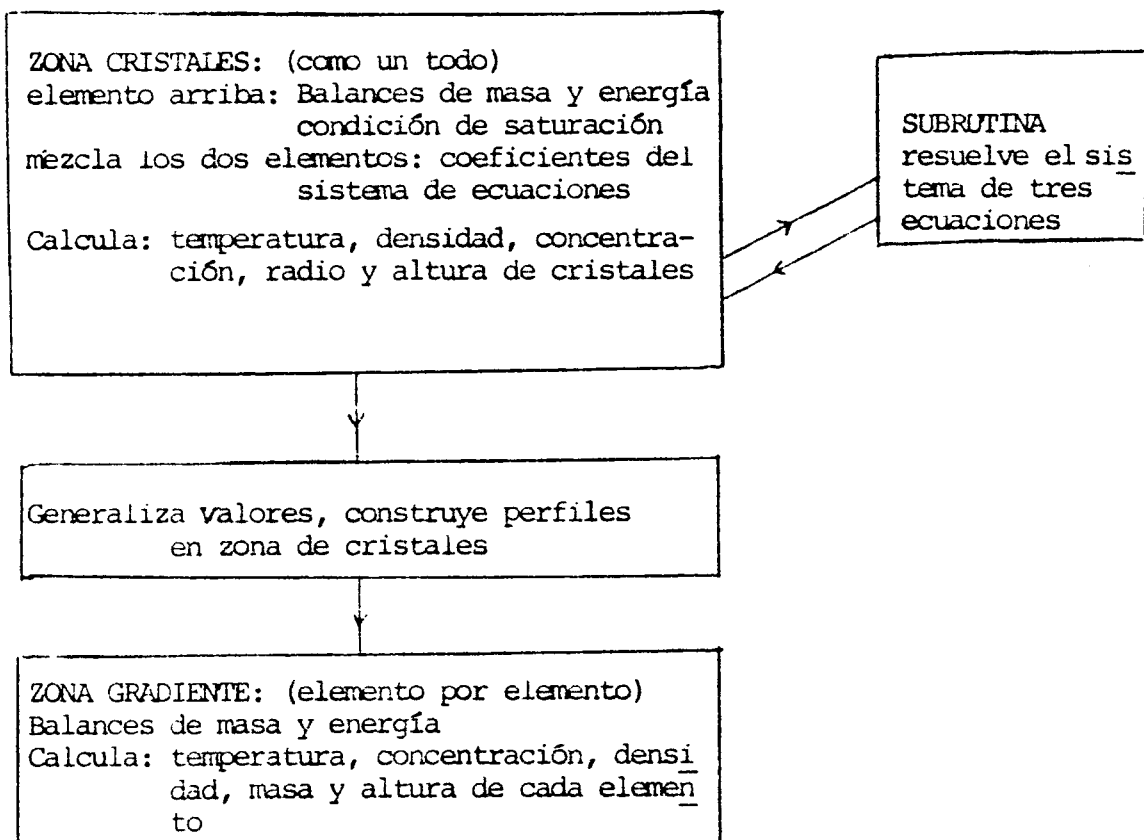


FIGURA V-6. Parte central para Disolución con fuerte convección. (Ec. V-6 a 8), (Ec. V-2 a 6)

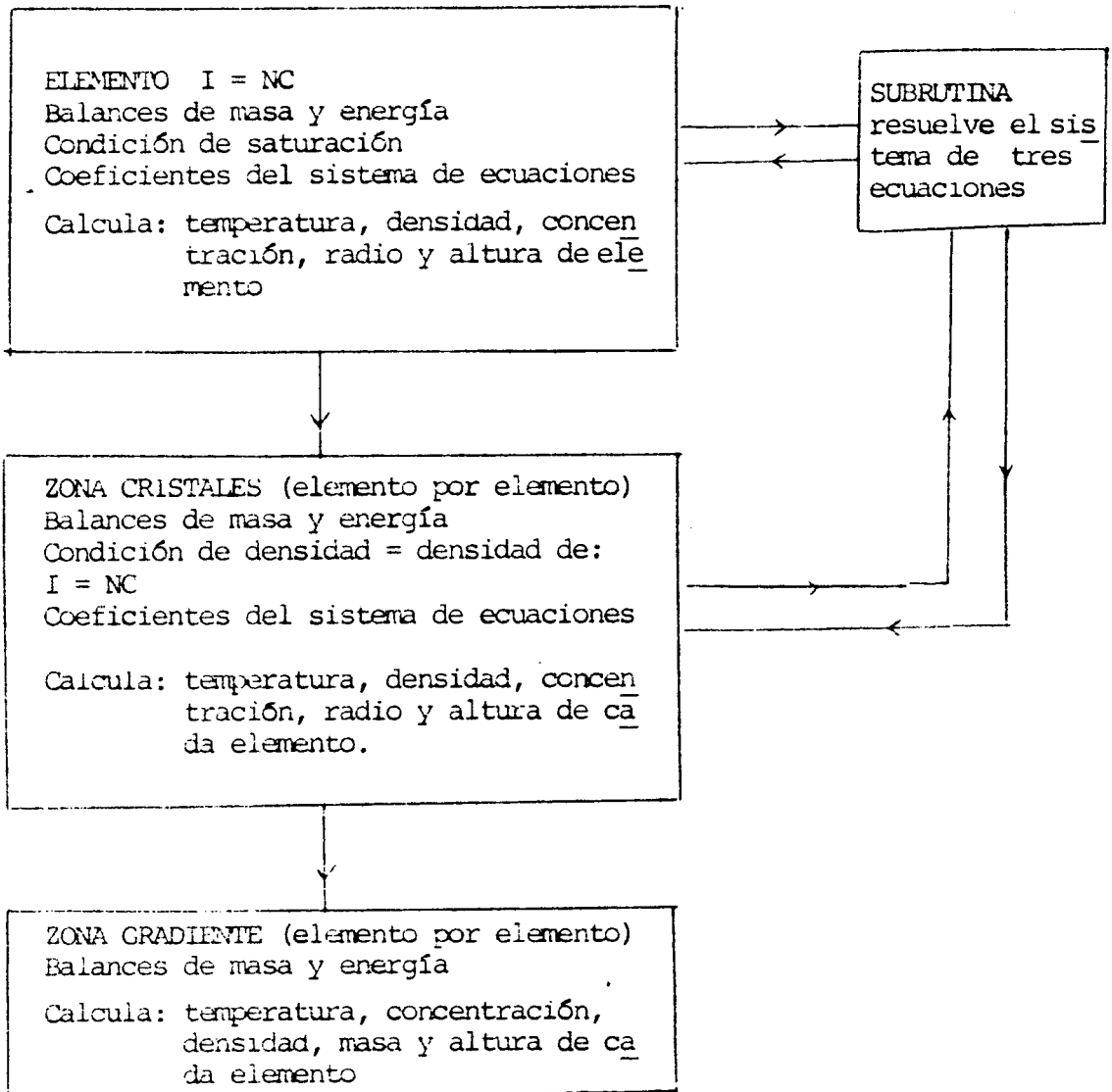


FIGURA V-7. Parte central para Disolución con conducción (Ec. V-9 a 12), (Ec. V-2 a 6)

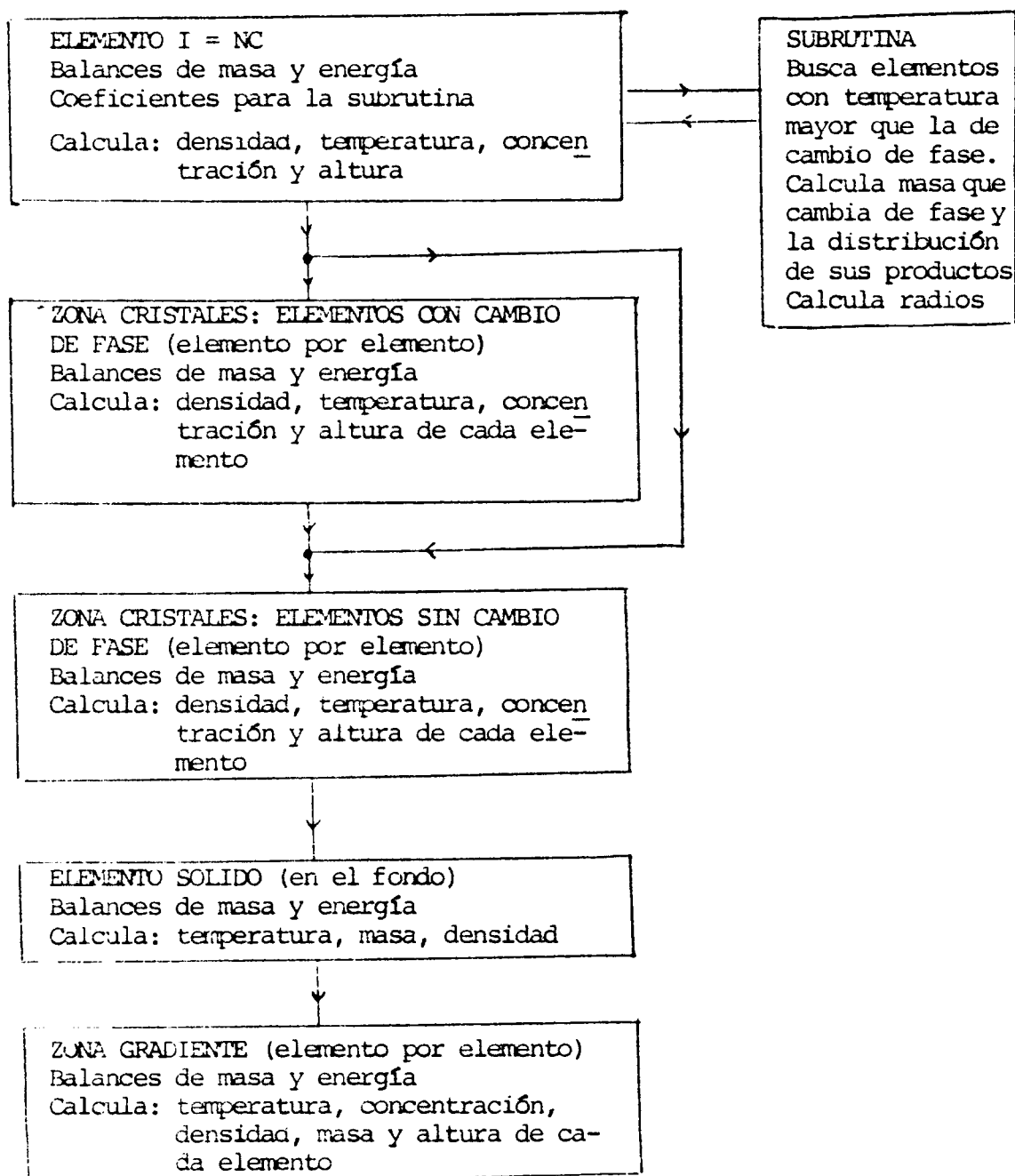


FIGURA V-8. Parte central para Cambio de Fase (Ec. V-13 a 17), (Ec. V-2 a 6), (Ec. V-12)

## CAPITULO VI

### AJUSTE DEL MODELO

#### VI.1 Compatibilización de propiedades

El modelo planteado en el capítulo anterior incluye, además de los balances de masa y energía, ecuaciones donde intervienen la densidad y la concentración de la solución. De los diversos datos de bibliografía se han elegido las tablas del Apéndice AI. La densidad se consideró un polinomio de  $T$  y  $c$  cuyos coeficientes se calcularon con los datos de tablas (Apéndice AI). Estos últimos cubren el rango de trabajo en temperatura:  $(0 \text{ a } 40)^\circ\text{C}$  pero no en concentración  $(0,01 \text{ a } 0,24)$  Kg sal anhidra/Kg solución. Sin embargo el ajuste funcional  $\rho(T, c)$  se desvía de los valores no saturados como máximo en  $\pm 0,5\%$  y de los valores saturados en  $\pm 1\%$ , razón por la cual las densidades se calculan con  $\rho(T, c)$  en todos los intervalos de operación del sistema. La concentración de saturación se ajusta también en función de la temperatura por medio de un polinomio. Para la densidad de saturación se usa  $\rho_{SS}(T, c_{SS})$  sola o combinada con  $c_{SS}(T)$ . Es decir:

$$\rho(T, c) = A_1 T^3 + A_2 T^2 + A_3 c^2 + A_4 Tc + A_5 T + A_6 c + A_7$$

$$c_{SS}(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$$

$$\rho_{SS}(T) = \rho(T, c_{SS}) \quad \text{o} \quad \rho_{SS}(T) = \rho(T, c_{SS}(T))$$

Para evitar la resolución de sistemas de ecuaciones de orden alto, se desarrolla en serie en cada iteración  $\rho(T, c)$  y  $c_{SS}(T)$ . Esta aproximación se justifica teniendo en cuenta que el paso de la red temporal  $\Delta t$ , es de 3 minutos en la primera etapa y de 1 minuto en el resto de la modelización y la duración de la experiencia se prolonga por varios días. Estos desarrollos en serie permiten usar un método explícito

en la resolución. Por lo tanto:

$$f(z, t + \Delta t) = f(z, t) + \left. \frac{\partial f}{\partial t}(z, t) \right|_{z, t} \cdot dt$$

$$y: \left. \frac{\partial f}{\partial t}(z, t) \right|_{z, t} = \left. \frac{\partial f}{\partial T} \right|_{z, t} \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{z, t} + \left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{z, t} \cdot \left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_{z, t}$$

$$\text{siendo: } A_0(z, t) = \left. \frac{\partial f(T, c)}{\partial T} \right|_{z, t} \quad B_0(z, t) = \left. \frac{\partial f(T, c)}{\partial c} \right|_{z, t}$$

$$\text{con: } \left. \frac{\partial T}{\partial t}(z, t) \right|_{z, t} \cdot dt = T(z, t + \Delta t) - T(z, t)$$

$$\left. \frac{\partial c}{\partial t}(z, t) \right|_{z, t} \cdot dt = c(z, t + \Delta t) - c(z, t)$$

Las derivadas parciales se evalúan a partir de la forma funcional  $f(T, c)$ . Para la concentración de saturación se obtiene:

$$c_{ss}(t + \Delta t) = c_{ss}(t) + \left. \frac{\partial c_{ss}(z, t)}{\partial t} \right|_{z, t} \cdot dt$$

$$\text{con } \left. \frac{\partial c_{ss}(z, t)}{\partial t} \right|_{z, t} = \left. \frac{\partial c_{ss}(T)}{\partial T} \right|_{z, t} \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{z, t} \quad \text{siendo: } \phi_2(T) = \left. \frac{\partial c_{ss}(T)}{\partial T} \right|_{z, t}$$

Para la densidad de la solución saturada:

$$f_{ss}(z, t + \Delta t) = f_{ss}(z, t) + \left. \frac{\partial f_{ss}(z, t)}{\partial t} \right|_{z, t} \cdot dt$$

$$\begin{aligned} \text{con } \left. \frac{\partial f_{ss}(z, t)}{\partial t} \right|_{z, t} &= \left. \frac{\partial f_{ss}}{\partial T} \right|_{z, t} \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{z, t} + \left. \frac{\partial f_{ss}}{\partial c_{ss}} \right|_{z, t} \cdot \left. \frac{\partial c_{ss}}{\partial T} \right|_{z, t} \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{z, t} \\ &= \left[ A_0(z, t) + B_0(z, t) \cdot \phi_2(z, t) \right] \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial t} \right|_{z, t} \end{aligned}$$

La importancia del manejo de la densidad y la concentración de saturación se advierte en dos puntos. El primero consiste en que la densidad es uno de los datos experimentales del modelo, de manera que en la concordancia entre resultados y medidas influyen las expresiones funcionales elegidas además de las hipótesis del modelo y los errores experimentales. El segundo punto está incluido en el modelo mismo, en el cual la densidad no es un producto calculado con el único objeto de comparar con la experiencia; por el contrario, densidad y concentración de saturación juegan un papel tan importante como los balances de masa y energía al participar en la determinación de las temperaturas finales y en la masa de cristales que se disuelve.

## VI.2 Disolución con fuerte convección (1a. etapa, hasta 1d 12h).

El modelo no incluye ningún parámetro externo de ajuste, los balances de masa y energía y la condición de saturación son suficientes para calcular los valores de las magnitudes en función de  $z$  y  $t$ . La dinámica del proceso está determinada por la potencia externa entregada y la condición de que la solución esté siempre saturada que, en esencia, son las transferencias de calor en el sistema líquido cristales y la velocidad de disolución. Los resultados del modelo para la altura de cristales y para la temperatura y densidad en el borde de los mismos se muestran en la Fig. VI.1 junto a las medidas experimentales. La discrepancia durante las horas de corte de potencia estriba en que el modelo impone  $Q_e(t) = 0$  que implica no sólo la disminución de temperatura sino un recristalización que en la experiencia parece no existir. En la Fig. VI.2 se muestran los perfiles de temperatura y densidad iniciales y en dos tiempos diferentes. La concordancia con los datos experimentales es buena y deben hacerse las siguientes observaciones: a) La capa superficial no está modelizada en temperaturas, como se dijo en el capítulo V; ésta es la razón de la discrepancia de temperaturas cerca de la superficie; en densidades no está modelizada tampoco pero está incluida en el perfil inicial y los flujos difusivos de sal son lo su

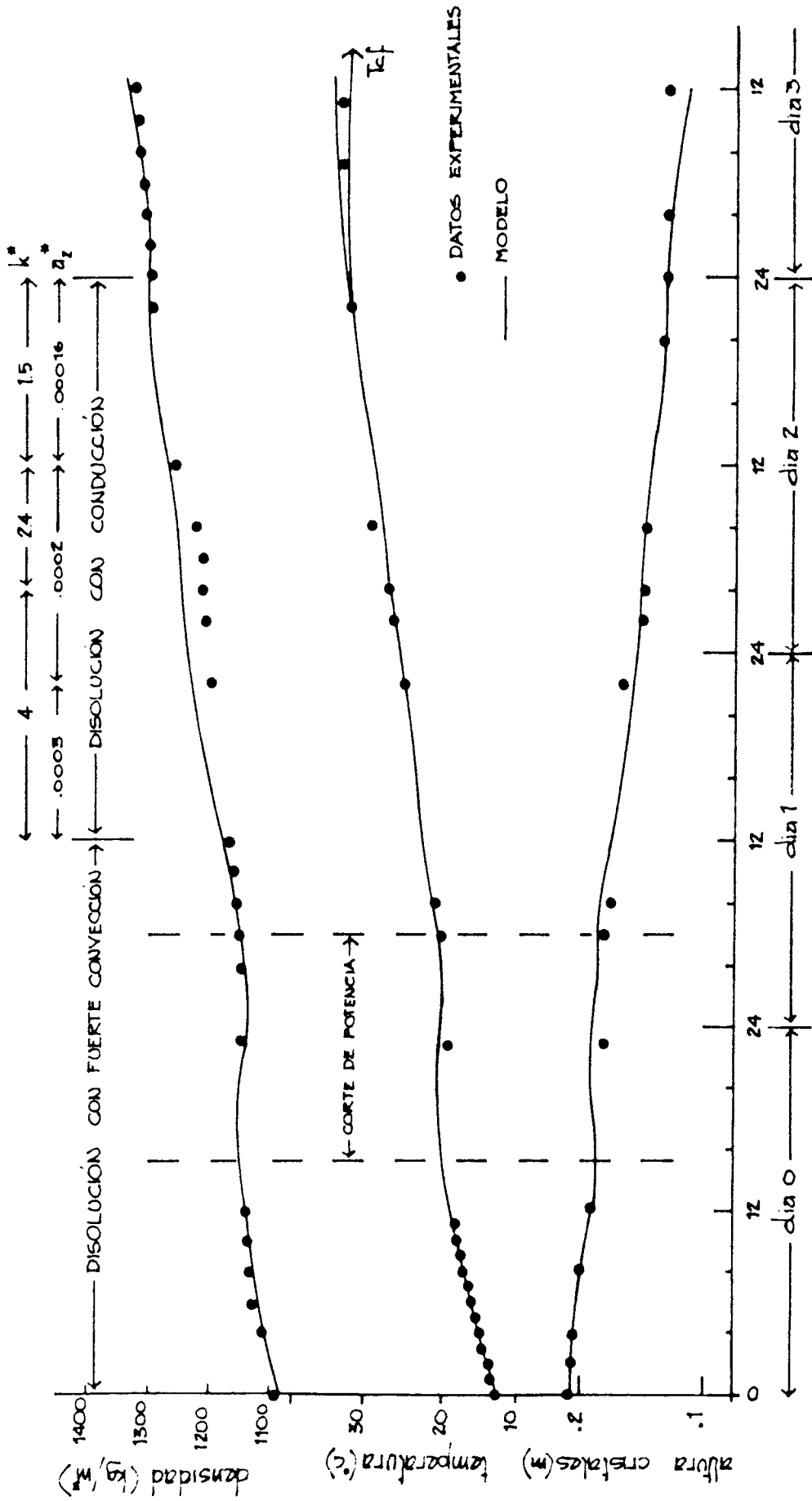


FIGURA VI.1 Disolución: Temperatura y densidad en el borde de los cristales y altura de cristales en función del tiempo

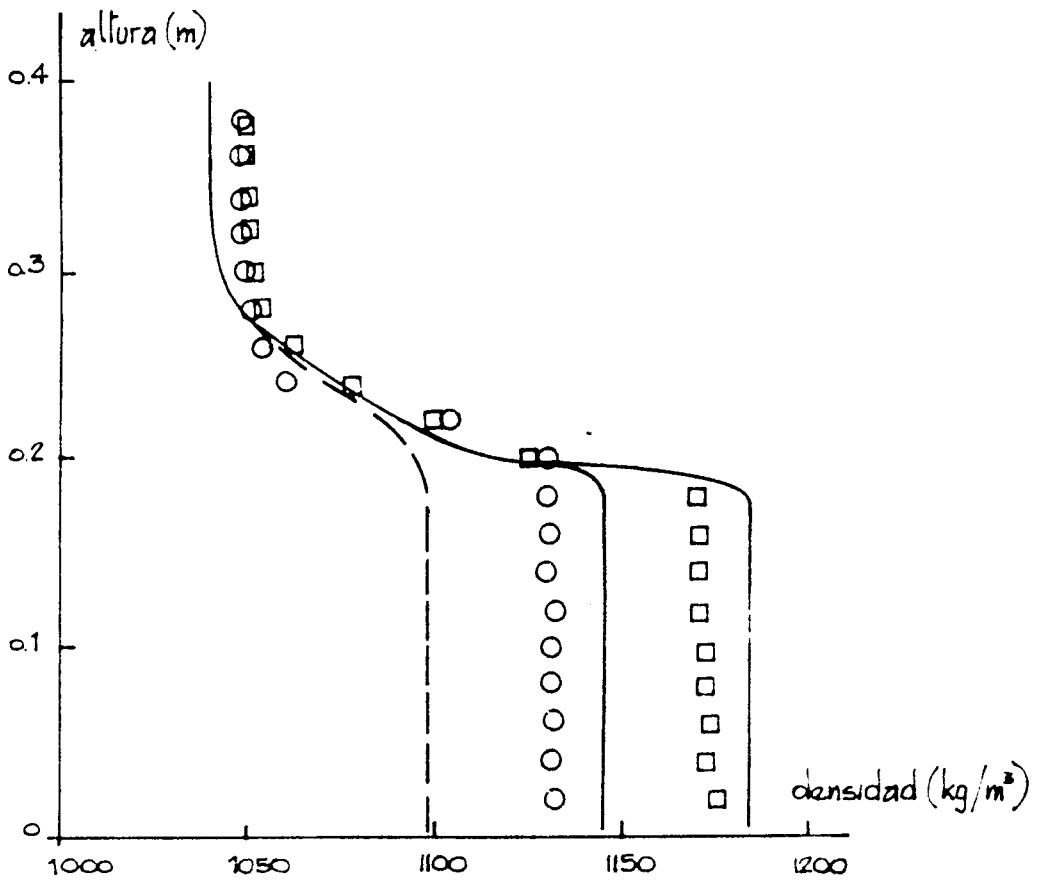
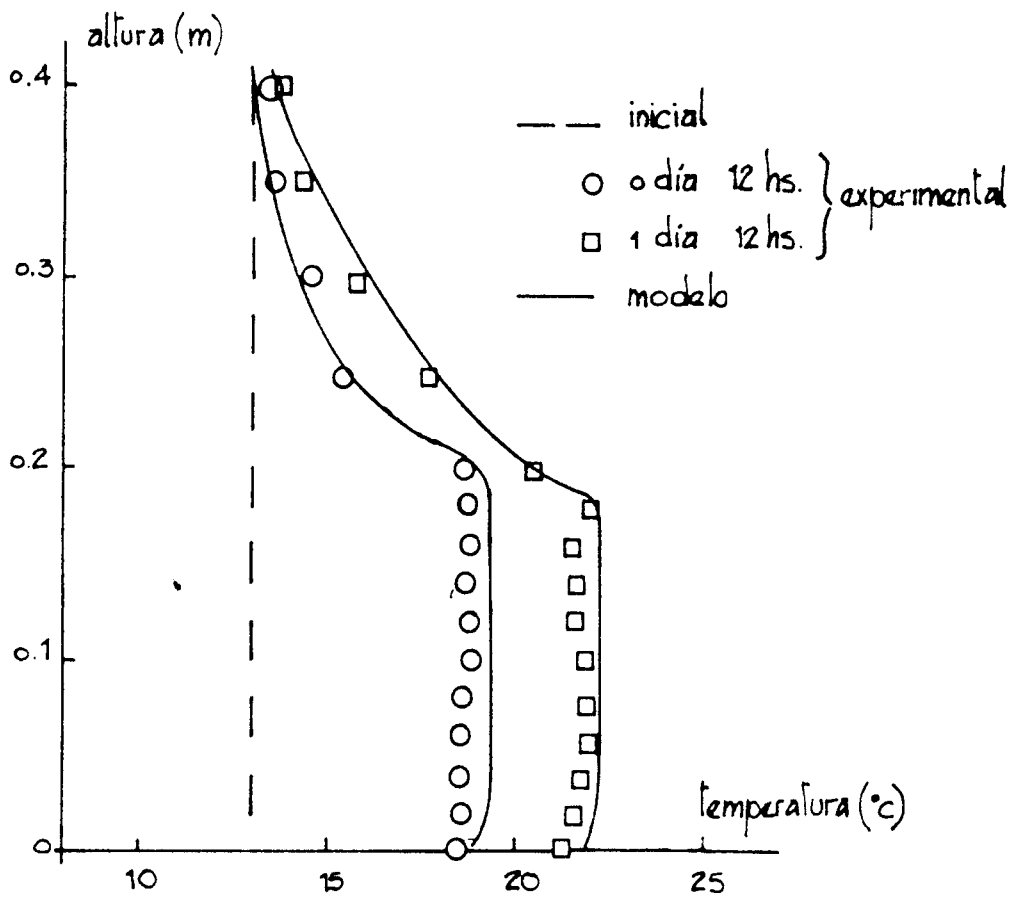


FIGURA VI.2 Disolución con fuerte convección. Perfiles de densidad y temperatura

ficientemente pequeños para producir variaciones apreciables durante la experiencia. b) La zona de gradiente está bien modelizada, lo que corrobora en temperatura pero sobretodo en densidad el mecanismo propuesto para la aparición de fuertes gradientes de concentración en la región donde hubo cristales. En la región donde inicialmente hubo líquido solamente los flujos difusivos tienden a modificar apreciablemente el perfil de temperaturas hacia el estado estacionario; el perfil de densidad que permanece prácticamente inalterado está determinado por el de temperaturas y el de concentración cuya evolución hacia el estado estacionario es mucho más lenta que en el caso térmico dado que  $k/\rho \cdot C_p \ll D$  (Apéndice I). c) En la zona de cristales las temperaturas difieren en menos de medio grado y la extraña curvatura, que persiste en la siguiente etapa no está modelizada. Esta deformación del perfil de temperaturas puede ser atribuible al corte de potencia dado que es detectada a partir de ese instante y que en experiencias previas sin este inconveniente no ha sido observada. En cuanto a la inclusión de un elemento inferior a temperatura menor, donde no existe disolución, reproduce adecuadamente los valores cercanos al fondo. El perfil de densidad discrepa en 1%, que está dentro del error de ajuste de la forma funcional, como se dijo en VI.1, debiendo añadirse la eventualidad de una sobresaturación que aquí no se ha tenido en cuenta y a la que el sulfato de sodio disuelto en agua accede con facilidad. d) Por último la altura  $H_c(t)$  concuerda bien lo que indica que la masa de cristales que se está disolviendo está cerca del valor real.

### VI.3 Disolución con conducción (2a. etapa: 1 día 12h a 3 días 2 horas).

Esta etapa tiene dos parámetros de ajuste: un coeficiente de la forma funcional de la concentración de saturación  $a_2^*$  y una conductividad térmica global,  $k^*$ . En la expresión para la concentración,  $c_{SS}(T+\Delta T) = c_{SS}(T) + \varnothing_2(T) \cdot \Delta T$  con  $\varnothing_2(T) = a_1 + 2 a_2 \cdot T$ , modificar  $a_2$  significa modificar la línea correspondiente del diagrama de fase. Los valores de  $a_2^*$  son la herramienta analítica que permite admitir sobre o sub satura

ción, al tratar de cuantificar el ancho de la línea de saturación. A los efectos del modelo  $a_2^*$  controla la máxima temperatura en la zona de cristales en  $z = H_C$  al relacionar la masa de decahidrato que se disuelve con la temperatura. Al resolver el modelo numérico se eligieron los valores de  $a_2^*$  que producían adecuadamente  $T(H_C, t)$  y  $H_C(t)$ . Los valores de  $a_2^*$  son:

desde	hasta		
1d 12h	1d 22h	$a_2^* = 0,0003$	} (Kg al anhidra/ Kg solución) (°C) <sup>-2</sup>
1d 22h	2d 12h	$a_2^* = 0,0002$	
2d 12h	2d 24h	$a_2^* = 0,00016$	

El coeficiente  $k^*$  engloba al fenómeno de convección que va desapareciendo y al mecanismo de conducción que es el responsable del perfil de temperaturas.  $k^*$  determina, por lo tanto la pendiente de la temperatura en la zona de cristales y con este criterio se han elegido los valores al resolver el modelo. El aumento paulatino del mecanismo de transporte por conducción lleva consigo una disminución del valor de  $k^*$  hasta el valor correspondiente al fluido estratificado cuando la convección ha desaparecido totalmente. Los valores de ajuste de  $k^*$  son:

desde	hasta		
1d 12h	2d 4h	$k^* = 4$	} watt/m °C
2d 4h	2d 12h	$k^* = 2.4$	
2d 12h	2d 24h	$k^* = 1.5$	

En la Fig. VI.1 se muestra la altura de cristales y la temperatura y densidad en el borde de los mismos en función del tiempo. Se indican los valores de  $a_2^*$  y  $k^*$ . La concordancia entre los valores experimentales y los resultados del modelo concuerdan adecuadamente confirmando la validez de las hipótesis del modelo.

Los elementos en que se plantean los balances del modelo son de masa de solución constante. Esta elección simplifica las ecuaciones al eliminar flujos de masa que entren y salgan de los elementos, en la zona de cristales y permite plantear los flujos de difusión con respecto al centro de la masa en la zona de gradiente. En los elementos de la zona de cristales el único flujo másico no nulo es el de decahidrato. El hecho que la densidad no sea constante hará que estos elementos incrementen su volumen con el tiempo lo que debe tenerse en cuenta al resolver el modelo con un método numérico. A medida que los elementos crecen la discretización debida al método de diferencias finitas se hace más notorio e influye en los resultados. Para evitar que la modelización se torne demasiado grosera, se subdividen los elementos asignándoles los valores correspondientes del perfil continuo. Esta subdivisión se hace cuando el criterio del operador lo juzga necesario y no está incluida en los programas FORTRAN. Un ejemplo del crecimiento de los elementos y de su subdivisión se muestra en la Fig. VI.3. En la misma se observa con más detalle la extraña curvatura del perfil experimental que se discutió en la sección anterior. La curvatura de la temperatura en la zona de cristales  $\partial^2 T / \partial z^2$ , tiene distinto signo en el perfil experimental y en el del modelo; esta limitación proviene del modelo mismo como se puede comprobar de las ecuaciones diferenciales del Apéndice AII.

Los perfiles de temperatura y densidad para dos tiempos distintos se muestran en la Fig. VI.4. Las observaciones hechas para los perfiles de la primera etapa, en la sección anterior, son en su mayor parte válidas; se debe destacar que en el perfil de temperatura la no simulación de la capa superficial se hace cada vez más notoria y que la falta de medidas experimentales de densidad cerca del fondo, como se explicó en el Capítulo IV, impiden una comparación más precisa con el modelo. En líneas generales el ajuste de los perfiles puede considerarse satisfactorio.

El comienzo de esta etapa está fijado por el resultado experimental que señala la aparición de un gradiente de tempera-

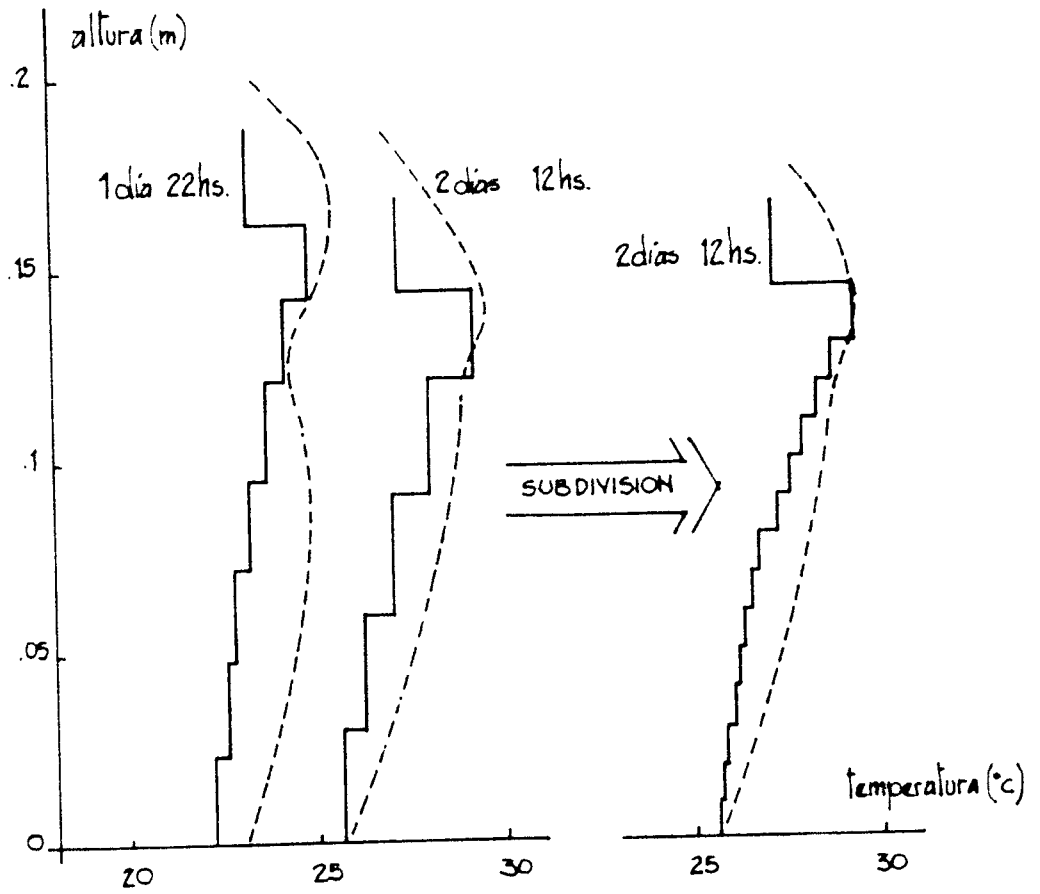


FIGURA VI.3 Crecimiento y subdivisión de elementos en el modelo computacional

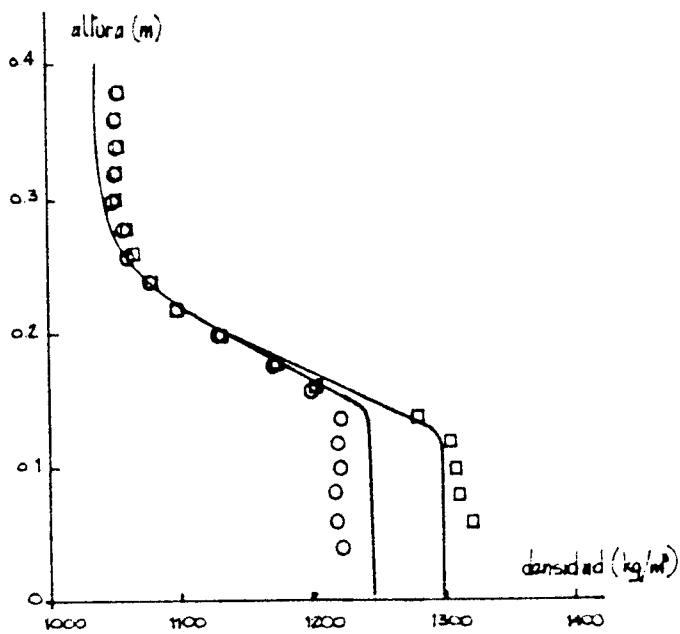
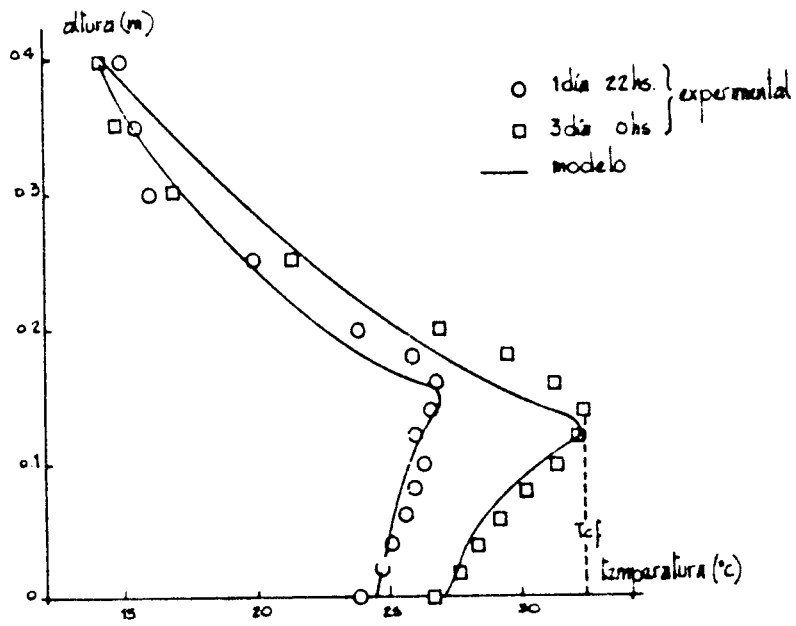


FIGURA VI.4 Disolución con conducción. Perfiles de densidad y temperatura

tura en la zona de cristales. El final está determinado por el alcance de la temperatura de cambio de fase; experimentalmente ésta se alcanza en  $t = 3d\ 2h$ :  $T(z=H_c, 3d\ 2h) = 32,3\ ^\circ C$ ; en el modelo el elemento  $I = N_c$ , de  $0,016\ m$  de espesor alcanza los  $32,3\ ^\circ C$  en  $t = 2d\ 23h\ 58$  minutos, resultado que puede considerarse bueno.

#### VI.4 Cambio de fase (3a. etapa: de 3d 0h a 4d 22h)

Los parámetros de ajuste de esta etapa  $h^*$  y  $h_c^*$  son en esencia coeficientes de transferencia de calor de tipo convectivo entre los cristales y la solución circundante. En  $h_c^*$  están englobados el intervalo de iteración  $\Delta t$ , el área de contacto entre cristales y solución y el coeficiente de transferencia:

$$h_c^* = (\text{área de contacto}) \times (\text{coeficiente de transferencia}) \times \Delta t$$

(Ec VI.1)

y regula el valor de la temperatura de los cristales en función del tiempo, la cual a su vez influye en la cantidad de decahidrato que cambia de fase. Al resolver el modelo numérico los valores de  $h_c^*$  no acusan una variación apreciable y son:

desde	hasta		
3d 0h	3d 4h	$h_c^* = 150$	
3d 4h	3d 12h	$h_c^* = 200$	Joules/ $^\circ C$
3d 12h	4d 22h	$h_c^* = 150$	.

El parámetro  $h^*$  es un coeficiente de transferencia convectivo y determina la masa de cristales que cambia de fase a través de:

$$\delta m_c = h^* \times \frac{(T_{\text{solución}} - T_{\text{cristales}})}{Q_{cf}} \times (\text{área de contacto}) \times \Delta t$$

(Ec. VI.2)

y por lo tanto la altura de los cristales en función del tiempo

po. Los valores de  $h^*$  con los que se ajusta el modelo son:

	3d 0h	$h^* = 80$	} variación lineal
	3d 4h	$h^* = 40$	
	3d 12h	$h^* = 20$	} → variación lineal
	4d 6h	$h^* = 20$	
			} constante
	4d 22h	$h^* = 12$	} → variación lineal
con $h^*$ en $\frac{\text{watt}}{\text{m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}}$			

Ambos parámetros influyen directa o indirectamente en la temperatura de los elementos que cambian de fase y en la altura de los cristales. El hecho que uno solo de ellos presente una variación acusada permite decir que un sólo coeficiente adecuado puede englobar el efecto de ambos. Por otra parte lo que diferencia esta etapa de las anteriores es que se debe hacer uso de la geometría, a través del radio de los cristales, al calcular el área de contacto.

En la Fig. VI.5 se muestra la altura de cristales y la densidad y temperatura en el borde de los mismos. Se observa que en temperatura y densidad los resultados del modelo concuerdan bien con los valores experimentales, mientras que en la altura de cristales la discrepancia es evidente. En la Fig. VI.6 que muestran los perfiles de temperatura y densidad para dos tiempos distintos, la discrepancia en  $H_c(t)$ , distorsiona los perfiles lo que se discute en el párrafo siguiente. Con respecto a los perfiles las observaciones referidas a ellos en etapas anteriores tienen validez y aparte del ajuste de  $H_c$  la concordancia entre la experiencia y el modelo es satisfactoria.

Resulta evidente que para lograr un ajuste razonable de  $H_c(t)$  durante el cambio de fase se debe reformular parcial o totalmente el modelo, ya que alterando  $h^*$  ó  $h_c^*$  y  $h^*$  a la vez no se obtienen mejoras sustanciales en  $H_c(t)$  y la temperatura en el borde de cristales se desajusta sensiblemente. La validez parcial del modelo se verifica al desplazar los perfiles de tem-

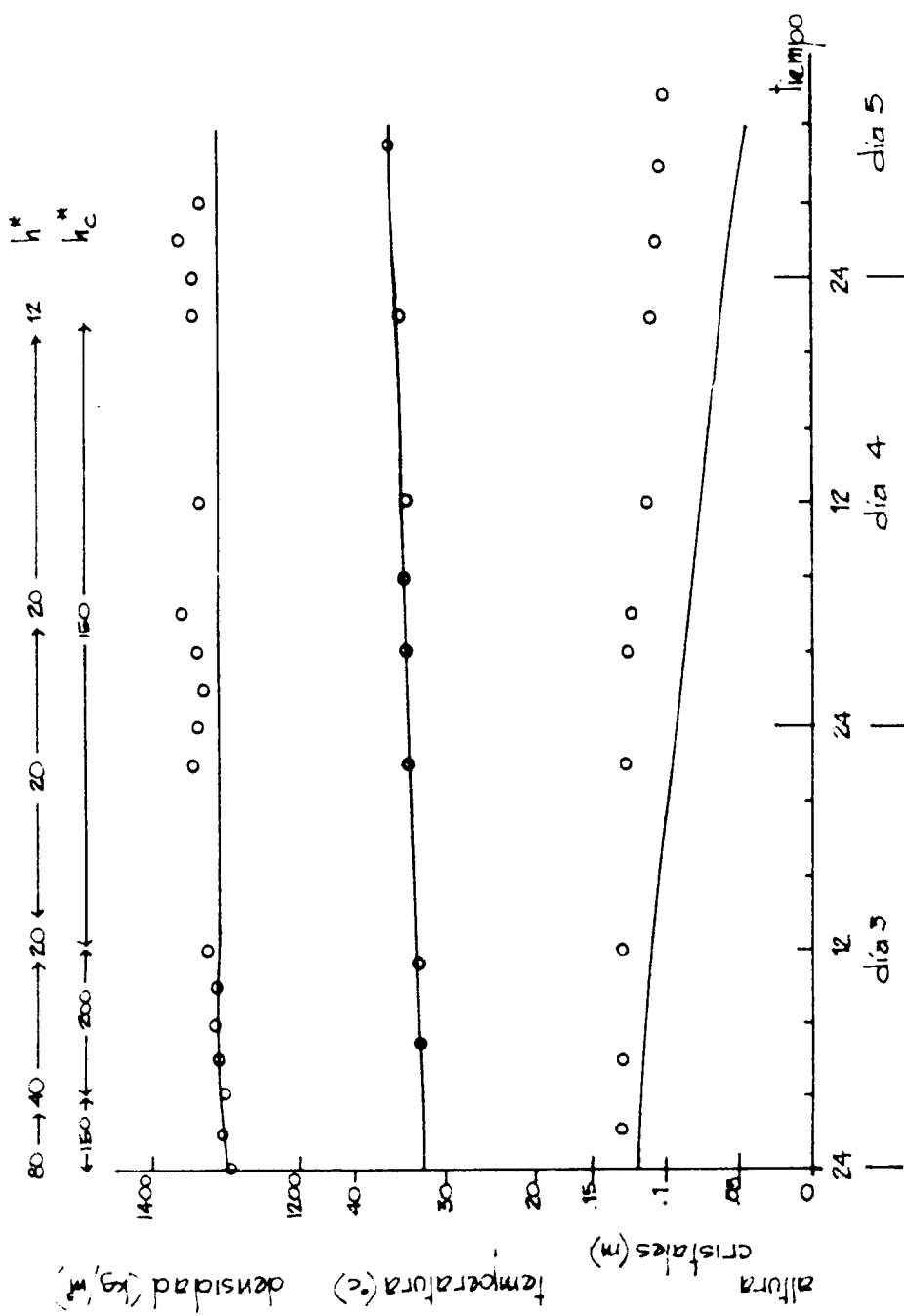


FIGURA VI.5 Cambio de fase: temperatura y densidad en el borde de los cristales y alturas de cristales en función del tiempo

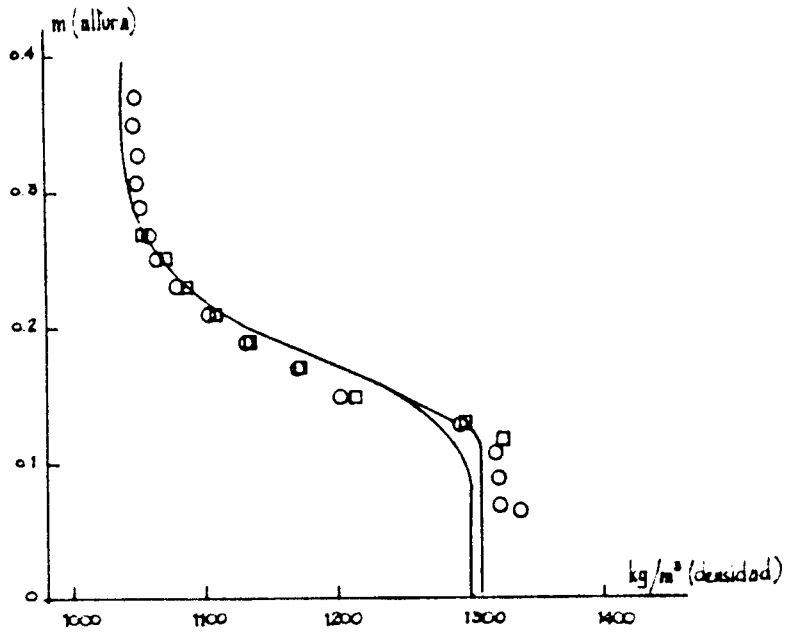
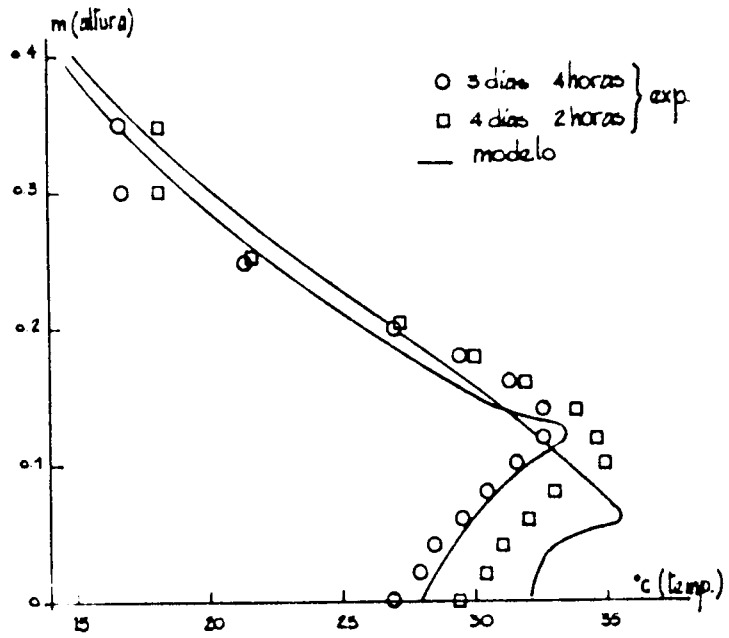


FIGURA VI.6 Cambio de fase: perfiles de densidad y temperatura

paratura hacia arriba haciendo coincidir  $H_c$  del modelo con  $H_c$  experimental como se muestra en la Fig. VI.7, cuyo resultado es una buena concordancia de los perfiles del modelo y los experimentales. Este hecho permitirá conservar algunas de las ecuaciones y plantear nuevas hipótesis para reformular las otras como se analiza en el capítulo siguiente.

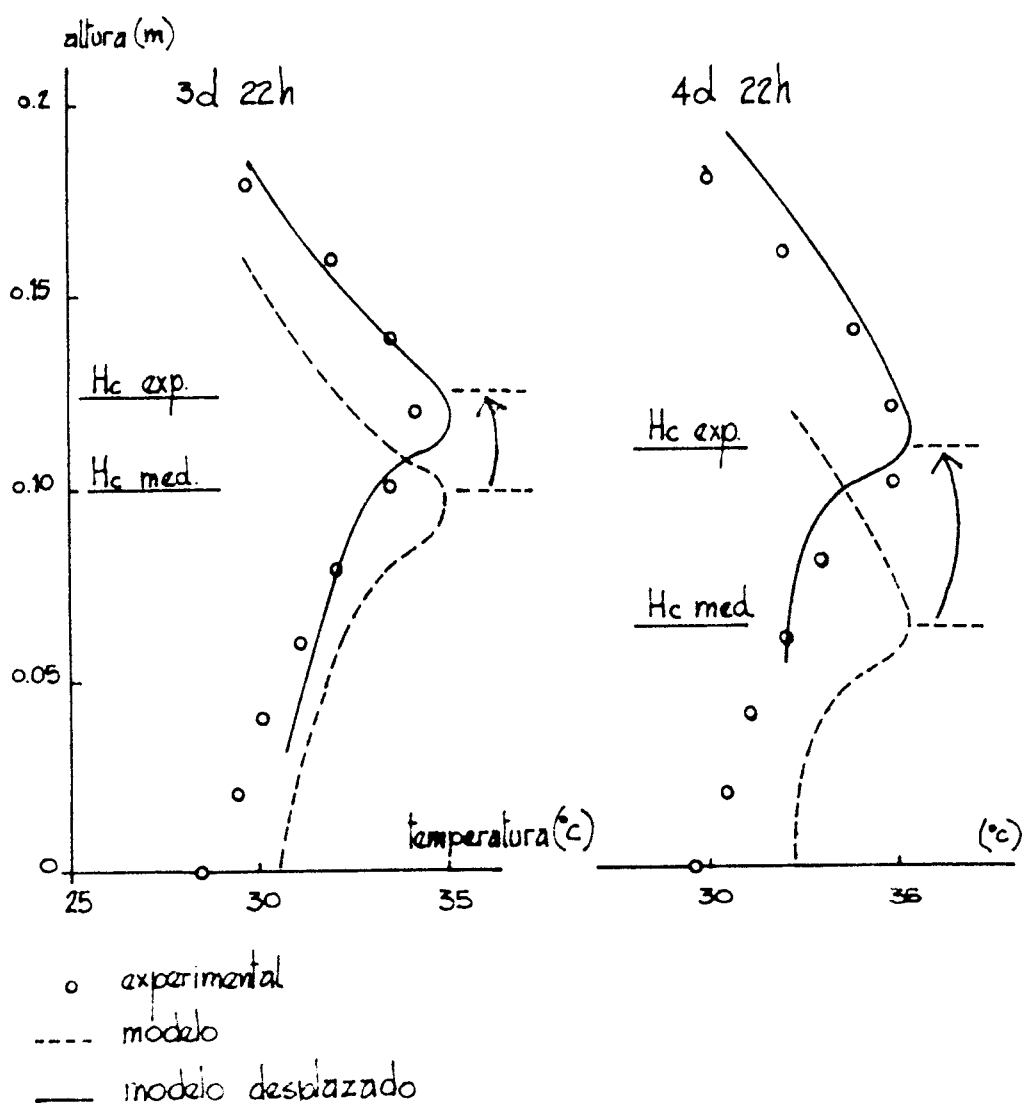


FIGURA VI.7 Perfiles de temperatura desplazados en  
 $(H_c \text{ exp} - H_c \text{ modelo})$

## CAPITULO VII

### DISCUSION FINAL

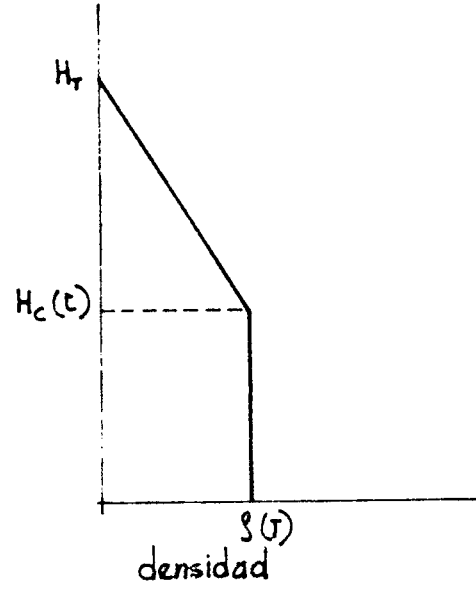
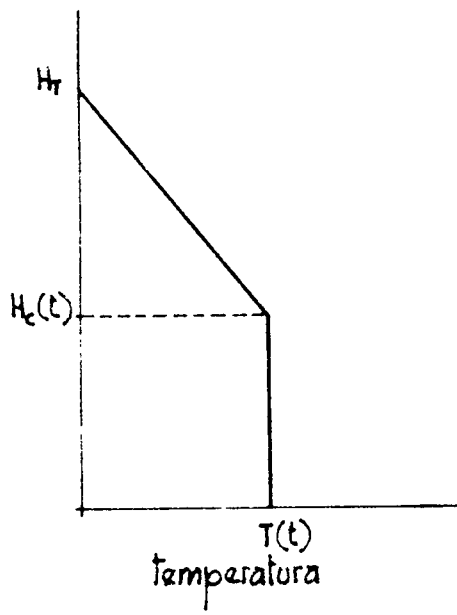
#### VII.1 Las etapas de disolución

El modelo fenomenológico propuesto concuerda muy bien con la experiencia durante la 1a. y 2a. etapa que corresponden a los procesos de disolución como se mostró en las figuras VI.1 , VI.2 y VI.4. Esto confirma las hipótesis involucradas en estos procesos:

- a) Disolución uniforme gobernada por la condición de saturación y una fuerte convección del líquido entre cristales que uniformiza instantáneamente las magnitudes físicas, para la primera etapa.
- b) Disolución de cristales hasta una sobresaturación del 10% y la sustitución del mecanismo convectivo por uno de tipo conductivo, en la segunda etapa.

La experiencia también muestra que en la zona líquida de gradiente los perfiles de temperatura y densidad son prácticamente lineales. El modelo fenomenológico lo confirma. Estos resultados indican que en líneas generales los perfiles de temperatura y densidad durante las etapas de disolución son muy sencillos como se muestran en la figura VII.1. En la primera etapa están determinados por  $T(t)$ ,  $\zeta(t)$  y  $H_c(t)$  y en la segunda por  $T(t)$ ,  $T_1(t)$ ,  $H_c(t)$  y  $\zeta(T)$ . Cabe preguntarse si sobre la base de aceptación de estas formas para los perfiles será posible plantear un modelo analítico muy simplificado que permita deducir las funciones recién enunciadas a partir de los balances de masa y energía. Este modelo tendría la ventaja de poner en evidencia las hipótesis básicas que determinan la solución del proceso de disolución y disponer de un método de cálculo muy rápido para evaluar el comportamiento de

a) primera etapa



b) segunda etapa

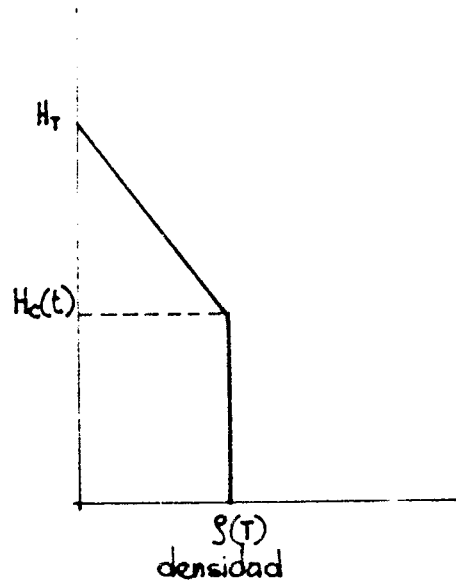
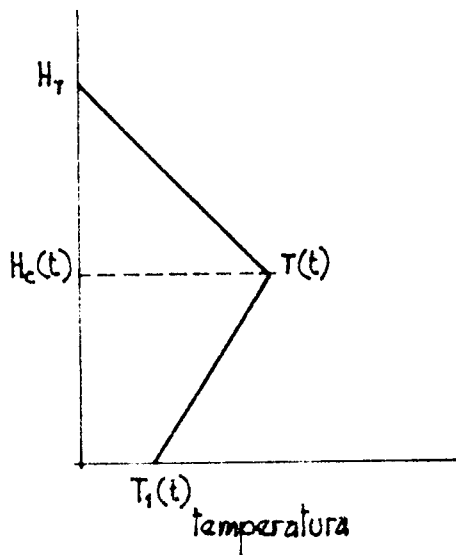


FIGURA VII.1 Perfiles típicos de las etapas de disolución

pozas con sal a escala real.

A continuación se muestra que el planteo es válido; a esos efectos se deben aceptar algunas hipótesis simplificativas:

1) La independencia con el tiempo de la temperatura ambiente  $T_a$ , de la potencia eléctrica entregada  $Q_e$  y de la altura total de la poza  $H_T$ .

2) La constancia de las propiedades físicas de la solución: conductividad térmica y calor específico. Para la densidad se toma su valor promedio en el intervalo de trabajo. La concentración de saturación se aproxima linealmente en los intervalos de temperatura de cada una de las etapas:

$$\text{1a etapa: } 13^\circ\text{C} \leq T \leq 22^\circ\text{C} \quad C_{SS}(T) = 0.008 T$$

$$\bar{\rho}_{SS}(T) = 1140 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{2a etapa: } 22^\circ\text{C} \leq T \leq 32,3^\circ\text{C} \quad C_{SS}(T) = 0,0145 T - 0,142$$

$$\bar{\rho}_{SS}(T) = 1250 \text{ kg/m}^3$$

con  $C_{SS}$  en kg sal anhidra por kg de solución.

3) Para la segunda etapa se admite una sobresaturación promedio del 10% y se propone para la temperatura de fondo el 61% de la temperatura en el borde de los cristales, a través del coeficiente  $a$ .

Estas hipótesis en esencia determinan  $T_1(t)$  como función del tiempo ya que los balances globales de masa y energía no permiten obtener la pendiente del perfil en la zona de cristales durante la 2a etapa.

El balance de masa se plantea durante un intervalo de tiempo  $\Delta t$  para el cual los perfiles cambian según se muestra en la figura VII.2 y da lugar a una ecuación diferencial para  $H_c$  que

permite encontrar  $H_c(T)$ :

$$\frac{dH_c}{H_c} = \frac{\bar{\rho}_{ss} \cdot \beta}{\rho_c (1-\beta)} \cdot \frac{d(C_d - C_{ss}(T))}{C_d - C_{ss}(T)} \cong 0,5 \frac{d(C_d - C_{ss}(T))}{C_d - C_{ss}(T)}$$

Se observa que el valor de los parámetros físicos, supuestos constantes según la hipótesis 2), da para el coeficiente un valor del orden de 0,5.

La integración de la ecuación es inmediata, dando:

$$H_c^2(T) = H_c^2(T_0) \cdot \frac{C_d - C_{ss}(T)}{C_d - C_{ss}(T_0)}$$

Se ve que la dependencia de  $H_c$  con  $T$  está dado por  $C_{ss}(T)$ .

La figura VII.3 muestra la curva  $H_c(T)$  experimental, la calculada con el modelo computacional y la obtenida con este modelo analítico. Se puede ver que el resultado obtenido con este último es muy aceptable.

El balance energético también se plantea en un intervalo de tiempo  $\Delta t$  aceptando que  $H_c$  dependa de  $T$  según se dedujo del balance de masa. Dicho balance permite encontrar una ecuación algebraica para  $t(T)$ :

$$t - t_i = \frac{A}{Q_e} \cdot \left[ \rho_c (1-\beta) \cdot C_{pe} + \bar{\rho}_{ss} \cdot \beta \cdot \frac{(1+\beta)}{2} \cdot \frac{C_p}{4} (\bar{\rho}_{ss} + \rho_0) \right] \cdot [H_c \cdot T - H_{ci} \cdot T_i] -$$

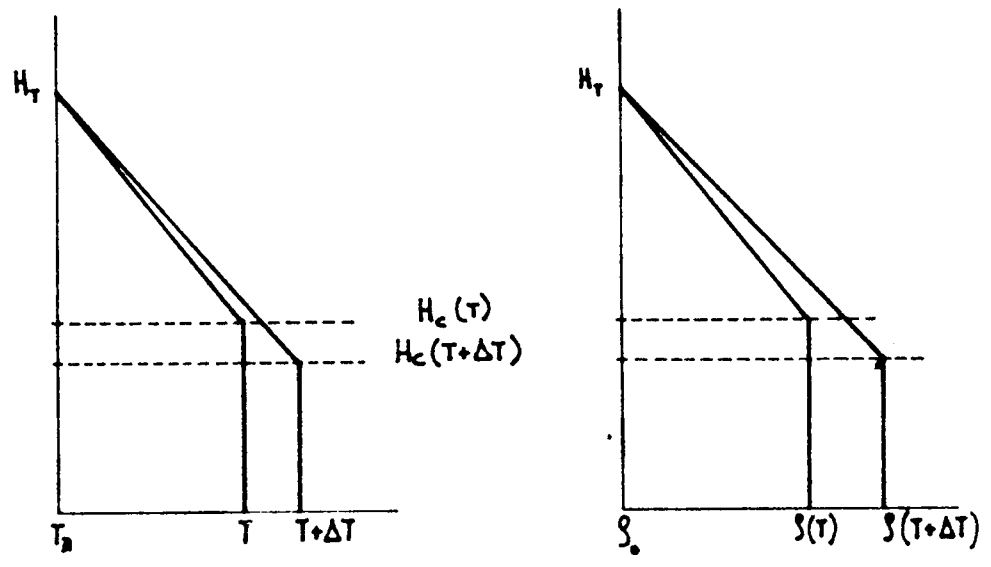
$$- \frac{A}{Q_e} \left[ \rho_c (1-\beta) \cdot Q_d + \frac{C_p}{4} T_0 (\bar{\rho}_{ss} + \rho_0) \right] \cdot [H_c - H_{ci}] + \frac{A}{Q_e} \cdot \frac{(\bar{\rho}_{ss} + \rho_0) \cdot C_p \cdot H_T}{4} \cdot (T - T_i)$$

El subíndice  $i$  indica los valores iniciales para cada etapa:

	1a etapa	2a etapa
a	1	0,61
$t_i$	0d 0hs	1d 12 hs
$T_i$	13°C	22°C
$H_{ci}$	0,21 m	0,182 m

Con el fin de comparar con el modelo computacional y con los resultados experimentales se calcula  $\rho_{ss}(t) = \rho_{ss}(T(t))$  con la expresión del Apéndice I y la ecuación  $t(T)$ .

a) primera etapa



b) segunda etapa

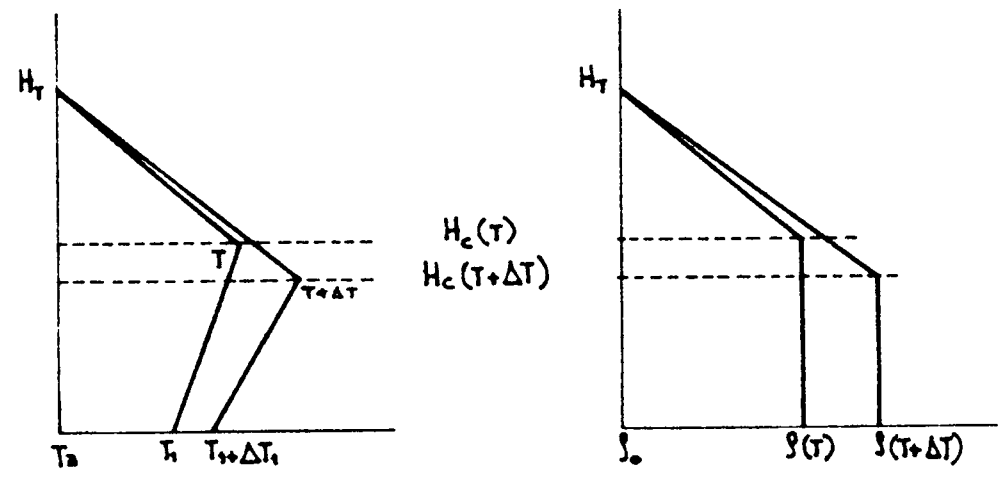


FIGURA VII.2 Balances del modelo simplificado

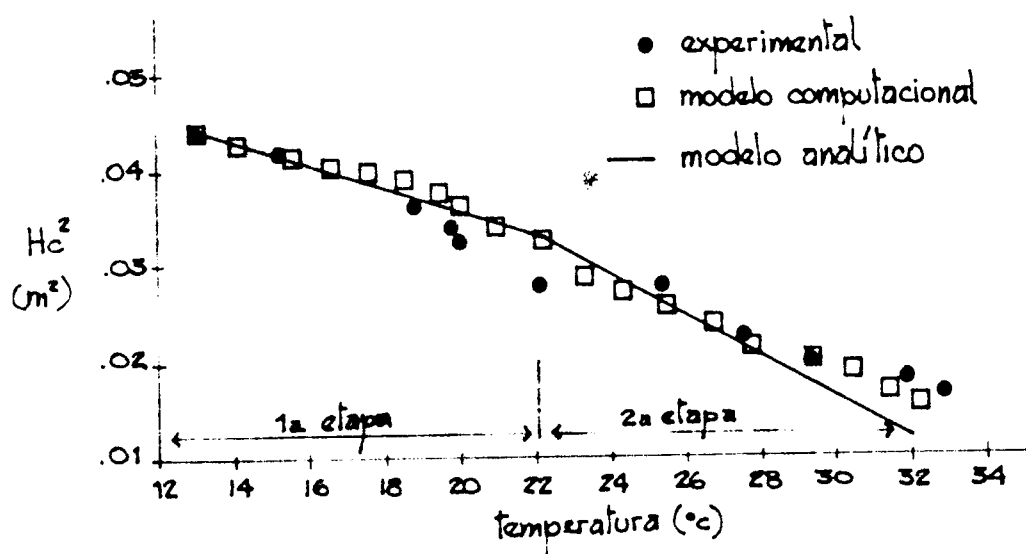


FIGURA VII.3 Altura de cristales en función de la temperatura en el borde de los cristales

La figura VII.4 muestra las curvas  $T(t)$ ,  $\zeta_{SS}(t)$  y  $H_C(t)$  experimentales, las del modelo computacional y las del modelo analítico. El resultado de este último es muy bueno ratificando la bondad de las hipótesis y sus posibilidades de uso práctico.

El planteo del modelo también pone en evidencia cuáles son los aspectos que aún no han sido resueltos y necesitan de un estudio posterior más profundo:

- a) El instante a partir del cual se entra en la segunda etapa no es motivo de hipótesis y se obtiene de la experiencia.
- b) La pendiente de  $T(z)$  en la zona de cristales durante la segunda etapa también está tomada de la experiencia.

La dilucidación de estos problemas requiere entrar más a fondo en los procesos hidrodinámicos de la poza y en la razón por la cual esos procesos cambian de características al entrar en la 2a etapa. Estos aspectos quedan abiertos y deberán ser objeto de un estudio posterior. Es posible pensar que allí ocurra un cambio de régimen hidrodinámico del tipo característico de fluidos sujetos a un doble gradiente térmico y difusivo pero el problema se ve complicado en grado sumo por la presencia de la masa de cristales que interactúa fuertemente al entregar masa y al influir notoriamente sobre cualquier movimiento posible del fluido.

## VII.2 La etapa de cambio de fase

El modelo fenomenológico reproduce adecuadamente la temperatura en el borde de los cristales y la densidad durante la tercera etapa sin embargo en la altura de cristales aparece una notoria discrepancia puesto que el modelo la subestima y esto influye en el acuerdo de los perfiles. Al dibujar la altura de cristales de la experiencia  $H_C^e$  y del modelo  $H_C^m$  en fun

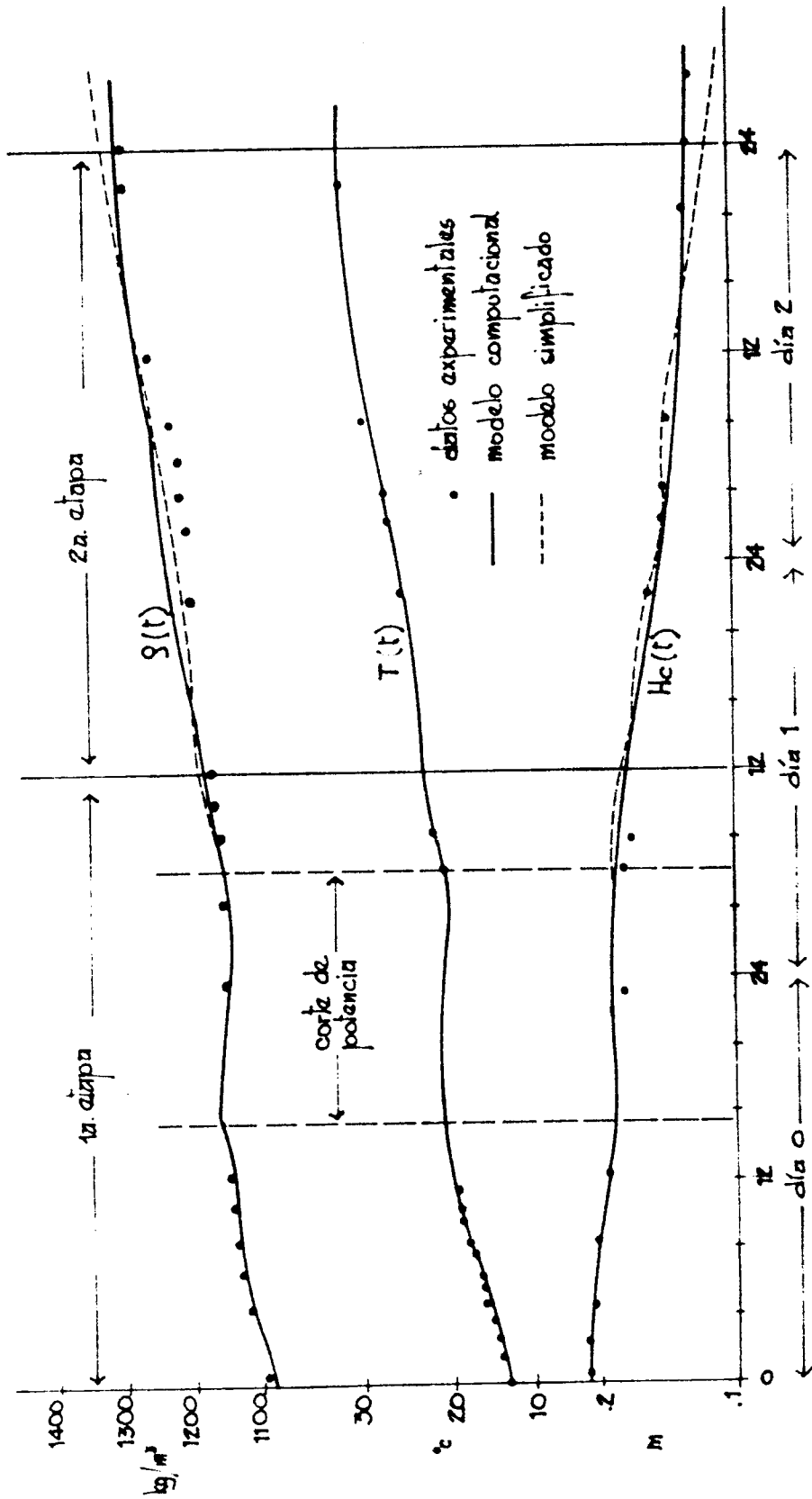


FIGURA VII.4 Modelo simplificado

ción del tiempo como se muestra en la figura VII.5 se observa que  $dH_c^e/dt$  coincide con  $dH_c^m/dt$  en la zona de disolución y que a partir del comienzo del cambio de fase  $dH_c^m/dt$  continúa con el mismo valor mientras que  $dH_c^e/dt$  experimenta un cambio en un factor 0,5. Para los resultados del modelo es comprensible puesto que el calor de disolución es del orden del calor de cambio de fase y la fracción de huecos permanece constante durante toda la modelización.

Esta discrepancia entre el modelo y la experiencia es atribuible a dos causas:

1a) En la etapa de cambio de fase del modelo fenomenológico interviene explícitamente la geometría de los cristales a través de su radio medio,  $r$ , y se sigue manteniendo la hipótesis inicial de la constancia de la fracción de huecos. A partir de ellas se determina la masa de cristales que se disuelve marcando una diferencia con las etapas anteriores donde esta masa se determina a través de la condición de saturación.

2a) Cabe la posibilidad de un error experimental en la determinación de la altura de cristales  $H_c$ , dado que la recristalización en el fondo no ha sido tomada en cuenta. Este fenómeno puede dar origen a cambios en la geometría de los cristales cuyo resultado global se manifieste por una ascensión del borde de los cristales simultánea con su descenso debido al cambio de fase.

En esta etapa el modelo intenta penetrar en detalles de los procesos involucrados y resulta evidente que para plantear las hipótesis adecuadas es necesario incluir más explícitamente la parte dinámica. Para ello es preciso contar con resultados experimentales sobre la evolución de la geometría y la distribución espacial de los productos de cambio de fase. En una etapa futura deberán medirse, además de  $T$ ,  $\zeta$  y  $H_c$ , la concentración, las velocidades y la temperatura de los cristales.

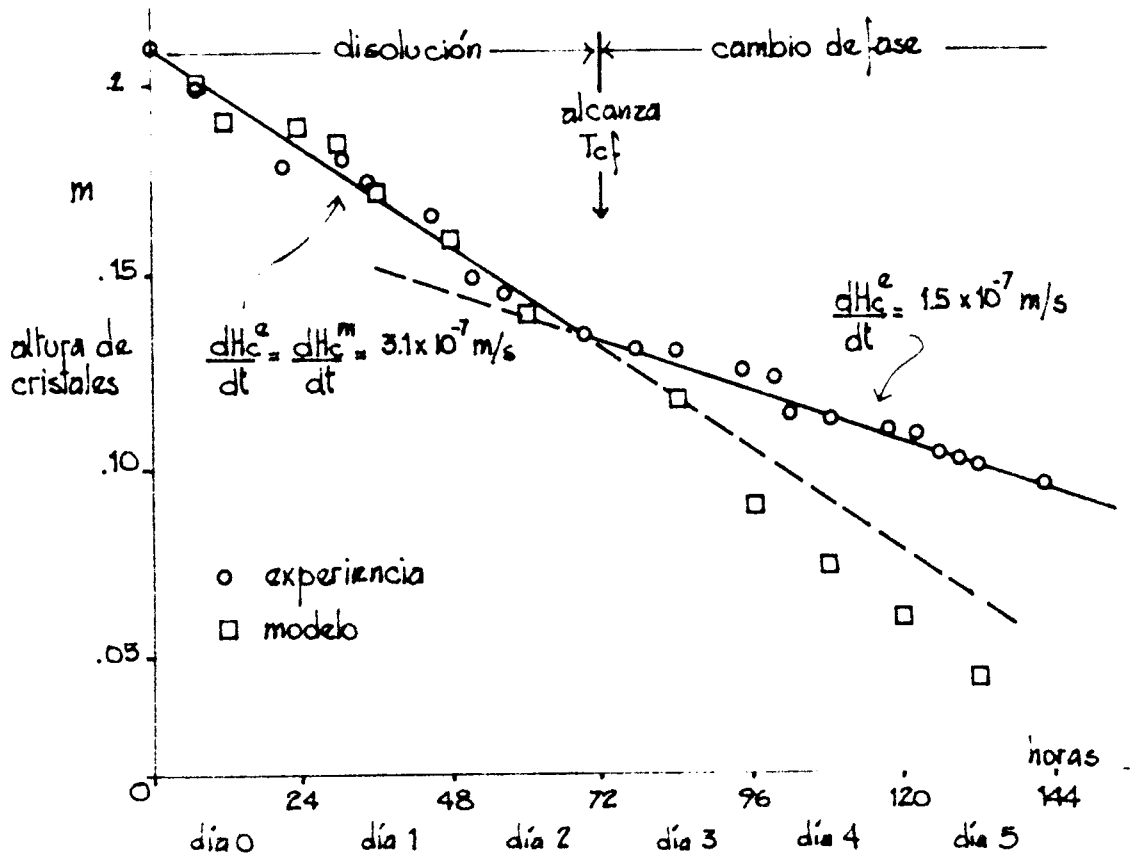


FIGURA VII.5 Altura de cristales en función del tiempo para el modelo y para la experiencia

### VII.3 Comentarios finales

Es de interés realizar algunos comentarios generales con el fin de recalcar los puntos desarrollados:

- 1) Con respecto al automantenimiento del gradiente que da origen a este trabajo las soluciones propuestas han demostrado ser satisfactorias. La factibilidad del método con su superficie saturada ha sido discutida en el Capítulo II.
- 2) Respecto a la poza con sal en el fondo la propuesta inicial que la zona de cristales va siendo paulatinamente reemplazada por una región con fuertes gradientes de concentración está completamente comprobada. La formación de esos gradientes de concentración están garantizados por la dependencia de la concentración de saturación de la sal con la temperatura. Antes de la realización de esta experiencia se tenía la idea de que el proceso de cambio de fase era predominante en el fenómeno. Este estudio muestra que la etapa de disolución tiene también importancia. La relevancia de uno sobre otro dependerá de condiciones iniciales tales como altura inicial de cristales y temperatura inicial de la poza y medio ambiente.
- 3) El presente estudio puede considerarse como el primero que trata en detalle la evolución de una poza con sal en el fondo. Ha permitido poner en evidencia la importancia de varios procesos físicos que ocurren en el sistema pudiendo lograrse una modelización aceptable en la mayoría de las etapas. No obstante también se ha puesto en evidencia que será necesario profundizar el estudio de algunos fenómenos, principalmente los hidrodinámicos y los de recristalización con el fin de entender totalmente el funcionamiento de estos sistemas.

APENDICE ICONSTANTES FISICAS DEL SULFATO DE SODIO. PARAMETROS DEL MODE-  
LO EXPERIMENTAL.AI.1 - Sulfato de sodio anhidro

densidad:  $\rho_a = 2,69 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$  (13)

calor específico:  $C_{p_a} = 965,5 \text{ Joul/(Kg}^\circ)$  (18)

masa molecular:  $\mu_a = 142$

AI.2 - Sulfato de sodio decahidratado

densidad:  $\rho_d = 1,48 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$  (13)

calor específico:  $C_{p_d} = 1760 \text{ Joul/(Kg}^\circ)$  (19)

masa molecular:  $\mu_d = 322$

calor latente de  
cambio de fase:  $Q_{cf} = 214,5 \times 10^3 \text{ Joul/Kg}$  (13)

temperatura de  
cambio de fase:  $T_{cf} = 32,3 \text{ }^\circ\text{C}$  (13)

concentración:  $c_d = \frac{0,441 \text{ Kg sal anhidra}}{\text{Kg decahidrato}}$

AI.3 - Solución acuosa de sulfato de sodio

calor específico:  $C_p = 4167 - 4736 \cdot c + 6750 c^2$  (13)

para  $T = 18 \text{ }^\circ\text{C}; 0,03 \leq c \leq 0,24$

$C_p$  en  $\text{Joul/(Kg}^\circ\text{C)}$ ;  $c$  en  $\frac{\text{Kg sal anhidra}}{\text{Kg solución}}$

conductividad térmica:  $k = 0,554 + 0,00165 \times T - 1,1 \times 10^{-4} \times c$

a partir de:  $k = k_{\text{agua}}(T) \cdot (1 - 0,02 \times c)$  (13)

$$k_{\text{agua}} = 0,587 \frac{\text{watt}}{\text{m}^\circ\text{C}} \left[ 1 + 2,81 \times 10^{-3} (T - 20^\circ\text{C}) \right] \quad (13)$$

T en °C; c en Kg sal anhidra/Kg solución

k en watt/(m°C)

coeficiente de

difusión:  $D = 0,8 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (13)

viscosidad:  $\eta$

(20)

$$\log_{10} \left( \frac{\eta}{\eta_{\text{H}_2\text{O}}} \right) = (A_1 I + A_2 I^2 + A_3 I^3) + (B_1 I + B_2 I^2 + B_3 I^3) \times \log \eta_{\text{H}_2\text{O}}$$

con:  $A_1 = 0,05229$        $B_1 = -0,04817$        $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$   
 $A_2 = 0,00409$        $B_2 = 0,02061$       I fuerza iónica  
 $A_3 = -2,8 \times 10^{-4}$        $B_3 = -0,0014$        $m_i$  modalidad  
 $z_i$  valencia

densidad:  $\rho = 4,9746 \times 10^{-6} \times T^3 - 3,0619 \times 10^{-3} T^2 + 69,72 \times c^2 -$   
 $- 0,80226 \times T \times c - 0,1699 \times T + 980,7 \times c + 1000,133 \pm 5$

$\rho$  en Kg/m<sup>3</sup> ; T en °C ; c en Kg sal anhidra/Kg solución

Ajuste obtenido a partir de la siguiente tabla. (13)

T C	0°C	10°C	20°C	25°C	30°C	40°C
0,01	1009,4	1008,9	1007,3	1006,1	1004,6	1001,0
0,02	1018,9	1018,2	1016,4	1015,1	1013,5	1009,8
0,04	1038,1	1037,0	1034,8	1033,2	1031,5	1027,6
0,06	1057,6	1056,0	1053,5	1051,5	1049,7	1045,6
0,08	1077,3	1075,3	1072,4	1070,1	1068,2	1063,9
0,10	1097,2	1094,8	1091,5	1089,0	1087,0	1082,5
0,12	1117,4	1114,5	1110,9	1108,3	1106,2	1101,5
0,14	1137,8	1134,5	1130,6	1127,9	1125,7	1120,9
0,16	1158,5	1154,8	1150,6	1147,9	1145,6	1140,6
0,18	1179,5	1175,4	1170,9	1168,3	1165,9	1160,8
0,20	1200,8	1196,3	1191,5	1189,0	1186,5	1181,3
0,22	1222,4	1217,5	1212,4	1210,2	1207,6	1202,3
0,24	1244,3	1239,0	1233,6	1231,8	1229,2	1223,7

AI.4 - Solución saturada

concentración:  $c_{ss} = 0,086898 - 0,002597 \times T + 0,000314 \times T^2 \quad +0,07\%$   
 para  $20^\circ\text{C} \leq T \leq 32,35^\circ\text{C}$  con  $c_{ss}$  en  $\frac{\text{kg sal anhidra}}{\text{kg solución}}$

Ajuste obtenido a partir de la siguiente tabla (13):

T (°C)	$c_{ss}$ $\frac{\text{Kg sal anhidra}}{\text{Kg solución}}$	$\rho_{ss}$ (Kg/m <sup>3</sup> )
0	0,0447	1040,9
5	0,0532	1057,7
10	0,0826	1078,7
15	0,1184	1100,0
20	0,1604	1151,3
25	0,2181	1208,1
30	0,2914	1286,0
32,35	0,3315	1332,3
35	0,3293	1328,3
40	0,3252	1320,6

La densidad se calcula a través del ajuste para la solución acuosa reemplazando c por el valor de  $c_{ss}$  correspondiente.

AI.5 - Calor de disolución y calor de dilución

El calor de disolución y el calor de dilución, o mezcla, se estiman a partir de los valores de tablas de las entalpías de formación a 18°C (13) extrapolando los valores para concentraciones altas:

	<u>Peso fórmula gramo</u> ( ) x18 gr H <sub>2</sub> O	<u>c</u> Kg anhidro Kg solución	<u>h (10<sup>3</sup> Joule)</u> a latm de presión
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	crystal	1.	- 1356,6
	∞	-	- 1367,1
	800	0,009	- 1367,5
	400	0,019	- 1367,9
	200	0,038	- 1369,0
	100	0,073	- 1370,9
	50	0,136	- 1373,7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	crystal	0,441	- 4309,0

El calor de dilución para pasar de 1 mol de Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> disuelto en x moles de agua a 1 mol de Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> disuelto en x' moles de agua con x' > x es:

$$q_1 = h(x') - h(x) \text{ en Joule/mol anhidro}$$

Para un proceso  $M + m_c = M'$ , donde M es la masa de solución con concentración c, M' la masa final con concentración c' y m<sub>c</sub> la masa de decahidrato, el calor de dilución en Joule por Kg de decahidrato es:

$$\frac{q_1 \cdot n_a}{n_d \cdot u_s}$$

con n<sub>a</sub>: número de moles de anhidro en M; n<sub>d</sub>: número de moles de decahi-

drato en  $m_c$  y  $\mu_d$ : masa molecular del decahidrato. Utilizando valores de la experiencia este calor es del orden de:

$$- 20 \times 10^3 \text{ Joul/Kg decahidrato}$$

El calor de disolución de 1 mol de  $\text{Na}_2 \text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  en  $x$  moles de agua para obtener solución cuya concentración se calcula a través de "y" es:

$$q_2 = h(y) - 10 h_{\text{H}_2\text{O}} - h_d \text{ en Joul/mol de decahidrato}$$

con:  $h_{\text{H}_2\text{O}}$  (18°C, 1atmósfera) =  $- 286,3 \times 10^3 \text{ Joul/mol}$ .

Para un proceso  $M(\text{H}_2\text{O}) + m_c = m'$ , donde  $M'$  es la masa final de la solución, el calor de disolución en Joul/Kg decahidrato es:

$$Q_d = q_2 / \mu_d$$

Utilizando valores de la experiencia este calor es del orden de:

$$Q_d = 220 \times 10^3 \text{ Joul/Kg decahidrato}$$

Una estimación experimental del calor de disolución, en un recipiente aislado térmicamente y cuidando la uniformidad de temperatura con agitación periódica da:

$$Q_d = 205 \times 10^3 \text{ Joul/Kg decahidrato}$$

a partir de los siguientes valores:  $M(\text{H}_2\text{O}) = 499,1 \text{ gr}$ ;  $m_c = 40,76 \text{ gr}$ ; temperatura inicial, 20°C; temperatura final, 16,3°C.

Se observa que el calor de dilución es el 10% del calor de cambio de fase y que el calor de disolución es del orden del calor de cambio de fase. En el modelo del capítulo V no se incluyen los calores de dilución y se elige para el calor de disolución el siguiente valor:

$$Q_d = 220 \times 10^3 \text{ Joul/Kg decahidrato.}$$

AI.6 - Parámetros geométricos y físicos del modelo experimental del capítulo III.

Area transversal :  $A = (0,495 \text{ m} \times 0,495 \text{ m}) = 0,245 \text{ m}^2$

altura inicial :  $H_T (t = 0) = 0,4 \text{ m}$

conductividad térmica de la aislación lateral (equivalente a 0,1 m de poliestireno expandido) :  $k_L = 0,035 \text{ watt}/(\text{m}^\circ\text{C})$

espesor equivalente de la aislación térmica lateral :  $e_L = 0,1 \text{ m}$

conductividad térmica de la aislación fondo (equivalente a 0,04m de poliestireno expandido) :  $k_F = 0,035 \text{ watt}/(\text{m}^\circ\text{C})$

espesor equivalente de la aislación térmica fondo :  $e_F = 0,04 \text{ m}$

coeficiente de pérdidas térmicas laterales :  $B_L = \frac{k_L}{e_L} \times 4 \times A^{1/2} = 0,68 \text{ watt}/(\text{m}^\circ\text{C})$

temperatura ambiente (de Fig. IV.3) :  $T_a (t) = 12,9^\circ\text{C} + 7,3 \times 10^{-6} \frac{^\circ\text{C}}{\text{s}} \times t$

potencia eléctrica (de Fig. IV.3) :

$Q_e (t) = 49 \text{ watt}$	$0\text{h} < t < 15\text{h}$
$0 \text{ watt}$	$15\text{h} < t < 1\text{d } 1\text{h}$
$49 \text{ watt}$	$1\text{d } 1\text{h} < t < 1\text{d } 4\text{h}$
$0 \text{ watt}$	$1\text{d } 4\text{h} < t < 1\text{d } 6\text{h}$
$44,8 \text{ watt}$	$1\text{d } 6\text{h} < t < 1\text{d } 9\text{h}$
$43 \text{ watt}$	$1\text{d } 9\text{h} < t < 3\text{d } 3\text{h}$
$45 \text{ watt}$	$3\text{d } 3\text{h} < t < 5\text{d } 5\text{h}$
$16,78 \text{ watt} + 6,2 \times 10^{-4} \frac{\text{watt}}{\text{s}} \cdot t$	$t > 5\text{d } 5\text{h}$

altura típica de un elemento :  $z_o = 0,02 \text{ m}$

radio de los cristales (inicial):  $r (t=0) = 0,005 \text{ m}$

fracción de huecos :  $f = 0,37$

parámetros térmicos del cale-

factor :  $B_q = M_q \times C_{p,q} = 414 \text{ Joul/ } ^\circ\text{C}$

La fracción de huecos se midió experimentalmente utilizando un líquido en el cual el decahidrato es insoluble (aceite) a través del volumen de aceite y del volumen total.

En el cálculo de  $B_q$  el aporte debido al constantán no se incluye debido a que es el 0,2% del aporte del marco de hierro.

\*

APENDICE A-IIECUACIONES DIFERENCIALES DEL MODELOAII.1 - Zona gradiente

balance de masa:  $\frac{\partial}{\partial t} [\rho(z,t) z] = 0$

balance de soluto:  $\frac{\partial}{\partial t} c(z,t) = \frac{1}{\rho(z,t)} \cdot \frac{\partial}{\partial z} [D(z,t) \cdot \rho(z,t) \cdot \frac{\partial c(z,t)}{\partial z}]$

balance de energía:  $\frac{\partial}{\partial t} [\rho(z,t) \cdot C_p(z,t) \cdot T(z,t)] = - \frac{\partial}{\partial z} [k(z,t) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z}] - \frac{B_s}{A} [T(z,t) - T_a(t)]$

condiciones de contorno:

$$T(z=H, t) = T_a(t)$$

$$\frac{\partial c(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=H} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial t} [\rho(z,t) \cdot z] \Big|_{z=H_c} = \frac{d}{dt} [\rho(H_c, t) \cdot H_c(t)]$$

$$\frac{\partial c(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=H_c} = \frac{c(H_c, t)}{D(H_c, t)} \cdot \frac{d}{dt} [\rho(H_c, t) \cdot H_c(t)]$$

AII.2 - Disolución con fuerte convección

i) disuelve el elemento superior de altura

$$z_1(t) = H_c(t) - z_2(t)$$

balance de masa cristales:  $\frac{dH_c(t)}{dt} = v(t)$

balance de masa solución:  $f \frac{d}{dt} [\rho(t) z_1(t)] = \rho_c (1-f) \cdot v(t)$

condición de saturación:  $\frac{d c_1(t)}{dt} = \phi_2(t) \cdot \frac{\partial T_1(t)}{\partial t}$

$$\phi_2(t) = \frac{\partial c_{ss}(T)}{\partial T} / T_1(t)$$

balance de soluto:

$$f \frac{d}{dt} [c_1(t) \cdot \rho_1(t) \cdot z_1(t)] = (1-f) \cdot \rho_c \cdot v(t)$$

balance de energía:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} [z_1(t) \cdot (\rho_1(t) \cdot f \cdot c_{p1}(t) + (1-f) \rho_c c_{pc}) \cdot T_1(t)] = \\ = \frac{Q_2(t)}{A} - k_1(t) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} /_{z=h_c} - \frac{B_1}{A} \cdot [T_1(t) - T_a(t)] \cdot z_1(t) \end{aligned}$$

condiciones de contorno:  $\frac{\partial c_1(z,t)}{\partial z} = 0$  ,  $\frac{\partial T_1(z,t)}{\partial z} = 0$  ,  $\frac{\partial \rho_1(z,t)}{\partial z} = 0$  ,

$$\frac{\partial c_2(z,t)}{\partial z} = 0 ; \quad \frac{\partial T_2(z,t)}{\partial z} = 0 ; \quad \frac{\partial \rho_2(z,t)}{\partial z} = 0 ; \quad \frac{\partial z_2(t)}{\partial t} = 0$$

Se obtienen las soluciones:  $T_1^o(t)$  ,  $c_1^o(t)$  ,  $\rho_1^o(t)$  ,  $z_1^o(t)$  y se cumple:

$$\frac{d \rho_1^o(t)}{dt} = \phi_1(t) \cdot \frac{\partial T_1^o(t)}{\partial t}$$

$$\text{con: } \phi_1(t) = \frac{\partial \rho}{\partial T} / T_1(t) + \frac{\partial \rho}{\partial c} / c_1(t) \cdot \phi_2(t)$$

ii) mezcla de los dos elementos

balance de masa en 1 :  $\frac{d}{dt} [\rho(t) \cdot z_1(t)] = -[\rho_1^o(t) - \rho(t)] \cdot v_1(t)$

balance de masa en 2 :  $\frac{d}{dt} \rho(t) = \frac{\rho_1^o(t) - \rho(t)}{z_2} \cdot v_1(t)$

balance de soluto en 1 :

$$\frac{d}{dt} [\rho(t) \cdot c_1(t) \cdot z_1(t)] = -v_1(t) [\rho_1^o(t) \cdot c_1^o(t) - \rho(t) \cdot c_2(t)]$$

balance de soluto en 2 :

$$\frac{d}{dt} \left[ \rho(t) \cdot c_2(t) \right] = \frac{v_1(t)}{z_2} \cdot \left[ \rho_1^o(t) \cdot c_1^o(t) - \rho(t) \cdot c_2(t) \right]$$

igualdad de densidad:  $\left( \frac{\partial \rho(t)}{\partial z} = 0 \right)$

$$A_{o2} \frac{\partial T_2(t)}{\partial t} + B_{o2} \frac{\partial c_2(t)}{\partial t} = A_{o1} \frac{\partial T_1(t)}{\partial t} + B_{o1} \frac{\partial c_1(t)}{\partial t} + \phi_1(t) \cdot \frac{\partial T_1^o(t)}{\partial t}$$

con  $A_{oi} = \frac{\partial \rho(t)}{\partial T_i(t)} / t$  ;  $B_{oi} = \frac{\partial \rho(t)}{\partial c_i(t)}$

balance de energía en 1 :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[ \left( z_1(t) \cdot \rho(t) \cdot C_p(t) \cdot \beta + \rho_c (1-\beta) z_1^o(t) \cdot C_{pc} \right) \cdot T_1(t) \right] = \\ = \beta \cdot v_1(t) \left[ \rho_1^o(t) \cdot C_{p1}^o(t) \cdot T_1^o(t) - \rho(t) \cdot C_{p2}(t) \cdot T_2(t) \right] \end{aligned}$$

balance de energía en 2 :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[ \left( \rho(t) \cdot C_{p2}(t) \cdot \beta + \rho_c (1-\beta) C_{pc} \right) \cdot T_2(t) \right] = \\ = \frac{\beta \cdot v_1(t)}{z_2} \left[ \rho_1^o(t) \cdot C_{p1}^o(t) \cdot T_1^o(t) - \rho(t) \cdot C_{p2}(t) \cdot T_2(t) \right] - \\ - \frac{k_F}{z_2} \frac{T_2(t) - T_a(t)}{z_F} - \frac{B_w}{A} \cdot [T_2(t) - T_3(t)] \end{aligned}$$

con las condiciones "iniciales" para ii): las soluciones de i).

balance de masa de solución:  $f \cdot \frac{\partial}{\partial t} \rho(z,t) = \rho_c \cdot (1-f) \cdot \frac{\partial v(z,t)}{\partial z}$

balance de masa de cristales:  $\frac{dH_c(t)}{dt} = v(H_c, t)$

balance de soluto:  $f \cdot \frac{\partial}{\partial t} [c(z,t) \cdot \rho(z,t)] = c_d \cdot \rho_c \cdot (1-f) \cdot \frac{\partial v(z,t)}{\partial z}$

condición de saturación:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(H_c, t) = A_0 / H_{c,t} \cdot \frac{\partial T(H_c, t)}{\partial t} + B_0 / H_{c,t} \cdot \phi_2 / H_{c,t} \cdot \frac{\partial T(H_c, t)}{\partial t}$$

con.  $A_0 = \frac{\partial \rho(T, c)}{\partial T} / c$  ;  $B_0 = \frac{\partial \rho(T, c)}{\partial c} / \rho$  ;  $\phi_2 = \frac{\partial C_{ss}(T)}{\partial T}$

balance de energía:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[ \left( \rho(z,t) \cdot f \cdot C_p(z,t) - \rho_c \cdot (1-f) \cdot C_{p_c} \right) \cdot T(z,t) \right] = \\ & = - \frac{\partial}{\partial z} \left( k(z,t) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right) - \frac{B_L}{A} \cdot [T(z,t) - T_a(t)] + \\ & + \rho_c \cdot (1-f) \cdot C_d \cdot \frac{\partial v(z,t)}{\partial z} + \rho_c \cdot (1-f) \cdot C_{p_c} \cdot \frac{\partial}{\partial z} [v(z,t) \cdot T(z,t)] \end{aligned}$$

condiciones de contorno:  $v(0, t) = 0$

$$k(z,t) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} /_{z=0} = \frac{k_F}{e_F} [T(0,t) - T_a(t)]$$

$$k(z,t) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} /_{z=H_c} = \frac{Q_e(t)}{A} \quad ; \quad \frac{\partial v(z,t)}{\partial z} /_{z=H_c} = \infty$$

hipótesis del modelo:  $k(z,t) = k^*$  en  $0 \leq z < H_c$

$$\frac{\partial \rho(z,t)}{\partial z} = 0 \quad \text{en } 0 \leq z \leq H_c$$

#### AII.4 - Cambio de fase

para  $z_f < z \leq H_c$

balance de masa soluc.:  $\rho \cdot \frac{\partial \rho(z,t)}{\partial t} = 0,836 \cdot \rho_c \cdot (1-f) \cdot \frac{\partial v(z,t)}{\partial z}$

balance de soluto:  $\frac{\partial}{\partial t} [c(z,t) \cdot \rho(z,t)] = 0,836 \cdot \rho_c \cdot (1-f) \cdot \frac{\partial v(z,t)}{\partial z}$

balance de masa cristales:  $\frac{d H_c(t)}{dt} = v(H_c, t)$

balance de energía:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho(z,t) \cdot f \cdot C_p(z,t) \cdot T(z,t) \right] + \frac{\partial}{\partial t} \left[ \rho_c \cdot (1-f) \cdot C_{Pc} \cdot T_c(z,t) \right] = \\ & = \rho_c \cdot (1-f) \cdot Q_{cf} \cdot \frac{\partial v(z,t)}{\partial z} - \frac{B_L}{A} \cdot [T(z,t) - T_a(t)] - \\ & - \frac{\partial}{\partial z} \left[ k(z,t) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \right] + \rho_c \cdot (1-f) \cdot C_{Pc} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left[ v(z,t) \cdot T_c(z,t) \right] + \\ & + \rho_c \cdot (1-f) \cdot 0,836 \cdot C_{P_s} \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left[ v(z,t) \cdot T(z,t) \right] \end{aligned}$$

condiciones de contorno:

$$v(z,t) = 0 \quad \text{en } z_f \leq z \leq H_{cf} ; \quad T(z,t) \leq T_{cf} \quad \text{en } z < H_{cf}$$

$$k(z,t) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=H_c} = \frac{Q_e(t)}{A} ; \quad \frac{\partial v(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=H_c} = \infty$$

hipótesis del modelo:

$$\frac{\partial T_c(z,t)}{\partial t} = \frac{1}{\rho A (1-f) C_R} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\partial}{\partial z} \left[ h_r^* \cdot (T(z,t) - T_c(z,t)) \right] \right]$$

$$Q_{cf} \cdot \frac{\partial v(z,t)}{\partial z} = \frac{h^* A \cdot \beta}{r(z,t)} \cdot [T(z,t) - T_c(z,t)]$$

balance de energía para el elemento sólido:

$$\begin{aligned} & \left[ \rho_c f C_{pc} + \rho_s (1-f) C_{ps} \right] \frac{d}{dt} T(z_f, t) = \\ & = - \frac{\partial}{\partial z} k(z,t) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} - \frac{B_L}{A} [T(z_f, t) - T_a(t)] + \\ & + \left[ \rho_s f C_{ps} \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=H_c} + \rho_c (1-f) C_{pc} \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \Big|_{z_f} \right] \cdot \frac{dz_f(t)}{dt} \end{aligned}$$

condiciones de contorno:

$$k(z,t) \cdot \frac{\partial T(z,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} = \frac{h_F}{e_F} \cdot [T(0,t) - T_a(t)]$$

### AII.5 - Generales del modelo

$$\frac{\partial r(z,t)}{\partial t} = \frac{r(z,t)}{\beta} \cdot \frac{\partial v(z,t)}{\partial z} - \frac{\partial c(z,t)}{\partial z} \cdot v(z,t)$$

condiciones de contorno y formas funcionales:

$$\begin{array}{lll} Q_e(t) = f_1(t) & k(z,t) = f_3(z,t) & \rho(T,c) = f_6(T,c) \\ T_a(t) = f_2(t) & C_p(z,t) = f_4(z,t) & C_{ss}(T) = f_7(T) \\ & D(z,t) = f_5(z,t) & \end{array}$$

constantes:

$$A, \rho, \rho_c, C_{p_c}, B_L, k_F, e_F, C_{p_a}, \rho_a, C_{p_{s_2}}, c_d;$$

condiciones iniciales:

$$H(t=0) = H_0$$

$$H_c(t=0) = H_{c_0}$$

$$T(z, t=0) = g_1(z)$$

$$c(z, t=0) = g_2(z)$$

$$f(z, t=0) = f_0(g_1(z), g_2(z))$$

NOMEMCLATURA

$a_0, a_1, a_2$	:	coeficientes de $c_{ss}(T)$
$A$	:	área transversal de la poza ( $m^2$ )
$A_0$	:	$\partial \rho / \partial T$ ( $kg/m^3 \text{ } ^\circ C$ )
$A_1, A_2, \dots, A_7$	:	coeficientes de $\rho(T)$
$B_0$	:	$\partial \rho / \partial c$ ( $kg \text{ soluc}^2/m^3 \text{ kg sal}$ )
$B_L$	:	coeficiente de pérdidas laterales ( $watt/m \text{ } ^\circ C$ )
$c$	:	concentración ( $kg \text{ sal anhidra/kg solución}$ )
$c_{ss}$	:	concentración de saturación ( $kg \text{ sal anhidra / kg solución}$ )
$C_p$	:	calor específico ( $Joul/kj \text{ } ^\circ C$ )
$D$	:	coeficiente de difusión salina ( $m^2/s$ )
$e_F$	:	espesor aislación térmica fondo (m)
$e_L$	:	espesor aislación térmica lateral (m)
$f$	:	fracción de huecos en zona cristales
$h$	:	entalpía por unidad de masa ( $Joul / kg$ )
$H$	:	altura de la poza (m)
$H_c$	:	altura de cristales en la poza (m)
$i$	:	índice genérico del número de un elemento
$k$	:	conductividad térmica ( $watt/m \text{ } ^\circ C$ )
$m$	:	masa que entra o sale de un elemento (kg)
$m_u$	:	masa que pasa de la zona de cristales a la <u>zo</u>

$M$	:	masa de un elemento (kg)
$M_O$	:	masa total de soluto por unidad de área
$n$	:	número de moles
$N_C$	:	número total menos uno de elementos en que se divide la zona de cristales
$N_T$	:	número total menos uno en que se divide la poza
$Q_{cf}$	:	calor latente de cambio de fase (Joul/kg)
$Q_d$	:	calor de disolución (Joul/kg)
$Q_e$	:	potencia eléctrica entregada a la poza (watt)
$r$	:	mitad de la longitud característica de los cristales (m)
$t$	:	tiempo (s)
$T$	:	temperatura (°C)
$T_{cf}$	:	temperatura de cambio de fase (°C)
$z$	:	coordenada vertical, cero en el fondo de la poza (m)
$z_F$	:	altura de anhido en el tiempo $t$ (m)
$z_G$	:	altura de anhido que aumenta en $t$ (m)
$z_O$	:	espesor típico de un elemento (m)
$\delta m_C$	:	masa de decahidrato que se disuelve o cambia de fase (kg)
$\Delta t$	:	intervalo de tiempo (s)

$\Delta z$	:	espesor de un elemento en que se divide la poza (m)
$\eta$	:	viscosidad
$\mu$	:	masa molecular
$\rho$	:	densidad ( $\text{kg/m}^3$ )
$\rho_1$	:	$\partial \rho_{ss} / \partial T$ ( $\text{kg sal/m}^3 \text{ } ^\circ\text{C}$ )
$\rho_2$	:	$\partial c_{ss} / \partial T$ ( $\text{kg sal/kg soluc. } ^\circ\text{C}$ )

Los subíndices añadidos indican la propiedad referida a:

a	:	sulfato de sodio anhidro
c	:	cristales
d	:	sulfato de sodio decahidratado
F	:	fondo
L	:	lateral
q	:	calefactor
ss:	:	solución saturada

Los superíndices añadidos a la entalpía h la refieren a:

o	:	temperatura de referencia, arbitrario
	:	tiempo t
'	:	tiempo t + $\Delta t$

Los superíndices añadidos indican que el parámetro es:

- o : valor intermedio
- \* : de ajuste del modelo

REFERENCIAS

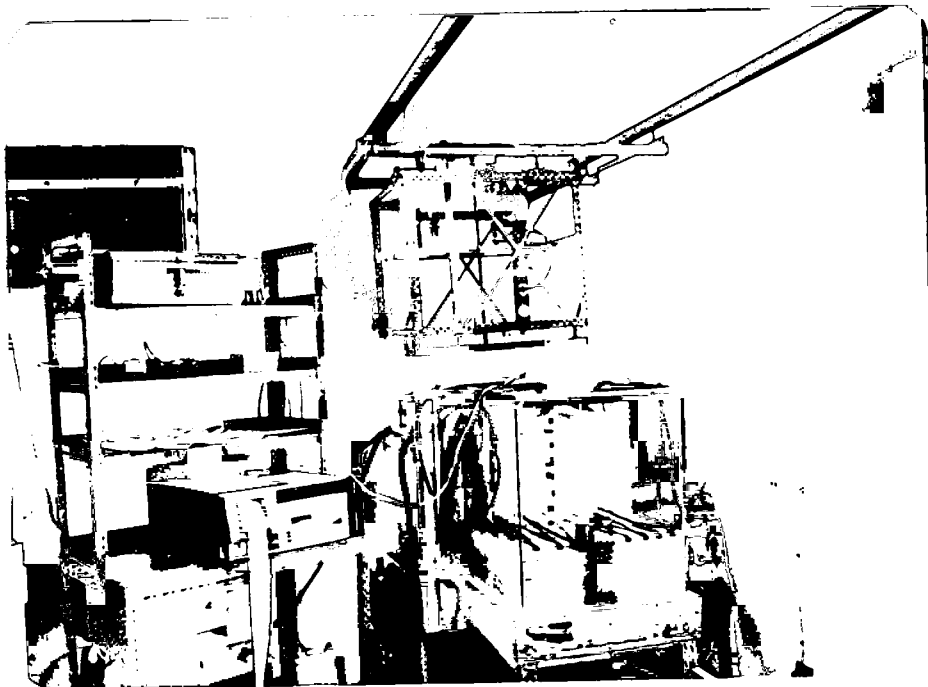
- 1 - H. Tabor, Z. Weinberger. "Solar Energy Handbook". Capítulo 10. Kreider and Kreith. Mc Graw Hill, editor (1979).
- 2 - C. Nielsen. "Solar Energy Technology Handbook". Capítulo 11. Dickinson and Cheremisinoff, editor: Dekker (1980)
- 3 - G. Lesino, L. Saravia, S. Cenzano, D. Blasco, C. Cadenana, R. Caso. "Poza de sulfato de sodio de 600 m<sup>2</sup>: construcción y mantenimiento". Actas de la 8a. Reunión de ASADES, p. 149 (1983).
- 4 - G. Lesino, J. Mangussi, L. Saravia, D. Galli. "Incorporación de las pozas solares al proceso industrial de producción de sulfato de sodio". Actas de la 6a. Reunión de ASADES, p. 143 (1980).
- 5 - G. Lesino, L. Saravia, J. Mangussi, R. Caso, D. Galli, J. Riera. "Construcción y operación de la poza de sulfato de sodio de Sociedad Minera Pompeya S.A.". Actas de la 7a. Reunión de ASADES, p. 69 (1981).
- 6 - C. Nielsen, A. Rabl, J. Watson, J. Weiter. "Maintenance of salt concentration gradient in solar ponds". ISES Conference, Los Angeles (1975).
- 7 - S. Sacher. Patente EE.UU 3372691.
- 8 - C. Nielsen, A. Rabl. "Solar Ponds for space heating". Solar Energy 17, 1 - 12 (1975).
- 9 - T. L. Ochs, J. O. Bradley. "The physics of a saturated NaO.2BO<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O non convecting solar pond". Actas ISES, Sun II, 2 p. 1026 (1979).
- 10 - J. Mangussi, L. Saravia. "Pozas Solares con gradiente salino saturado". Actas de la 3a. Reunión de ASADES p. 65 (1977).
- 11 - J. Mangussi, G. Lesino, L. Saravia, A. Ronco. "Funcionamiento de un modelo de poza solar con gradiente salino saturado". Actas de la 4a. Reunión de ASADES, p. 43 (1978).

- 12 - J. Mangussi, L. Saravia, G. Lesino. "The use of sodium sulfate in solar ponds". Solar Energy 25, 455-457 (1980).
- 13 - International Critical Tables.
- 14 - G. Lesino, L. Saravia, J. Mangussi, R. Caso. "Sodium sulfate solar pond in Argentina". International Solar Pond Newsletter 1, 1 (1981).
- 15 - F. Zangrando. "Ph. D. Thesis". University of New Mexico (1979).
- 16 - J. Mangussi, L. Saravia, G. Lesino. "Modelo fenomenológico del crecimiento de una capa convectiva en una poza solar". Actas de la 7a. Reunión de ASADES p. 62 (1981).
- 17 - Eckert, Drake. "Analysis of Heat and Mass Transfer". Mc Graw Hill (1973).
- 18 - Perry, Chilton. "Chemical Engineers' Handbook". Mc Graw Hill (1973).
- 19 - Kreith, Kreider. "Principles of Solar Engineering". Mc Graw Hill (1978).
- 20 - Dr. H. Sólamo, comunicación personal.
- 21 - G. Myers. "Analytical Methods in Conduction Heat Transfer". Mc Graw Hill (1971).

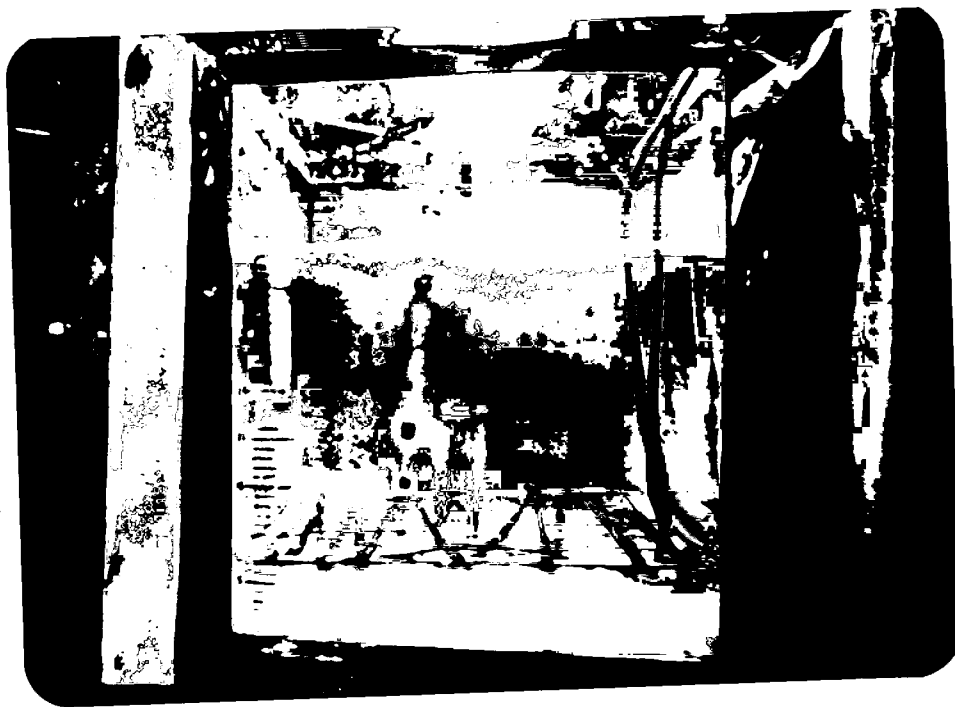


Vista general del dispositivo experimental

Poza con superficie saturada



Situación inicial. (Aislación térmica retirada)



Situación final. (Aislación térmica parcialmente retirada)

Poza con sal en el fondo. Equipo experimental

