

20/1/63

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



**CINETICA DE DISOLUCION DE ROCA FOSFORICA
EN ACIDO FOSFORICO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
CARLOS FRANCISCO PERAZA MENDOZA



México, D. F.

**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA 1987**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

página :-

Indice

3

Introducción

5

Capítulo I .- Aspectos teóricos

Caso A: La reacción procede con formación de ceniza en el producto

- i) Película de fluido como resistencia controlante 13
- ii) Difusión del reactivo fluido en la capa de ceniza como etapa controlante 15
- iii) La reacción química como etapa controlante 18

Caso B: La reacción procede sin formación de ceniza

- iv) Película de fluido como resistencia controlante 19
- v) Reacción química como etapa controlante 21

Capítulo II .- Descripción del experimento y equipo empleado

23

- i) Descripción del experimento 23
- ii) Ensemble entre el graficador y el conductímetro 25
- iii) Ajustes al conductímetro 27
- iv) Programa experimental y equipo usado 29

página .-

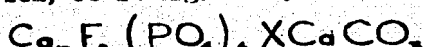
Capítulo III .-	Resultados experimentales	32
i)	Obtención de la conducti-	33
	vidad real en la solución	
ii)	Transformación de la con-	42
	ductividad a valores de	
	conversión	
iii)	Análisis de las curvas de	45
	conductividad vs tiempo	
Capítulo IV .-	Interpretación de resultados	55
Conclusiones		78
Bibliografía		81

INTRODUCCION .-

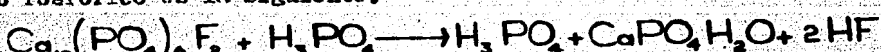
La reacción de obtención del H_3PO_4 por el método de vía húmeda, de gran importancia industrial, es un sistema de reacción heterogénea donde uno de sus pasos es la disolución de la roca fosfórica. Entonces es importante cuantificar este proceso, de manera independiente para poder esclarecer parte de la cinética global. Al mineral usado, comúnmente se le conoce como fluorapatita, y a este mineral se le encuentra en diferentes yacimientos en el norte del país con diferentes composiciones de fosfatos según el yacimiento de donde provenga.

1) Generalidad sobre la roca fosfórica .-

La fórmula general de la fluorapatita, (principal componente de la roca fosfórica) es la siguiente:



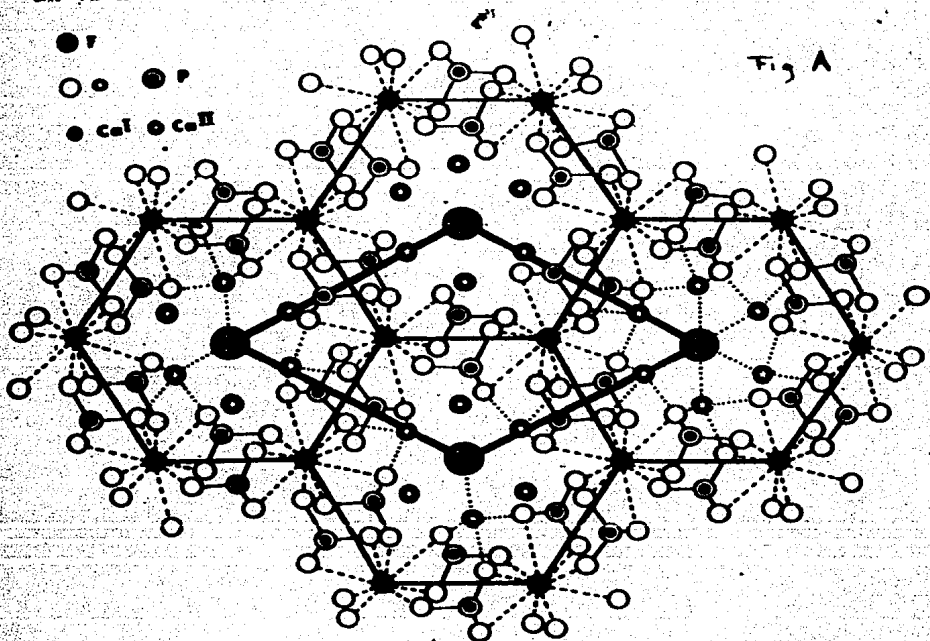
La reacción que se lleva a cabo entre la fluorapatita y el ácido fosfórico es la siguiente:



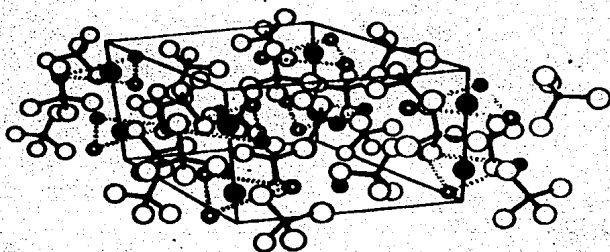
Esta reacción representa el fenómeno global pero, en realidad el fosfato tricálcico en la fluorapatita es atacada por el ácido fosfórico según la siguiente reacción:



La estructura cristalina de la fluorapatita, si la vemos desde un plano inferior, presenta una forma hexagonal (fig. A)



Visto en tres dimensiones presenta la forma siguiente



El conocimiento de la forma cristalina de la fluorapatita, ayudará para futuras investigaciones, aunado con los resultados de esta tesis para esclarecer el mecanismo de ataque entre el ácido y la fluorapatita.

El mineral usado en esta investigación tiene la siguiente composición (6):

<u>Contenido</u>	<u>%</u>
P ₂ O ₅	26.85
CaO	55.1
SiO	1.41
F	3.18
CO ₂	6.3
MgO	0.7
Na ₂ O	1.4
Al ₂ O ₃	2.05
Fe ₂ O ₃	1.85

Por otra parte se desea ayudar a establecer las bases teóricas en que puedan apoyarse las predicciones de los valores experimentales de la expresión de rapidez de reacción en el proceso industrial.

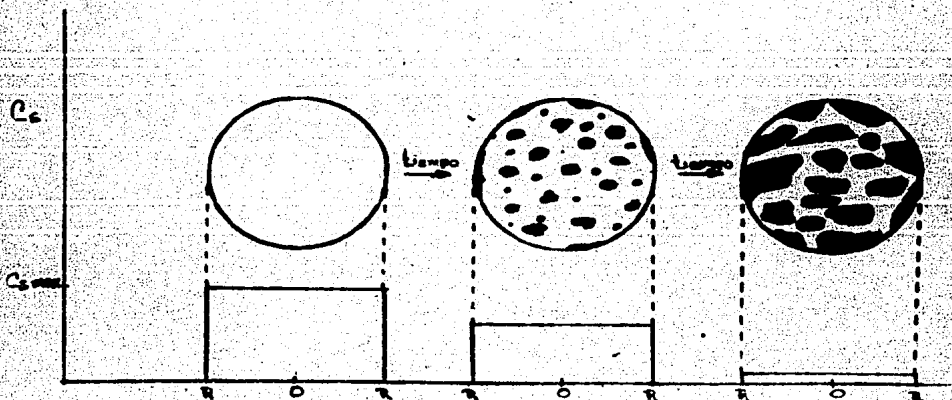
El primer capítulo de esta tesis trata de los conocimientos generales sobre el tema, así como los aspectos teóricos donde se exponen los conceptos necesarios para poder analizar lo mejor posible los experimentos realizados; incluimos un modelo del sistema reaccionante. En el segundo capítulo se hace una presentación del experimento realizado y se da una explicación del equipo usado, así como las adaptaciones que se le hicieron. En los últimos capítulos se presentan los resultados y la interpretación que se les dió.

I ASPECTOS TEORICOS .-

Para encontrar una ecuación cinética para la disolución de la roca fosfórica en ácido fosfórico necesitaremos revisar algunos conceptos sobre los modelos de reacción sólido fluido postulados hasta ahora.

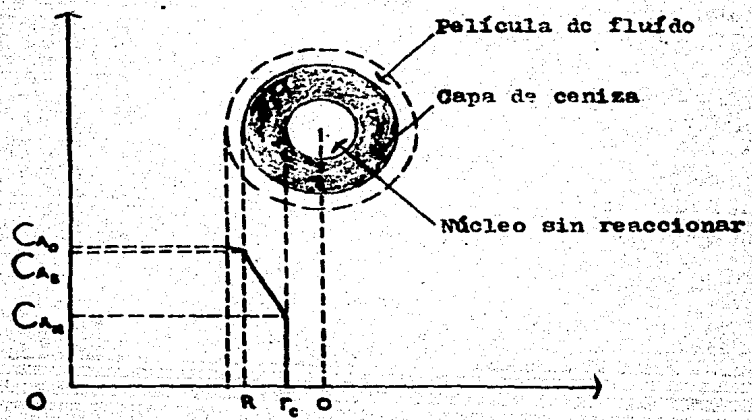
En nuestro caso consideraremos que la reacción de disolución de la roca fosfórica es una reacción no catalítica. Bajo esta consideración existen dos modelos idealizados; el de conversión progresiva y el de núcleo decreciente sin reaccionar (unreacted shrinking core model).

Modelo de conversión progresiva .- este modelo considera que el fluido reaccionante penetra y reacciona simultáneamente en toda la partícula sólida, por lo tanto el reactivo sólido se está convirtiendo progresivamente en toda la partícula:



Modelo de núcleo decreciente sin reaccionar .-

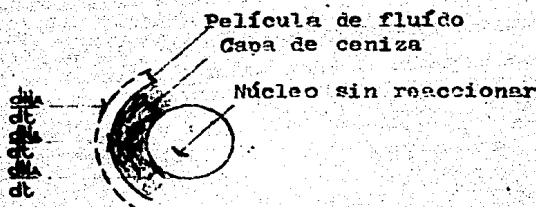
En este caso la reacción tiene lugar primero en la superficie exterior de la partícula sólida, después la zona de reacción se des-
plaza hacia el interior del sólido inerte (o fase inerte al que llama-
remos ceniza), de este modo durante la reacción existirá un núcleo
de material sin reaccionar cuyo tamaño irá disminuyendo a medida que
transcurre la reacción.



La observación de un número elevado de casos indican que la ma-
yor parte de las veces, el modelo de núcleo decreciente sin reaccionar
se ajusta mejor al comportamiento real que el modelo de conversión
progresiva; en nuestro caso, por tratarse de una reacción de disolución
el modelo escogido para esta investigación fué el modelo de núcleo
decreciente sin reaccionar.

Para encontrar las expresiones matemáticas que nos describan la

rapidez de la reacción planteemos un balance de materiales (véase fig. 2) tomando como referencia al reactivo fluido A, desde la superficie de la capa de fluido que rodea la partícula hasta la superficie del núcleo sin reaccionar;



en este balance se consideran tres factores controlantes: difusión del reactivo fluido A en la capa de fluido que rodea la partícula, difusión del reactivo fluido A en la fase inerte de la partícula, y la rapidez con que reaccionan el reactivo fluido A y el núcleo (fase reactiva). Las tres ecuaciones siguientes de rapidez, expresadas como moles de A por unidad de tiempo son idénticas, dado que no existe acumulación de material en ninguna de las secciones.

Ecuación

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi R^2 R_m [C_{A_0} - C_{A_s}]$$

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 D_{eA} \left[\frac{dC_A}{dr} \right]_{r=r_c}$$

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r_c^2 R_s [C_A]_c$$

Factor que controla

difusión del reactivo fluido A en la capa de fluido

difusión efectiva del reactivo fluido A a través de la ceniza (o fase inerte)

rapidez de reacción del reactivo fluido A en la superficie del núcleo sin reaccionar

donde h_m = coeficiente de transferencia de masa del reactivo fluido A en la película de fluido (cm^2/seg)

D_{eA} = difusión efectiva del reactivo fluido A a través de la capa de ceniza (cm^2/seg)

k_s = constante de rapidez de reacción. (cm/seg)

Por otra parte las resistencias en las distintas etapas suelen ser muy diferentes; en tales casos hemos de tener en cuenta que la etapa que presenta mayor resistencia constituye la etapa controlante de la rapidez global. En consecuencia para cada caso se desarrolla una expresión particular.

En la deducción de las ecuaciones consideramos dos casos: cuando hay formación de ceniza en el producto, y cuando no la hay. Para la deducción de las ecuaciones se supone que los reactivos son sólidos y tienen forma esférica, además la reacción en la superficie del sólido se considera de primer orden.

Caso A. - La reacción procede con formación de ceniza en el producto.

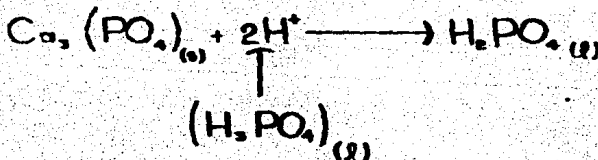
A un tiempo 't', la suma de las tres resistencias quedará:

$$\frac{-dn_A}{dt} = 4\pi r C_{A0} \left[\frac{1}{R^2 k_m} + \frac{1}{\alpha r_s k_s C_s} + \frac{1}{D_{ea} (\sqrt{r_c} - \sqrt{R})} \right] \quad \text{--- (1)}$$

donde

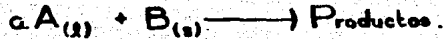
- k_m es el coeficiente de transferencia de masa del reactivo fluido A
- D_{ea} es el coeficiente de difusividad efectiva del reactivo fluido A en la ceniza (fase inerte).
- k_s es la constante de velocidad de reacción
- C_{A0} es la concentración del reactivo A en el fluido
- C_s es la concentración del reactivo sólido
- α es el coeficiente estequiométrico del ácido fosfórico.

La reacción del ácido fosfórico y la roca fosfórica da como productos numerosos compuestos, pero el coeficiente estequiométrico que se escogió para fines de cálculo pertenece específicamente a la reacción entre el ácido fosfórico y el fosfato tricálcico, contenido en la roca; la reacción mencionada es la siguiente. -



1) Película de fluido como resistencia controlante .-

El perfil de concentración se muestra en la figura 1. Refiriéndonos a la reacción general:



Obsérvese que en la estequiometría de la reacción se refiere a las moles de A en el líquido, por lo tanto la ecuación de balance de materia en la película de fluido nos quedará de la siguiente forma:

$$\frac{-1}{S_{e_x}} \times \frac{dN_A}{dt} = \frac{-1}{4\pi R^2} \times \frac{dN_A}{dt} = \frac{-a}{4\pi R^2} \times \frac{dN_A}{dt} = a k_m (C_{A_0} - C_{A_s}) = a k_m C_A = c t_s \quad \text{--- (1)}$$

S_{e_x} es la superficie externa de la partícula.

si C_s representa la concentración molar de B en el sólido y V es el volumen de la partícula, la cantidad de reactivo B en la partícula es

$$N_B = C_s V = \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3} \right) \times \text{cm}^3 \text{ (s)}$$

La disminución en el volumen o la pérdida de dN_B moles en el núcleo sin reaccionar esta acompañada por la desaparición de $a dN_A$ moles de reactivo fluido

$$-dN_B = -a dN_A = -C_s dV = -C_s d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -\frac{4}{3}\pi C_s r_c^2 dr_c \quad \text{--- (2)}$$

donde r_c corresponde al radio de la partícula al disminuir el volumen. Reemplazando la ecuación 2 en 1 tenemos:

$$\frac{-1}{S_{e_x}} \times \frac{dN_A}{dt} = \frac{C_s r_c^2}{3R^2} \times \frac{dr_c}{dt} = a k_m C_A$$

donde k_m es el coeficiente de transferencia de masa del reactivo A en el fluido; reordenando e integrando encontramos cómo el núcleo sin reaccionar decrece con el tiempo. Esto es

$$\frac{C_s}{R^2} \int_R^{r_c} r_c^2 dr_c = a k_m C_A \int_0^t dt; \quad \text{ó } t = \frac{C_s R}{3a k_m C_A} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad \text{--- (3)}$$

la ecuación anterior puede ser reescrita en términos de conversión fraccional:

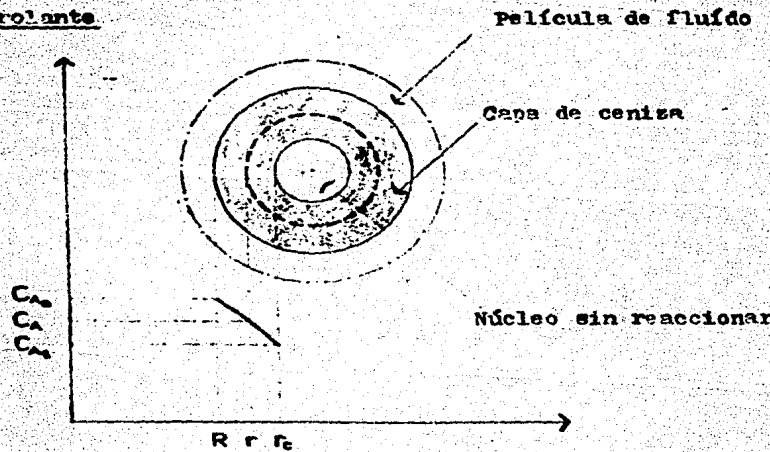
$$1 - X = \frac{\text{Vol. de núcleo sin reaccionar}}{\text{Vol. total de la partícula}} = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3}{\frac{4}{3}\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (4)$$

por lo tanto

$$t = \frac{C_A R}{3k_m C_A} X \quad (5)$$

Esta ecuación es una solución particular de caso general I

ii) Difusión del reactivo fluido en la capa de ceniza como etapa controlante



Consideremos una partícula que ha reaccionado parcialmente; la velocidad de movimiento de la interfase de reacción ceniza/núcleo en r_c , esto es dr_c/dt (es decir, el cambio del radio del núcleo conforme transcurre el tiempo), es muy pequeña con respecto a la rapidez de difusión de A a través de la capa de ceniza, a este concepto se le conoce 'estado pseudoestacionario' y simplifica bastante las soluciones matemáticas.

Teniendo en cuenta esto podemos encontrar la rapidez de reacción de A que viene dada por su rapidez de difusión hacia la superficie de reacción:

$$- \frac{dN_A}{dt} = 4\pi R^2 Q_{A_0} = 4\pi r^2 Q_A = 4\pi r_c^2 Q_{Ac} = \text{cte} ; Q_A = D_{eA} \frac{dC_A}{dr} \quad \text{--- (6)}$$

$$- \frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_{eA} \frac{dC_A}{dr} \quad \text{--- (7)}$$

- donde Q_{A_0} = flujo de A a través de la superficie exterior de la partícula
 Q_A = flujo de A a través de una superficie en la posición radial r
 Q_{A_c} = flujo de A hacia la superficie de reacción

integrando esta ecuación desde R hasta r_c , obtenemos:

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi R \alpha c_A \int_{C_{A_0}}^{C_{A_c}} dC_A; \quad -\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi R \alpha c_A C_{A_0} \quad (8)$$

Consideremos ahora la variación del núcleo sin reaccionar con respecto al tiempo. A medida que el tiempo transcurre el núcleo disminuye, la capa de ceniza será mayor y la rapidez de difusión será menor, por lo tanto debemos integrar la ecuación 8 con respecto al tiempo; en esta ecuación existen tres variables: N_A , t y r_c , por lo tanto debemos poner una de estas tres variables en función de las otras dos;

$$N_B = C_B V = \left(\frac{\text{moles B}}{\text{cm}^3 \text{ sólido}} \right); \quad C_B = \text{conc. molar de B en el sólido}$$

V = volumen de una partícula.

$$-dN_B = -\alpha dN_A = C_B dV = C_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) \quad (9)$$

$$-dN_A = \frac{C_B}{\alpha} d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) \quad \text{sustituyendo en la ecuación} \quad (10)$$

$$-\frac{C_B}{3} \int_R^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) r_c^2 dr_c = \alpha \Delta c_A C_{A_0} \int dt; \quad \text{lo cual integrando nos da:}$$

$$t = \left[C_B R^2 / 6\alpha \Delta c_A C_{A_0} \right] \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad (11)$$

el tiempo necesario para la conversión total de una partícula se obtiene cuando $r_c = 0$, o sea

$$t^0 = \frac{C_B R^2}{6\alpha \Delta c_A C_{A_0}} \quad (11)$$

La difusividad del reactivo A en la ceniza puede definirse basándose en la superficie de la capa de ceniza. Cuando la difusión de la ceniza controla la rapidez de reacción, en función de la conversión X la expresión (9) estará expresada por:

$$t = \frac{c R^2 C_A}{2 D_{eA} C_{A_0}} [1 - (1-X)^{1/2}] \quad \text{--- (12)}$$

La cual es una solución particular del caso general (I).

iii) La reacción química como etapa controlante .-

Para este caso el transcurso de la reacción es independiente de la presencia de cualquier capa de ceniza; la cantidad de sustancia que reacciona es proporcional a la superficie disponible del núcleo sin reaccionar. Por consiguiente, la rapidez de reacción, basada en la unidad de superficie del núcleo sin reaccionar, estará dada por:

$$\frac{-C_2}{4\pi r_c^2} \frac{dN_A}{dt} = -\frac{1}{4\pi r_c^2} \frac{dN_B}{dt} = a k_2 C_{A_0} \quad (13)$$

escribiendo N_B en función de la disminución del radio, dado por la ecuación (9) de la sección anterior

$$\frac{1}{4\pi r_c^2} C_2 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = C_2 \frac{dr_c}{dt} = a k_2 C_{A_0} \quad \text{integrando obtenemos :}$$

$$-C_2 \int_R^r dr_c = a k_2 C_{A_0} \int_0^t dt; \quad \text{ó } t = \frac{C_2}{a k_2 C_{A_0}} (R - r_c) \quad (14)$$

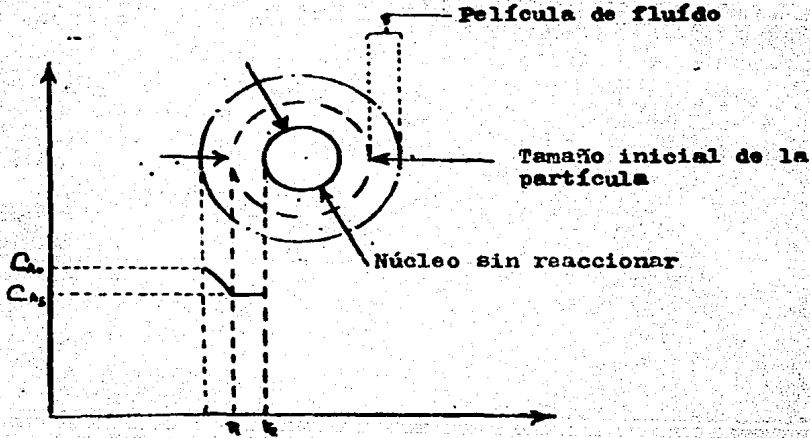
que en función de la conversión se representa como

$$t = \frac{RC_2}{a k_2 C_{A_0}} [1 - (1-x)^{1/2}] \quad (15)$$

que es una solución del caso general (I)

Caso B .- La reacción procede sin formación de ceniza

iv) Película de fluido como resistencia controlante



Quando el diámetro de la partícula decrece conforme la reacción progresa y no hay formación de ceniza, el coeficiente de transferencia de masa a través de la película de fluido k_m es una función del diámetro de la partícula. Para bajo número de Reynolds la siguiente correlación puede emplearse para hallar el coeficiente de transferencia de masa (3):

$$N_{sh} = 1.0 + 0.3 (N_{Re})^{1/2} (N_{Sc})$$

N_{sh} = número de Sherwood.

$$N_{sh} = \frac{k_m R}{D_A}$$

R = radio inicial de la partícula.

Para fines prácticos y bajos números de Reynolds, la k_m puede ser considerada proporcional a $1/r_c$ y por lo tanto $k_m = D_A/r_c$; donde D_A

corresponde al coeficiente de difusión del reactivo fluido. De esta forma el tiempo necesario para que la partícula disminuya desde R hasta r_c , viene dado por la siguiente expresión (2):

$$t = \frac{\alpha R C_A}{C_A} \left[\frac{R}{2\alpha D_A} \left(1 - \frac{r_c^2}{R^2} \right) + \frac{1}{\alpha k_s C_s} \left(1 - \frac{r_c}{R} \right) \right] \quad (16)$$

donde D_A = coeficiente de difusión de la película externa del fluido
 k_s = constante de rapidez de reacción entre el ácido fosfórico y la roca fosfórica

Cuando la película de fluido es la resistencia controlante

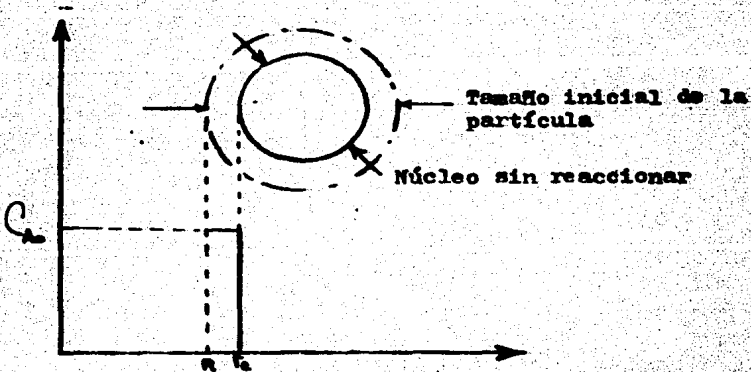
tenemos $D_A \ll k_s$ $t = \frac{\alpha R C_A}{C_A} \left[\frac{R}{2\alpha D_A} \left(1 - \frac{r_c^2}{R^2} \right) \right]$ (17)

expresando la ecuación anterior en términos de conversión fraccional obtenemos la siguiente expresión

$$t = \frac{\alpha R^2 C_A}{2\alpha D_A C_A} \left[1 - (1-X)^{3/2} \right] \quad (18)$$

la cual es una solución particular del caso general (ecuación 15)

v) Reacción química como etapa controlante .-



Para hallar el tiempo necesario para que la partícula disminuya desde R hasta r_c (ecuación 16), sin formación de ceniza, cuando la constante de rapidez de reacción es la resistencia controlante en la disolución, esto es $k_s \ll k_r$, la ecuación 16 quedará:

$$t = \frac{aRC_0}{C_A} \left[\frac{1}{a k_s} \left(1 - \frac{r_c}{R} \right) \right]$$

expresando esta ecuación en términos de conversión fraccional, tendremos:

$$t = \frac{R}{k_s C_A} \left[1 - (1-X)^k \right] \quad \text{--- (19)}$$

la cual es una solución particular del caso general (ecuación 16)

Resúmen para el modelo de núcleo decreciente sin reaccionar

Caso A .- La reacción procede con formación de ceniza en el producto

Paso que controla	expresión	
Difusión del reactivo fluido (ácido fosfórico) en la película externa de fluido	$t = \frac{C_1}{3a \cdot 2m C_A} X$	— (5)
Difusión del reactivo fluido en la capa de ceniza	$t = \frac{a C_1 R^2}{2 C_A \cdot D} [1 - (1-x)^{3/2}]^2$	— (12)
Reacción química en la superficie núcleo sólido/ceniza	$t = \frac{R}{k_1 C_A} [1 - (1-x)]$	— (15)

Caso B .- La reacción procede sin formación de ceniza

Paso que controla	expresión	
Difusión del reactivo fluido (ácido fosfórico) en la película externa de fluido	$t = \frac{a R^2 C_1}{2 D C_A} [1 - (1-x)^{3/2}]$	— (16)
Reacción química en la superficie núcleo sólido/fluido	$t = \frac{R}{k_1 C_A} [1 - (1-x)^{3/2}]$	— (17)

Las ecuaciones utilizadas en esta investigación corresponden a las planteadas en el caso B, ya que no hubo formación de ceniza en el producto. La no formación de ceniza se verificó al analizar los residuos de cada experimento no encontrándose la formación de estos (esto se hizo analizando los residuos de la roca bajo el microscopio)

II Descripción del experimento y equipo empleado

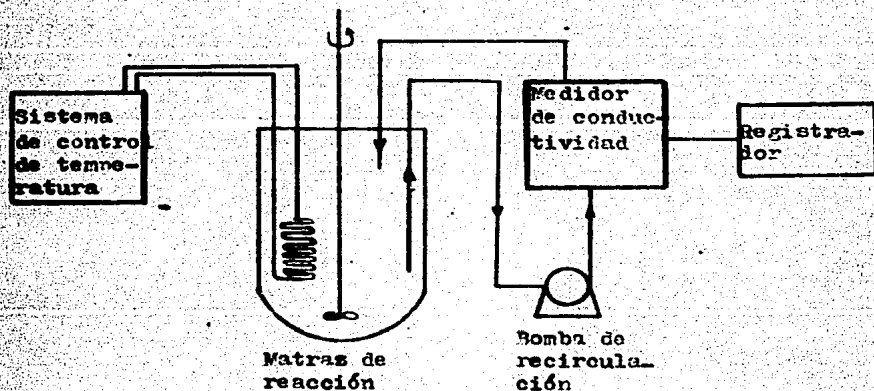
1) Descripción del experimento

Para identificar la rapidez de disolución de la roca fosfórica se procedió a llevar a cabo la reacción de disolución en un matras que contenía una solución de ácido fosfórico de concentración conocida y al cual se le adicionó un peso conocido de roca fosfórica con tamaño de partícula controlado.

A condiciones de temperatura constante la reacción se dejó proceder midiendo en forma continua la conductividad de la solución, debido a que existe una relación directa entre el cambio de conductividad y la conversión, de tal suerte que se obtuviera no solo el tiempo en que la reacción llegaba a su término, sino que además se pudiera apreciar el progreso de la misma.

Las variables que juzgamos importantes y sobre las cuales ejercimos control, fueron: tamaño inicial de la partícula, concentración inicial del ácido y temperatura de reacción.

El diagrama que se presenta a continuación nos enseña la forma de como se integró el sistema empleado en este experimento para la medición y control de las distintas variables que intervinieron.

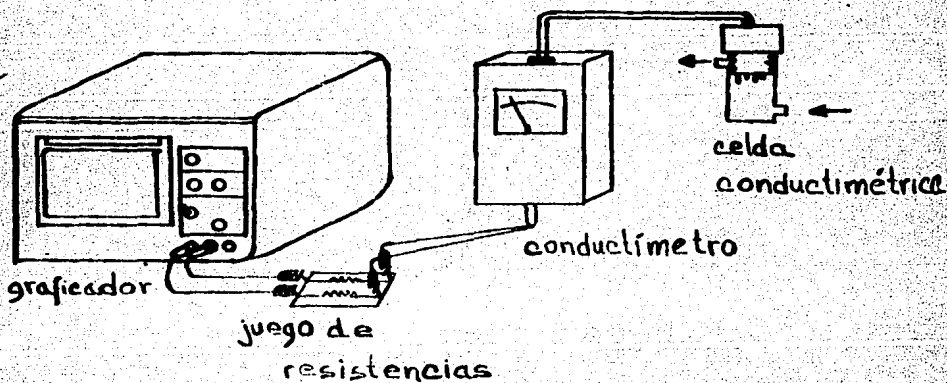


El equipo utilizado en el experimento consistió en el material que se menciona a continuación; un tanque de reacción de vidrio pyrex con fondo redondeado de dos litros de capacidad, un motor de agitación de velocidad regulable, un serpentín de vidrio para el control de la temperatura, una bomba peristáltica marca Master-Flex de gasto regulable, un mini graficador marca Cole/Palmer modelo 8377-10, un conductímetro modelo CM-30 marca Presto-Tek, un regulador de temperatura mediante el sistema de recirculación de agua a temperatura constante, y un termómetro de 0 a 120°C.

ii) Ensamble entre el graficador y el conductímetro .-

Para ensamblar el graficador y el conductímetro se tuvieron que hacer adaptaciones importantes las cuales se describen a continuación

Para que el conductímetro trabaje, éste necesitaba estar conectado al graficador, con el objeto de que la señal que manda el conductímetro sea registrada en el graficador. La señal que manda el conductímetro al graficador son señales de cambio de intensidad de corriente mientras las señales que registra el graficador son señales de cambios de potencial (cambios de voltaje); había entonces que convertir las señales que manda el conductímetro a señales propias que maneja el graficador; esto se hace de una forma simple insertando resistencias, de valor conocido, en el circuito de acoplamiento entre el conductímetro y el graficador, este mecanismo se muestra en la figura siguiente.

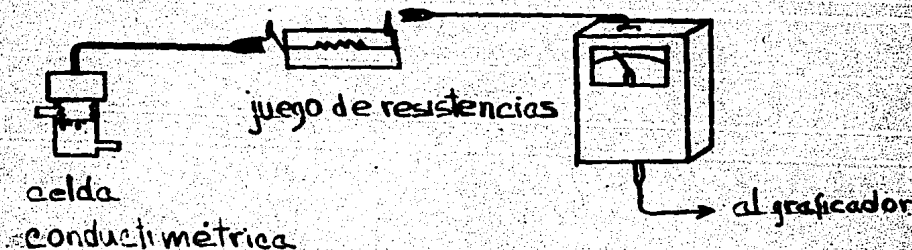


Lo que sucede físicamente es que los cambios de corriente, provenientes del conductímetro, al atravesar una resistencia, producirá en sus extremos caídas de potencial, las cuales serán registradas en el graficador.

Se hicieron muchas pruebas con un juego de resistencias de 1, 10, 100 y 1000 ohms; se encontró que la mejor resistencia fue la de 100 ohms ya que con esta resistencia el graficador nos proporcionaba un claro registro de los cambios de señal que se producían en la celda conductimétrica. El ensamblaje de los dos aparatos por medio de este conjunto de resistencias nos proporciona el mejor registro para detectar los cambios durante el transcurso del experimento.

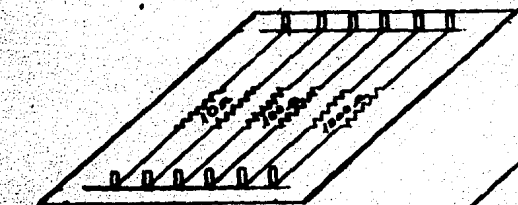
iii) Ajustes al conductímetro .-

También tuvieron que hacerse modificaciones importantes al conductímetro con el que se trabajó, las cuales se describen a continuación: el rango de medición del conductímetro era limitado para la señal que se necesitaba registrar, esto es, el rango que registraba el conductímetro era de 0 a 5000 μ mhos, y se necesitaba registrar señales mayores de 5000 μ mhos (el μ ho es la unidad que se usa para medir la conductividad que tienen las sustancias conductoras de la corriente eléctrica, y es equivalente al inverso de la resistencia). Para lograr esto se insertaron resistencias en serie entre el conductímetro y la celda conductimétrica con el objeto de atenuar las señales provenientes de la celda, esta conexión se muestra en la figura siguiente:

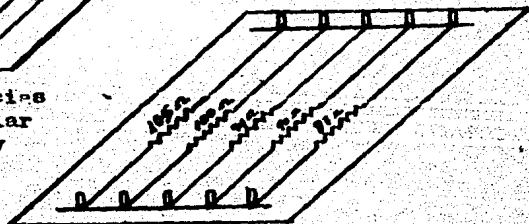


Después de numerosas pruebas con un amplio juego de resistencias se encontró que el rango de resistencias óptimo para el registro de la señal fué el siguiente: 105, 100, 94 y 37 ohms, de las cuales se trabajó con las resistencias de 94 y 100 ohms ya que estas dos resistencias atenúan la señal de tal forma que el conductímetro las podía registrar.

A continuación se muestran los diagramas que representan los juegos de resistencias empleados para ensamblar el conductímetro con el graficador, así como el que corresponde al ensamble entre la celda conductimétrica y el conductímetro.



1° juego de resistencias usado para ensamblar el conductímetro y el graficador



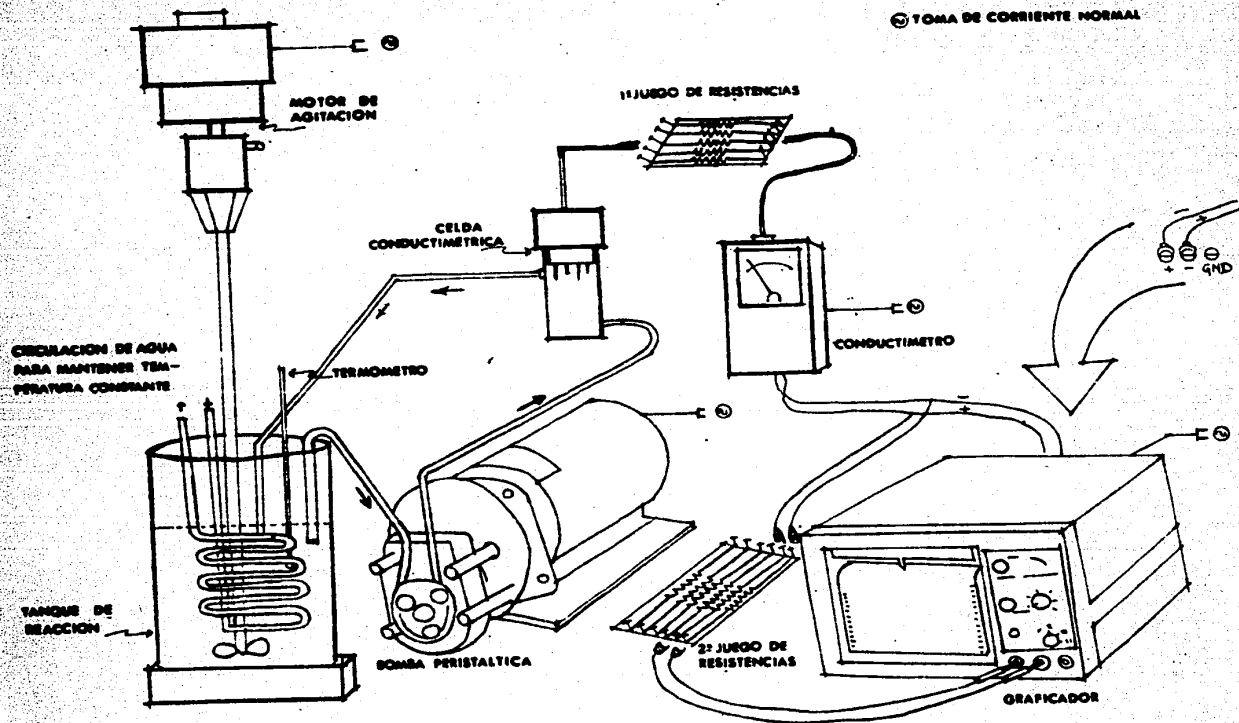
2° juego de resistencias usado para ensamblar la celda conductimétrica y el conductímetro

iv) Programa experimental y equipo usado .-

El experimento tiene como objetivo conocer la cinética de disolución de la roca fosfórica en soluciones de ácido fosfórico. Para poder encontrar el modelo, el experimento se diseñó de tal forma que se pudiera controlar la temperatura, el tamaño de partícula y la concentración del ácido usado, manteniendo constantes la cantidad de mineral usado y la agitación. Para lograr esto se trabajó con dos tamaños de partícula de roca, dos temperaturas y dos concentraciones de ácido fosfórico. Estas tres variables, en dos niveles cada una, configuran ocho experimentos diferentes, los cuales son:

Exp. No	Tamaño part. micras	Conc. ácido Mol/litro	Temperatura °C
1	248	0.01	22
2	248	0.01	50
3	116	0.01	22
4	116	0.01	50
5	248	0.06	22
6	248	0.06	50
7	116	0.06	22
8	116	0.06	50

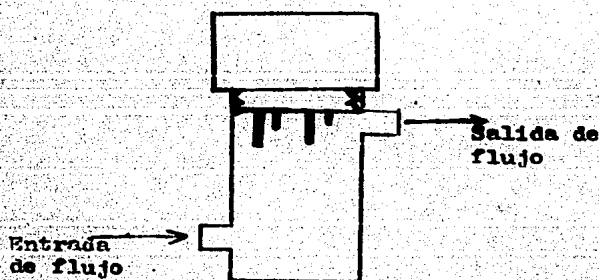
El progreso de la reacción se detectó con el uso del conductímetro, y los cambios en la conductividad fueron registrados por el graficador el cual estaba conectado al conductímetro. Teniendo bajo control todas estas condiciones los resultados se trataron de la forma correspondiente (el tratamiento se explica en el capítulo IV); la siguiente figura nos muestra la forma en que quedó ensamblado el equipo en que se desarrollaron los ocho experimentos.



Durante la calibración del equipo se realizaron diferentes pruebas para mantener el flujo y la temperatura constantes dentro del reactor y dentro de la celda conductimétrica, con el fin de que los cambios en la conductividad durante el progreso de la reacción no sean afectados por fenómenos externos (como por ejemplo burbujas de aire etc.). De esta forma durante todos los experimentos se seleccionó un flujo constante de 1000 ml/min y así también las temperaturas se mantuvieron constantes a 22 y 50 °C según el experimento que las requería.

Por otra parte, se encontró que al aumentar o disminuir la temperatura la conductividad no variaba, esto quiere decir que la constante de disociación K_a del ácido fosfórico no se modificaba al variar la temperatura, por lo tanto se trabajó a una conductividad inicial constante para todos los experimentos.

La siguiente figura es el diseño de la celda empleada para medir la conductividad en forma continua.



III. Resultados experimentales .-

Las siguientes tablas son los resultados experimentales obtenidos en los ocho experimentos.

En la tabla I se mencionan las condiciones que variaron en los ocho experimentos: diámetro de la partícula, temperatura y concentración; además se mencionan los valores que se mantuvieron constantes; el peso de la roca, el volumen y la agitación.

La agitación es un factor importante, ya que con una buena agitación la partícula de mineral se mantendrá suspendida en la solución y de esta forma, la partícula es atacada uniformemente en toda su superficie por el ácido. Para que la agitación se mantuviera constante tuvieron que mantenerse constantes las rpm, el diámetro de la hélice del agitador así como las propiedades de la solución ácida, el conjunto de estas propiedades definen una cifra adimensional conocida como número de potencia; esta cifra relaciona el número de Reynolds con la potencia y el diámetro de la hélice empleados, en el que el número de Reynolds empleado es con respecto a la velocidad de la hélice en el fluido, el cual se obtiene de la siguiente forma:

$$\text{No Re} = \frac{D^2 N \rho}{\mu}$$

donde: D = diámetro de la hélice
 N = revoluciones por minuto
 ρ = densidad del fluido
 μ = viscosidad

El número de potencia lo podemos calcular de la siguiente relación

$$\text{No Pot} = P \text{ gc} / N^3 D^5 \rho$$

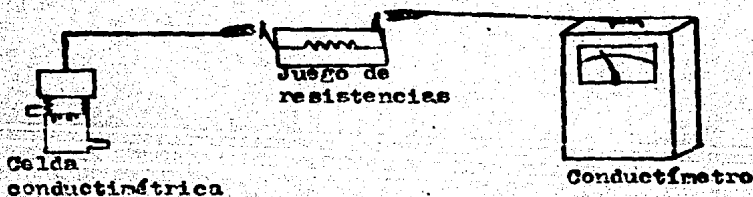
donde: P = potencia
 gc = constante
 N = rpm
 ρ = densidad del fluido

1) Obtención de la conductividad real en la solución

Durante los ocho experimentos se trabajaron con soluciones cuyas conductividades no podían ser registradas por el conductímetro, así es que se tuvieron que hacer modificaciones al aparato (tales modificaciones se explicaron en la sección iii del capítulo II). La resistencia que se instaló entre la celda conductimétrica y el conductímetro, serviría para atenuar la señal procedente de la celda, de tal forma que las lecturas del conductímetro no eran los valores reales debido a la resistencia fija instalada.

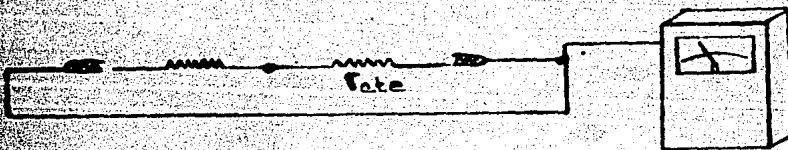
Para obtener la conductividad real se procedió de la siguiente forma;

el diagrama siguiente nos enseña el sistema utilizado para atenuar la señal del conductímetro;



Para cada concentración de ácido usado en el experimento, se emplearon resistencias de distinto valor, es decir para los experimentos en que se trabajaron a una concentración de 0.01 molar, se empleó una resistencia de 94Ω , y para los experimentos en los que se empleó una concentración de 0.06 molar la resistencia usada fue de 105Ω .

Ahora, para transformar los valores de conductividad obtenidos de esta forma a valores reales procedemos de la siguiente forma;



donde R es la resistencia correspondiente a la solución
 R_{cte} es la resistencia externa instalada

La resistencia total del sistema será:

$$R_t = R + R_{cte}$$

La resistencia de la solución será

$$R = R_t - R_{cte}$$

La conductividad real de la solución será por lo tanto:

$$1/R = 1/(R_t - R_{cte})$$

Para conocer R obtenemos el inverso de las lecturas del conductímetro. La tabla II nos muestra los valores de conductividad real de la solución.

No confundir la 'R' usada en los capítulos anteriores (radio de la partícula sólida) con la 'R' que se está empleando en este capítulo (resistencia correspondiente a la solución)

TABLA I .-

Condiciones que variaron en cada experimento

Experimento	D _p (micras)	Temp. °C	Conc. (molar)
1	248	22	0.01
2	248	50	0.01
3	116	22	0.01
4	116	50	0.01
5	248	22	0.06
6	248	50	0.06
7	116	22	0.06
8	116	50	0.06

Condiciones que se mantuvieron constantes en todos los experimentos

rpm = 750

No. Pot. = 3.4

peso de roca = 1 gr.

volumen = 1 litro

No. Re. = 800

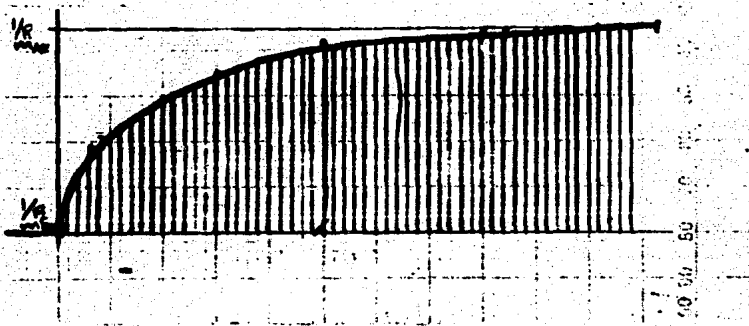
TABLA II .-

Tiempo (min)	Experimento (1/R, x 100 μ mhos)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	20.2	20.2	20.2	20.2	20.7	20.7	20.7	20.7
1.2	19.0	19.1	18.9	19.1	18.3	14.8	16.0	14.7
2.4	17.9	18.1	17.8	18.0	16.4	14.3	13.0	12.3
3.6	16.7	17.2	16.8	17.0	14.8	12.5	11.1	11.7
4.8	15.8	16.4	15.8	16.0	13.2	11.6	10.1	
6.0	14.9	15.5	15.0	15.1	12.0	10.9	9.7	
7.2	14.2	14.8	14.2	14.3	11.0	10.7		
8.4	13.5	14.2	13.5	13.7	10.3	10.5		
9.6	12.8	13.7	12.9	13.2	9.9			
10.8	12.3	13.2	12.4	13.0	9.6			
15.0	11.4	11.9	11.9	11.6	9.3			
20.0	10.5	11.5	11.2	11.0				
25.0	10.0	11.3	10.8					
30.0	9.8	11.0	10.4					
35.0	9.7	10.8	10.3					
40.0	9.4	10.6	10.2					
45.0			9.8					

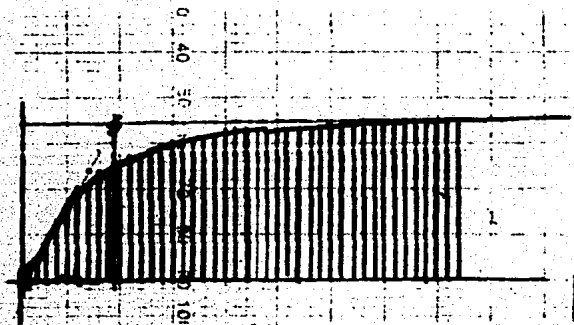
Las siguientes figuras son las curvas obtenidas del graficador en la que se registró el progreso de la reacción.

El uso de estas curvas por sí solas, no nos ayudan a esclarecer el progreso de disolución de la roca, por lo tanto tenían que ser interpretadas apropiadamente.

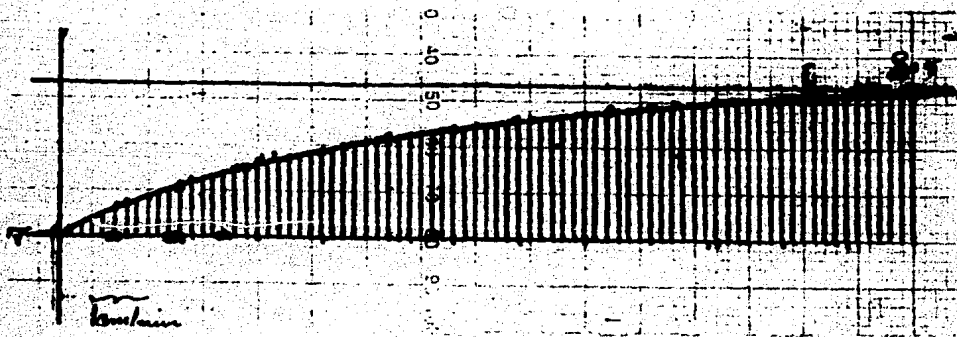
En cada figura se puede apreciar que la curva esta inscrita en un eje coordenado, en el que el eje vertical corresponde al cambio de conductividad ($1/R$, μmhos), y el eje horizontal corresponde al tiempo (min.). Las lecturas obtenidas a partir de las curvas tenían que hacerse cuidadosamente, es por esto que en cada figura se pueden observar líneas verticales que parten de la curva hasta chocar con el eje horizontal, con el fin de obtener de una forma precisa, el tiempo que correspondía a cada cambio en la curva. Observando la figura del experimento 1, el valor de 0 en el eje vertical corresponde al valor de conductividad mínima ($1/R_{\text{min}}$); la línea horizontal superior que que parte de la curva hasta chocar con el eje vertical corresponde al valor de conductividad máxima ($1/R_{\text{max}}$); los puntos intermedios entre estos dos valores corresponden al valor de la conductividad a un tiempo determinado ($1/R_1$). De esta forma y con las modificaciones señaladas en la página 40, se pudieron obtener los valores reales de conductividad apuntadas en las tablas correspondientes.



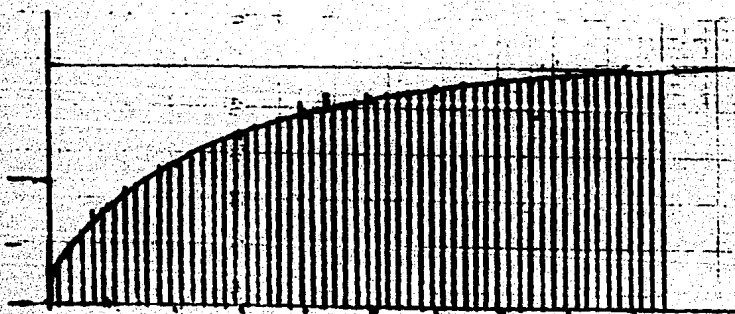
EXPERIMENTO 1



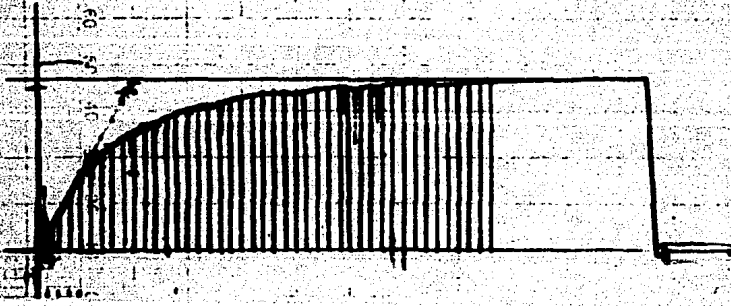
EXPERIMENTO 2



EXPERIMENTO 3



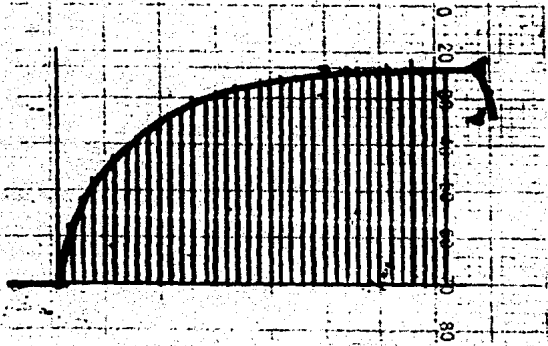
EXPERIMENTO 4



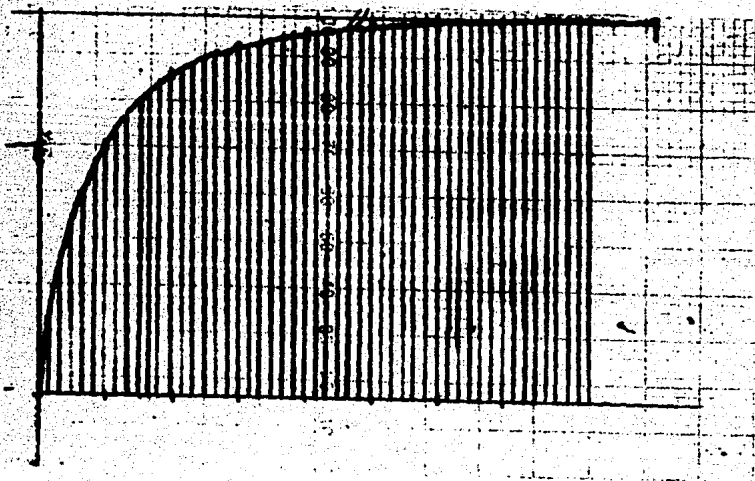
EXPERIMENTO 5



EXPERIMENTO 6



EXPERIMENTO 7



EXPERIMENTO 8

ii) Transformación de la conductividad a valores de conversión

La tabla III son los mismos resultados de conductividad transformados a valores de conversión. Dicha transformación se obtuvo de la siguiente forma:

$X = \frac{C_o - C_i}{C_o}$; Donde C_o es la concentración inicial de fosfatos en el mineral, y C_i es la concentración de fosfatos durante el transcurso de la disolución.
Para poder transformar los datos de conductividad a conversión, aplicaremos la siguiente relación de proporción:

$$C_o \propto (1/R)_{\max} - (1/R)_{\min}$$

$$C_i \propto (1/R)_i - (1/R)_{\min}$$

introduciendo una constante de proporcionalidad obtendremos entonces una igualdad:

$$C_o = k (1/R)_{\max} - (1/R)_{\min}$$

$$C_i = k (1/R)_i - (1/R)_{\min}$$

sustituyendo las dos ecuaciones en la fórmula de conversión obtendremos la ecuación que nos relaciona la conversión en función del cambio de conductividad en la solución.

$$X = \frac{(1/R)_{\max} - (1/R)_i}{(1/R)_{\max} - (1/R)_{\min}}$$

A continuación se da un ejemplo de como se calcula la conversión para los datos del experimento # 1 (TABLA II)

t	1/R	$X = (20.2) - (1/R_t) / (20.2 - 9.4)$; $20.2 = 1/R_{max}$ $9.4 = 1/R_{min}$
0	20.2	0
1.2	19.0	0.1052
2.4	17.9	0.2152
3.6	16.7	0.3176
4.8	15.8	0.4031
6.0	14.9	0.4826
7.2	14.2	0.5551
8.4	13.5	0.6209
9.6	12.8	0.6808
10.8	12.3	0.7342
15.0	11.4	0.8121
20.0	10.5	0.8967
25.0	10.0	0.9389
30.0	9.8	0.9647
35.0	9.7	0.9732
40.0	9.4	1.0000

TABLA III .-

Conversion

Tiempo (min)	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_6	x_7	x_8
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1.2	0.1052	0.1110	0.1176	0.1195	0.2033	0.5746	0.4204	0.6586
2.4	0.2152	0.2127	0.2258	0.2353	0.3750	0.5220	0.7025	0.9370
3.6	0.3176	0.3104	0.3253	0.3503	0.5130	0.8000	0.8741	0.9900
4.8	0.4031	0.3996	0.4163	0.4596	0.6593	0.8933	0.9624	1.0000
6.0	0.4826	0.4882	0.4992	0.5568	0.7657	0.9581	0.9952	
7.2	0.5551	0.5536	0.5739	0.6400	0.8482	0.9766	1.0000	
8.4	0.6209	0.6194	0.6408	0.7099	0.9077	1.0000		
9.6	0.6808	0.6784	0.7005	0.7660	0.9486			
10.8	0.7342	0.7308	0.7537	0.7789	0.9740			
15.0	0.8121	0.8660	0.8105	0.9288	1.0000			
20.0	0.8567	0.9084	0.8638	1.0000				
25.0	0.9339	0.9279	0.8995					
30.0	0.9647	0.9568	0.9356					
35.0	0.9732	0.9708	0.9492					
40.0	1.0000	1.0000	0.9597					
45.0			1.0000					

iii) Análisis de las curvas de conductividad vs tiempo.

Comparando las curvas de cada experimento entre sí, podemos darnos cuenta en qué forma influyeron las condiciones que se hicieron variar para la disolución de la roca fosfórica. Las figuras 1 y 2 nos representan la variación de la conductividad contra el tiempo a concentraciones alta y baja de ácido fosfórico respectivamente. Comparando los experimentos 1 y 8 entre sí (figura 3), es muy claro que al aumentar tanto el área de reacción (es decir reducir el tamaño de partícula), la temperatura y la concentración del ácido, obtenemos resultados muy notables.

En la figura 4, los experimentos 1 y 5 muestran la influencia de la concentración del ácido a 22 °C.

Comparando los experimentos 2 y 6 (figura 5), notamos la influencia de la concentración del ácido a 22 °C.

La observación de las figuras 4 y 5 nos deja en evidencia el gran efecto que tiene la concentración del ácido fosfórico empleada para la disolución. A continuación analizaremos el efecto que tiene el tamaño de partícula y la temperatura empleadas.

En la figura 6, al comparar los experimentos 5 y 7, notamos que para una baja temperatura, el tamaño de partícula empleado es importante a tiempos cortos. En la figura 7 notamos el mismo efecto, para este caso se comparan los experimentos 6 y 8 a una temperatura mayor.

Finalmente en la figura 8 apreciamos el efecto de la temperatura para casos de tamaño de partícula menor y de alta concentración del ácido. Este efecto no es notable. Por otra parte, si comparamos los resultados de los experimentos 7 y 8 de la figura 2 podemos ver

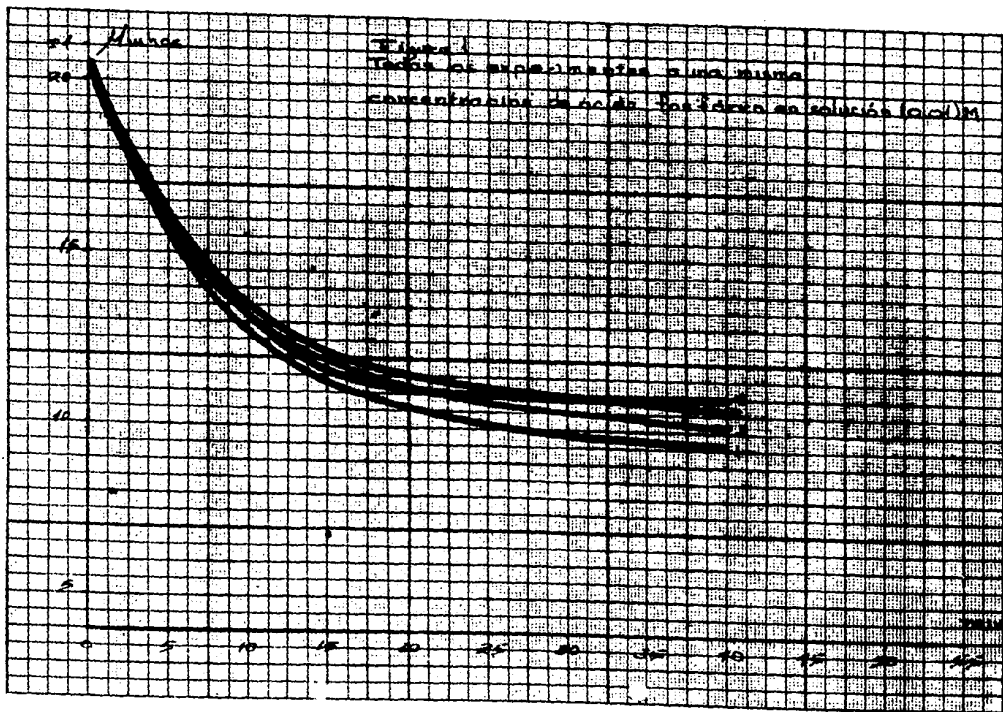
también que el efecto de la temperatura no es muy alto.

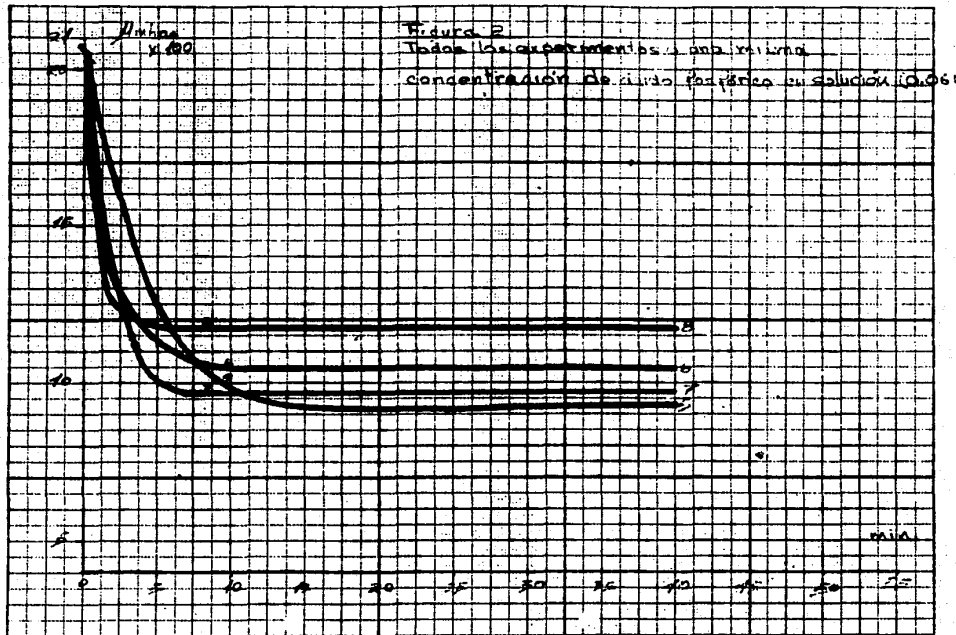
Por el análisis comparativo anterior podemos formular nuestra primera hipótesis acerca del comportamiento de la disolución de la roca fosfórica; tanto la concentración del disolvente como el tamaño de partícula empleadas juegan un papel importante en la disolución, ya que como podemos observar en las figuras 4, 5, 6 y 7 al variar la concentración del ácido y al variar el tamaño de partícula se observa un notable incremento en la rapidez de disolución.

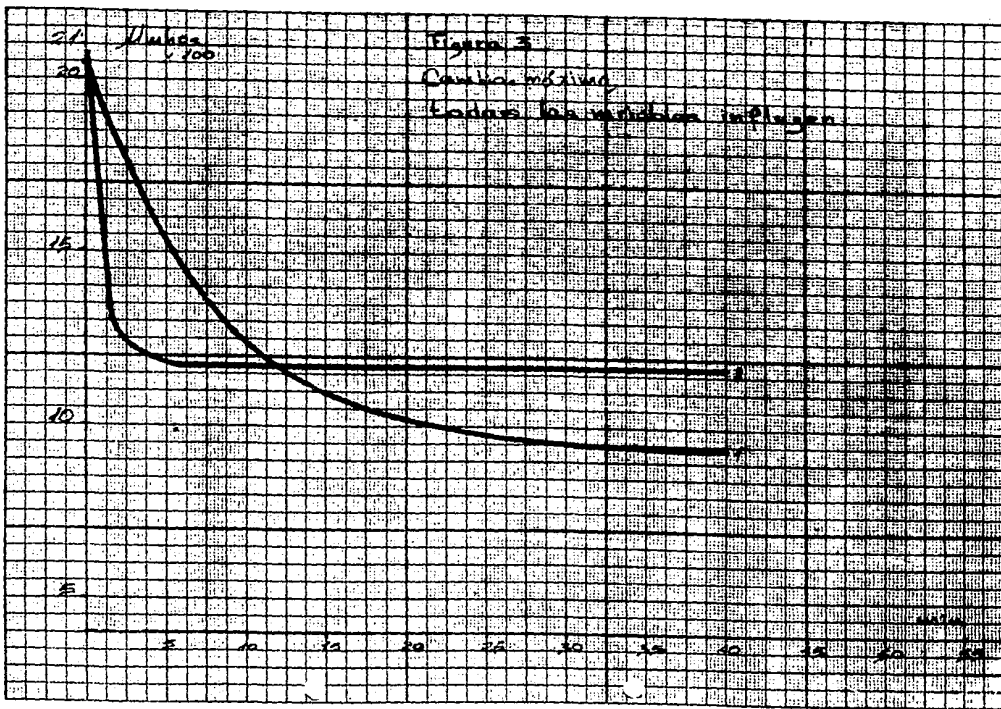
Una posible explicación del efecto físico que ocurre al aumentar la concentración del ácido, es que los iones H^+ que son los causantes de la disolución de la roca atacan en mayor número la superficie de la partícula de mineral produciendo que esta se disuelva mas rápidamente.

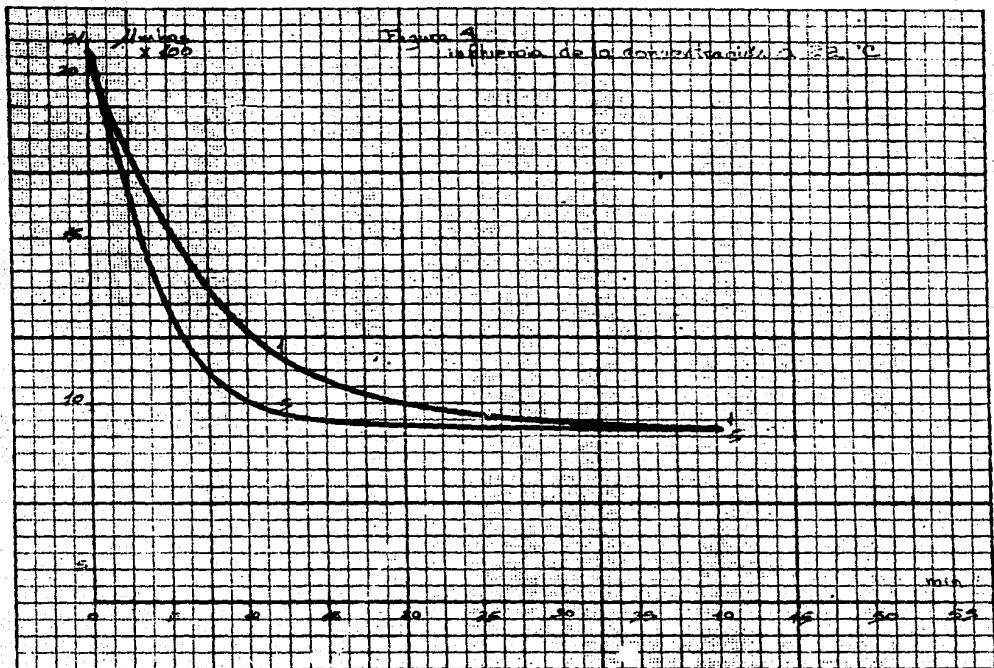
De la misma forma al disminuir el tamaño de partícula la superficie disponible de reacción se va a incrementar dando oportunidad a que el ácido ataque a una mayor cantidad de mineral.

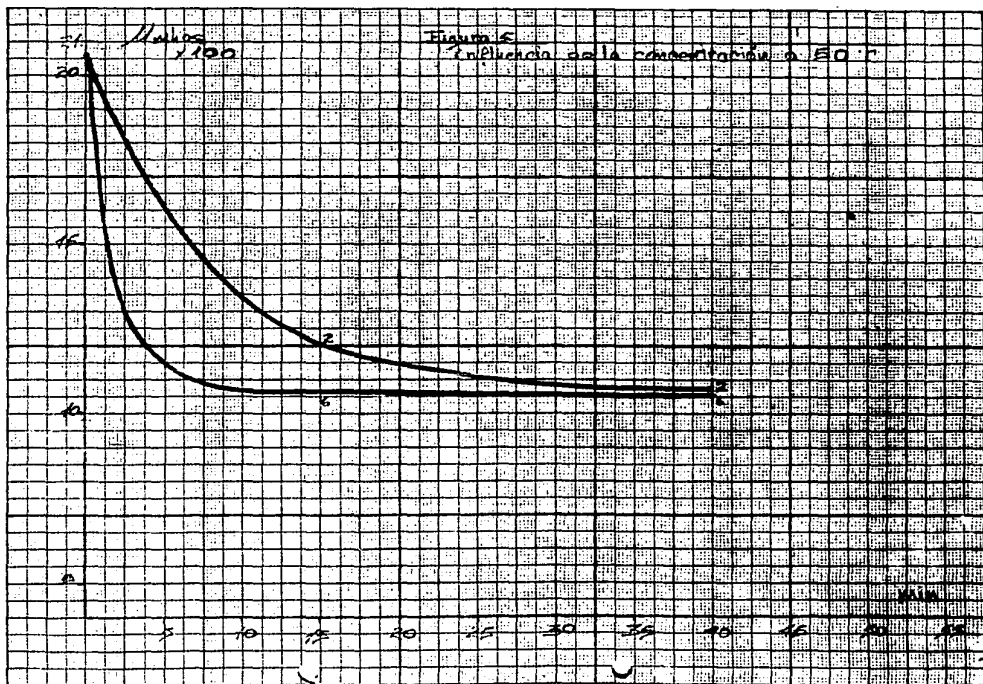
No sucede lo mismo para la temperatura ya que con la variación de esta no se registran cambios significativos en la rapidez de disolución, esto es claro de observar en las figuras 1 y 2, y nos hace suponer que la rapidez de disolución no depende en gran medida de la velocidad de reacción en la disolución.

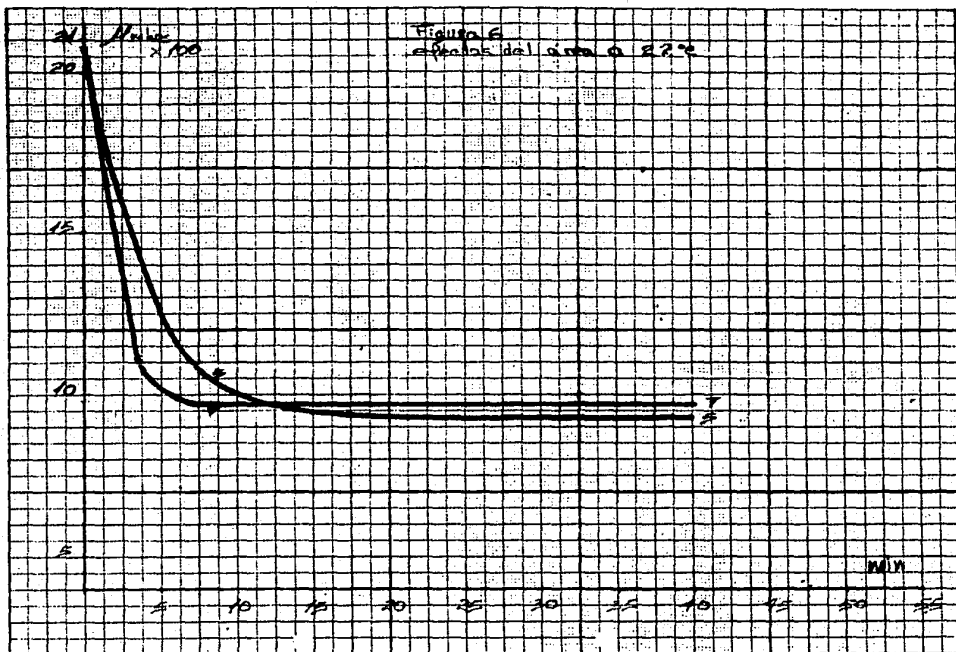


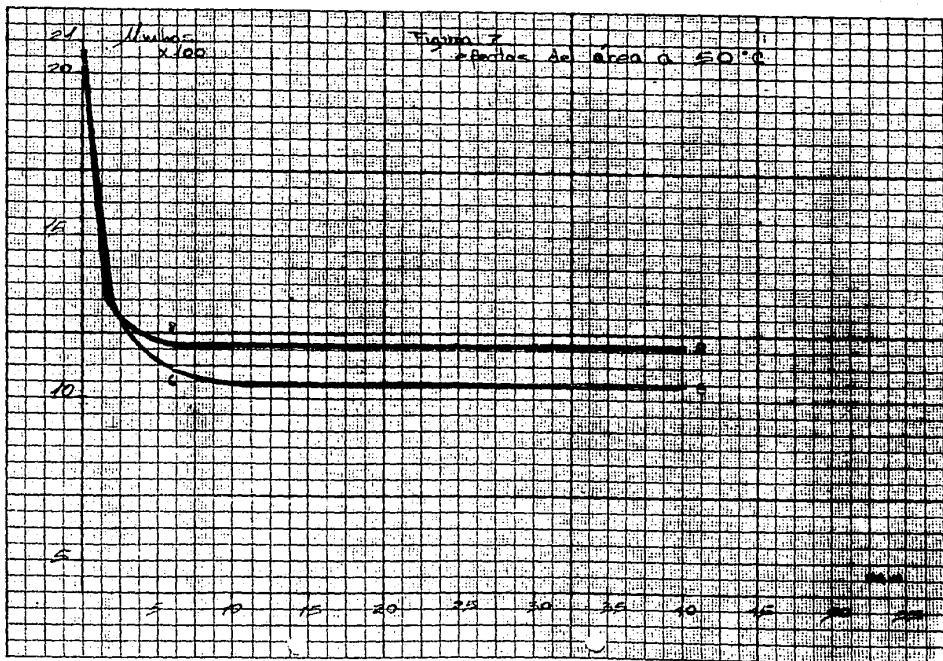


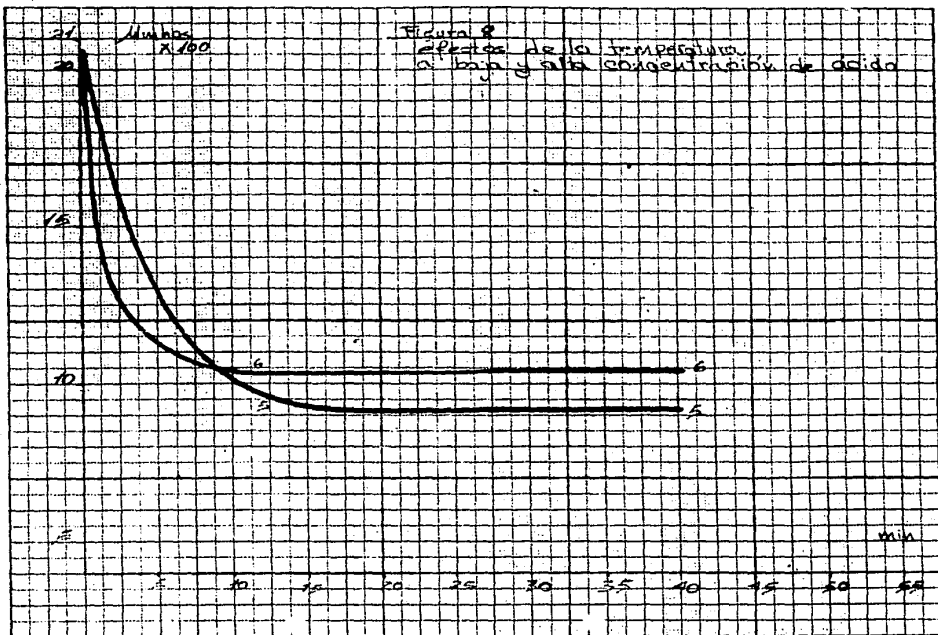












IV Interpretación de resultados

Para identificar el modelo que represente razonablemente la cinética de disolución, tendremos que sustituir los resultados anotados en la tabla III en las ecuaciones formuladas en el capítulo II. A continuación apuntaremos las dos ecuaciones correspondientes:

$$t = \frac{aR^2 C_s}{2D_A C_A} \left[1 - (1-X)^{2/3} \right] \quad \text{I}$$

$$t = \frac{R}{k_s C_A} \left[1 - (1-X)^{1/3} \right] \quad \text{II}$$

Como ya sabemos las dos ecuaciones nos representan la conversión en función del tiempo: la ecuación I nos describe la rapidez de reacción cuando la resistencia controlante es D (coeficiente de difusión del reactivo A en la película de fluido); y la ecuación II nos describe la rapidez de reacción cuando la resistencia controlante es k_s (constante de rapidez de reacción).

Secando logaritmos a ambos lados de cada ecuación obtenemos:

$$\log t = k_1 + \log (1 - (1-X)^{2/3});$$

$$\log t = k_2 + \log (1 - (1-X)^{1/3});$$

donde: $k_1 = \log \frac{aR^2 C_s}{2D_A C_A}$

$k_2 = \log \frac{R}{k_s C_A}$

Ahora, comparando estas ecuaciones con los resultados experimentales, podemos identificar cual es la resistencia controlante; esto lo hacemos de la siguiente forma; si al graficar $\log (1 - (1-X)^{2/3})$ vs $\log t$ obtuviésemos una línea recta, sabremos entonces que la ecuación que puede representar los datos, corresponde a la expresión en que la resistencia controlante es el coeficiente de difusión a través de la película de fluido. Si al graficar $\log (1 - (1-X)^{1/3})$ vs

log t, obtuviésemos una recta, entonces la expresión que representa los datos experimentales corresponde al caso en el que la resistencia controlante será la constante de rapidez de la reacción, k_g :

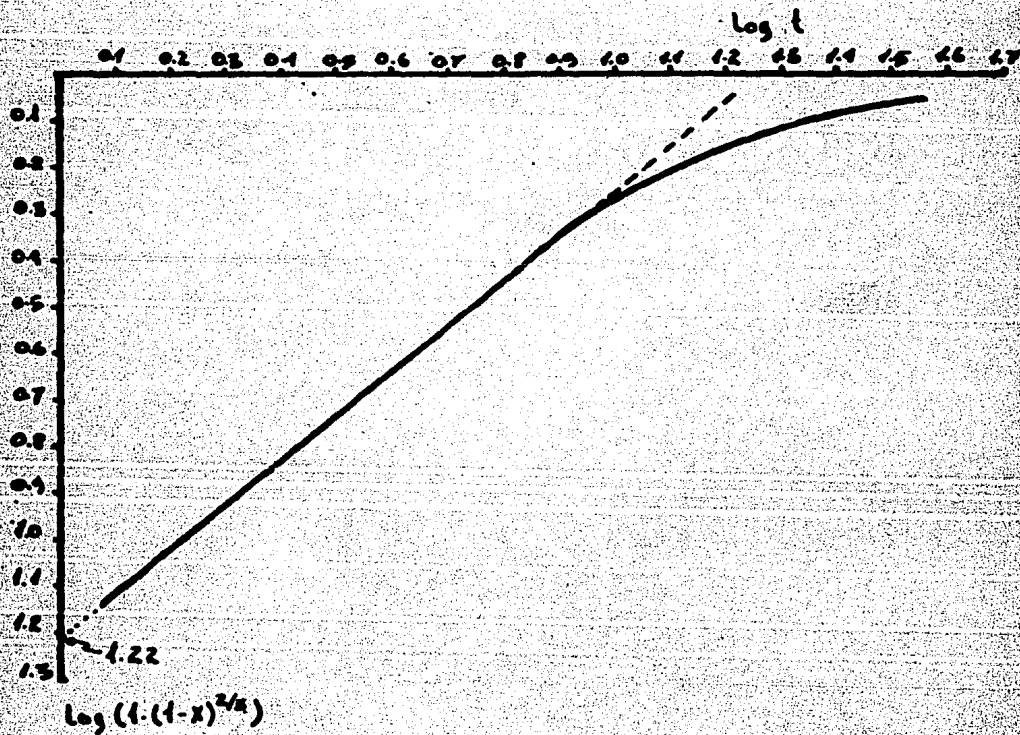
En las tabla IV y V estan los valores de conversión ya transformados, y en seguida vienen representadas sus respectivas gráficas.

TABLA IV. -

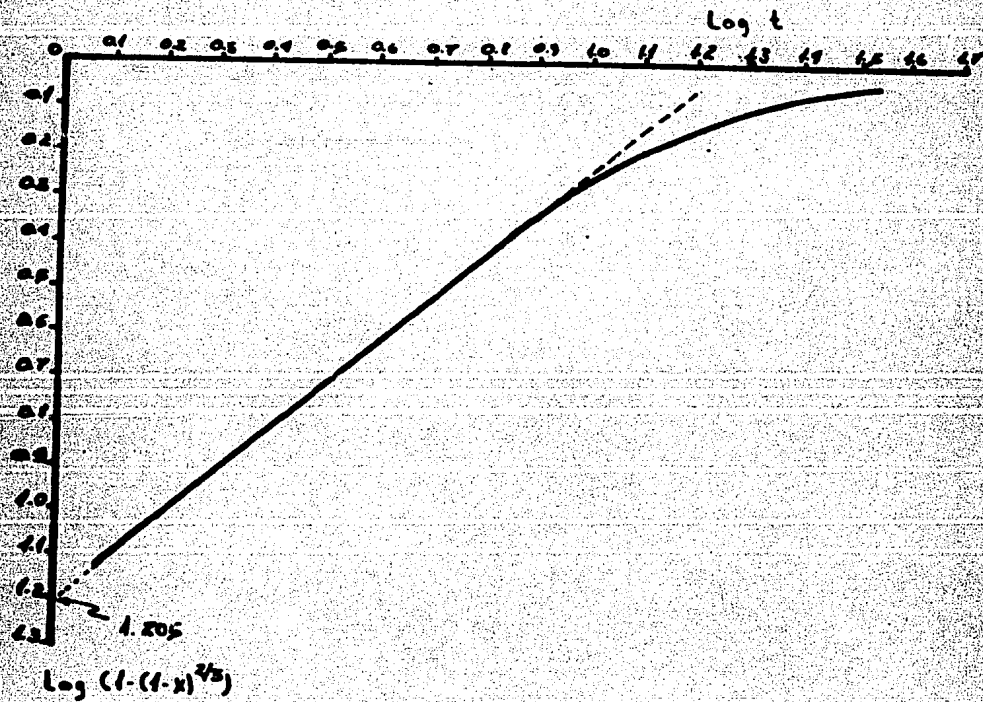
$$f(x) = \log(1-(1-x)^{2/3})$$

$\log t$	$f(x_1)$	$f(x_2)$	$f(x_3)$	$f(x_4)$	$f(x_5)$	$f(x_6)$	$f(x_7)$	$f(x_8)$
0.0792	-1.1461	-1.1219	-1.0966	-1.0896	-0.8394	-0.6617	-0.5158	-0.2910
0.3821	-0.8319	-0.8314	-0.8045	-0.7857	-0.5690	-0.3772	-0.2612	-0.0744
0.5563	-0.6584	-0.8566	-0.6368	-0.6022	-0.4142	-0.1817	-0.1255	-0.0203
0.6812	-0.5360	-0.5400	-0.5206	-0.4729	-0.2914	-0.1105	-0.0515	0
0.7781	-0.4491	-0.4457	-0.4325	-0.3781	-0.2076	-0.0238	-0.0125	
0.8573	-0.3797	-0.3810	-0.3626	-0.3063	-0.1454	-0.0663	0	
0.9242	-0.3221	-0.3234	-0.3057	-0.2512	-0.0991	-0.0250		
0.9822	-0.2733	-0.2753	-0.2570	-0.2074	-0.0646	0		
1.0334	-0.2316	-0.2342	-0.2167	-0.1973	-0.0398			
1.1761	-0.1681	-0.1334	-0.1738	-0.0919	0			
1.3010	-0.1080	-0.0986	-0.1297	0				
1.3979	-0.0732	-0.0656	-0.1057					
1.4771	-0.0494	-0.0571	-0.0760					
1.5441	-0.0407	-0.0431	-0.0640					
1.6021	0	0	-0.0054					
1.6532			0					

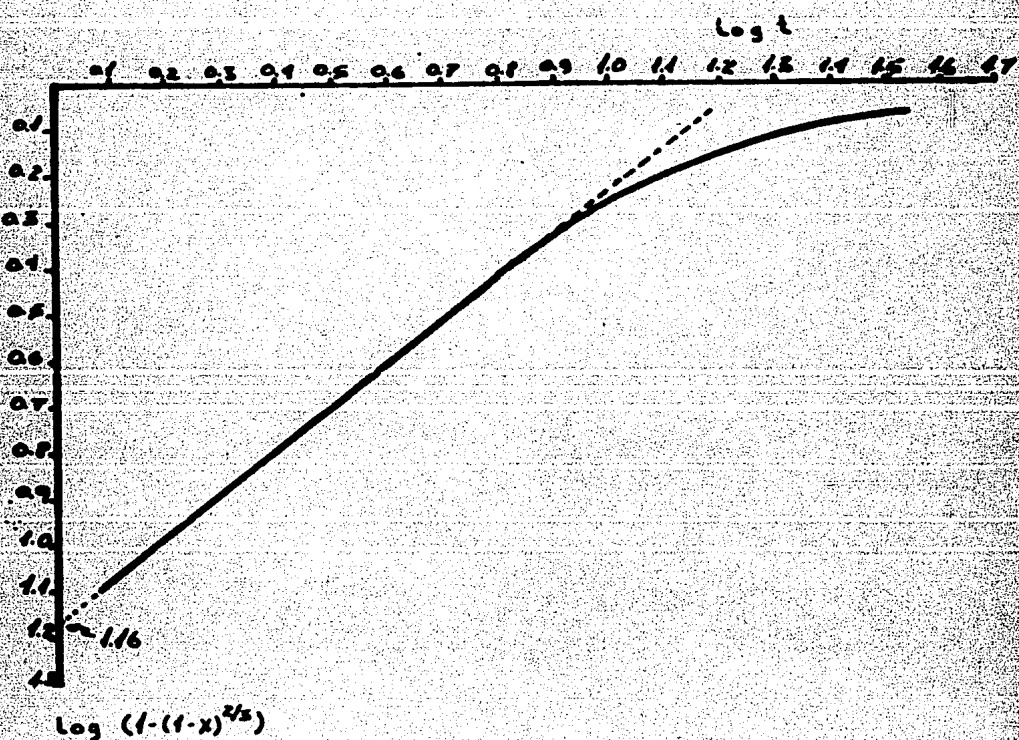
ESPERIMENTO 1



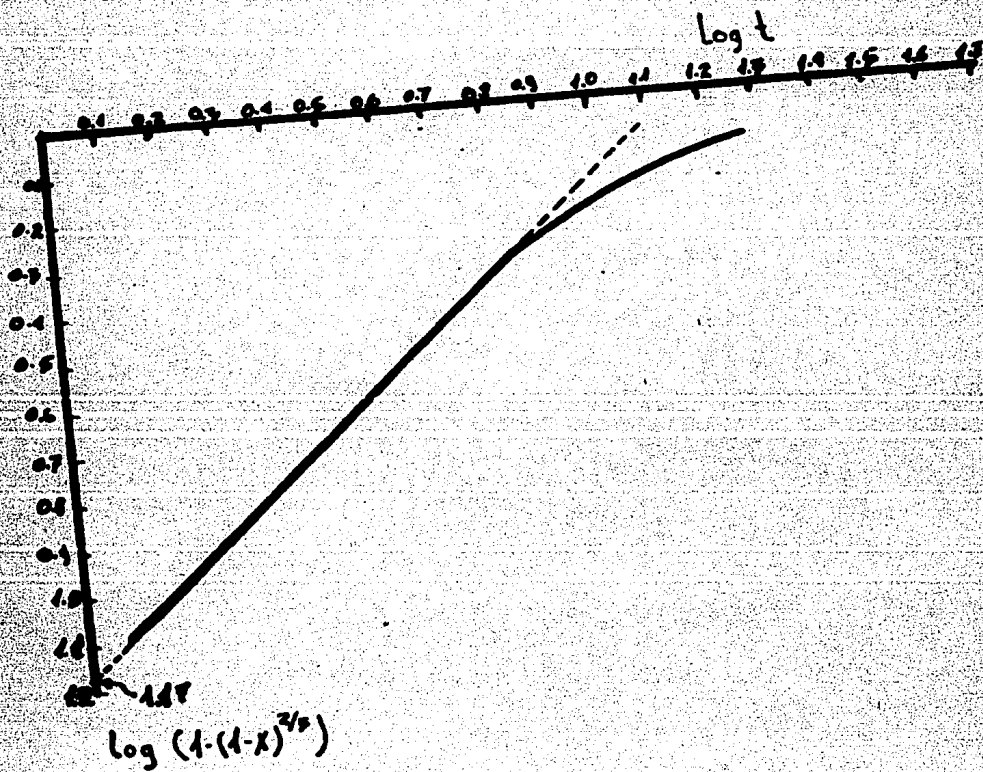
EXPERIMENTO 2



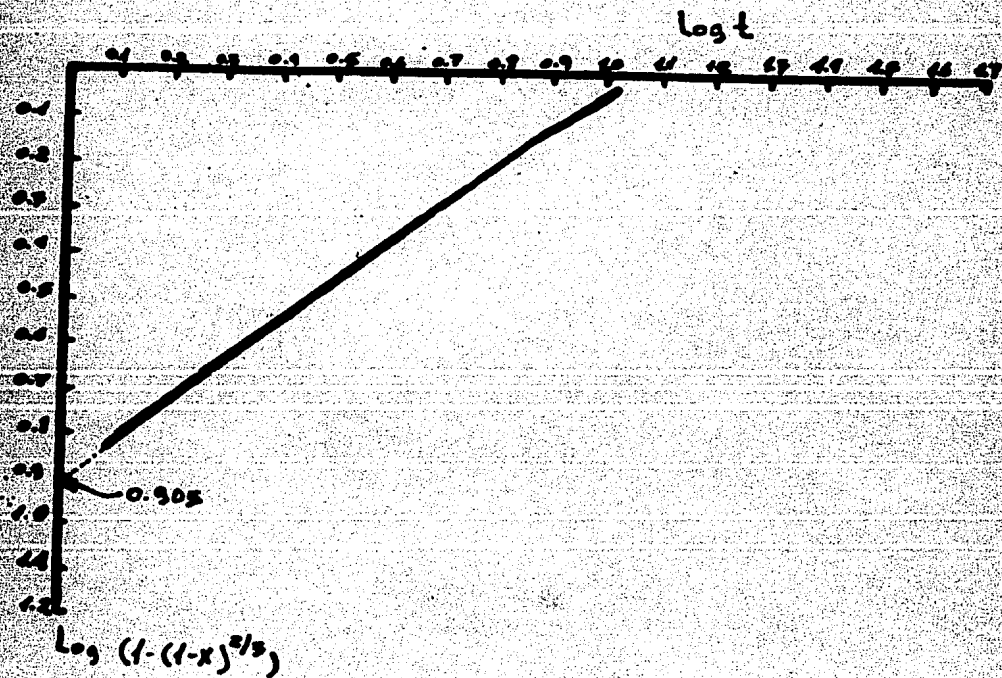
EXPERIMENTO 3



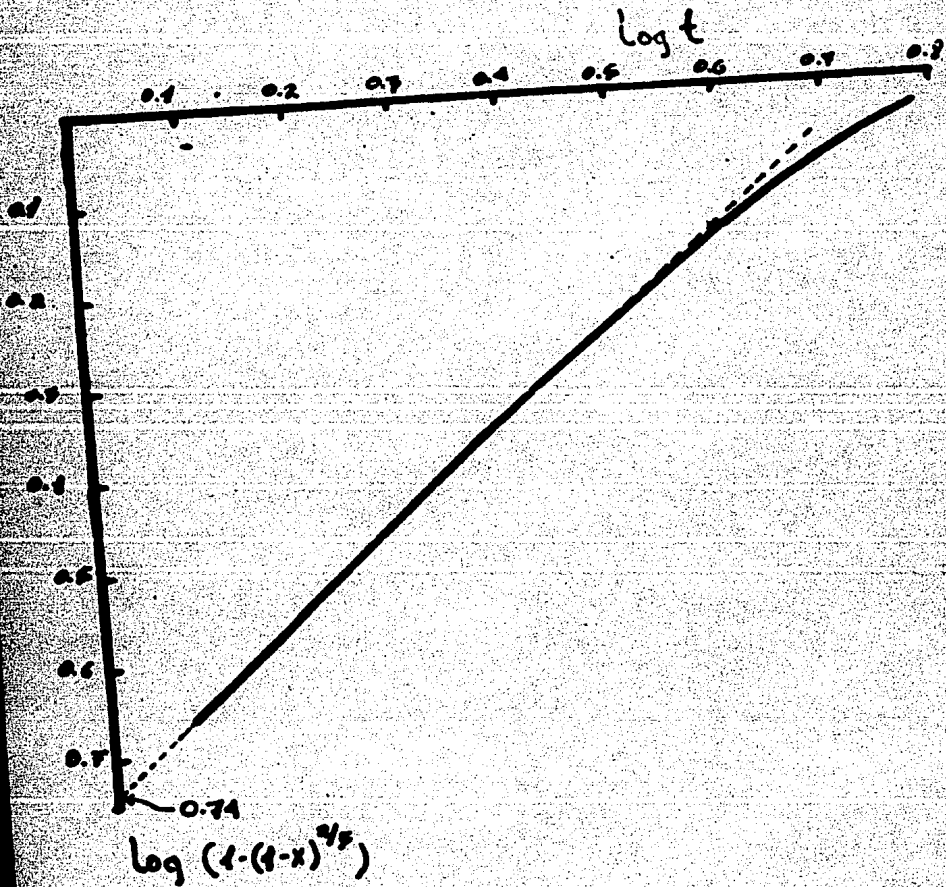
EXPERIMENTO 4



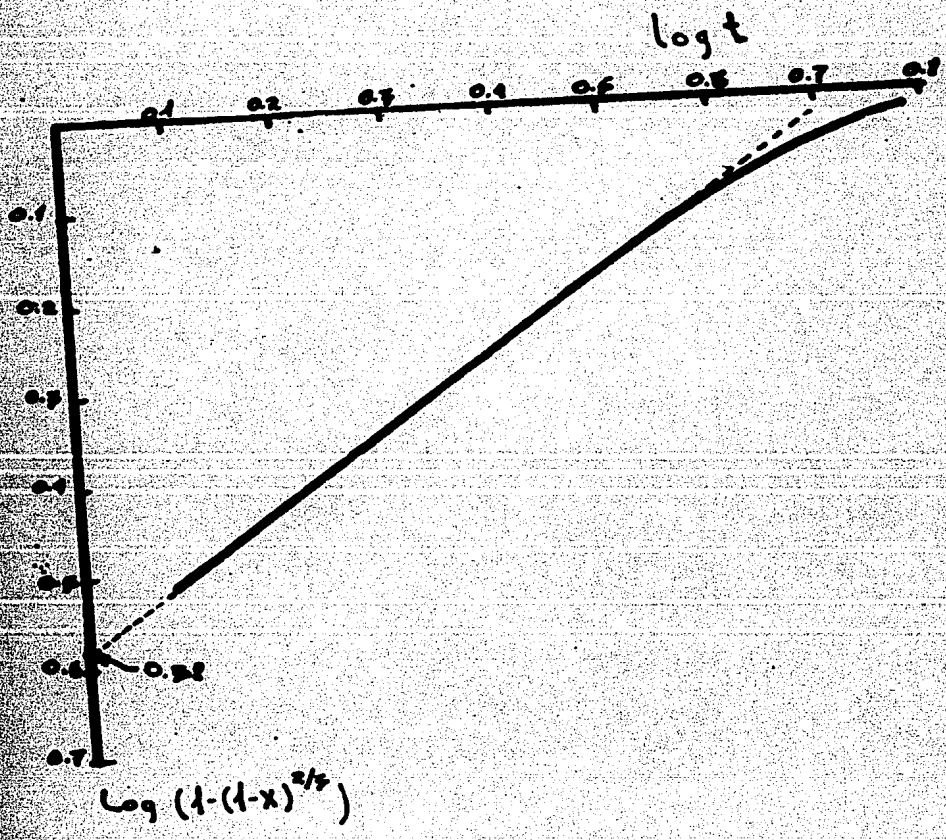
EXPERIMENTO 5



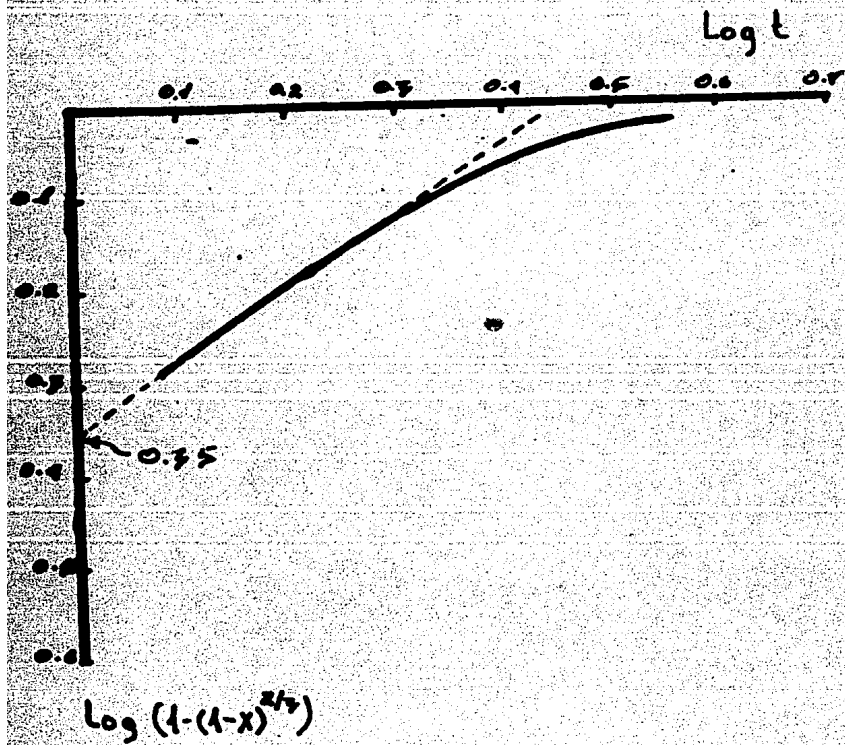
EXPERIMENTO 6



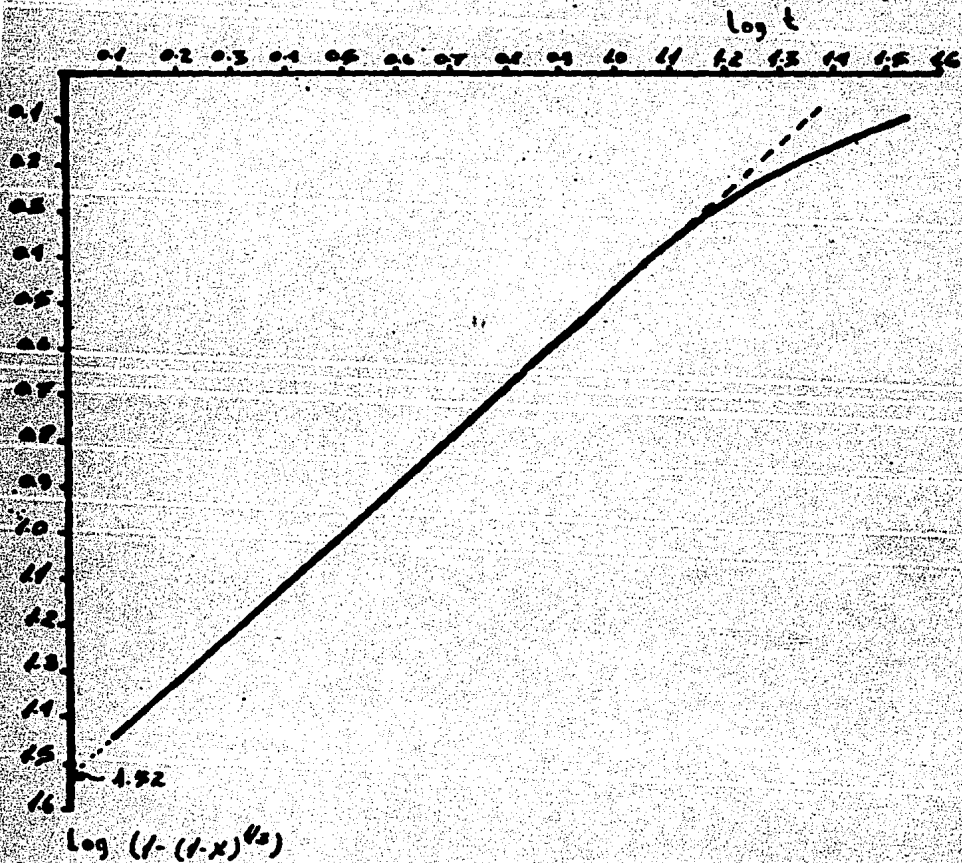
EXPERIMENTO 7



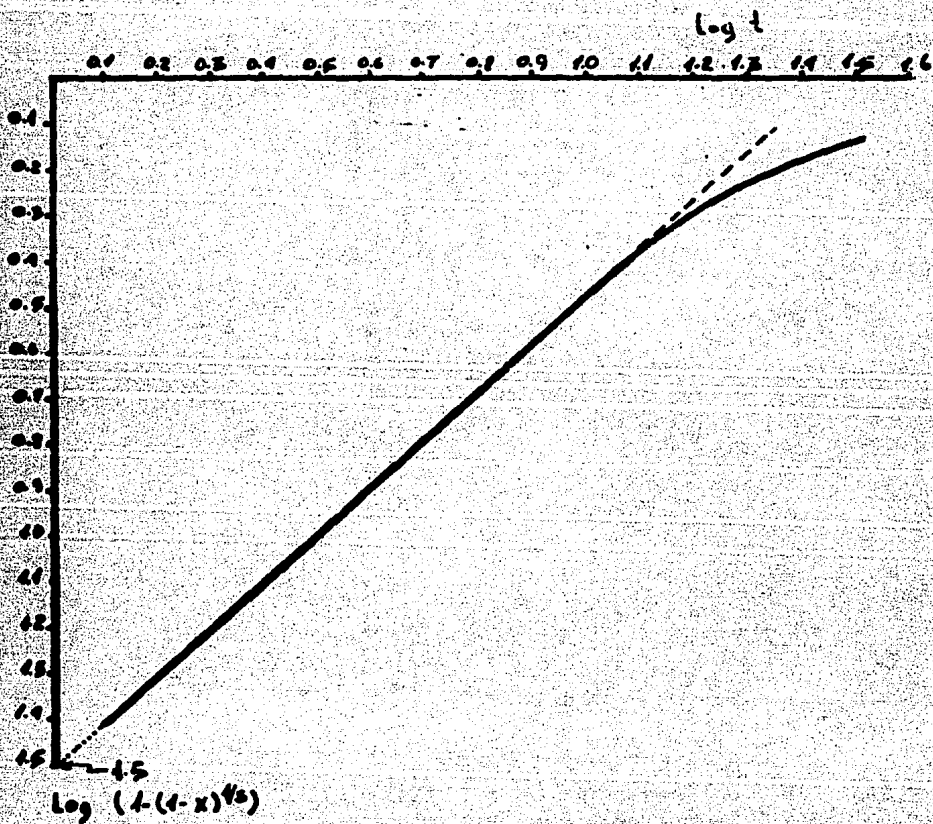
EXPERIMENTO 8



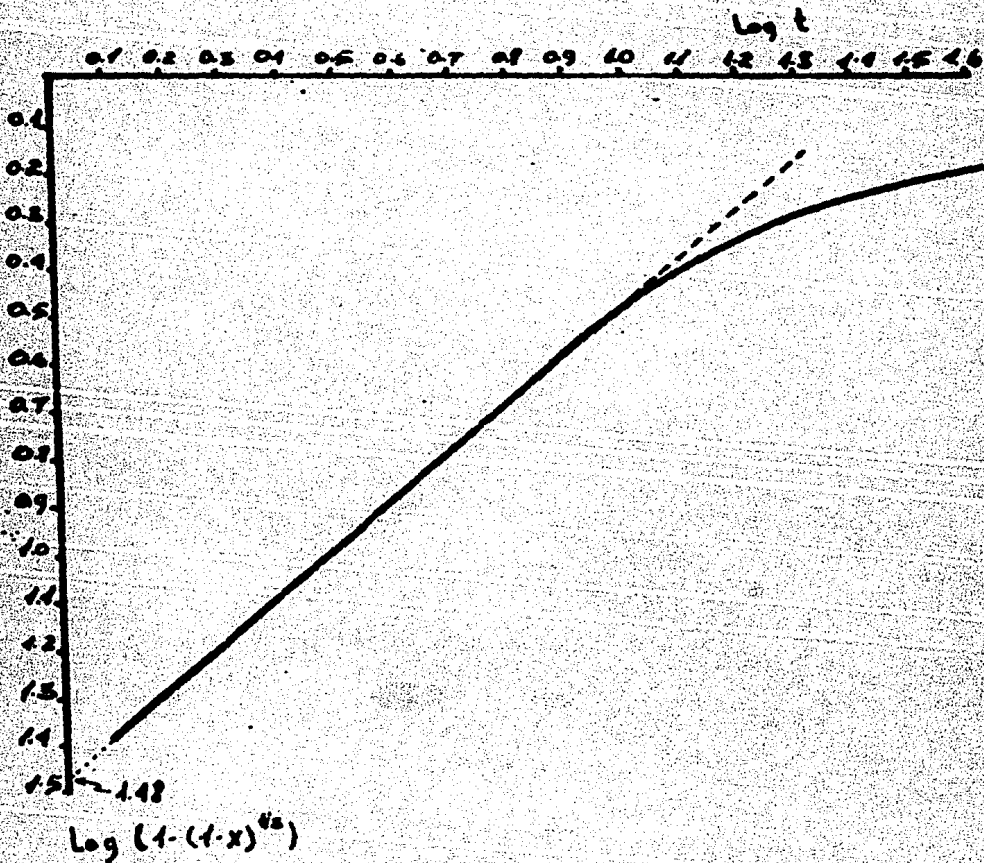
EXPERIMENTO 1



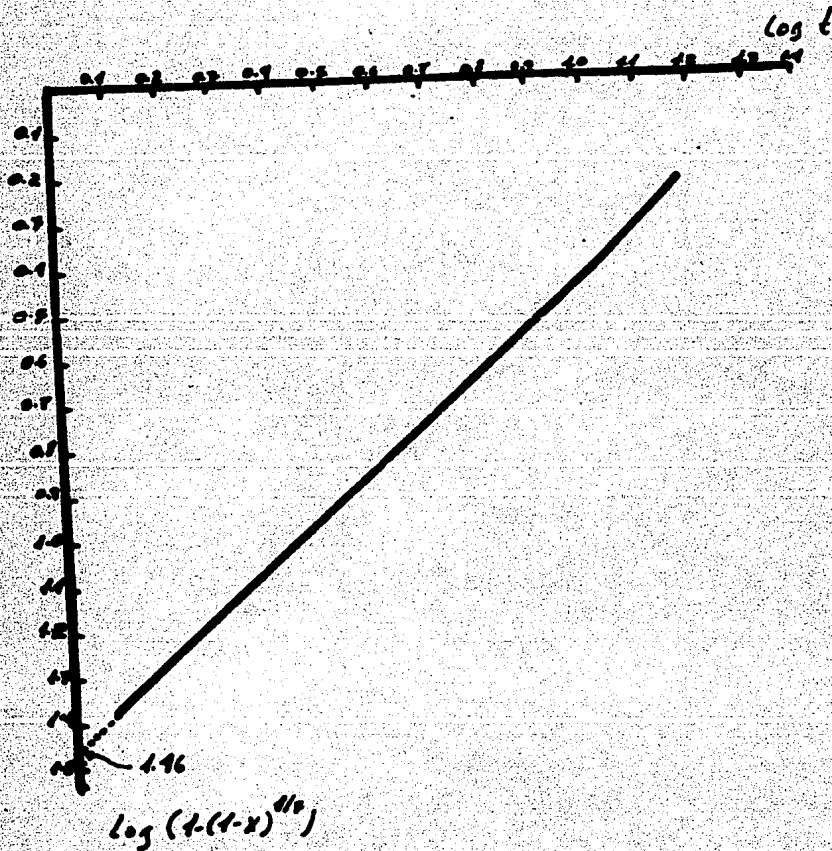
EXPERIMENTO 2



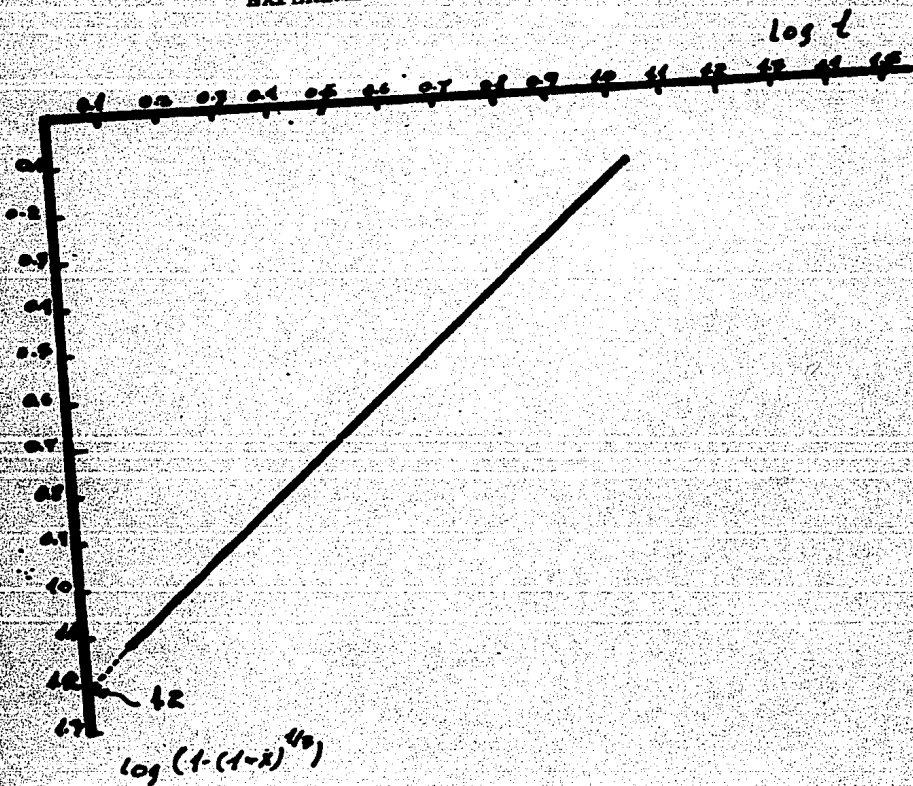
EXPERIMENTO 3



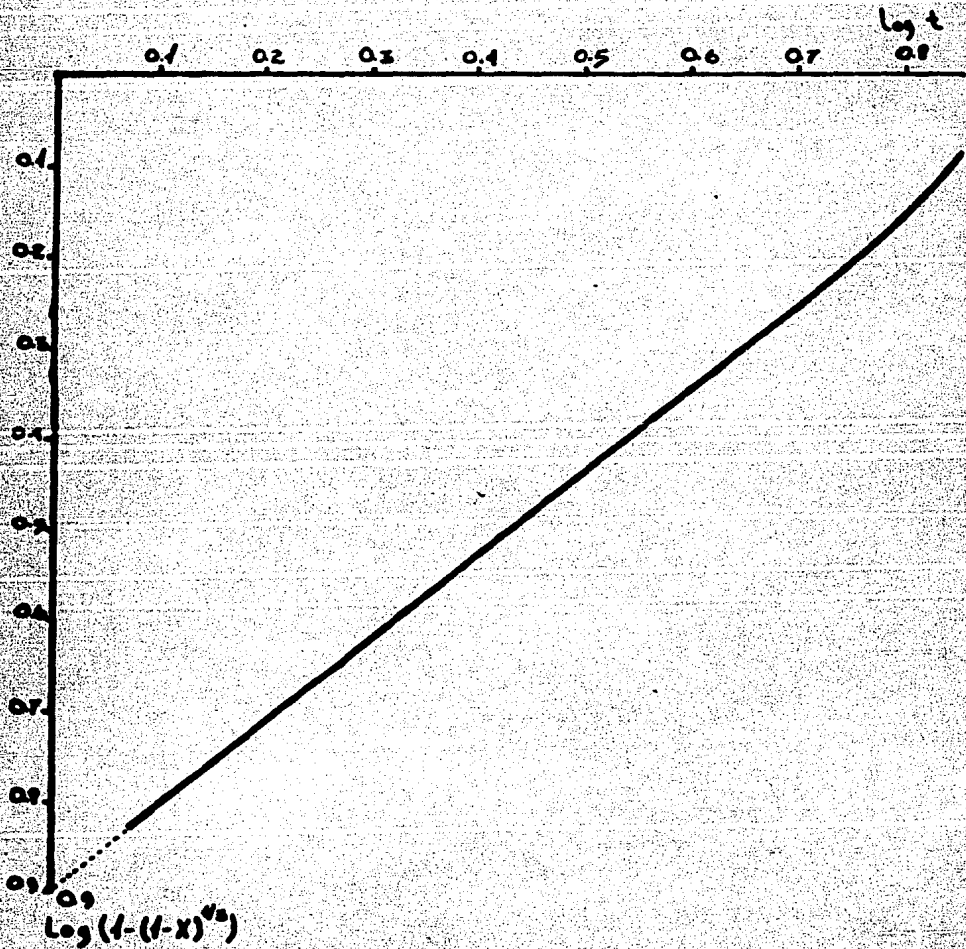
EXPERIMENTO 4



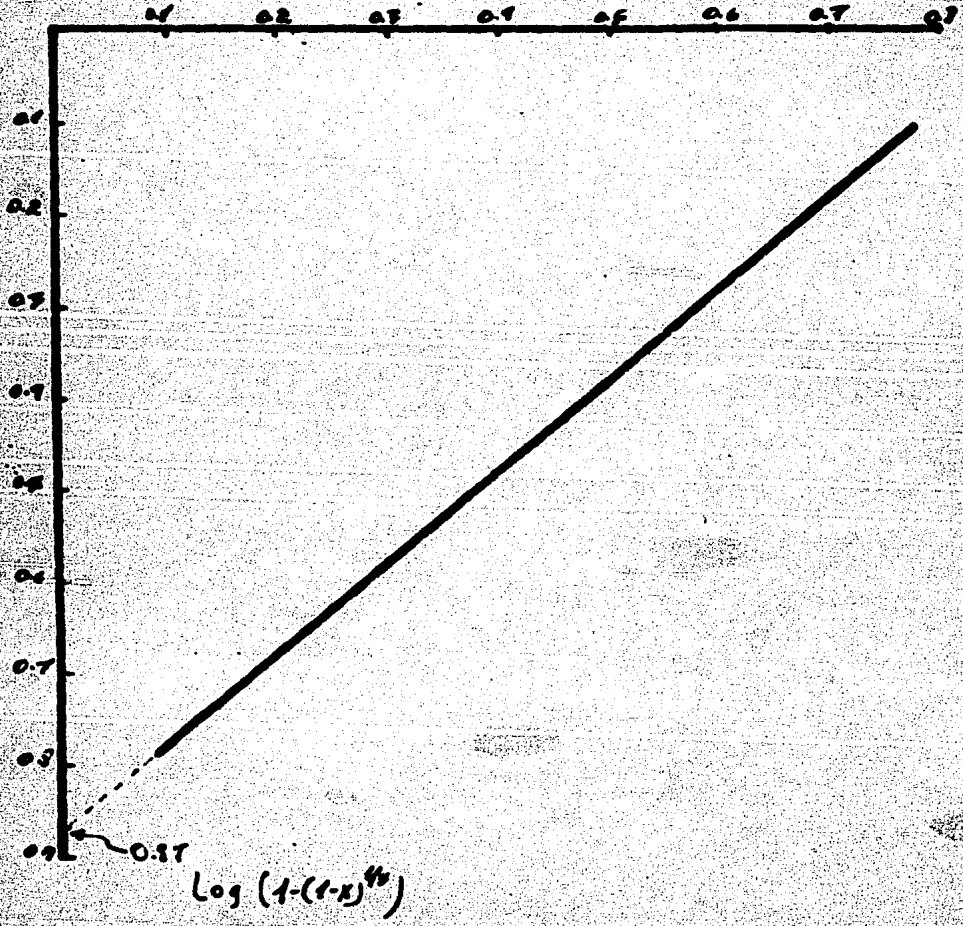
EXPERIMENTO 5



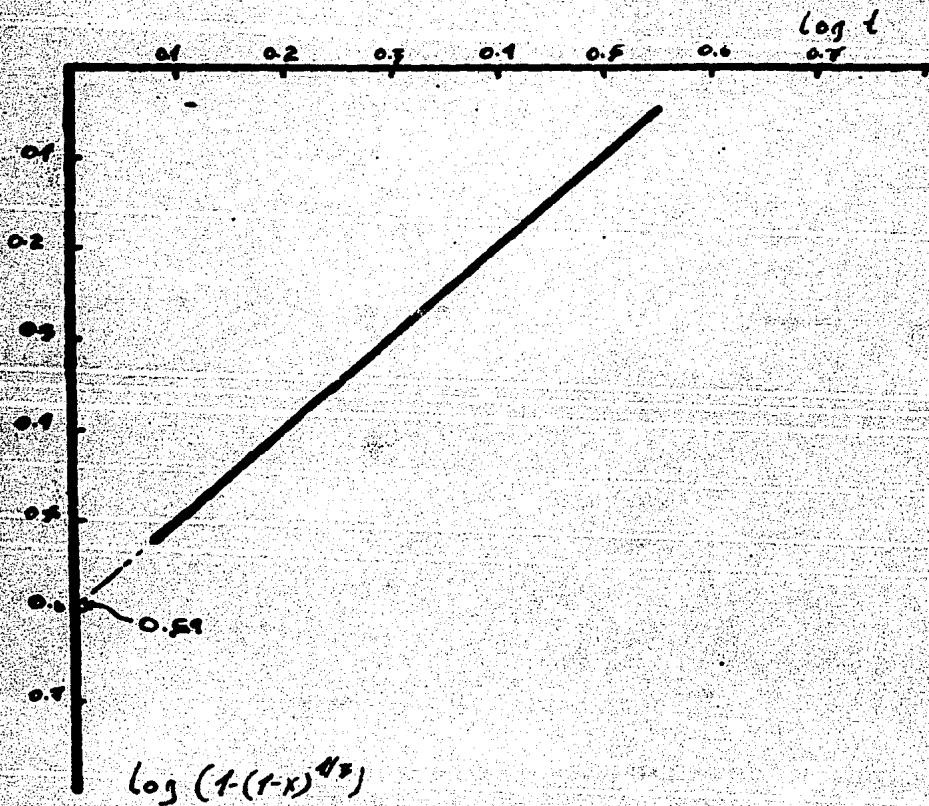
EXPERIMENTO 6



EXPERIMENTO 7



EXPERIMENTO 8



Al graficar los datos vemos que las gráficas de $\log (1-(1-X)^{2/3})$ vs $\log t$, al principio son rectas pero estas se curvan en los puntos finales; también vemos que las gráficas de $\log (1-(1-X)^{1/3})$ vs $\log t$ son rectas.

En las gráficas se han extrapolado las líneas hasta chocar con el eje Y con el fin de obtener las ordenadas al origen y poder encontrar de esta forma las constantes que rigen en cada caso. La ordenada al origen correspondiente a las gráficas de $\log (1-(1-X)^{2/3})$ vs $\log t$, es k_1 , y la ordenada al origen que corresponde a las gráficas de $\log (1-(1-X)^{1/3})$ vs $\log t$, es k_2 , donde k_1 y k_2 son respectivamente:

$$k_1 = i_{D_1} \frac{2C_s}{2D_A C_A} \quad k_2 = i_{D_2} \frac{R}{k_2 C_A}$$

$$\frac{C_s}{C_A} = \frac{1.96 \times (0.2681) / R M P_2 O_5}{C_A} \quad \% P_2 O_5 \text{ en la Roca.}$$

R es el radio inicial de la partícula, C_A es la concentración inicial del ácido, C_s es la concentración de $P_2 O_5$ en la roca, D_A es el coeficiente de difusión del ácido fosfórico en el agua. A continuación se muestran los valores k_1 y k_2 extrapolados de las gráficas y las constantes D_A y k_s despejadas de las fórmulas correspondientes

TABLA VI .-

Experimento	k_1	k_2	D_A (cm ² /min)	k_s (cm/min)
1	-1.22	-1.52	4.32×10^{-4}	41.0
2	-1.205	-1.50	4.65×10^{-4}	39.2
3	-1.16	-1.48	9.18×10^{-5}	17.5
4	-1.17	-1.46	9.40×10^{-5}	16.7
5	-0.90	-1.2	3.86×10^{-5}	3.27
6	-0.74	-0.90	2.66×10^{-6}	1.64
7	-0.58	-0.87	4.00×10^{-6}	1.43
8	-0.35	-0.59	2.40×10^{-6}	0.37

Por otra parte aproximadamente el 70 % en peso del material usado en cada experimento se disolvió completamente, el resto que pudo recuperarse presentó una disminución en el diámetro de partícula en la distribución de tamaños que se presenta a continuación:

$$d_0 = 248 \mu (\text{micras})$$

$$d_f \begin{cases} 175 & 60\% \\ 116 & 25\% \\ 88 & 10\% \\ \text{menor que } 61 & 5\% \end{cases}$$

$$d_0 = 116 \mu (\text{micras})$$

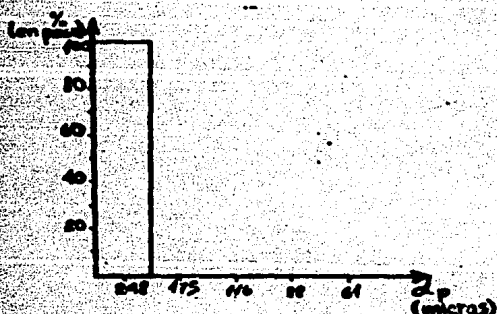
$$d_f \begin{cases} 88 & 65\% \\ 61 & 20\% \\ \text{menor que } 61 & 15\% \end{cases}$$

Los porcentajes que se presentan en la tabla anterior es con respecto al peso del material recuperado.

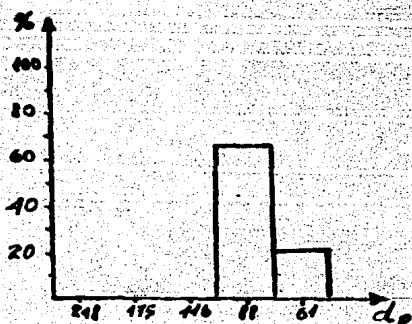
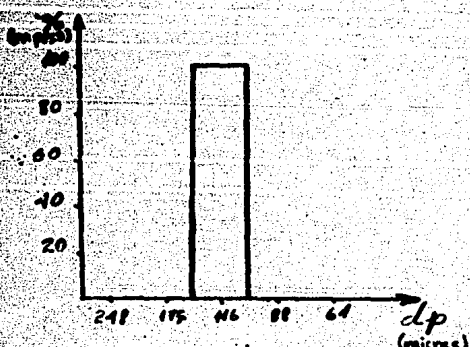
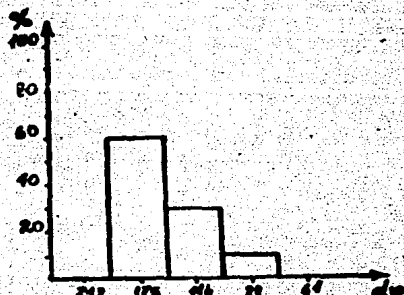
A continuación se presentan las gráficas de distribución de tamaños de partícula antes y después de la disolución.

Distribución de tamaños de partícula

Antes de la disolución



Después de la disolución



Conclusiones .-

En el modelo de núcleo decreciente sin reaccionar, como ya se ha mencionado en la sección (iv) del capítulo I, el tiempo necesario para que reaccione toda la partícula cuando no hay formación de ceniza en el producto de reacción, está en función de las dos resistencias que intervienen durante el proceso, la expresión que representa dicho comportamiento está dada por:

$$t = \frac{\alpha R C_s}{C_A} \left[\frac{R}{2 \cdot \Delta A} \left(1 - \frac{r_c}{R^2} \right) + \frac{1}{\alpha k_s C_s} \left(1 - \frac{r_c}{R} \right) \right]$$

Ahora, analizando la tabla VI, podemos observar que el valor de la constante de rapidez, en todos los experimentos, es mucho mayor que el coeficiente de difusividad. En otras palabras $\Delta A \ll k_s$ y refiriéndonos a la ecuación de arriba el factor controlante de la rapidez de disolución para este caso es el coeficiente de difusividad del ácido fosfórico a través de la película de fluido que rodea la partícula. También observamos en la misma tabla que el coeficiente de difusividad varía de un experimento a otro; no existen datos registrados del coeficiente de difusividad del ácido fosfórico a diferentes temperaturas, los que nos servirían para compararlos con los datos tabulados en la tabla VI; sin embargo varios investigadores han publicado métodos para estimar el coeficiente de difusión en líquidos a diferentes temperaturas, utilizando tan solo algunas propiedades de las mismas. Para nuestro caso emplearemos el método de estimación publicado por Wilke-Chang :

$$D_A = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\rho M_B)^{1/2} T}{\eta_B V_A^{0.6}} \times 60$$

condc

- D_A = Coeficiente de difusión del soluto a muy baja concentración cm^2/min
 M_B = Peso molecular del disolvente B (agua)
 T = Temperatura absoluta, $^{\circ}\text{K}$: 295 y 323 $^{\circ}\text{K}$
 η_B = viscosidad del disolvente B (agua, a temp. = 22 $^{\circ}\text{C}$
 $\eta = 1.0$ c.p., a temp. = 50 $^{\circ}\text{C}$ $\eta = 0.53$ c.p.)
 V_A = volumen molar del soluto a temp. normal de ebullición. (para el ácido fosfórico $V_A = 14.83$ cm^3/mol)
 ϕ = factor de asociación del disolvente B (para el agua $\phi = 2.6$, adimensional)

Sustituyendo los datos correspondientes en la ecuación anterior encontramos el valor del coeficiente de difusividad para cada temperatura.

$$\begin{array}{ll}
 T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C} & D_A = 1.76 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min} \\
 T = 50 \text{ }^{\circ}\text{C} & D_A = 3.67 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{min}
 \end{array}$$

Comparando con los valores tabulados en la tabla VI con los valores estimados podemos ver que hay una gran diferencia, y esto se debe a que el modelo de núcleo decreciente sin reaccionar es un método de aproximación y no un método para determinar el coeficiente de difusividad o la constante de rapidez de reacción, ya que el método considera que la reacción de disolución es una reacción de primer orden. Puede estar sucediendo que los dos factores (coeficiente de difusión y la constante de rapidez de reacción) estén actuando al mismo tiempo y se enmascaran una y otra produciendo los resultados anotados, o que la reacción no sea de primer orden, en dado caso el planteamiento de las ecuaciones serían muy diferentes; de cualquier forma, el modelo de núcleo decreciente sin reaccionar no es un buen método para la estimación de propiedades de las sustancias envueltas cuando la reacción se trata de una reacción de disolución en fase líquida.

Por otro lado la ventaja obtenida al usar este modelo para el esclarecimiento de la cinética química nos muestra que la rapidez de disolución depende de la concentración del disolvente empleado, el tamaño de partícula utilizada, y que tanto el coeficiente de difusión del disolvente, así como la constante de rapidez de reacción actuaron a un mismo tiempo.

En la presente investigación este último resultó cierto puesto que los resultados obtenidos en los experimentos y aplicados a las ecuaciones planteadas por el modelo de núcleo decreciente sin reaccionar, para los dos factores controlantes, respondieron satisfactoriamente, obteniéndose líneas rectas de pendientes cercanas a 45° en cada uno de los casos.

Bibliografía .-

- 1) Levenspiel, O.,
"Chemical Reaction Engineering"
Wiley, New York, 1962
- 2) C. Y. Wen
"Noncatalytic Heterogeneous Solid Fluid Reaction Models"
Industrial and Engineering Chemistry
Vol. 60, No 9, 1968
- 3) Charles N. Satterfield
"Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis"
McGraw Hill 2nd Ed.
- 4) Robert C. Reid, John M. Prausnitz., Thomas K. Sherwood
"The Properties of Gases and Liquids"
McGraw Hill 3rd Ed.
- 5) Richard L. Gilbert and Edgar C. Moreno
"Dissolution of Phosphate Rock by Mixtures of Sulfuric
and fosforic Acids"
I. R. Process Design and Development, Vol 49, no 11, 1972
- 6) Manual de control químico de la planta de ácido fosfórico
rehabilitada de la unidad de Minatitlán.
Fertilizantes Mexicanos, S. A., 1978
- 7) Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology.
Vol. 15, Interscience Pub.
Inc. New York, 1961.
- 8) Jerome L. Rosenberg
"Química General"
McGraw Hill 2^a Ed.
- 9) John H. Perry
Manual del Ingeniero Químico
UTEHA, 3^a ed.
- 10) Niels Lindman and Daniel Simonsson
"On the Application of the Shrinking Core Model to
Liquid-Solid Reactions"
Chemical Engineering Science, Vol 34.

- 11) J. S. Vrentas, C. M. Ventra, H. G. Ling
"Equation for Predicting Growth or Dissolution Rates
of Spherical Particles."
Chemical Engineering Science 38, (1983) 1927
- 12) R. Lachmann, W. Franke, R. Heimann
"The Dissolution Forms of Single Crystal Spheres"
Journal of Crystal Growth 26(1974), 107-116