

Nº 8
285



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"EFECTOS CINÉTICOS Y DIFUSIONALES DE LA
REACCIÓN DE ROCA FOSFORICA EN MEDIO ACIDO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JOSE ANTONIO ARCOS CASARRUBIAS



MÉXICO, D.F., 1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

INDICE

INTRODUCCION.

CAPITULO PRIMERO.

- 1.1 Generalidades sobre la roca fosfórica.
- 1.2 Generalidades sobre el proceso húmedo.
- 1.3 Consumo y producción mundiales de los fertilizantes fosfatados.

CAPITULO SEGUNDO.

- 2.1 Sistemas de reacción heterogénea no catalítica.
- 2.2 Reacciones heterogéneas no catalíticas sólido-fluido.
- 2.3 Clasificación de las reacciones heterogéneas no catalíticas sólido-fluido.
- 2.4 Modelos para sistemas de reacción heterogénea no catalítica sólido-fluido.
 - 2.4.1 Modelo del núcleo decreciente sin reaccionar (Unreacted shrinking core model).
 - 2.4.2 Modelo de conversión progresiva.
 - 2.4.3 Modelo del poro.
 - 2.4.4 Modelo del grano.
- 2.5 Comentarios y comparaciones entre modelos.

CAPITULO TERCERO

- 3.1 Descripción del experimento.
- 3.2 Descripción del equipo usado.
 - 3.2.1 Reactor de tanque con agitación.
- 3.3 Instrumentación y observación de la reacción.
- 3.4 Arreglo experimental.

CAPITULO CUARTO

- 4.1 Resultados experimentales.
- 4.2 Transformación de los valores de conductividad a valores de conversión fraccional.
- 4.3 Efecto de las principales variables sobre la rapidez de reacción.
 - 4.3.1 Efecto del tamaño de partícula.
 - 4.3.3 Efecto de la temperatura.
 - 4.3.4 Efecto de la concentración de ácido fosfórico.
- 4.4 Interpretación de resultados.
 - 4.4.1 Película de fluido como resistencia controlante.
 - 4.4.2 Reacción química como etapa controlante.
- 4.5 Observaciones y comentarios.
- 4.6 Conclusiones y recomendaciones.

APENDICE

BIBLIOGRAFIA

- a ; coeficiente estequiométrico, adimensional.
- C_A ; concentración de reactivo fluido A, C_{A0} en el seno de la fase, mol/L³.
- C_p ; concentración del reactivo fluido en el poro, mol/L³.
- C_p' ; concentración radial del reactivo fluido, mol/L³ (Modelo de Granos).
- C_s ; concentración de reactivo sólido, C_{s0} concentración inicial, mol/L³.
- D ; coeficiente de difusión en la ceniza, L²/s (Modelo de Poros).
- D' ; coeficiente de difusión efectiva, L²/s (Modelo de Granos).
- D_{eA} ; coeficiente de difusión efectiva del fluido A, L²/s.
- D_p ; coeficiente de difusión en la fase gas, L²/s (modelo de Poros).
- k ; constante de rapidez de reacción, L/s (Modelo de Poros).
- k_{MA} ; coeficiente de transferencia de masa a través de la película, L/s.
- k_s ; constante de rapidez de reacción, L/s.
- N ; revoluciones por minuto de la propela.
- P ; potencia, M L²/s³.
- R ; radio inicial de la partícula, L.
- R' ; posición radial de la interfase de reacción (Modelo de Granos).
- r_c ; radio del sólido sin reaccionar, L.
- R_p ; radio de los poros, L.
- R_s ; radio de los granos, L.
- $R(y)$; posición radial del frente de reacción (Modelo de Poros).
- S_g ; porosidad.
- X ; conversión fraccional, adimensional.
- ρ ; densidad molar del sólido (Modelo de Poros).
- β ; factor de corrección debido a la interacción entre dos frentes de reacción adyacentes (Modelo de Poros).

INTRODUCCION

En los sistemas de reacción química heterogénea, la expresión para la rapidez de reacción global llega a ser complicada debido a la interacción entre los procesos físicos y químicos. Esta complicación es debida a la necesidad que tienen los reactivos en una fase de ser transportados hasta otra fase, en donde se encuentran otros reactivos y en donde la reacción tiene lugar. La importancia industrial de estos sistemas es evidente con los siguientes casos: intercambio iónico, reducción de óxidos minerales, calcinación de sulfuros, elaboración de cementos, beneficio de minerales no metálicos como la roca fosfórica y muchos otros.

El estudio de una cinética requiere que los procesos físicos y químicos que controlan la rapidez del fenómeno estén bien definidos, por tal motivo, es indispensable elegir condiciones experimentales que permitan aislar los procesos físicos de los químicos, ó en su defecto, que la interferencia entre ambos procesos sea despreciable. Así se estará en posibilidad de comprender qué régimen, difusional ó cinético, es el que gobierna al fenómeno global.

Esta tesis forma parte de una serie de trabajos enfocados hacia un mismo objetivo: pretender ayudar a establecer las bases fisicoquímicas y de procesos difusionales en que puedan sustentarse las predicciones de los valores experimentales de la expresión de rapidez de reacción en el proceso industrial de disolución de roca fosfórica.

El contenido se ha organizado en la siguiente forma: el capítulo primero abarca una descripción del proceso húmedo para la obtención del ácido fosfórico y generalidades sobre la roca fosfórica. El capítulo segundo trata la discusión de las reacciones heterogéneas no catalíticas, los modelos teóricos de reacción existentes y los conceptos implícitos en ellos que permiten analizar los resultados experimentales obtenidos. En

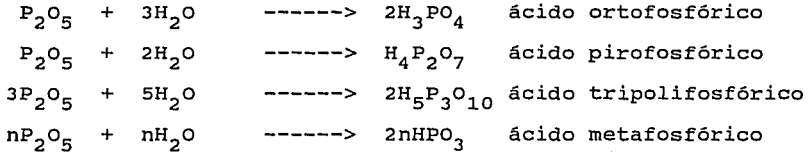
el capítulo tercero se describe al equipo empleado, así como la instrumentación , el seguimiento de la reacción y el programa experimental. En el capítulo cuarto se muestran los resultados experimentales en forma tabular con su gráfica correspondiente, a cada curva experimental obtenida se le han ajustado ecuaciones, mediante el seccionamiento de la misma. También se hace la transformación de los valores experimentales de conductividad a valores de conversión del reactivo y su interpretación a la luz de los modelos presentados antes en otros trabajos ahora con modelos más sofisticados. Se amplía la discusión para incluir conceptos como la porosidad en reactivos sólidos y su impacto en la rapidez de reacción, se propone la selección del modelo que mejor represente al sistema reaccionante. Por último se presentan las recomendaciones y conclusiones con respecto al arreglo experimental usado y la discusión de los regímenes de reacción identificados con el programa experimental.

CAPITULO PRIMERO

1.1 Generalidades sobre la roca fosfórica.

El fósforo forma parte en la constitución de la corteza terrestre en un 0.13 % y sólomente en estado de ortofosfatos. La apatita es la sustancia originaria de todos los yacimientos de fosfatos del mundo; se le encuentra en dos formas: fluoroapatita y cloroapatita. La más frecuente es la fluoroapatita, $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, con hábito cristalino hexagonal (figura 1-1) y en estado puro contiene 42.26 % de P_2O_5 y 3.8 % de F. En la apatita pueden existir como impurezas compuestos halogenados, carbonatos e hidróxidos, así como combinaciones de silicio y otras, tabla 1-1.

De los óxidos del fósforo, P_2O_3 y P_2O_5 , derivan toda una serie de ácidos del fósforo. De los ácidos del fósforo pentavalente se conocen los siguientes



en las concentraciones de ácido fosfórico que se manejan durante el proceso húmedo de obtención y en el embarque, 40-42 % y 52-54 % respectivamente, todo el ácido se encuentra como ácido ortofosfórico; para procesos con superácidos(1), empiezan a manifestarse las otras formas.

Los yacimientos más importantes de roca fosfórica se localizan en los Estados Unidos de América, en el Norte de Africa y en lo que fué la URSS; en la zona norte de nuestro País existen algunos cuya riqueza es menor que los antes mencionados, figura 1-2. La composición del mineral varía

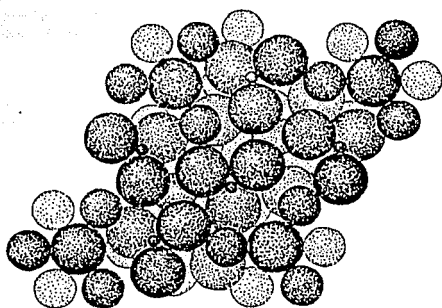
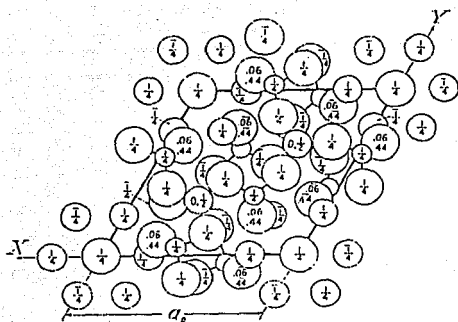


Figura 1-1a (arriba). Una proyección basal de los átomos en la estructura hexagonal de la fluorapatita. Los círculos mayores son átomos de flúor en las esquinas de la celda y los átomos de oxígeno están en cualquier sitio en la estructura. Los círculos menores son átomos de fósforo.

Figura 1-1b (abajo). Empaquetamiento de la estructura de la fluorapatita vista a través de su eje Co. En orden de tamaño decreciente las esferas son flúor u oxígeno, calcio y fósforo.

$a_0 = 9.3684 \text{ \AA}$

$c_0 = 6.8841 \text{ \AA}$

(Wyckoff, R. W. Crystal Structures, vol. 3. Second edition.

Robert E. Krieger Publishing Company. 1981)

Localización y tipo	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	F	Cl	CO ₂	carbón orgánico	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O*	ZnO	SrO
Estados Unidos																
Florida																
land pebble, grado superior	35.5	48.8	0.04	0.9	0.7	6.4	2.4	4.0	0.01	1.7	0.3	0.07	0.09	1.8		
land pebble, grado horno	30.5	46.0	0.4	1.5	1.9	8.7	2.6	3.7	0.01	4.0	0.5	0.1	0.1	2.0		
roca dura, grado superior	35.3	50.2	0.03	1.2	0.9	4.3	0.1	3.8	0.005	2.8	0.3	0.4	0.3	2.0		
roca dura, residual	23.0	28.5	0.4	14.8	2.9	19.8	0.01	2.1	0.005	1.4	0.3	0.1	0.4	7.0		
Tennessee																
roca café, grado superior	34.4	49.2	0.02	1.2	2.5	5.9	0.7	3.8	0.01	2.0	0.2	0.2	0.3	1.4		
roca café, grado horno	21.2	29.1	0.6	10.0	6.2	25.6	0.4	2.2		1.2	0.3	0.3	0.4	2.5		
Estados del Oeste																
roca fosfórica, grado superior	32.2	46.0	0.2	1.0	0.8	7.5	1.7	3.4	0.02	2.1	1.8	0.5	0.4	2.5		
roca fosfórica, grado bajo	19.0	23.3	1.4	5.9	4.0	27.4	1.9	1.8		4.0	5.0	1.5	1.0	3.5		
América del Norte y Central																
Islas Curazao, Indias Orientales Holandesas																
	33.2	48.1	1.2	5.5	1.1	1.0	0.6	2.0	0.2	6.5	0.2	0.9	0.1	1.3		
Nuevo León, México																
	44.3	46.4	2.2		0.1	2.8	0.7	0.02		0.02		0.005		1.5	2.0	
Africa del Norte																
Marruecos Francés																
Tínez	35.1	53.0	0.2	0.5	0.1	0.8	1.4	4.2	10 ⁻³	4.1	0.2	1.2	0.2	1.4		
	27.6	45.9	0.5	1.4	0.7	7.8	2.9	3.5	10 ⁻³	6.0	0.9	1.3	0.4	2.1		
Islas del Pacífico																
Islas Naru																
	38.9	54.5		0.3 ^b		0.2		2.7	0.01	2.0		0.5		2.8		
Islas Ocean																
	40.3	54.1		0.2 ^b		0.4		3.1	0.01	1.1		0.5		1.1		
U.R.S.S.																
Península de Kola																
	40.6	52.8	0.01		0.3	0.3		3.6				1.1	0.2	0.5		2.5

Tabla 1-1. Análisis representativos de roca fosfórica comercial. (Slack, A. V. Phosphoric acid. Fertilizer Science and Technology series. Vol 1).

según el yacimiento de donde provenga (tabla 1-1). La composición del mineral usado en este trabajo se presenta en la tabla 1-2.

Tabla 1-2. Composición del mineral usado.

componente	porcentaje
P_2O_5	26.85
CaO	55.10
SiO_2	1.41
F	3.18
CO_2	6.30
MgO	0.70
Na_2O	1.40
Al_2O_3	2.05
F_2O_3	1.85

Fuente: Manual de control químico de la planta de ácido fosfórico rehabilitada de la unidad de Minatitlán. Fertilizantes Mexicanos. 1978.

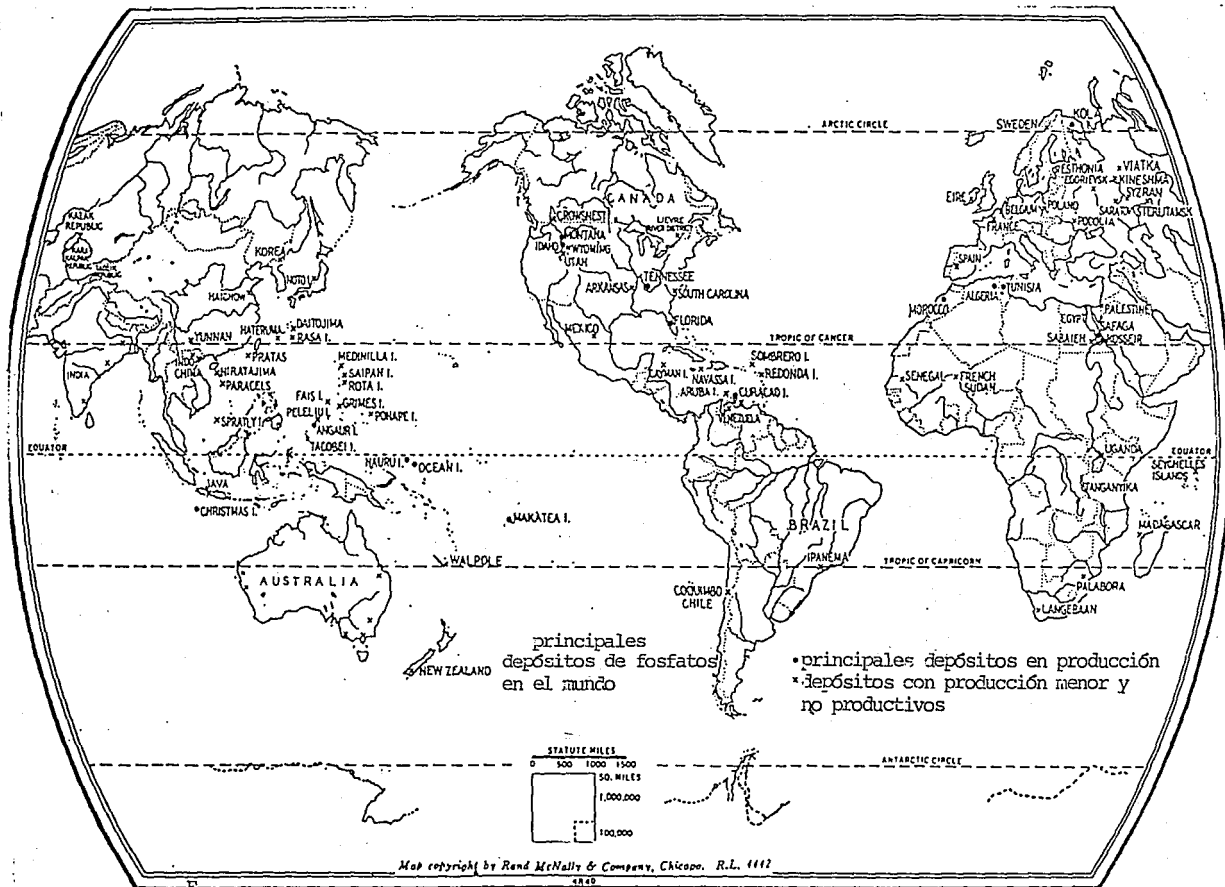


Figura 1-2. Mapa de los principales depósitos de fosfatos en el mundo. (Los depósitos en Kazak, Kara-Kalpak y Tadzik, repúblicas de la antigua URSS, y los de Tangañica en el sureste africano no están identificados debido a que no se conoce su exacta ubicación). (Wağgam, W. M. Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers. Hafner Publishing. 1969).

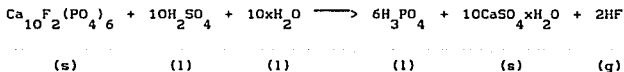
1.2 Generalidades sobre el proceso húmedo de obtención de



La obtención de H_3PO_4 por el proceso húmedo es la de mayor importancia industrial; su producción está dedicada en su mayor parte, hacia la elaboración de fertilizantes fosfatados. Las materias primas son roca fosfórica y, muy frecuentemente ácido sulfúrico. Los procesos para la extracción de P_2O_5 a partir de la roca fosfórica mediante el ácido fosfórico varían ampliamente; pero todos producen lodos de ácido fosfórico-sulfato de calcio, que requiere una separación sólido-líquido (generalmente mediante filtración), lavado a contracorriente de los sólidos para mejorar la recuperación de P_2O_5 y concentración del ácido, los compuestos fluorados volatilizados son lavados, y el sulfato de calcio es removido en distintas formas.

Una de las etapas centrales del proceso es la reacción de disolución de la roca fosfórica en una mezcla de ácidos fosfórico y sulfúrico; es un sistema de reacción heterogénea en donde están en competencia los mecanismos difusionales, de nucleación de uno de los productos y los efectos cinéticos de la reacción misma para el control global de la rapidez de reacción.

La reacción química usada más ampliamente para representar el proceso húmedo es la siguiente:



donde $x = 0.5-0.7$ ó 2.0

esta reacción representa al fenómeno global que nos interesa, aunque también existen otras reacciones secundarias debido a las impurezas que acompañan al mineral.

El sulfato de calcio suele ser precipitado con diversos grados de hidratación en soluciones acuosas de ácido fosfórico, dependiendo de la concentración y temperatura de la solución (apéndice A: diagrama de fases). Una consideración fundamental en el proceso industrial es el tipo de precipitación de este yeso, que depende entre otros factores, de la solubilidad del mismo y de su particular cinética de nucleación; además ha sido tema de investigación en el uso de tensoactivos para modificar la precipitación (2).

El ácido fosfórico obtenido por la vía húmeda tiene una serie de impurezas procedentes de los cuerpos que acompañan a los fosfatos naturales, su composición está influenciada por la composición del fosfato empleado, y por las condiciones de temperatura y de concentración a que han sido realizados los ataques. Las impurezas, tales como fierro, aluminio y magnesio se convierten durante este proceso en sulfatos ácidos solubles, ó en fosfatos que impurifican en gran medida al ácido fosfórico. Como condiciones particulares de este proceso se pueden mencionar la existencia de flúor (como constituyente de la fluorapatita) y el arsénico como impureza. Ambos son altamente tóxicos y su eliminación oportuna afecta los tiempos y el diseño del proceso. Una parte del flúor pasa a la solución en forma de ácido fluorhídrico ó de ácido fluorosilícico, otra parte se desprende en forma gaseosa como HF ó SiF₄.

La etapa de purificación del ácido fosfórico es lenta en comparación con las etapas precedentes, debido a que se filtra ó se decanta la solución para eliminar el sulfato de calcio y el arsénico se elimina por flotación previa conversión a sulfuro arsénico, entre otras formas de eliminación de impurezas; por ello, los procesos para la producción de ácido fosfórico están dominados por la química y cristalografía del sulfato de calcio, porque se le obtiene en grandes cantidades y sus formas de cristalización controlan el filtrado. Frecuentemente la capacidad de la planta, tanto como la

Tipo de proceso	Principales licenciadores	Temperatura de operación, °C		concentración del ácido % de P_2O_5	nivel de impurezas en el ácido vs ácido dihidrato	utilización del sulfato de calcio en aplanados ó en cemento.	recuperación de P_2O_5 , %
		Extracción	Conversión del cristal				
Dihidrato	Prayo, Dorr y otros (a)	75 - 85	no	28 - 32		no	95
Hemihidrato	Fisons	91 - 99	no	45 - 50	el mismo	no	91 - 94
Anhidro	Nordengren Central Glass of Japan	102 - 238	no	40 - 50	bajo	no	91
Dihidrato - hemihidrato	Société de Prayon Nissan, NKK Mitsubishi, Fisons, Singmaster	62 - 68	93 - 99	33 - 38	alto	si	97
Hemihidrato - dihidrato	Breyer/Heurty, Dorr HYS (c)	91 - 99	60 - 19	30 - 35 (b)	depende sobre la variación del proceso		
Hemihidrato - dihidrato	Breyer/Heurty, Dorr HYS (c)	91 - 99	60 - 19	40 - 50 (d)	puede ser bajo	si	96 - 98

(a) St. Gobain/Rhone Progil, Fisons, Swenson Isothermal, Kellog-Lopker.

(b) Sin filtración en la transición del cristal (Nissan, NKK, Mitsubishi).

(c) El proceso Dorr HYS da rendimientos pobres con roca de Kholá.

(d) Con filtración en la transición del cristal (Fisons).

Tabla 1-5. Comparación entre los distintos procesos de ruta húmeda y sus productos.
(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A10. Fifth edition).

eficiencia en la etapa de recuperación de P_2O_5 , están limitadas por la capacidad del filtrado. Las más importantes variaciones en los procesos son aquellas que afectan el crecimiento y forma del cristal de $CaSO_4 \cdot nH_2O$; los diferentes tipos de procesos son nombrados por la forma del cristal que predomina. La tabla 1-5 presenta una comparación entre los diferentes tipos de procesos, la concentración y calidad del ácido fosfórico, y la forma y calidad de los productos de sulfato de calcio. El proceso dihidrato es el más empleado, las calidades de su ácido y sulfato de calcio y la recuperación de P_2O_5 son tomadas como referencias en las comparaciones hechas en la tabla.

1.3 Consumo y producción mundiales de los fertilizantes fosfatados.

El consumo mundial de nutriente primario fosfórico alcanzó en el ciclo 1984/1985 $34.3 * 10^6$ toneladas de P_2O_5 ; lo que representa un aumento de 130 % con respecto al ciclo 1964/1965, la tabla 1-3 muestra el consumo mundial de fertilizantes fosfatados en distintos períodos y por regiones.

Un análisis por regiones del consumo de fertilizantes muestra que, los países en vías de desarrollo (incluyendo las economías planificadas centralmente de Asia) encabezan la lista con 37 %, en segundo lugar están los países de Europa del Este con 26 %, seguidos por Norteamérica y Europa Occidental.

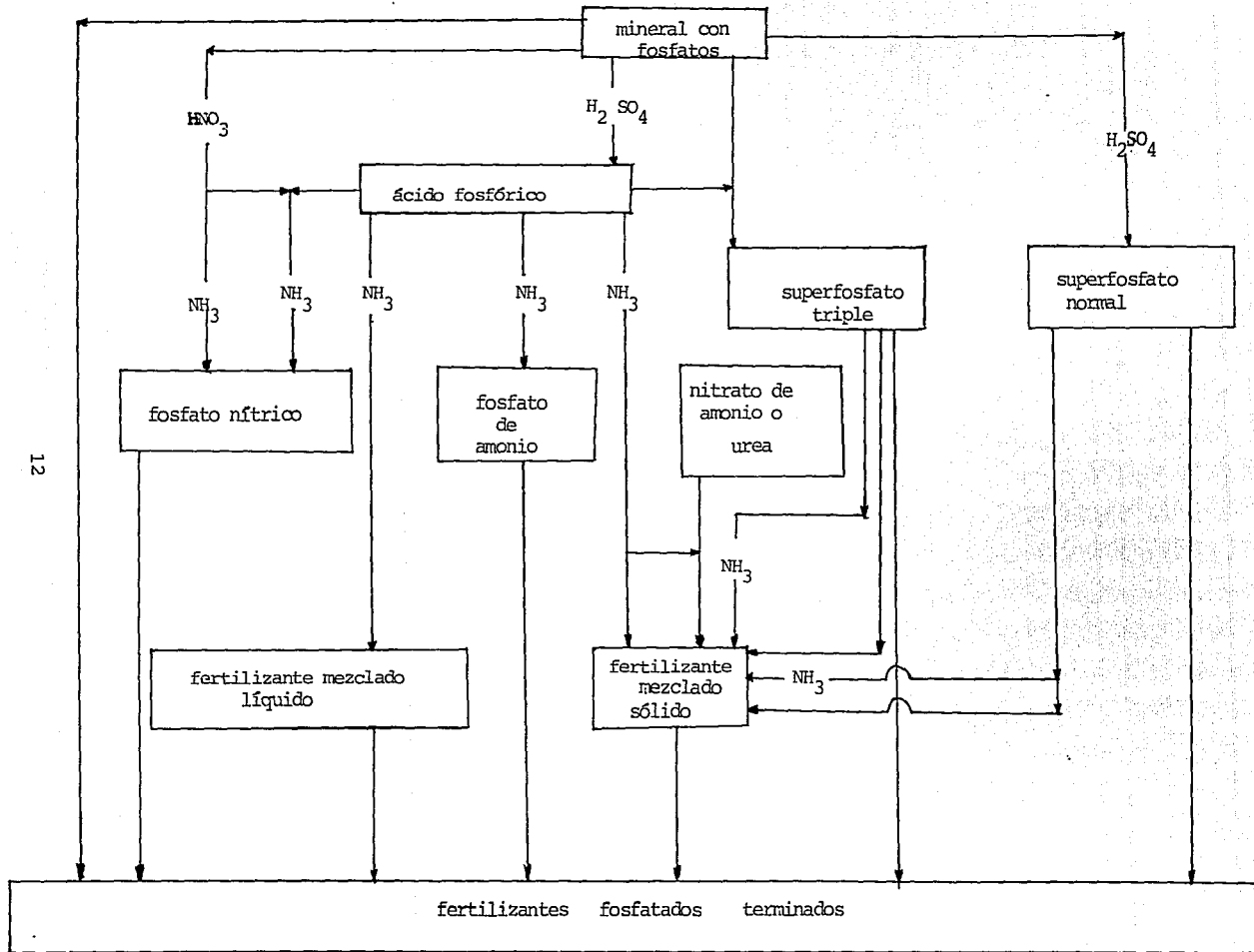


Figura 1-3. Principales rutas de obtención de fertilizantes fosfatados. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A10. Fifth edition).

Tabla 1-3. Consumo mundial de fosfatos (P_2O_5) en millones de toneladas en los períodos 1964/1965 - 1984/1985.

Región ó país	Período					
	1964/1965		1974/1975		1984/1985	
	10 ⁶ ton	%	10 ⁶ ton	%	10 ⁶ ton	%
Europa Occidental	4.5	30.6	5.2	21.8	5.3	15.5
Europa del Este	1.2	8.2	2.7	11.3	3.2	9.3
URSS	1.8	12.2	4.2	17.6	6.6	19.2
América Latina	0.5	3.4	1.7	7.1	2.5	7.3
Asia	1.5	10.2	3.8	15.9	9.5	27.7
Africa	0.4	2.7	0.8	3.3	1.2	3.5
Oceanía	1.2	8.2	0.9	3.8	1.1	3.2
Mundial	14.7		23.9		34.3	

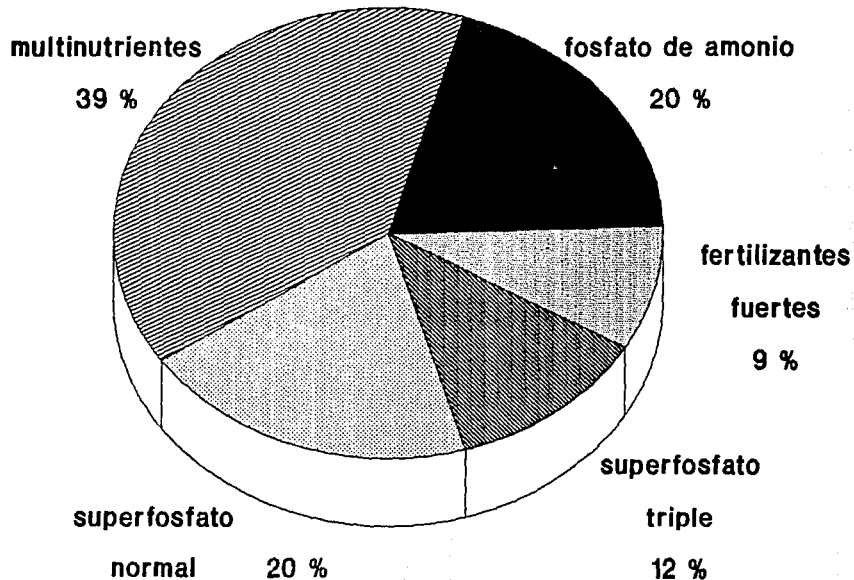
FAO Fertilizer Yearbook 1967, 1977, 1985.

El P_2O_5 obtenido del proceso de vía húmeda se usa como materia prima para las siguientes presentaciones:

- 1) superfosfato triple,
- 2) superfosfato normal,
- 3) fosfato de amonio,
- 4) fertilizante con multinutrientes, etc.

De acuerdo con la figura 1-3 y los volúmenes de producción de producto terminado, se hace evidente en la figura 1-4 que el tipo de fertilizante que domina el consumo es el de fertilizante con multinutrientes (es el que además contiene oligoelementos). Los exportadores estadounidenses dominan el

Figura 1 - 4. Consumo mundial de fertilizantes fosfatados en 1982



mercado de los fosfatos, con ventas en todas las regiones, pero principalmente en los países en vías de desarrollo, tabla 1-4. Para el futuro, se espera un incremento anual del 3 % en el consumo mundial de fertilizantes; este crecimiento se observará, principalmente, en los países del bloque socialista y en los países en vías de desarrollo.

La producción de fertilizantes es determinada por tres factores:

- 1) Disponibilidad de materias primas y energía.
- 2) El consumo como función de la demanda de alimentos.
- 3) El grado de conocimientos de ingeniería en la economía nacional.

Los pronósticos para el consumo de fertilizantes se basan, en primer lugar, en la demanda histórica de ellos, lo cual está fuertemente correlacionado con los requerimientos de alimentos de la población. Como la población continúa creciendo, figura 1-5, y en casos como México, accede cada vez a mayores niveles de bienestar, la demanda de fertilizantes también lo hará. Considerando un incremento sostenido anual de 3.6 % en los fertilizantes fosfatados, las reservas de fosfatos conocidas hasta ahora, podrían ser suficientes para más de 300 años. Nuevos depósitos de fosfatos están siendo descubiertos continuamente, aunque algunos de ellos tienen un bajo contenido de P_2O_5 , figura 1-2.

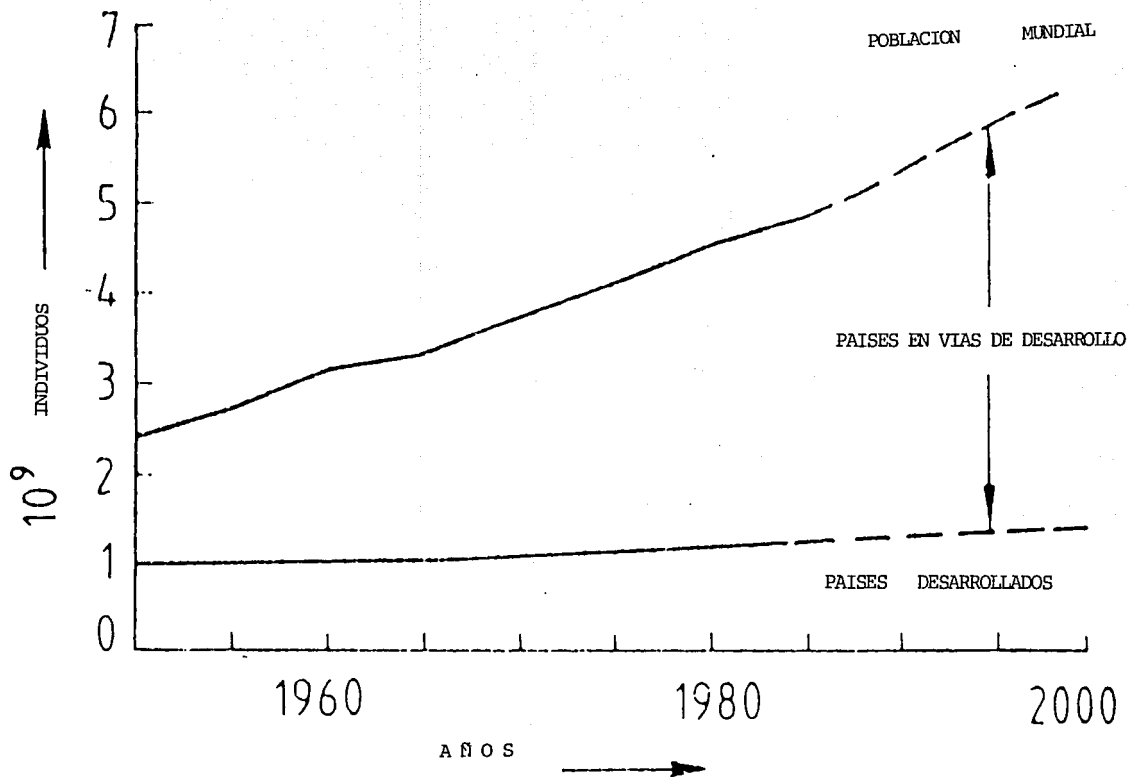


Figura 1-5. Población mundial 1950-2000. (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A10. Fifth edition).

Tabla 1-4. Principales países exportadores e importadores de fertilizantes fosfatados (P₂O₅).

País	exportación 10 ⁶ ton	País	importación 10 ⁶ ton
Estados Unidos	5.0	China	1.5
Bélgica/Luxemburgo	0.5	India	0.7
Holanda	0.4	Francia	0.5
Túnez	0.4	Irán	0.4
Corea del Sur	0.3	Italia	0.3

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A10.
Fifth edition.

2.1 Sistemas de reacción heterogénea no catalítica.

Existe un tipo de reacciones químicas heterogéneas no catalíticas de gran importancia en las industrias química y metalúrgica que incluye sistemas sólido-fluido, fluido-fluido y sólido-sólido. Tales reacciones se llevan a cabo en diversos tipos de reactores que generalmente son extremadamente complejos, debido a que en su diseño hay un gran número de variables involucradas. En la tabla 2-1 se presentan sistemas de reacción heterogénea no catalítica con ejemplos típicos para los procesos industriales.

Tabla 2.1 Reacciones heterogeneas no catalíticas industriales.

Gas-sólido.

1. Adición de cloro sobre óxido de uranio para recuperar cloruro de uranio volátil.
2. Remoción de la impureza de óxido de fierro del óxido de titanio mediante volatilización por la acción del cloro.
3. Combustión y gasificación del carbón de piedra.
4. Obtención de hidrógeno mediante la acción de vapor de agua sobre hierro.
5. Obtención de "gas azul" mediante la acción de vapor de agua sobre carbón.
6. Obtención de cianamida de calcio mediante la acción de nitrógeno atmosférico sobre carburo de calcio.
7. Tostación de minerales de sulfuro de fierro con aire.
8. Nitración del acero.

Líquido-sólido.

9. Intercambio iónico en la regeneración de resinas.
10. Obtención de acetileno mediante la acción de agua sobre carburo de calcio.
11. Cianuración del acero.

Tabla 2-1. (continuación).

12. Hidratación de cal.

13. Acción de ácido sulfúrico líquido sobre cloruro de sodio sólido ó sobre roca fosfórica ó sobre nitrato de sodio.

14. Blanqueado de óxido de uranio con ácido sulfúrico.

Gas-líquido.

15. Obtención de tiosulfato de sodio mediante la acción de dióxido de azufre sobre carbonato de calcio y sulfuro de sodio acuosos.

16. Obtención de nitrato de sodio mediante la acción de óxido nítrico y oxígeno sobre carbonato de sodio acuoso.

17. Obtención de hipoclorito de sodio mediante la acción de cloro sobre hidróxido de sodio acuoso.

18. Obtención de nitrato de amonio mediante la acción de cloro sobre ácido nítrico acuoso.

19. Obtención de ácido nítrico mediante la absorción de óxido nítrico en agua.

20. Recuperación de yodo mediante la acción de dióxido de azufre sobre yodato de sodio acuoso.

21. Hidrogenación de aceites vegetales con hidrógeno gaseoso.

22. Desulfuración de gases mediante lavado con etanolaminas acuosas.

Líquido-líquido.

23. Obtención de sosa cáustica mediante la reacción de amalgama de sodio y agua.

24. Nitración de compuestos orgánicos con ácido nítrico acuoso.

25. Elaboración de jabones mediante la acción de álcalis acuosos sobre grasas ó ácidos grasos.

26. Remoción de azufre de las fracciones del petróleo mediante etanolaminas acuosas.

27. Tratamiento de productos petroleros con ácido sulfúrico.

Tabla 2-1. (continuación)

Sólido-sólido.

28. Elaboración de cemento.
29. Obtención de carburo de boro a partir de óxido de boro y carbono.
30. Obtención de silicato de calcio a partir de cal y sílice.
31. Obtención de carburo de calcio mediante la reacción de cal y carbono.
32. Proceso Leblanc de soda ash.

Gas-líquido-sólido.

33. Hidrogenación ó licuefacción de carbón en lodos de aceite.

Fuente: Perry, R. y Green, D. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 6ª edición. Singapur. 1984.

2.2 Reacciones heterogéneas no catalíticas sólido-fluido.

Las rapidezces de reacción de las reacciones heterogéneas varían ampliamente dependiendo bajo qué condiciones el experimento es realizado; por ello es importante hacer de antemano, un estudio cuidadoso de las interacciones de los fenómenos físicos y químicos que tienen lugar, y escoger condiciones experimentales que busquen separar los efectos físicos de los procesos puramente químicos. Aún en un sistema de reacción isotérmico, la rapidez de reacción global está influenciada no sólo por la rapidez de reacción intrínseca que ocurre en la superficie de sólido y por la resistencia de la película estacionaria que rodea al sólido, sino también por factores tales como la reactividad del sólido debido a la orientación cristalina, tamaño del cristal, tamaño de la partícula, porosidad, tortuosidad, impurezas, etc. En estos sistemas, la secuencia en la conversión de reactivos a

productos para una reacción irreversible suele ser (figura 2-1):

- 1) Transporte de masa del seno del fluido a la interfase fluido-sólido.
- 2) Difusión del fluido hacia el interior de la partícula.
- 3) Adsorción de los reactivos fluidos en puntos internos ó centros activos del reactivo sólido.
- 4) Reacción intrínseca en el centro activo.

Para cada etapa del proceso global existe una expresión cinética. La rapidez global de reacción es una combinación de las rapidezces de los procesos individuales. La forma como pueden combinarse los diferentes procesos es compleja: sean r_1 , r_2 , r_3 y r_4 las rapidezces de reacción para los procesos descritos antes y que afectan a la rapidez global; si la rapidez de cambio se efectúa por rutas paralelas, es decir que los distintos fenómenos particulares, como son la difusión, la adsorción y la reacción química intrínseca, ocurren simultáneamente en distintos sitios en el seno de la partícula, la rapidez global será mayor que las rapidezces correspondientes a cada una de las rutas individuales y, si además las diferentes rutas son independientes entre sí, la rapidez global será la suma de todas las rapidezces individuales,

$$r_{\text{global}} = \sum_{i=1}^4 r_i \quad 2.1$$

si el cambio global requiere que se efectúen sucesivamente un determinado número de etapas (procesos en serie), en el estado estacionario, entendido como el estado en el que no existe la acumulación de materia, todas las etapas transcurrirán a la misma rapidez, entonces:

$$r_{\text{global}} = r_1 = r_2 = r_3 = r_4 \quad 2.2$$

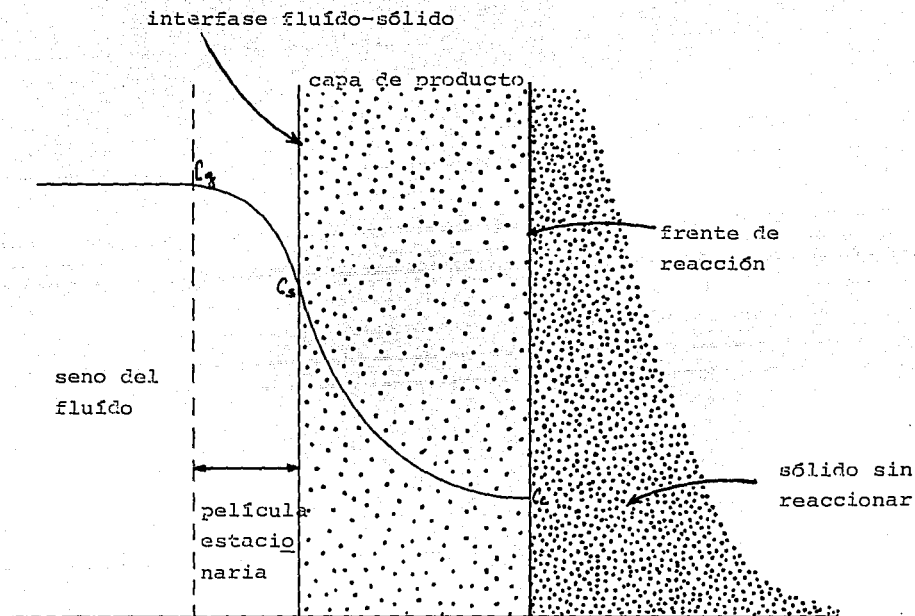


Figura 2-1. Secuencia en la conversión de reactivos a productos.

Debido a que las rapidezces de las etapas de una reacción química heterogénea global varían mucho de unas reacciones a otras (por las estructuras del sólido) y pueden ser sensibles a la temperatura; se elige a la etapa más lenta como la que controla la rapidez global, y se puede considerar que es la única que influye sobre la misma.

2.3 Clasificación de las reacciones heterogéneas no catalíticas sólido-fluido.

Los sistemas de reacción heterogénea no catalíticos sólido-fluido se agrupan, fenomenológicamente, en dos maneras: un grupo está basado en las combinaciones de fase de los reactivos y productos, según la tabla 2-2; y el otro grupo está basado en la manera en la cual una reacción progresa, tabla 2-3; esta clasificación depende de las condiciones del sistema, tales como la estructura interna y geometría del sólido, la rapidez de reacción química y la difusión de reactivos y productos.

Tabla 2-2. Clasificación de acuerdo a las combinaciones de fase de los reactivos y productos en los sistemas de reacción heterogéneos no catalíticos sólido-fluido.

I) Reactivos sólidos	----->	productos fluidos.
II) Reactivos sólidos	----->	productos fluidos y sólidos.
III) Reactivos fluidos y sólidos	----->	productos fluidos.
IV) Reactivos fluidos y sólidos	----->	productos sólidos.
V) Reactivos fluidos y sólidos	----->	productos fluidos y sólidos.

Tabla 2-3. Clasificación de acuerdo con el progreso de una reacción heterogénea no catalítica sólido-fluido.

I REACCIONES HETEROGENEAS: son las que tienen lugar en una frontera móvil que separa al núcleo sin reaccionar del reactivo sólido de la zona de difusión del reactivo fluido. Se dice que presenta un frente de reacción. Este fenómeno sucede cuando el radio medio de los poros de la partícula es pequeño, lo que dificulta la difusión del fluido ó cuando la rapidez de reacción intrínseca es alta y la difusión del fluido es lo suficientemente baja (figura 2-3).

II REACCIONES HOMOGENEAS: son las que se llevan a cabo de forma homogénea a través de toda la fase sólida porque la partícula tiene poros de radio medio lo suficientemente grandes, que permite que la difusión tanto de reactivos como de productos sea de un valor elevado, y la composición del reactivo sólido es homogénea en la misma. Se dice que presenta una zona de reacción (figura 2-2).

III Reacciones en las que existe un cambio de fase de los componentes; ocurren cuando el sistema de reacción es exotérmico y la conducción de calor en la partícula es pobre, de tal modo que algún o algunos compuestos llegan a fundir ó a sublimar, y es en esta nueva fase cuando entran en contacto con el reactivo fluido.

IV Reacciones en las que se dan los casos I, II y III; suceden en prácticamente todos los casos debido a que la distribución del reactivo sólido en la fase sólida no puede ser considerada homogénea a escala microscópica, sino que son conglomerados de partículas de reactivo sólido distribuidos a través de la fase sólida; también la diversidad en los tamaños de los radios de los poros darán diferentes regímenes de difusión; así que las rapidezces de reacción entre cada uno de estos conglomerados de reactivo sólido y los reactivos fluidos que se difunden dentro del sólido pueden ser mediante uno de

los casos mencionados con anterioridad. La rapidez global de reacción depende de la distribución de los conglomerados de reactivo sólido, la estructura del sólido, las rapidezces de reacción intrínseca y las propiedades de transporte de los reactivos flúidos en el sólido.

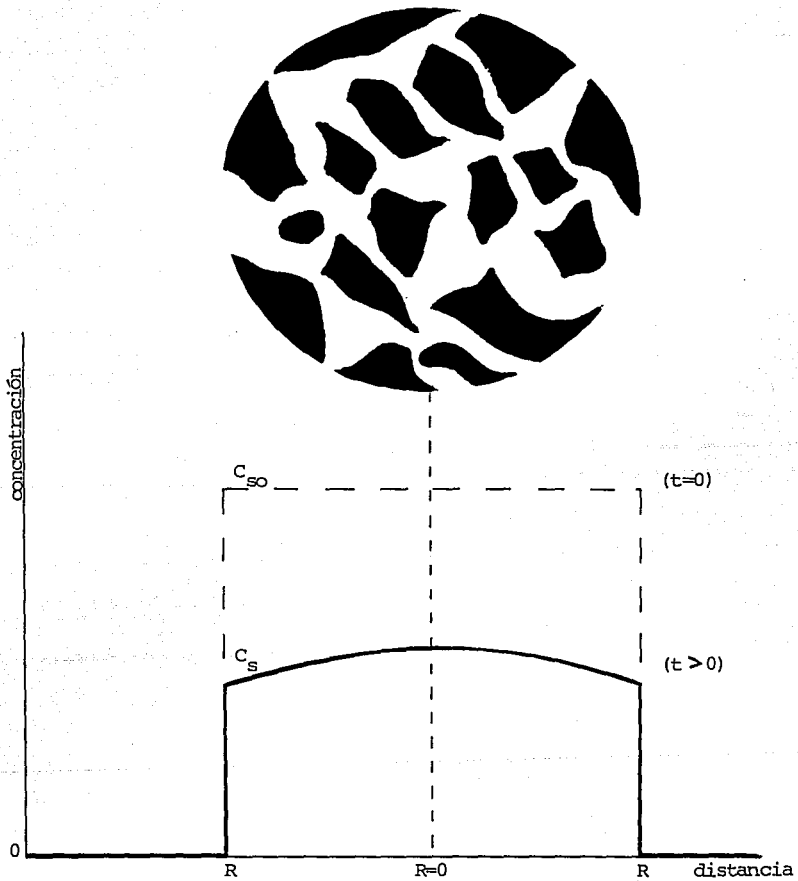


Figura 2-2. Reacciones homogéneas.

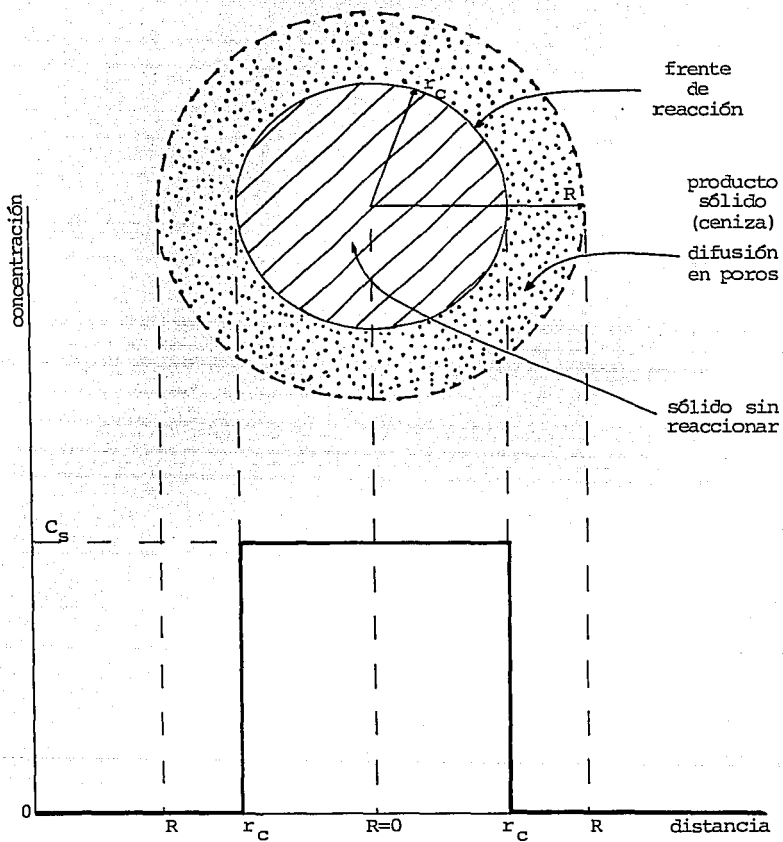


Figura 2-3. Reacciones heterogéneas.

2.4 Modelos para sistemas de reacción heterogénea no catalítica sólido-fluido.

A cualquier esquema conceptual ó modelo para describir el fenómeno de una reacción química le corresponde una representación matemática, la expresión de rapidez de reacción. Las condiciones que ha de cumplir un modelo, desde el punto de vista de la ingeniería, son que constituya la representación más próxima al proceso real y que pueda emplearse sin excesiva complicación matemática. Para obtener la expresión cinética se utiliza el criterio de la etapa que controla al fenómeno global. Para poder formular una expresión matemática para la rapidez de reacción de disolución de la roca fosfórica que describa los resultados experimentales aquí obtenidos y la cual represente un modelo que pueda describir el fenómeno físicoquímico que ocurre, es necesario revisar algunos de los modelos teóricos propuestos hasta ahora para reacciones no catalíticas heterogéneas sólido-fluido; se consideran cuatro modelos idealizados que son: el de núcleo decreciente sin reaccionar (unreacted shrinking core model), el de conversión progresiva, el del poro y el de grano.

Los modelos del núcleo decreciente sin reaccionar y el de conversión progresiva no consideran términos que representen a los factores estructurales de las partículas, como son la porosidad, el tamaño del poro, etc. (consideran una composición uniforme). Los modelos de Poros y de Granos, cuyas estructuras son altamente simétricas, parten de los anteriores modelos sencillos incorporan términos que representen los efectos de los factores estructurales dentro del esquema global de la reacción, tienen los supuestos siguientes:

- 1) El sólido poroso es semi-infinito con un movimiento unidireccional macroscópico de la zona de reacción.
- 2) La reacción química heterogénea es de primer orden e irreversible.

el frente de reacción se desplaza hacia el interior de la partícula, disminuyendo el radio del núcleo sólido sin reaccionar; pero el radio externo de la partícula inicial permanece sin alteración, figura 2-4. Del balance de materia y para el estado cuasi-estacionario se obtiene la siguiente ecuación diferencial.

$$D_{oA} \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_A}{\partial r} \right) = 0 \quad R > r > r_c \quad 2.3$$

con las condiciones a la frontera

$$D_{oA} \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_R = k_{mA} (C_{Ao} - C_{As}) \quad 2.4$$

$$D_{oA} \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r_c} = a k_s C_{So} C_{As} \quad 2.5$$

$$-D_{oA} \left(\frac{\partial C_A}{\partial r} \right)_{r_c} = a C_{So} \left(\frac{\partial r_c}{\partial t} \right) \quad 2.6$$

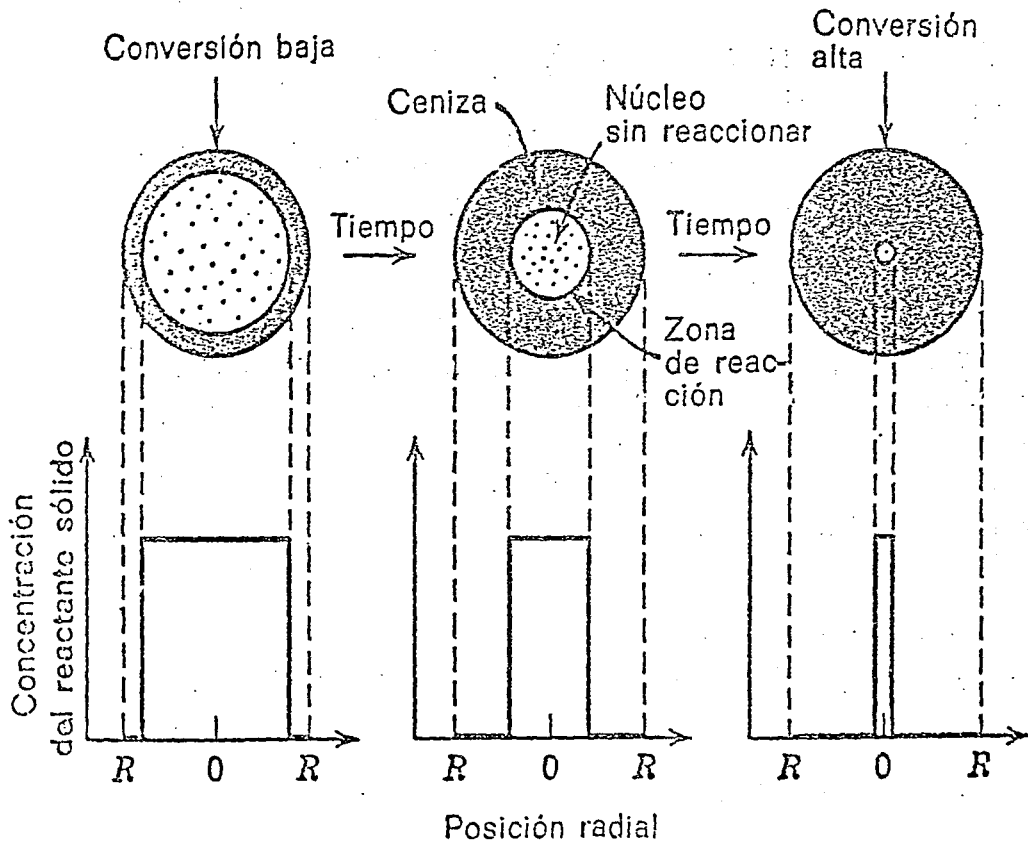
que tiene la solución

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{\left(1 + \frac{D_{oA}}{a k_s C_{So} r_c} \right) \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r}}{\left(1 + \frac{D_{oA}}{a k_s C_{So} r_c} \right) \frac{1}{r_c} - \left(1 - \frac{D_{oA}}{k_{mA}} \right) \frac{1}{R}} \quad 2.7$$

donde a es el coeficiente estequiométrico, adimensional,
 C_A es la concentración de reactivo fluido A, C_{A0} en el seno de la fase, mol/L³,
 C_s es la concentración del reactivo sólido, C_{s0} concentración inicial, mol/L,
 D_{eA} es la difusividad efectiva del fluido A; L²/e,
 k_{mA} es el coeficiente de transferencia de masa a través de la película, L/e,
 k_B es la constante de rapidez de reacción, L/e,
 r_c es el radio del sólido sin reaccionar.

El modelo representa una reacción del tipo heterogéneo, que permite asociar los distintos procesos en serie y las resistencias correspondientes serán aditivas.

Figura 2-4. Modelo del núcleo decreciente sin reaccionar (unreacted shrinking core).
 (Levenspiel, O. Ingeniería de las reacciones químicas. Ediciones Repla.
 México. 1987).



2.4.2 Modelo de conversión progresiva.

La partícula sólida, de radio R, contiene poros cuyo diámetro promedio es grande, que permiten una difusión fácil de reactivos fluidos, por lo que el reactivo se distribuye homogéneamente en todo el interior de la misma. La reacción química se lleva a cabo en toda la superficie, siendo la de mayor importancia la que ocurre en el seno del sólido, el reactivo se consume homogéneamente conforme transcurre el tiempo, sin disminuir el tamaño y modificar la estructura de la partícula, figura 2-5. Del balance de materia se obtiene la siguiente ecuación diferencial

$$D_{eA} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d C_A}{dr} \right) - k_c C_A = 0 \quad 2.8$$

con las condiciones a la frontera

$$\frac{d C_A}{dr} = 0 \quad \text{en } r = 0 \quad 2.9$$

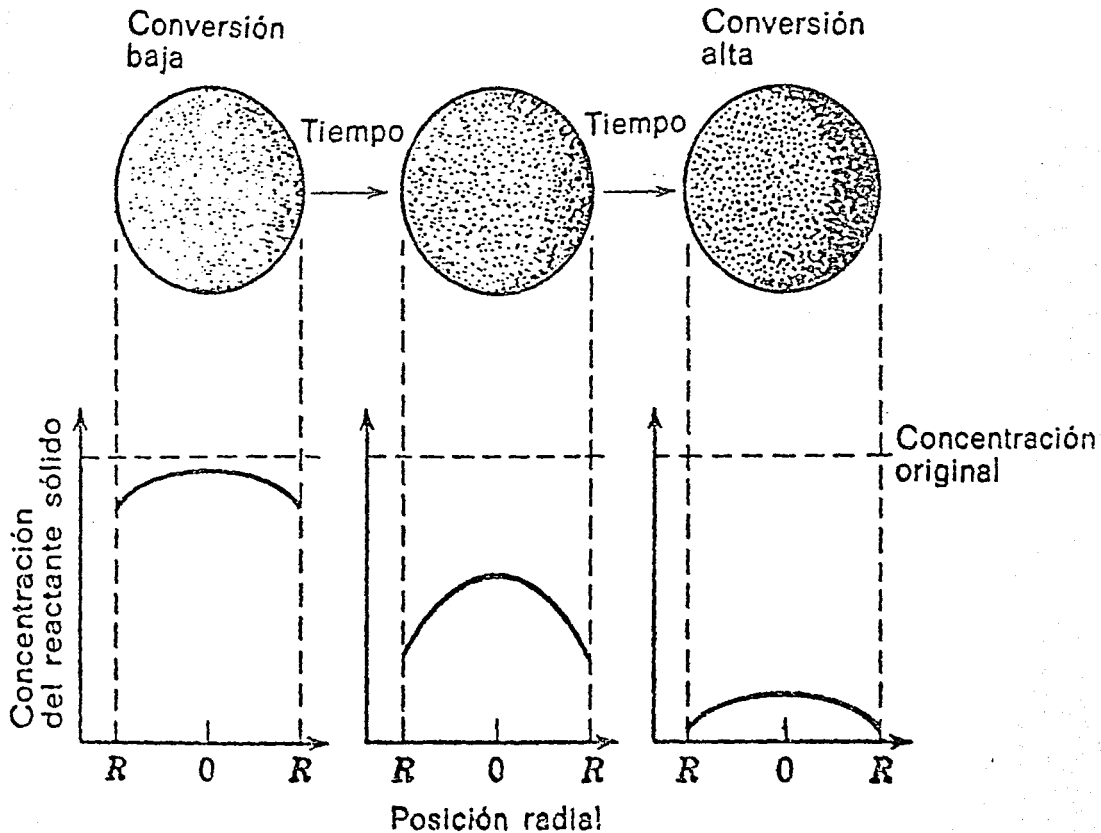
$$C_A = C_{As} \quad \text{para } r = R \quad 2.10$$

cuya solución es

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{R \operatorname{senh} \left[r \left(k_s / D_{eA} \right)^{1/2} \right]}{r \operatorname{senh} \left[R \left(k_s / D_{eA} \right)^{1/2} \right]} \quad 2.11$$

en este modelo pueden existir los procesos en paralelo.

Figura 2-5. Modelo de conversión progresiva. (Levenspiel, O. Ingeniería de las reacciones químicas. Ediciones Repla. México. 1987).



2.4.3 Modelo de Poros.

La partícula sólida contiene poros que corren paralelamente entre sí y están uniformemente espaciados, el diámetro es el mismo para todos los poros y es constante a lo largo de ellos. El reactivo fluido se difunde hacia dentro del poro (en dirección axial del poro y radial de la partícula) y comienza a reaccionar con el sólido; inicialmente la reacción se lleva a cabo en la pared del poro; pero conforme prosigue el fenómeno, la frontera móvil se desplaza en la dirección radial del poro, en donde comienza a existir la difusión radial a través de la zona que reaccionó (ceniza), de tal forma que el sólido que no ha reaccionado llega a tener la forma que se muestra en la figura 2-3. Las figuras 2-6 y 2-7 representan el modelo de Poros y el frente de reacción en el mismo.

La difusión de la fase fluída en el poro es unidireccional, debido a que no hay gradiente de concentración radial dentro de un poro y, la difusión a través de la capa de producto en el sólido es puramente radial. Del balance de masa se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales (3)

$$D_p \frac{\partial^2 C_p}{\partial Y^2} - \frac{\beta^2 D C_p (Y)}{R_p^2 \left[\frac{R(Y)}{k} + \ln(R(Y)/R_p) \right]} = 0 \quad 2.12$$

$$\frac{d R(Y)}{d \tau} = \frac{k C_p (Y)}{\rho \left[1 + \frac{R(Y) k}{D} \ln(R(Y)/R_p) \right]} \quad 2.13$$

con las condiciones iniciales

$$R(y) = R_p \quad \text{a } t = 0 \quad 2.14$$

$$C_p = C_0 \exp \{ - [(2k/D_p R_p) y]^{1/2} \} \quad 2.15$$

y las condiciones a la frontera

$$C_p = C_0 \quad \text{en } y = 0 \quad 2.16$$

$$C_p \rightarrow 0 \quad \text{cuando } y \rightarrow \infty \quad 2.17$$

donde $R(y)$ es la posición radial del frente de reacción,
 C_p es la concentración del reactivo fluido en el poro,
mol/L³,
 k es la constante de rapidez de reacción, L/e,
 D es el coeficiente de difusión en la ceniza, L²/e,
 D_p es el coeficiente de difusión en la fase gas, L²/e,
 R_p es el radio del poro, L,
 ρ es la densidad molar del sólido,
 β es un factor de corrección debido a la interacción
entre dos frentes de reacción adyacentes.

Este sistema de ecuaciones se resuelve numéricamente, soluciones típicas pueden verse en Szekely y Evans (3). En muchas ocasiones, la separación entre la zona que reaccionó de la zona que todavía no ha reaccionado no es tajante ni definida; sino que es una zona difusa. Es decir, que el modelo supone una reacción heterogénea, pero lo que se encuentra es que puede existir parcialmente una reacción homogénea (ver figura 2-8). La reacción en el plano exterior se considera que es muy poco importante porque la difusión de los reactivos fluidos hacia el interior de la partícula hace disponible un área de reacción mucho mayor.

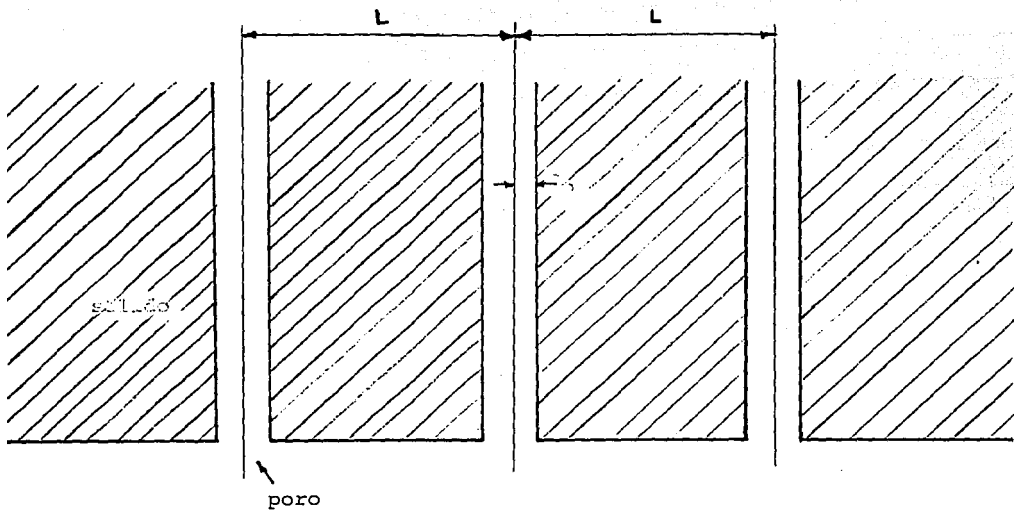


Figura 2-6. modelo de Poro.

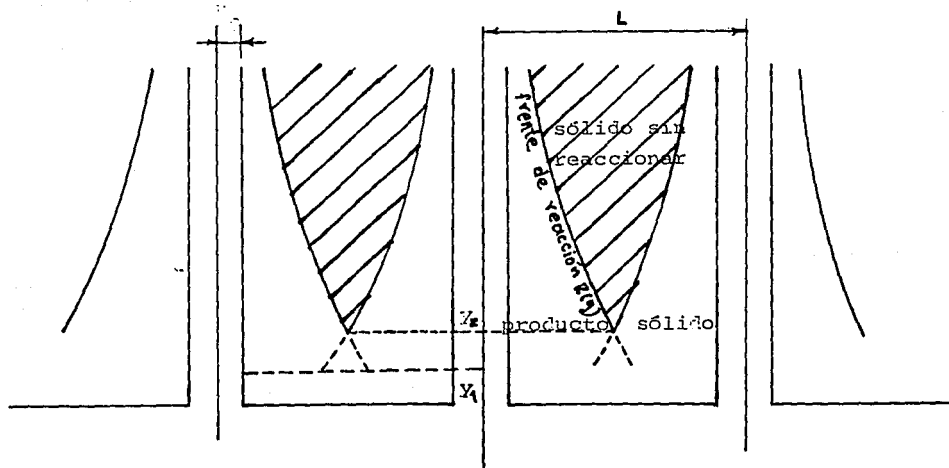


Figura 2-7. Frente de reacción en el modelo del poro.

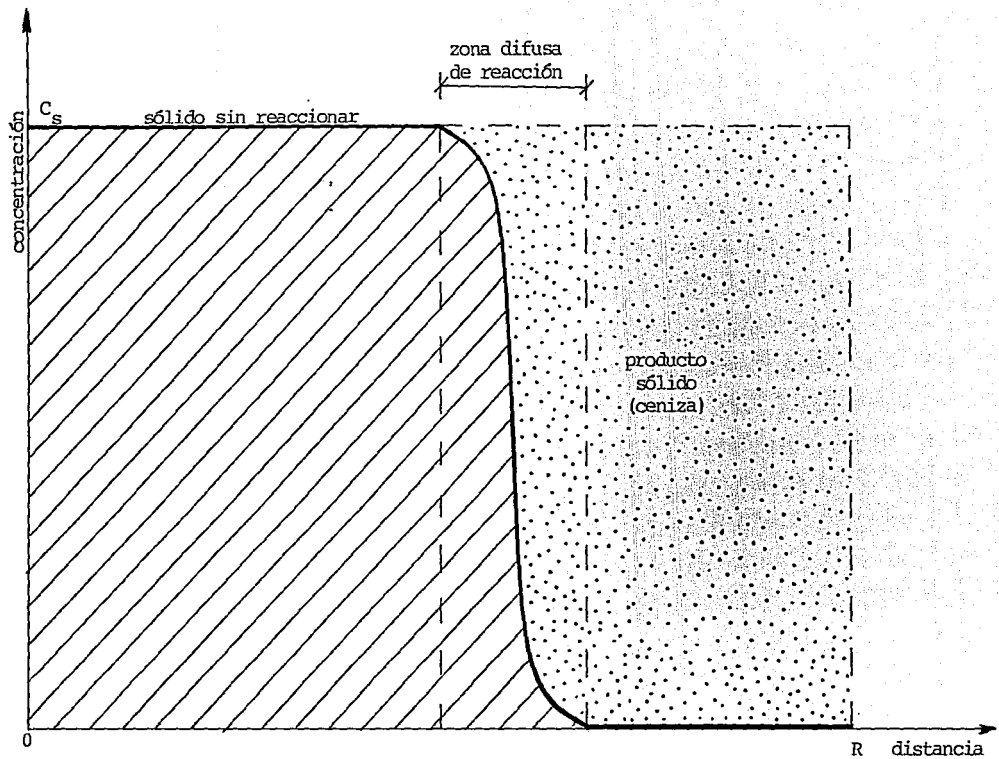


Figura 2-8.

2.4.4 modelo de Granos.

Se considera que la fase sólida es heterogénea y el reactivo está constituida por partículas esféricas de igual tamaño y espaciadas uniformemente . El reactivo fluido se difunde a través de los intersticios de la fase sólida en la dirección y, de acuerdo con la figura 2-9. Para una hilera dada de esferas, la composición del fluido que las rodea es uniforme. La reacción procede de acuerdo al modelo del núcleo decreciente para cada elemento, de tal suerte que después de un tiempo dado, las partículas esféricas que primero entraron en contacto con el reactivo fluido tienen un núcleo sin reaccionar de radio más pequeño que las otras. A partir de los balances de masa se obtienen las siguientes ecuaciones diferenciales (3)

$$-\frac{d R'_{i}}{d t} = \frac{C_{p i}}{\rho \left[\frac{R'_{i}}{D} - \frac{R'_{i}{}^2}{D R_s} + \frac{1}{k} \right]} \quad 2.18$$

$$\text{con } 0 \leq R'_{i} \leq R_s$$

$$D \frac{\partial^2 C_p}{\partial y^2} - \frac{3 R'(y) (1 - S_g) D C_p(y)}{R_s^3 \left[1 - \frac{R'(y)}{R_s} + \frac{D}{R'(y) k} \right]} = 0 \quad 2.19$$

con las siguientes condiciones iniciales y a la frontera

$$C_p = R_s \quad \text{en } t = 0 \quad 2.20$$

$$C_p = C_o \quad \text{en } y = 0 \quad 2.21$$

$$C_p \rightarrow 0 \quad \text{cuando } y \rightarrow 0 \quad 2.22$$

donde C_p es la concentración radial del reactivo fluido,
 R es la posición radial de la interfase de reacción,
 R_s es el radio de los granos,
 D es la difusividad efectiva,
 S_p es la porosidad,
 el índice i es usado para numerar las cavidades y las esferas, incrementándose a partir de la superficie exterior hacia el centro de la partícula.

La solución del sistema de ecuaciones es numérica, algunas soluciones se pueden apreciar en Szekely y Evans (3). Al asumir que la composición del fluido que rodea a las esferas es uniforme, se supone que existe un mezclado perfecto, lo cual es improbable de alcanzar porque se requeriría un régimen turbulento en esa zona. Se dice que se produce una reacción heterogénea porque la partícula esférica individual no es porosa.

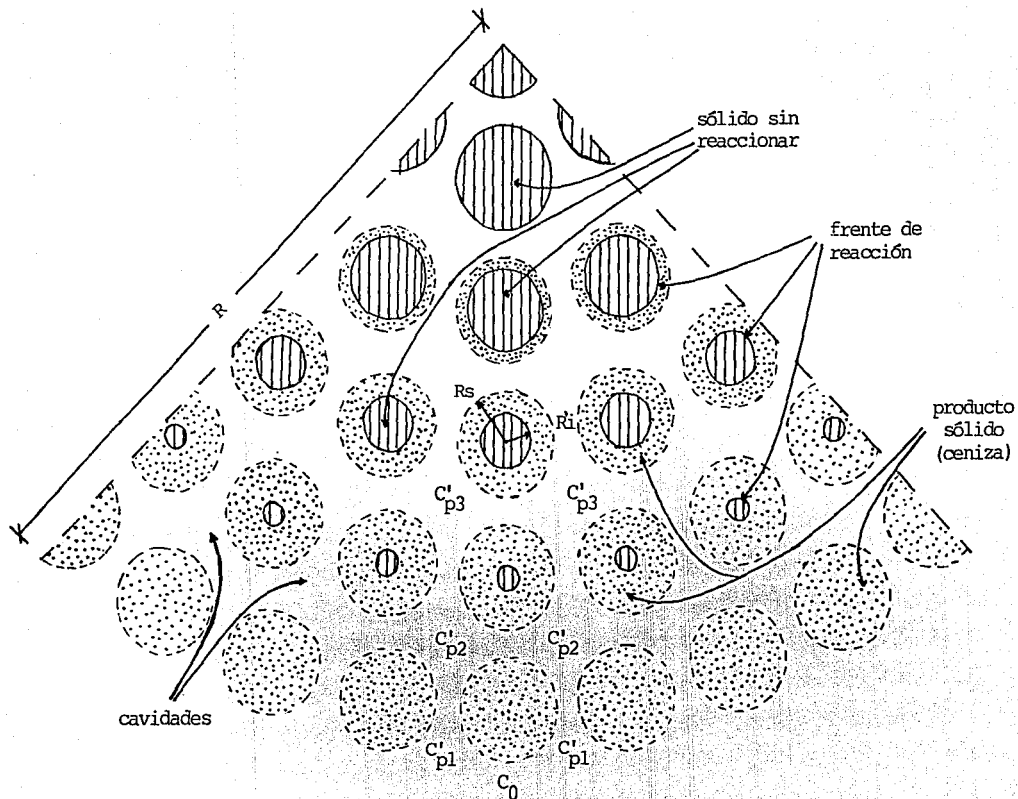


Figura 2-9. Modelo de Granos.

2.5 Comentarios y comparaciones entre modelos.

En base a los resultados experimentales publicados, la proporción mayor de los casos puede describirse de acuerdo con el modelo del Núcleo Decreciente Sin Reaccionar; esto es así porque la difusión de reactivos fluídos dentro de los poros es difícil debido a poros de diámetro pequeño y a que no es tan sensible a la temperatura, como puede serlo la rapidez de reacción química intrínseca. Además este modelo no requiere que se conozcan los valores experimentales o estimados de los parámetros que caracterizan las estructuras de las partículas, por lo que es conveniente usarlo cuando no se disponen de datos acerca de los parámetros arriba citados. Bajo condiciones especiales, como son un valor elevado de la rapidez de reacción química ó un valor bajo del coeficiente de difusión efectiva, los modelos de Poros y de Granos convergen hacia el modelo del Núcleo Decreciente Sin Reaccionar.

Por lo aquí expuesto, en el presente trabajo se ha seleccionado al modelo del Núcleo Decreciente Sin Reaccionar como el modelo ideal que permita interpretar los resultados experimentales obtenidos.

CAPITULO TERCERO

3.1 Descripción del experimento.

El objetivo es encontrar una expresión válida para la rapidez de reacción de la roca fosfórica; para ello se procedió a realizar la reacción de disolución a temperatura constante en un cristalizador diseñado exprofeso, que contenía una solución de ácidos fosfórico y sulfúrico de concentración conocida y, al cual se le agregó una cantidad medida de roca fosfórica con un tamaño de partícula controlado. Es muy importante que las partículas permanezcan suspendidas en el seno del líquido. El progreso de la reacción fué observado mediante la medición continua de los cambios de la conductividad en la solución, debido a que existe una relación directa entre el cambio de la conductividad y la conversión.

El arreglo experimental actual es el resultado de un proceso de evolución experimental en donde se han mejorado cada vez los distintos componentes como la instrumentación. Se contó con un nuevo y mejor cristalizador-reactor, un agitador controlable, mejores sistemas de medición de conductividad y de registro de la señal. Con este arreglo se consiguió confirmar las ideas preliminares de trabajos previos porque se limpió el experimento debido a que se mejoraron el diseño del equipo, la instrumentación y la selección de condiciones experimentales.

A partir de los trabajos previos, las variables que se asumieron como importantes por su influencia en la expresión de rapidez y, sobre las que se ejerció control fueron: temperatura de reacción, concentración inicial de la mezcla de ácidos, tipo de roca fosfórica (con diferente porosidad) y el diámetro inicial de la partícula.

El diagrama 3-1 muestra la forma de cómo se acoplaron los instrumentos usados para la medición y el control de las distintas variables que intervinieron en el experimento.

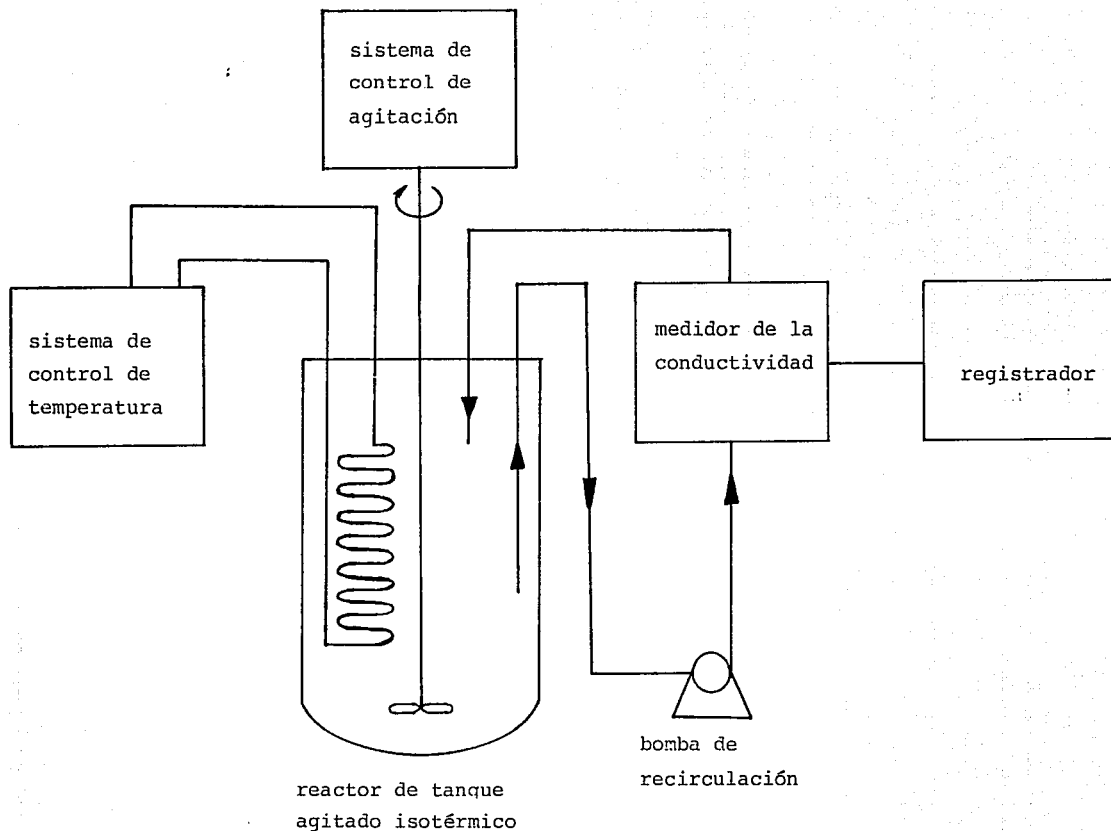


Figura 3-1. Acoplamiento del sistema en la experimentación.

3.2 Descripción del equipo usado.

El equipo empleado fué el siguiente: reactor de tanque con agitación provisto de un serpentín para intercambio de calor, agitador y su control de velocidad, baño de aceite, bomba peristáltica con control de gasto, conductímetro digital con celda para flujo y registrador.

3.2.1 Reactor de tanque con agitación.

Fué construído en vidrio refractario con capacidad para 5 litros, es su diseño se persiguió la operación con un mezclado ideal; es decir, que las propiedades del sistema, temperatura y concentraciones, en un tiempo dado, sean las mismas en cualquier punto del sistema. Además se requiere de muy buena agitación. Así entonces, el movimiento impartido al fluido dispersa homogéneamente a las partículas sólidas suspendidas a través de la fase líquida y debe ser suficiente para promover una turbulencia que facilite la transferencia de masa entre el seno de la fase líquida y la interfase líquido-sólido, tanto para reactivos como para productos. Simultáneamente, el fluido es circulado sobre una superficie amplia de transmisión de calor, de esta forma se obtienen las condiciones isotérmica y de concentración homogénea requeridas.

Para mantener condiciones uniformes sin la formación de vórtice y corrientes parasitarias, independientemente de la velocidad de rotación de la propela, el reactor de tanque está provisto de deflectores y serpentín, que es compacto (no hay espacio entre una vuelta del tubo y la otra), de tal suerte que la convección forzada tiene una trayectoria descendente-ascendente, como se muestra en el diagrama 3-5.

El control del grado de agitación se hizo mediante un equipo Master Servodyne, que puede ser regulado para ajustar la velocidad de la propela a la velocidad requerida; ésta se fijó en 1000 rpm. El impulsor usado tiene un diámetro de 4.5 cm, es de hélice marina con 4 hojas y paso igual al diámetro

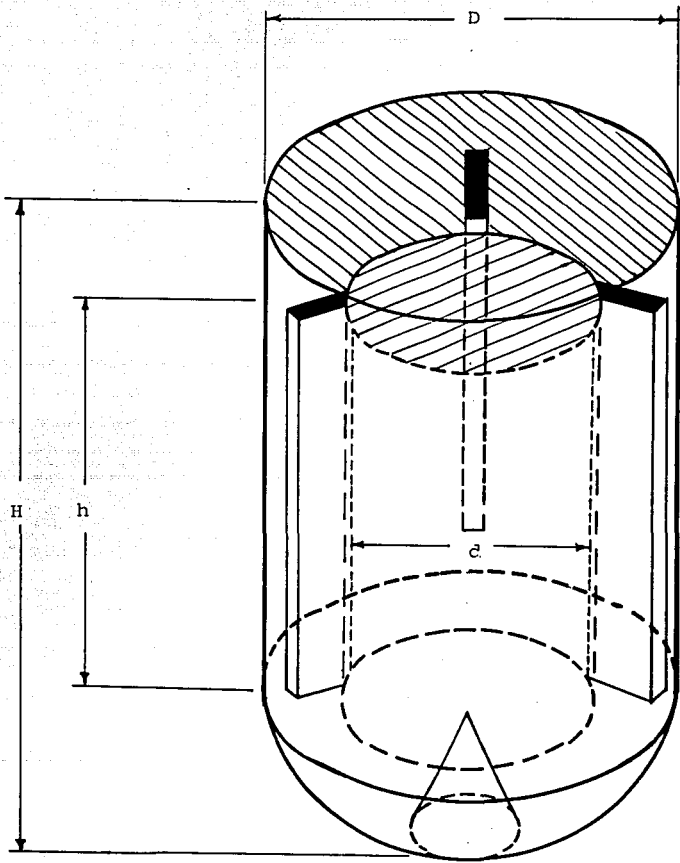


Figura 3-2. Cristalizador-reactor.

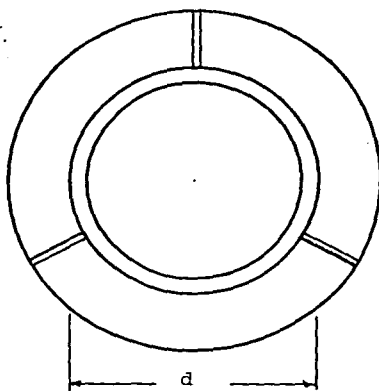


Figura 3-3. Vista superior del cristalizador-reactor.

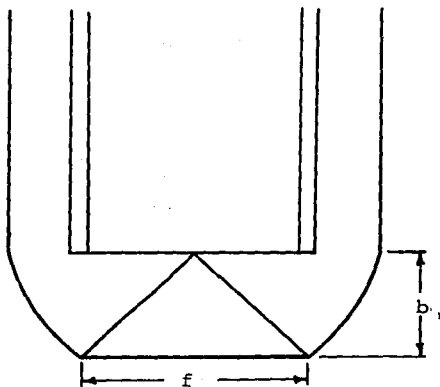


Figura 3-4. Vista lateral del cristalizador-reactor.

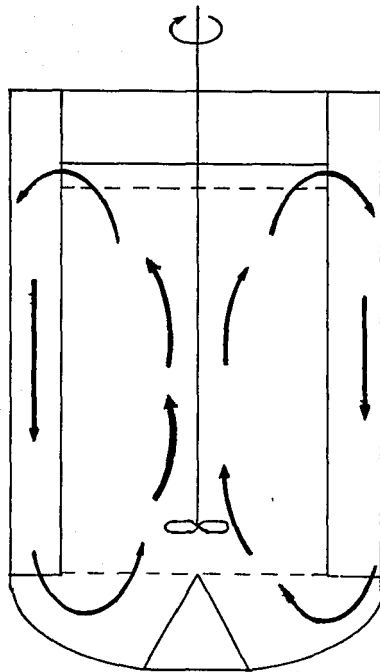


Figura 3-5. Convección forzada dentro del cristizador-reactor.

(paso es la distancia axial que podría moverse un impulsor, a través de un líquido, durante una revolución). Aunque no existe una medición cuantitativa de la agitación, para casos similares se ha establecido experimentalmente la relación existente entre el número de Reynolds y el número de potencia (ϕ), ver figura 3-6; aquí se usará dicha figura porque para un sistema geoméricamente similar de impulsor, de tanque y deflactores; la relación entre el coeficiente de resistencia al movimiento (tanto de la superficie como de la forma) referidos como un número de potencia N_{po} puede ser

$$N_{po} = \phi N_{Re} \quad 3.1$$

donde

$$N_{po} = \frac{P g_c}{N^3 D^5 \rho} \quad (\text{adimensional}) \quad 3.2$$

$$N_{Re} = \frac{D^2 N \rho}{\mu} \quad (\text{adimensional}) \quad 3.3$$

En la figura arriba citada se muestra una gráfica del número de potencia contra el número de Reynolds; de aquí se obtiene un valor de 0.9 para el número de potencia, que es en este caso un buen valor, pues permite mantener suspendidas a las partículas sólidas y se está operando en la región donde el número de potencia es una constante, debido a que el término correspondiente a la resistencia debida a la superficie llega a su valor mínimo porque el fluido se encuentra en una región marcadamente turbulenta.

Tabla 2-1. Relaciones geométricas para el reactor de tanque con agitación.

tipo de impulsor	$\frac{D_t}{D}$	$\frac{D_s}{D}$	$\frac{z_1}{D}$	$\frac{z_1}{D}$	Deflectores	
					No.	w / D'
Hélice marina, 4 hojas, paso = D	3.78	2.67	4.44	1.78	3	0.56

D' = diámetro del impulsor.

z_1 = altura del líquido.

D_t = diámetro del tanque.

z_1 = elevación del impulsor.

w = ancho del desviador.

Por el serpentín circuló aceite como medio de calentamiento, éste provino de un baño con control automático que mantuvo la temperatura del reactor constante. Consta de 11 vueltas con un diámetro de 12.5 cm; fué construido con tubo de vidrio de 1.0 cm de diámetro exterior, en forma cerrada ó compacta. Su área de transferencia de calor es

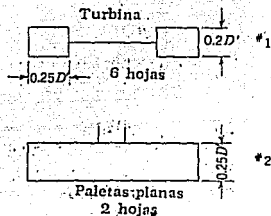
$$A = N_s D_e D_s = 1357 \text{ cm}^2$$

3.4

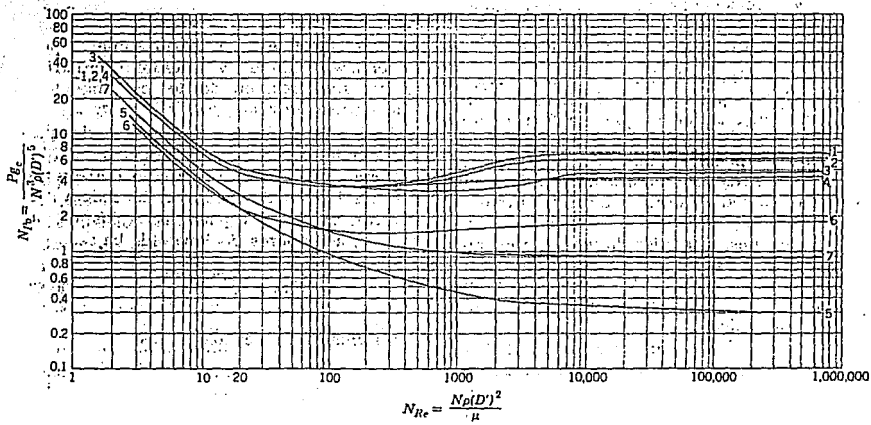
donde N_s es el número de vueltas,

D_e es el diámetro exterior del tubo (cm) y,

D_s es el diámetro del serpentín (cm).



Tipo de impulsor	$\frac{D_i}{D'}$	$\frac{z_1}{D'}$	$\frac{z_2}{D'}$	Desviadores		
				No.	w/D	No.
Ver No. 1	3	2.7-3.9	0.75-1.3	4	0.17	1
Ver No. 1	3	2.7-3.9	0.75-1.3	4	0.10	2
Ver No. 1	3	2.7-3.9	0.75-1.3	4	0.04	4
La misma No. 1, curvado 2 hojas	3	2.7-3.9	0.75-1.3	4	0.10	3
Hélice marina, 3 hojas, paso = D'	3	2.7-3.9	0.75-1.3	4	0.10	5
Ver No. 2	3	2.7-3.9	0.75-1.3	4	0.10	6
La misma 5 pero con paso = 2D'	3	2.7-3.9	0.75-1.3	4	0.10	7



D' = Diámetro del impulsor
 D_s = Diámetro del tanque.
 w = Ancho del desviador
 z_1 = Elevación del impulsor.
 z_2 = Altura del líquido.

Paso = la distancia axial a la cual se podrá mover un impulsor a través de un líquido que no es blando o dúctil, durante una revolución.

FIG. 3-6: Curvas de N_{Po} como una función del N_{Re} para varios sistemas tanque-agitadores, con deflectores

(Foust, A. S. et al. Principles of Unit operations.
 John Wiley and Sons. 1962).

3.3 Instrumentación y observación de la reacción.

La medición continua de la conductividad se hizo mediante la utilización de un conductímetro digital con celda para flujo, marca Cole-Palmer, modelo 1481-00, con un rango de hasta 9.99 Siemens por metro ($S\ m^{-1}$). Un flujo constante y recirculado se extrajo del seno del fluido mediante la bomba peristáltica, marca Cole-Palmer modelo 7553-20, y se hizo pasar a través de la celda conductimétrica; el conductímetro envió la señal medida como voltaje al registrador, marca Cole-Palmer, modelo 8376-50, en donde se grabó en una gráfica de tiempo vs conductividad.

Durante la calibración del equipo de medición y antes de las corridas experimentales, se obtuvieron señales patrón de la conductividad de la solución ácida a varias concentraciones y temperaturas y se compararon contra valores de la literatura, apéndices B y C. También se realizaron diferentes pruebas para mantener el flujo y la temperatura constantes dentro del reactor y dentro de la celda conductimétrica, así como para alcanzar un grado de agitación que garantizara tales condiciones; de este modo, para todos los experimentos fué seleccionado un gasto constante de 0.41 litros/min, $N_{po} = 0.9$ y temperaturas constantes a 25, 50 y 75 grados centígrados, según la corrida experimental que la requeriría.

Los experimentos se realizaron con agua destilada dado que los valores de su conductividad, a distintas temperaturas, son de un orden de magnitud tal que no interfieren con los valores de las conductividades en los experimentos con ácido, ver tabla 3-2. Los tipos de agua bidestilada y desionizada requieren mayor tratamiento para su obtención y no se justifican; en el caso del agua del grifo, los valores de conductividad son del orden de magnitud que sí interfieren con los de las lecturas de los experimentos con ácido y por tanto, no se utilizó.

Tabla 3-2. Conductividad de tipos de agua.

tipo de agua	temperatura (° C)	conductividad (milimhos cm ⁻¹)
desionizada	23	0.00208
bidestilada	23	0.00279
destilada	23	0.00395
	25	0.00567
del grifo	23	0.398

3.4 Arreglo experimental.

Nuestro arreglo experimental empírico está sustentado en el conocimiento de qué variables influyen de forma notoria en el comportamiento de la reacción porque disponemos de la información de trabajos anteriores que han estudiado el sistema de reacción y en los modelos teóricos existentes.

El experimento fué diseñado para realizar la reacción de disolución en condiciones tales que se confirmara la naturaleza de la misma, partiendo de resultados experimentales preliminares hechos con anterioridad; así se ejerció control sobre la temperatura, el tipo de roca fosfórica (con diferente porosidad), el tamaño de partícula y la concentración inicial de ácido fosfórico, manteniendo constantes la cantidad de mineral usado (2 g/l), la concentración inicial de ácido sulfúrico, que fué 10 % en exceso de la cantidad estequiométrica requerida y la agitación; para conseguir lo anterior se trabajó con dos tamaños de partícula, 53 y 163 micras; tres concentraciones de ácido fosfórico, 0, 5 y 10 % en peso; tres temperaturas, 25, 50 y 75 grados centígrados y un tipo de roca fosfórica. El tamaño de partícula en dos niveles, la concentración de ácido fosfórico en tres niveles y la temperatura en tres niveles configuran 18 experimentos diferentes, los que se presentan en la tabla 2-2. Todos los experimentos se hicieron tres veces cada uno para verificar la repetibilidad de los datos y en ningún caso se encontró una variación significativa que requiriera algún análisis estadístico ó modificación de la técnica empleada.

Tabla 2-2. Diseño experimental.

No.	Temp. (°C)	dp (micras)	H ₃ PO ₄ (%)	Niveles		
				Temp.	dp	H ₃ PO ₄
1	25	53	0	-	+	-
2	50	53	0	o	+	-
3	75	53	0	+	+	-
4	25	53	5	-	+	o
5	50	53	5	o	+	o
6	75	53	5	+	+	o
7	25	53	10	-	+	+
8	50	53	10	o	+	+
9	75	53	10	+	+	+
10	25	163	0	-	-	-
11	50	163	0	o	-	-
12	75	163	0	+	-	-
13	25	163	5	-	-	o
14	50	163	5	o	-	o
15	75	163	5	+	-	o
16	25	163	10	-	-	+
17	50	163	10	o	-	+
18	75	163	10	+	-	+

No. es el número de experimento,
 Temp. temperatura en grados centígrados,
 dp diámetro promedio de partícula en micras y
 H₃PO₄ concentración de ácido fosfórico en porcentaje en peso.

CAPITULO CUARTO

4.1 Resultados Experimentales.

Los resultados de los 18 experimentos realizados se presentan en forma tabular y con sus gráficas correspondientes, en valores de conductividad vs. tiempo. Se realiza la transformación de los valores de conductividad a valores de conversión y nuevamente se obtienen las gráficas correspondientes. Comparamos entre sí los efectos que tienen las variaciones en la concentración de ácido fosfórico, la temperatura y el área interfacial, tomando una variable a la vez confrontando dos ó tres experimentos entre sí. En secciones posteriores se analizarán dichos efectos.

4.2 Transformación de los valores de conductividad a valores de conversión fraccional.

La conversión fraccional (ó simplemente conversión) de un reactante dado A, se define como la fracción de ese reactante convertido a producto, es decir

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} \quad 4.1$$

para el sistema aquí estudiado se asume que la densidad es constante; por tanto el volumen V no varía, y por consiguiente, se puede reescribir la ecuación (4.1) en la forma siguiente

$$X_A = \frac{\frac{N_{A_0}}{V} - \frac{N_A}{V}}{\frac{N_{A_0}}{V}} = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \quad 4.2$$

donde C_{A_0} es la concentración inicial de ácido sulfúrico y C_A es la concentración de ácido sulfúrico a un tiempo dado durante el transcurso de la reacción de disolución.

La concentración de ácido sulfúrico es directamente proporcional a la conductividad de la mezcla reaccionante. Si bien es cierto que el ácido fosfórico también contribuye a la conductividad, está presente en cantidades tales que su concentración permanece prácticamente constante; además, los cambios en su concentración producen cambios de conductividad mucho menores a los que produce el ácido sulfúrico; por tanto, el efecto del ácido fosfórico puede quedar incluido dentro de la constante de proporcionalidad. Entonces se pueden escribir las siguientes relaciones de proporcionalidad

$$C_{A_0} \propto (k_{\max} - k_{\min}) \quad 4.3$$

$$C_A \propto (k_i - k_{\min}) \quad 4.5$$

donde k_{\max} es el valor de conductividad a tiempo cero,
 k_{\min} es el valor de conductividad cuando ésta se mantiene constante (a un tiempo grande ó $t \rightarrow \infty$) y
 k_i es el valor de la conductividad a cualquier tiempo.

Introduciendo una constante de proporcionalidad para obtener las relaciones de igualdad siguientes:

$$C_{A_0} = k [k_{\max} - k_{\min}] \quad 4.6$$

$$C_A = k [k_i - k_{\min}] \quad 4.7$$

y sustituyendo las ecuaciones (4.5) y (4.6) en (4.2) se obtendrá la relación existente entre la conversión como función del cambio de la conductividad en la mezcla reaccionante

$$X_A = \frac{k_{\max} - k_i}{k_{\max} - k_{\min}} \quad 4.8$$

Tabla 4 - 1. Experimento No. 1

$d_p = 53\mu$

$T = 25^\circ \text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0\%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	9.10	9.07	0.275	0.0000
0.70	8.88	8.91	0.351	0.0936
1.80	8.66	8.65	0.0737	0.1872
2.50	8.47	8.49	0.233	0.2681
3.60	8.25	8.23	0.0178	0.3617
4.30	8.17	8.18	0.0745	0.3957
5.40	8.04	8.04	0.00660	0.4511
7.20	7.88	7.87	0.113	0.5191
9.00	7.75	7.74	0.0690	0.5745
10.8	7.63	7.64	0.153	0.6255
12.6	7.55	7.56	0.0759	0.6596
14.4	7.48	7.48	0.0273	0.6894
16.2	7.42	7.42	0.0319	0.7149
18.0	7.35	7.36	0.143	0.7447
19.8	7.31	7.31	0.0111	0.7617
21.6	7.26	7.26	0.0366	0.7830
23.4	7.22	7.22	0.00157	0.8000
25.2	7.18	7.18	0.0132	0.8170
27.0	7.15	7.14	0.0745	0.8298
28.8	7.11	7.11	0.0128	0.8468
30.6	7.09	7.08	0.130	0.8553
32.4	7.05	7.06	0.0808	0.8723
34.2	7.03	7.03	0.0276	0.8808
37.8	6.99	6.99	0.0291	0.8940
41.4	6.94	6.95	0.115	0.9191
45.0	6.92	6.91	0.125	0.9277
48.6	6.88	6.88	0.0358	0.9447
52.2	6.84	6.85	0.0897	0.9617
55.8	6.81	6.82	0.100	0.9745
59.4	6.79	6.79	0.00941	0.9830
63.0	6.77	6.76	0.0959	0.9915
66.6	6.75	6.74	0.162	1.0000

$$k = 9.075 - 0.234*t$$

$$0 \leq t \leq 3.6$$

$$k = 9.10 t^{-7.340*10^{-2}}$$

$$3.6 < t \leq 28.8$$

$$k = 8.584 - 0.439 * \ln t$$

$$28.8 < t \leq 66.6$$

Tabla 4 - 2. Experimento No. 10

$d_p = 163\mu$

$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0\%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	9.12	----	-----	0.0000
0.84	8.98	8.98	0.0469	0.1372
1.68	8.91	8.92	0.0737	0.2059
2.52	8.88	8.88	0.0337	0.2353
3.36	8.85	8.85	0.0121	0.2647
4.20	8.83	8.83	0.0322	0.2843
5.04	8.82	8.81	0.121	0.2941
5.88	8.80	8.79	0.0645	0.3137
6.72	8.79	8.78	0.0991	0.3235
7.56	8.77	8.77	0.00299	0.3431
8.40	8.75	8.76	0.109	0.3627
10.1	8.74	8.74	0.0175	0.3725
11.8	8.72	8.73	0.0729	0.3922
13.4	8.71	8.71	0.0453	0.4020
16.8	8.69	8.69	0.0157	0.4216
20.2	8.68	8.68	0.0193	0.4314
23.5	8.66	8.67	0.0960	0.4510
26.9	8.65	8.66	0.0924	0.4608
33.6	8.63	8.64	0.0888	0.4804
42.0	8.62	8.61	0.0908	0.4902
50.4	8.60	8.59	0.155	0.5098
58.8	8.57	8.56	0.103	0.5392
67.2	8.54	8.54	0.0502	0.5686
75.7	8.51	8.51	0.000933	0.5980
84.1	8.48	8.48	0.0523	0.6274
92.5	8.45	8.46	0.106	0.6569
∞	8.10			1.0000

$$k = 8.967 - 9.758 \cdot 10^{-2} \ln t \quad 0.84 \leq t \leq 13.4$$

$$k = 8.740 - 3.034 \cdot 10^{-3} t \quad 13.4 < t \leq 92.5$$

Nota: se supuso una conductividad de 8.10 a un tiempo muy grande.

Figura 4-1.

Experimentos Nos. 1 y 10. Conductividad vs tiempo.

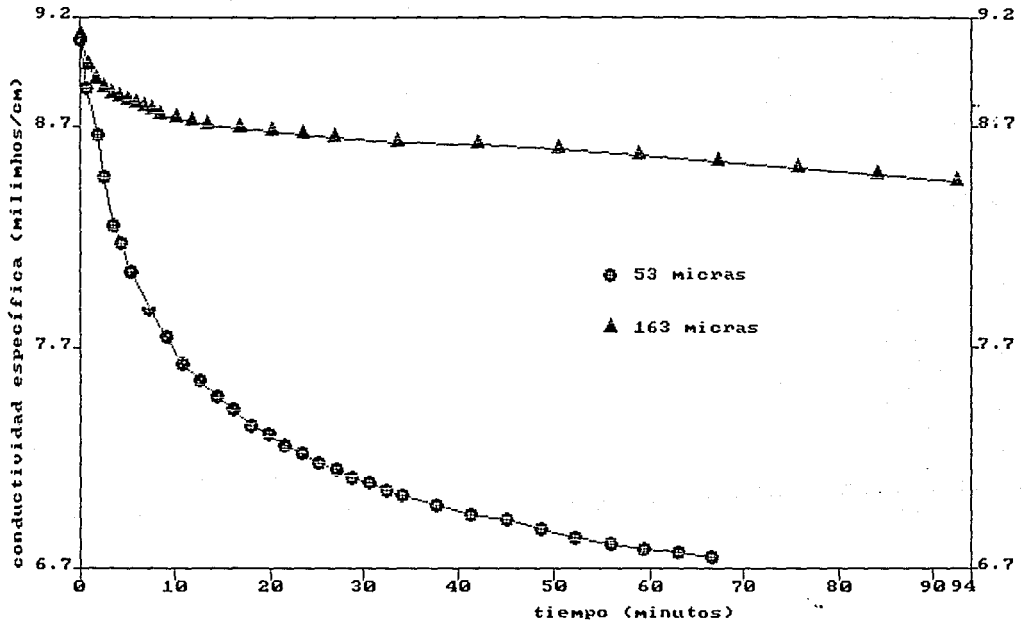


Tabla 4 - 3. Experimento No. 2

 $d_p = 53\mu$ $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0\%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	11.2	11.2	0.179	0.0000
0.20	10.9	10.9	0.0917	0.1000
0.40	10.6	10.6	0.377	0.2000
0.60	10.4	10.4	0.288	0.2667
0.80	10.2	10.2	0.486	0.3333
1.00	10.1	10.1	0.202	0.3667
1.20	9.96	9.94	0.172	0.4133
1.40	9.83	9.83	0.0131	0.4567
1.60	9.75	9.73	0.196	0.4833
1.80	9.66	9.65	0.151	0.5133
2.00	9.58	9.57	0.109	0.5400
2.20	9.52	9.50	0.195	0.5567
2.40	9.44	9.44	0.00291	0.5867
2.60	9.39	9.38	0.0715	0.6033
2.80	9.32	9.33	0.122	0.6267
3.00	9.27	9.28	0.143	0.6433
3.20	9.23	9.24	0.0915	0.6567
3.40	9.19	9.20	0.0716	0.6700
3.60	9.15	9.16	0.0796	0.6833
3.80	9.13	9.12	0.107	0.6900
4.00	9.08	9.09	0.0582	0.7067
4.50	8.99	9.01	0.172	0.7367
5.00	8.93	8.93	0.0522	0.7567
5.50	8.86	8.87	0.125	0.7800
6.00	8.81	8.81	0.0392	0.7967
6.50	8.75	8.76	0.123	0.8167
7.00	8.71	8.71	0.0259	0.8300
7.50	8.68	8.67	0.146	0.8400
8.00	8.63	8.63	0.0518	0.8567
8.50	8.59	8.59	0.0414	0.8700
9.00	8.56	8.55	0.120	0.8800
9.50	8.52	8.52	0.0565	0.8933
10.0	8.49	8.48	0.0880	0.9033
10.5	8.46	8.45	0.0995	0.9133
11.0	8.42	8.42	0.0272	0.9267
11.5	8.40	8.40	0.0240	0.9333
12.5	8.37	8.37	0.00747	0.9433
13.5	8.34	8.34	0.00917	0.9533
14.5	8.30	8.31	0.0945	0.9667
15.5	8.27	8.28	0.0781	0.9767
16.5	8.25	8.25	0.0598	0.9833
18.0	8.20	8.20	0.0246	1.0000

$$k = 11.18 - 1.35 * t$$

$$0 \leq t \leq 0.6$$

$$k = 10.08 * t^{-7.492 * 10^{-2}}$$

$$0.6 < t \leq 10.5$$

$$k = 8.763 - 3.139 * 10^{-2} t$$

$$10.5 < t \leq 18.0$$

Tabla 4 - 4. Experimento No. 11

$d_p = 163\mu$

$T = 50^\circ \text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0 \%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	11.2	-----	-----	0.0000
0.15	11.1	11.11	0.1148	0.0625
0.38	11.0	10.99	0.05836	0.1667
0.90	10.9	10.88	0.1559	0.1875
1.80	10.8	10.79	0.05404	0.2500
3.30	10.7	10.72	0.1535	0.3125
6.30	10.6	10.60	0.02195	0.3750
9.00	10.5	10.50	0.04644	0.4375
12.0	10.4	10.40	0.03268	0.5000
15.0	10.3	10.29	0.1135	0.5625
20.0	10.1	10.11	0.07782	0.6875
25.0	9.9	9.89	0.08318	0.8125
30.0	9.8	9.80	0.03228	0.8750
35.0	9.7	9.71	0.1498	0.9375
42.0	9.6	9.56	0.09899	1.0000

$$k = 10.870 - 0.128 \ln t \quad 0.15 \leq t \leq 3.30$$

$$k = 10.830 - 3.609 \cdot 10^{-2} t \quad 3.30 < t < 20.0$$

$$k = 10.335 - 1.772 \cdot 10^{-2} t \quad 20.0 \leq t \leq 42.0$$

Figura 4-2.

Experimentos Nos. 2 y 11. Conductividad vs tiempo.

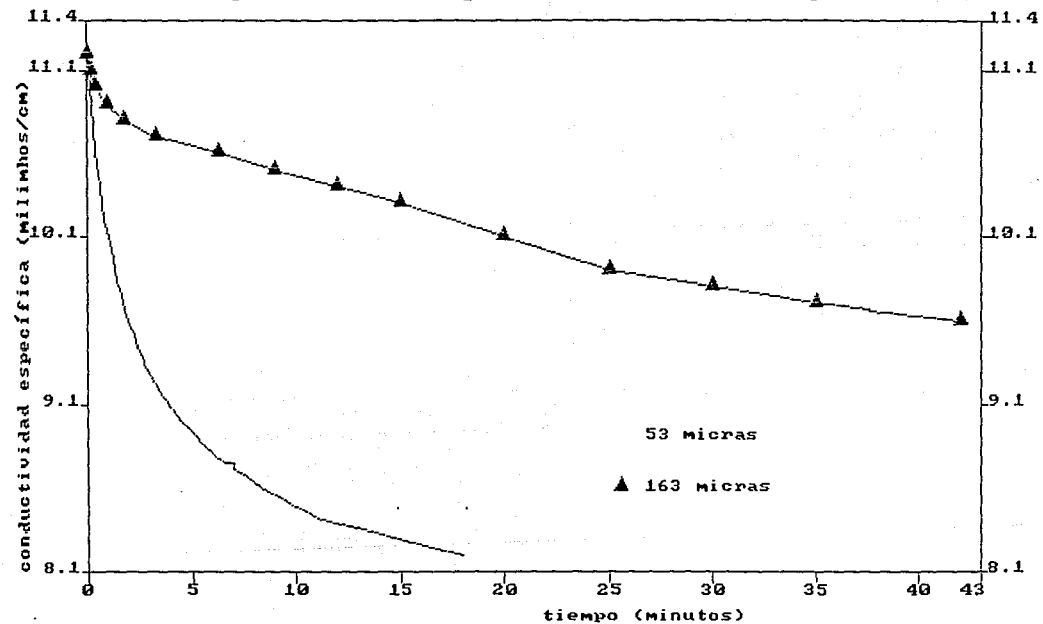


Figura 4-2 A.

Experimentos Nos. 2 y 11. Conductividad vs tiempo.

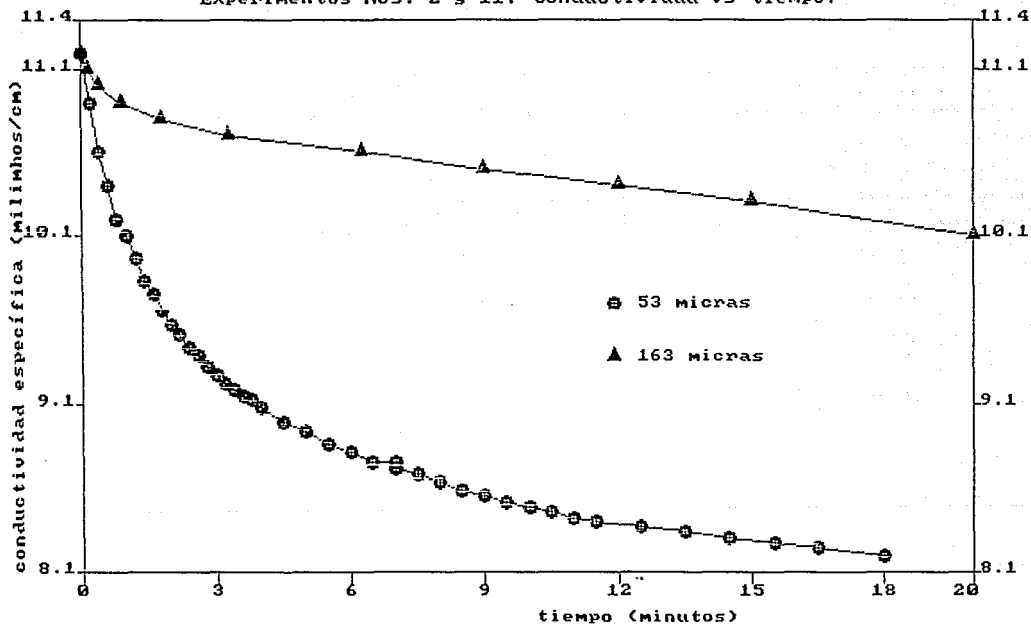


Tabla 4 - 5. Experimento No. 3

$d_p = 53\mu$

$T = 75^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0\%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	12.6	----	-----	0.0000
0.24	11.4	11.5	0.452	0.3529
0.48	11.0	11.0	0.447	0.4706
0.72	10.7	10.7	0.297	0.5588
0.96	10.5	10.5	0.266	0.6176
1.20	10.3	10.3	0.218	0.6765
1.40	10.2	10.2	0.200	0.7059
1.70	10.1	10.1	0.0674	0.7353
1.90	10.0	10.0	0.211	0.7647
2.20	9.91	9.90	0.137	0.7912
2.40	9.86	9.85	0.0770	0.8059
2.60	9.81	9.81	0.0211	0.8206
2.90	9.76	9.76	0.0276	0.8353
3.10	9.73	9.72	0.0616	0.8441
3.30	9.68	9.69	0.133	0.8588
3.60	9.64	9.65	0.101	0.8706
3.80	9.61	9.62	0.136	0.8794
4.10	9.58	9.59	0.0589	0.8882
4.30	9.55	9.56	0.128	0.8970
4.80	9.51	9.51	0.0157	0.9088
5.30	9.47	9.46	0.102	0.9206
5.70	9.44	9.43	0.158	0.9294
6.20	9.39	9.38	0.115	0.9441
6.80	9.36	9.35	0.0717	0.9529
7.40	9.32	9.33	0.103	0.9647
8.00	9.30	9.31	0.0849	0.9706
8.60	9.28	9.29	0.0837	0.9765
9.80	9.25	9.25	0.0165	0.9853
11.0	9.22	9.22	0.00438	0.9941
12.2	9.20	9.19	0.0971	1.0000

$$k = 10.44 * t^{-6.449 * 10^{-2}} \quad 0.24 \leq t \leq 7.9$$

$$k = 10.305 * t^{-5.126 * 10^{-2}} \quad 1.9 < t \leq 5.7$$

$$k = 9.906 * t^{-2.876 * 10^{-2}} \quad 5.7 < t \leq 12.2$$

Tabla 4 - 6. Experimento No. 12

$d_p = 163\mu$

$T = 75\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0\text{ } \%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	12.6	----	-----	0.000
0.56	12.2	12.2	0.0511	0.160
1.10	12.0	12.0	0.0438	0.240
1.70	11.9	11.9	0.204	0.280
2.30	11.8	11.8	0.121	0.320
2.80	11.7	11.7	0.232	0.360
3.40	11.6	11.6	0.00657	0.400
3.90	11.5	11.5	0.0120	0.440
4.50	11.4	11.4	0.00169	0.480
5.10	11.3	11.3	0.110	0.520
6.20	11.2	11.2	0.207	0.560
6.80	11.1	11.1	0.119	0.600
8.10	11.0	11.0	0.0562	0.640
9.40	10.9	10.9	0.0621	0.680
10.7	10.8	10.8	0.0597	0.720
12.5	10.7	10.7	0.0298	0.760
14.4	10.6	10.6	0.0941	0.800
15.7	10.5	10.5	0.178	0.840
19.8	10.4	10.4	0.0207	0.880
22.6	10.3	10.3	0.287	0.920
28.3	10.2	10.2	0.143	0.960
37.3	10.1	10.1	0.246	1.000

$$k = 12.634 - 0.298 \cdot \ln t \quad 0.56 \leq t \leq 2.8$$

$$k = 12.51 \cdot t^{-6.175 \cdot 10^{-2}} \quad 2.8 < t \leq 14.4$$

$$k = 12.064 \cdot t^{-4.978 \cdot 10^{-2}} \quad 14.4 < t \leq 37.3$$

Figura 4-3.

Experimentos Nos. 3 y 12. Conductividad vs tiempo.

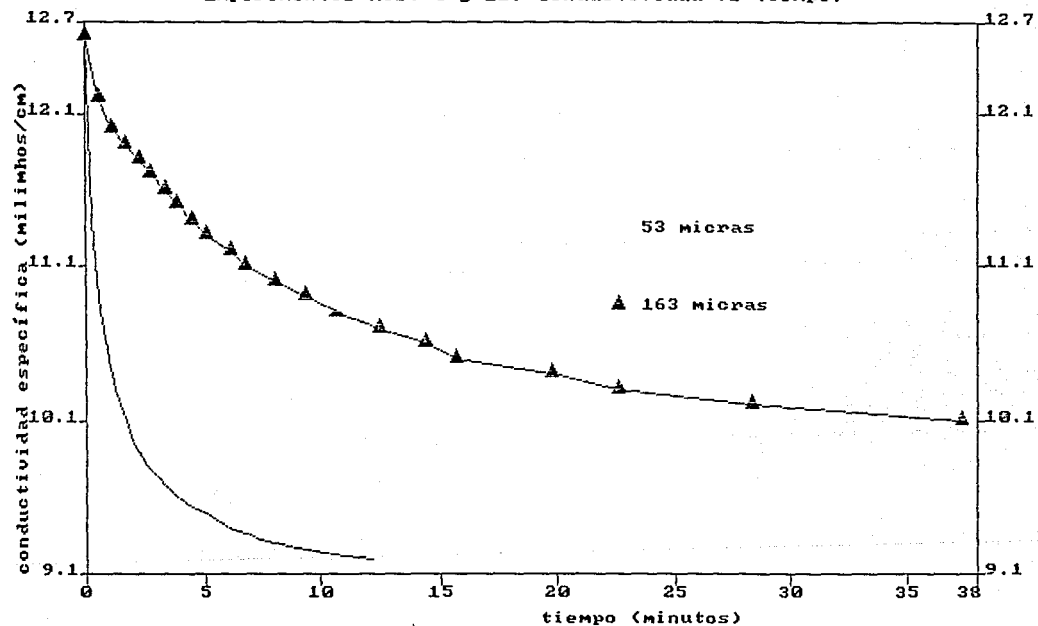


Figura 4-3 A.

Experimentos Nos. 3 y 12. Conductividad vs tiempo.

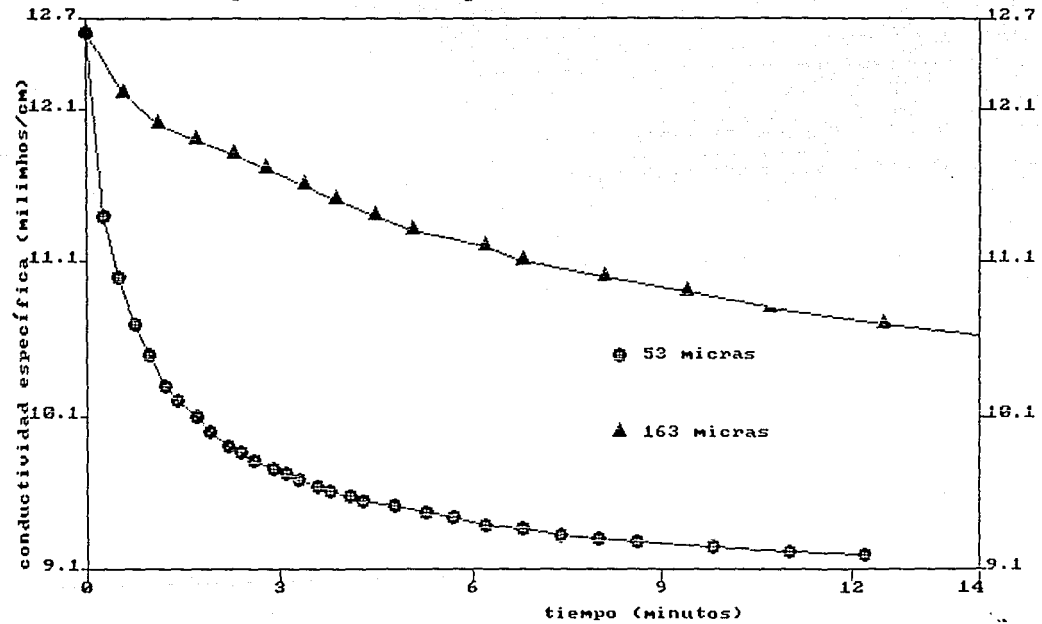


Tabla 4 - 7. Experimento No. 4

$d_p = 53\mu$

$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5\%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	40.3	40.24	0.1450	0.0000
0.44	40.2	40.18	0.05884	0.0588
1.32	40.1	40.05	0.1347	0.1176
1.76	40.0	39.98	0.04733	0.1765
2.20	39.9	39.92	0.04057	0.2353
3.08	39.8	39.79	0.03332	0.2941
3.52	39.7	39.72	0.05583	0.3529
3.96	39.6	39.66	0.1455	0.4118
4.40	39.5	39.59	0.2358	0.4706
5.28	39.4	39.46	0.08881	0.5294
6.16	39.3	39.34	0.09397	0.5882
7.04	39.2	39.21	0.02396	0.6471
7.92	39.1	39.08	0.04545	0.7059
8.80	39.0	38.96	0.1143	0.7647
9.68	38.9	38.83	0.1824	0.8235
11.0	38.8	38.80	0.01202	0.8824
18.0	38.7	38.71	0.02142	0.9412
27.0	38.6	38.60	0.009397	1.0000

$$k = 40.242 \exp(-3.691 \cdot 10^{-2} t) \quad 0 \leq t < 11.0$$

$$k = 38.932 - 1.243 \cdot 10^{-2} t \quad 11.0 \leq t \leq 27.0$$

Tabla 4 -8. Experimento No. 13

$d_p = 163\mu$

$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5\%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	40.2	----	-----	0.0000
1.60	40.1	40.1	0.03470	0.1111
3.20	40.0	40.0	0.06875	0.2222
4.20	39.9	39.9	0.04304	0.3333
8.33	39.8	39.8	0.05489	0.4444
25.0	39.6	39.6	0.1110	0.6667
36.0	39.5	39.5	0.04392	0.7778
50.0	39.4	39.4	0.04221	0.8889
75.0	39.3	39.3	0.08975	1.0000

$$k = 40.210 * t^{-5.094 * 10^{-3}}$$

$$1.60 \leq t \leq 75.0$$

Figura 4-4.

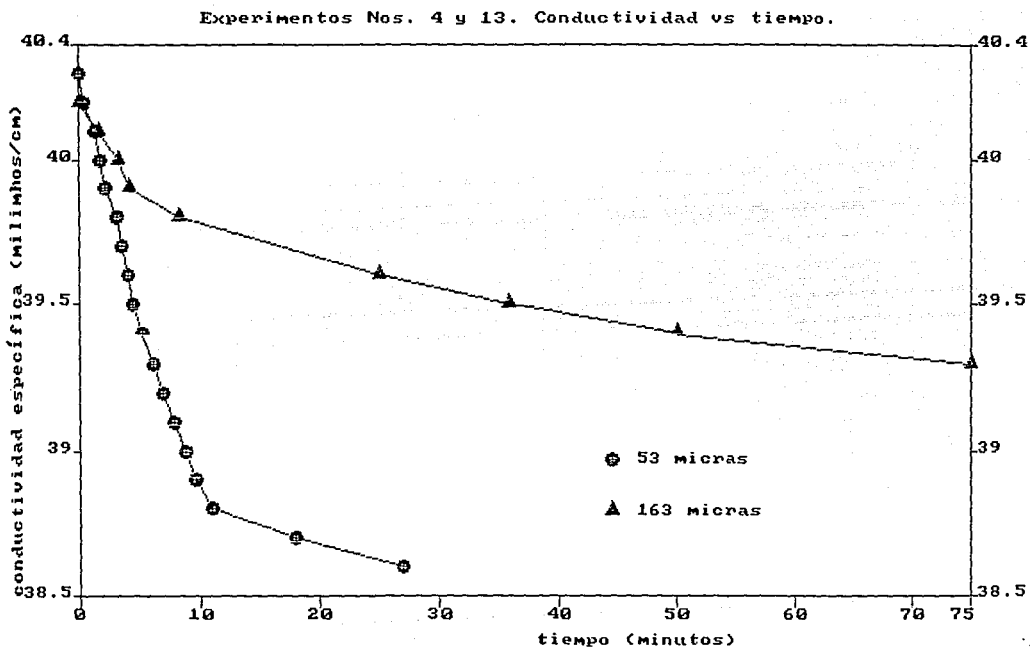


Tabla 4 - 9. Experimento No. 5

$d_p = 53\mu$

$T = 50\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5\text{ \%}$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	50.7	50.69	0.01264	0.0000
0.23	50.5	50.41	0.1731	0.0588
0.46	50.1	50.13	0.06674	0.1765
0.69	49.8	49.86	0.1118	0.2647
0.92	49.5	49.51	0.01763	0.3529
1.15	49.3	49.29	0.01391	0.4118
1.39	49.1	49.11	0.02039	0.4706
1.62	49.0	48.96	0.07745	0.5000
1.85	48.8	48.83	0.06924	0.5588
2.08	48.7	48.72	0.04227	0.5882
2.31	48.6	48.62	0.03963	0.6176
2.77	48.5	48.44	0.1160	0.6471
3.23	48.3	48.30	0.009566	0.7059
3.70	48.2	48.16	0.07448	0.7353
4.16	48.0	48.05	0.1060	0.7941
5.31	47.9	47.90	0.0007034	0.8235
6.46	47.8	47.79	0.01910	0.8529
7.61	47.7	47.70	0.001286	0.8823
8.76	47.6	47.62	0.04368	0.9118
11.1	47.5	47.49	0.02400	0.9412
22.6	47.3	-----	-----	1.0000

$$k = 50.694 \exp(-2.415 \cdot 10^{-2} t)$$

$$0 \leq t < 0.92$$

$$k = 49.428 - 0.966 \cdot \ln t$$

$$0.92 \leq t < 5.31$$

$$k = 48.833 - 0.558 \cdot \ln t$$

$$5.31 \leq t \leq 22.6$$

Tabla 4 - 10. Experimento No. 14

$d_p = 163\mu$

$T = 50^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5 \%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	50.7	50.7	0.092	0.0000
0.30	50.6	50.6	0.034	0.0833
1.20	50.5	50.5	0.017	0.1667
1.80	50.4	50.4	0.072	0.2500
3.00	50.3	50.3	0.017	0.3333
3.60	50.2	50.2	0.038	0.4167
4.8	50.1	50.1	0.016	0.5000
10.0	50.0	50.0	0.010	0.5833
15.4	49.9	49.9	0.011	0.6667
20.0	49.8	49.8	0.017	0.7500
25.0	49.7	49.7	0.031	0.8333
30.0	49.6	49.2	0.044	0.9167
38.0	49.5	49.5	0.055	1.0000

$$k = 50.653 - 0.121 * t$$

$$0 \leq t \leq 3.6$$

$$k = 50.182 - 1.866 * 10^{-2} t$$

$$3.6 < t \leq 38.0$$

Figura 4-5.

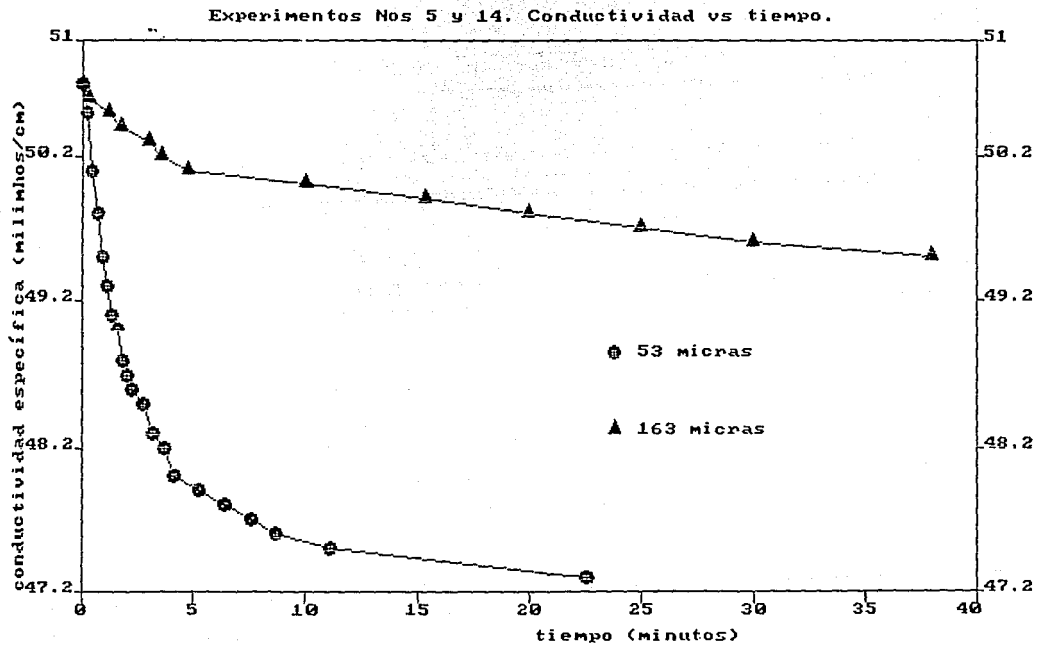


Tabla 4 - 11. Experimento No. 6

$d_p = 53\mu$

$T = 75\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5\text{ \%}$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	47.7	47.69	0.009613	0.0000
0.06	47.5	47.45	0.09583	0.0833
0.11	47.2	47.25	0.1138	0.2083
0.17	47.0	47.01	0.02741	0.2917
0.22	46.8	46.81	0.02594	0.3750
0.28	46.6	46.57	0.06173	0.4583
0.33	46.4	46.39	0.02523	0.5417
0.39	46.3	46.28	0.05054	0.5833
0.44	46.2	46.20	0.008727	0.6250
0.50	46.1	46.11	0.02279	0.6667
0.56	46.0	46.03	0.07547	0.7083
0.67	45.9	45.91	0.03233	0.7500
0.78	45.8	45.81	0.02885	0.7917
0.94	45.7	45.69	0.02523	0.8333
1.11	45.6	45.58	0.04972	0.8750
1.44	45.5	45.49	0.01923	0.9167
2.44	45.4	45.41	0.03161	0.9583
4.00	45.3	45.29	0.01238	1.0000

$$k = 47.695 - 4.015 * t \quad 0 \leq t < 0.33$$

$$k = 45.647 - 0.668 * \ln t \quad 0.33 \leq t < 1.14$$

$$k = 45.602 - 7.690 * 10^{-2} t \quad 1.14 \leq t \leq 4.0$$

Tabla 4 - 12. Experimento No. 15

$d_p = 163\mu$

$T = 75\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 5\text{ } \%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	47.7	----	-----	0.0000
0.05	47.6	47.6	0.07948	0.0556
0.15	47.5	47.5	0.04892	0.1111
0.24	47.4	47.4	0.03444	0.1667
0.39	47.3	47.3	0.01117	0.2222
0.78	47.2	47.2	0.01359	0.2778
2.30	47.0	47.0	0.04221	0.3889
3.00	46.9	46.9	0.03581	0.4444
4.30	46.7	46.7	0.09247	0.5556
8.00	46.3	46.3	0.06685	0.7778
12.0	46.0	46.0	0.03813	0.9444
14.0	45.9	45.9	0.04852	1.0000

$$k = 47.154 * t^{-3.411 * 10^{-3}} \quad 0.05 \leq t \leq 2.30$$

$$k = 47.581 * t^{-1.344 * 10^{-2}} \quad 2.30 < t \leq 14.0$$

Figura 4-6.

Experimentos No. 6 y 15. Conductividad vs tiempo.

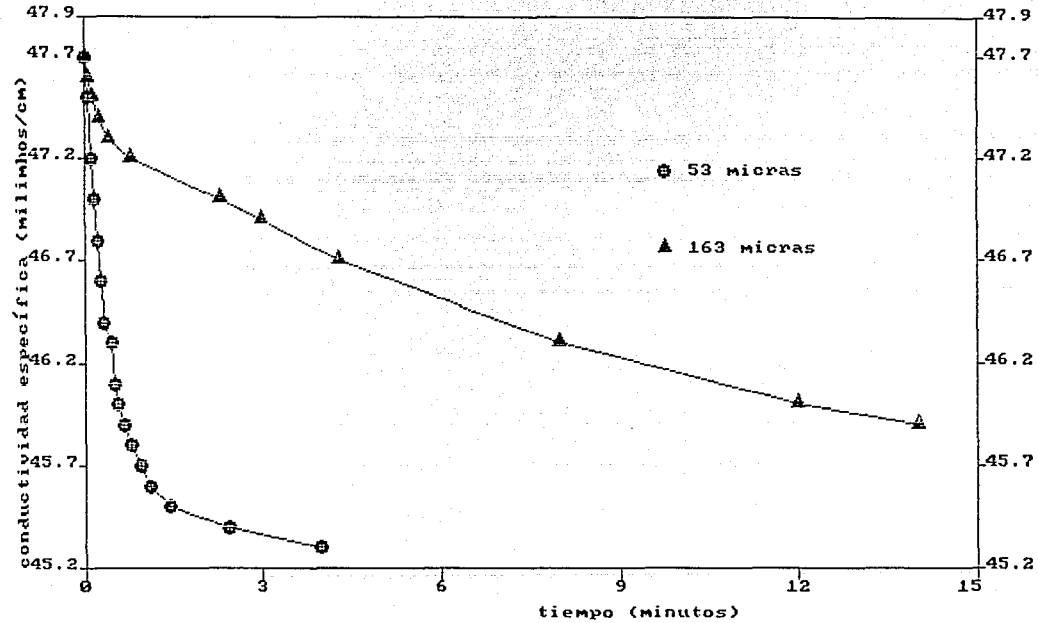


Tabla 4 - 13. Experimento No. 7

$d_p = 53\mu$

$T = 25^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10 \%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	68.4	68.40	0.001217	0.0000
0.20	68.3	68.30	0.002502	0.0357
0.39	68.2	68.20	0.001285	0.0714
0.78	68.1	68.14	0.05719	0.1071
0.98	68.0	68.00	0.0003609	0.1429
1.17	67.9	67.89	0.01097	0.1786
1.37	67.8	67.80	0.004948	0.2143
1.56	67.7	67.72	0.02616	0.2500
2.15	67.6	67.52	0.1144	0.2857
2.34	67.5	67.47	0.04254	0.3214
2.73	67.4	67.38	0.03322	0.3571
3.12	67.3	67.30	0.005255	0.3929
3.51	67.2	67.22	0.03701	0.4286
3.90	67.1	67.16	0.09061	0.4643
4.29	67.0	67.09	0.1385	0.5000
5.46	66.9	66.90	0.002472	0.5357
6.24	66.8	66.80	0.006362	0.5714
6.82	66.7	66.73	0.03786	0.6071
8.19	66.6	66.58	0.02992	0.6429
9.36	66.5	66.47	0.03884	0.6786
10.3	66.4	66.40	0.002589	0.7143
11.3	66.3	66.32	0.03738	0.7500
12.7	66.2	66.18	0.02360	0.7857
14.6	66.1	66.10	0.005246	0.8214
17.6	66.0	66.00	0.007552	0.8571
20.5	65.9	65.91	0.009862	0.8929
23.4	65.8	65.83	0.04514	0.9286
29.2	65.7	65.70	0.001840	0.9643
36.0	5.6	65.58	0.03093	1.0000

$$k = 68.401 - 0.513 * t \quad 0 \leq t \leq 0.39$$

$$k = 67.988 - 0.608 * \ln t \quad 0.39 < t \leq 3.90$$

$$k = 68.248 - 0.793 * \ln t \quad 3.90 < t < 11.3$$

$$k = 67.659 - 0.580 * \ln t \quad 11.3 \leq t \leq 36.0$$

Tabla 4 - 14. Experimento No. 16

$d_p = 163\mu$

$T = 25\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10\%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	68.4	-----	-----	0.0000
3.33	68.1	68.10	0.00009413	0.2720
10.0	67.9	67.90	0.0009291	0.4570
13.4	67.8	67.80	0.001422	0.5450
16.7	67.7	67.70	0.0006344	0.6360
21.7	67.6	67.60	0.003627	0.7270
26.6	67.5	67.52	0.03699	0.8180
34.2	67.4	67.40	0.007152	0.9090
41.7	67.3	67.29	0.02045	1.0000

$$k = 68.199 - 2.988 * 10^{-2} t \quad 3.33 \leq t \leq 16.7$$

$$k = 67.946 - 1.581 * 10^{-2} t \quad 16.7 < t \leq 41.7$$

Figura 4-7.

Experimentos Nos. 7 y 16. conductividad vs tiempo.

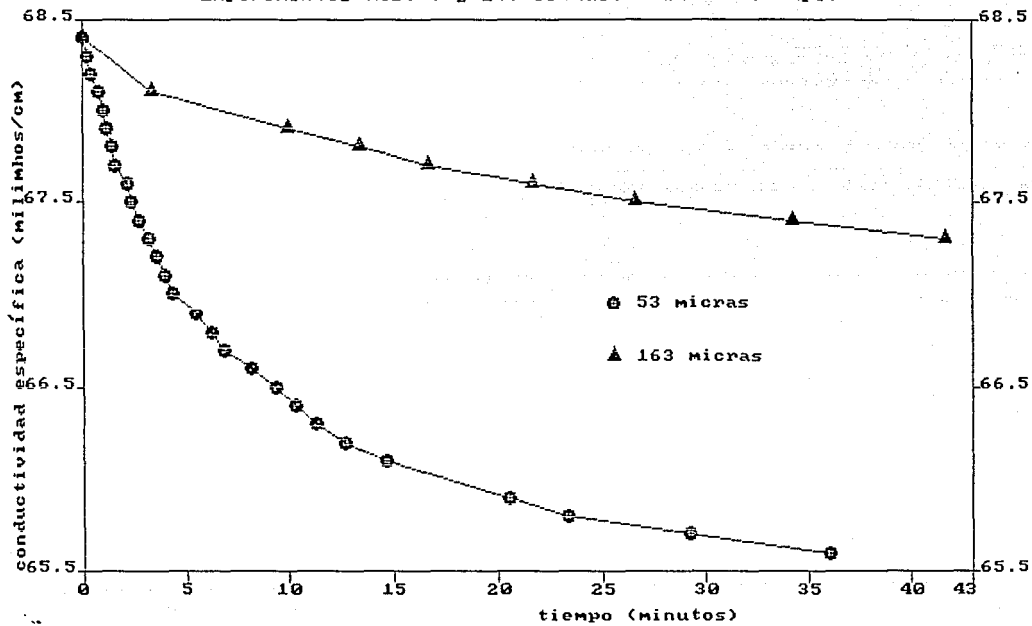


Tabla 4 - 15. Experimento No. 8

$d_p = 53 \mu$

$T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10 \%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	76.4	-----	-----	0.00
0.12	76.0	76.08	0.01070	0.16
0.25	75.7	75.66	0.05219	0.28
0.38	75.5	75.42	0.1054	0.36
0.50	75.3	75.26	0.04908	0.44
0.62	75.2	75.14	0.08019	0.48
0.75	75.0	75.03	0.04073	0.56
0.88	74.9	74.94	0.05192	0.60
1.00	74.8	74.76	0.04539	0.64
1.25	74.7	74.69	0.01154	0.68
1.50	74.6	74.62	0.02251	0.72
1.75	74.5	74.54	0.05675	0.76
2.25	74.4	74.39	0.008774	0.80
2.50	74.3	74.32	0.02582	0.84
3.00	74.2	74.17	0.03932	0.88
3.50	74.1	74.10	0.0008029	0.92
6.30	74.0	74.00	0.001638	0.96
9.00	73.9	73.90	0.0008349	1.00

$$k = 74.866 - 0.573 \ln t \quad 0.12 \leq t \leq 0.88$$

$$k = 75.065 \exp(-3.996 \cdot 10^{-3} t) \quad 0.88 < t < 3.50$$

$$k = 74.228 - 3.634 \cdot 10^{-2} t \quad 3.50 \leq t \leq 9.0$$

Tabla 4 - 16. Experimento No. 17

$d_p = 163\mu$

$T = 50\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10\text{ \%}$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	76.3	76.25	0.06042	0.0000
0.30	76.2	76.20	0.004479	0.1200
0.60	76.1	76.14	0.07979	0.1667
1.20	76.0	76.02	0.03232	0.2500
1.80	75.9	75.91	0.01304	0.3333
2.40	75.8	75.80	0.006795	0.4167
3.00	75.7	75.68	0.02578	0.5000
6.00	75.6	75.59	0.006795	0.5833
9.00	75.5	75.51	0.01273	0.6667
12.0	75.4	75.42	0.03229	0.7500
16.0	75.3	75.31	0.001419	0.8333
20.0	75.2	75.20	0.003966	0.9167
24.0	75.1	75.08	0.02218	1.0000

$$k = 76.254 - 0.191 * t$$

$$0 \leq t \leq 2.4$$

$$k = 75.765 - 2.842 * 10^{-2} t$$

$$2.4 < t \leq 24.0$$

Figura 4-8.

Experimentos Nos. 8 y 17. Conductividad vs tiempo.

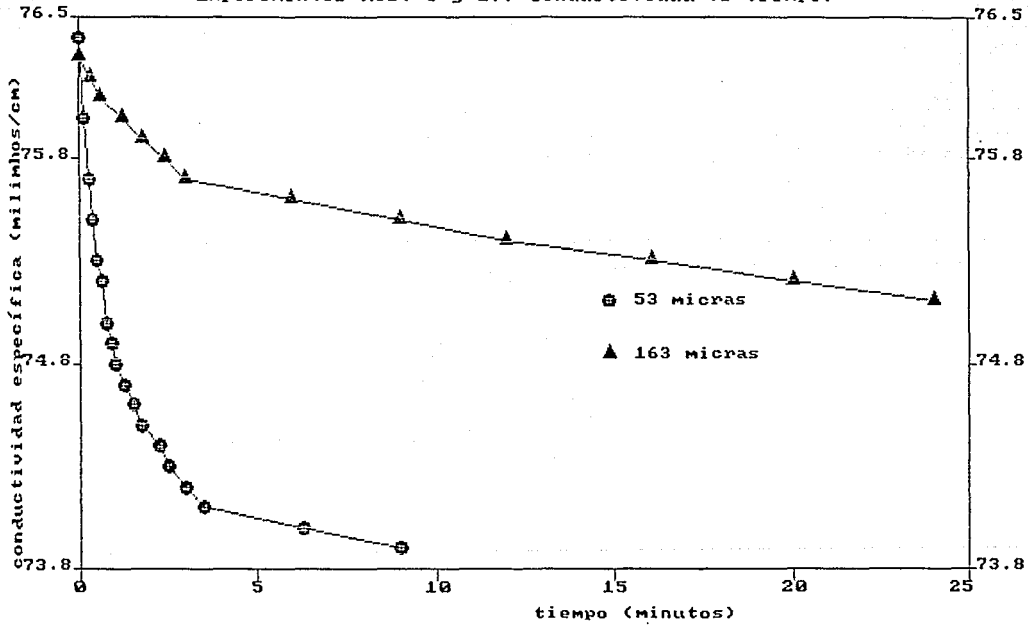


Tabla 4 -17. Experimento No. 9

$d_p = 53 \mu$

$T = 75 \text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10 \%$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	78.4	78.31	0.1031	0.00
0.01	78.3	78.24	0.07802	0.04
0.02	78.1	78.16	0.07508	0.12
0.04	78.0	78.00	0.02394	0.16
0.06	77.8	77.84	0.04828	0.24
0.07	77.7	77.76	0.07370	0.28
0.09	77.6	77.60	0.004184	0.32
0.10	77.5	77.51	0.02126	0.36
0.11	77.4	77.43	0.04675	0.40
0.12	77.3	77.36	0.07230	0.44
0.14	77.2	77.20	0.005993	0.48
0.16	77.1	77.07	0.02656	0.52
0.17	77.0	77.02	0.02180	0.56
0.19	76.9	76.90	0.002191	0.60
0.21	76.8	76.80	0.002459	0.64
0.24	76.7	76.66	0.05228	0.68
0.25	76.6	76.62	0.02307	0.72
0.28	76.5	76.50	0.0005214	0.76
0.31	76.4	76.40	0.006457	0.80
0.33	76.3	76.33	0.03978	0.84
0.36	76.2	76.24	0.05289	0.88
0.43	76.1	76.09	0.006746	0.92
0.81	76.0	76.01	0.01189	0.96
1.31	75.9	75.90	0.005140	1.00

$$k = 78.319 - 8.028*t \quad 0 \leq t \leq 0.16$$

$$k = 75.183 - 1.035*\ln t \quad 0.16 < t \leq 0.36$$

$$k = 76.192 - 0.226*t \quad 0.36 < t \leq 1.31$$

Tabla 4 - 18. Experimento No. 18

$d_p = 163\mu$

$T = 75\text{ }^\circ\text{C}$

$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 10\text{ \%}$

tiempo minutos	conductividad observada milimhos.cm	conductividad calculada milimhos.cm	error relativo porcentual	conversión adimensional
0.0	78.4	78.4	0.02886	0.0000
0.08	78.3	78.3	0.002295	0.0714
0.15	78.2	78.2	0.04566	0.1428
0.30	78.1	78.1	0.007283	0.2143
0.41	78.0	78.0	0.01183	0.2857
0.53	77.9	77.9	0.02827	0.3571
0.68	77.8	77.8	0.04156	0.4286
0.90	77.7	77.7	0.01039	0.5000
1.20	77.6	77.6	0.02482	0.5714
1.42	77.5	77.5	0.008168	0.6428
1.80	77.4	77.4	0.002106	0.7143
2.40	77.3	77.3	0.03261	0.7857
2.78	77.2	77.2	0.01305	0.8571
3.50	77.1	77.1	0.01138	0.9286
4.50	77.0	77.0	0.002099	1.0000

$$k = 78.377 \exp(-1.206 \cdot 10^{-2} t)$$

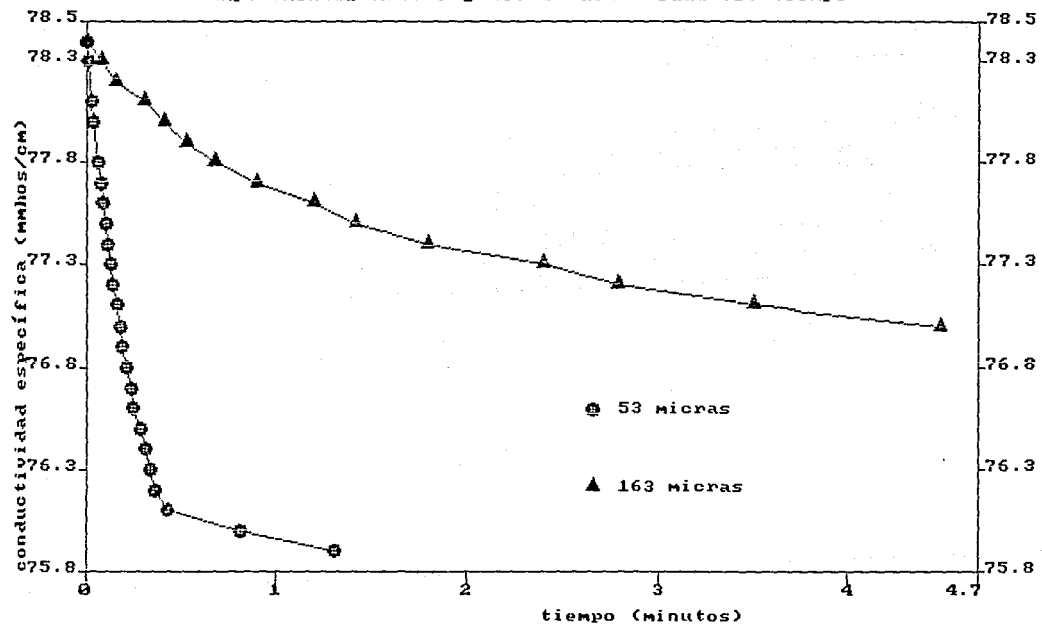
$$0 \leq t \leq 0.53$$

$$k = 77.661 t^{-5.701 \cdot 10^{-3}}$$

$$0.53 < t \leq 4.50$$

Figura 4-9.

Experimentos Nos. 9 y 18. Conductividad vs. tiempo



4.3 Efecto de las principales variables.

A partir de un primer análisis cualitativo de los resultados experimentales, se pueden hacer los siguientes comentarios de los efectos de las variables principales: tamaño de partícula, temperatura y concentración.

4.3.1 Efecto del tamaño de partícula.

Al cambiar el diámetro promedio de las partículas, ocurren fenómenos interesantes, los que sin duda afectan los resultados de la reacción. Al disminuir el diámetro obviamente se aumenta el área interfacial de reacción y se facilita el ataque de la roca por el ácido, ver figuras 4-10 a la 4-18, pero además, esta roca es evidentemente porosa y la reacción ocurrirá, seguramente, de acuerdo con los modelos del núcleo decreciente sin reaccionar y de conversión progresiva que aparecen en la literatura (4); y en este sentido, las distancias que el reactivo (ácido) debe recorrer en la capa de ceniza son mayores para partículas grandes que en las partículas chicas. Por lo anterior, en partículas grandes el mecanismo de difusión en la ceniza es un paso importante que detiene el avance de la reacción además de una menor superficie de reacción. Por lo expuesto hasta aquí, pensamos que a altas temperaturas y tamaños de partícula grandes observamos un régimen difusional preferentemente.

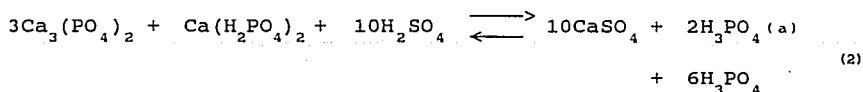
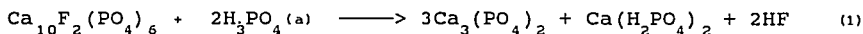
4.3.2 Efecto de la temperatura.

Para las partículas de diámetro promedio de 53 micras (con una mayor área interfacial para la reacción) el régimen es claramente cinético, es decir que la resistencia a que proceda la reacción química es de un valor pequeño; puesto que la rapidez de la reacción química se incrementa notablemente al aumentar la temperatura se observa que se llega a la

conversión máxima en un tiempo de reacción bastante menor para los experimentos realizados a 75 grados centígrados con respecto a los efectuados a 50 y 25 grados centígrados (ver figuras 4-19 a la 4-24). En cuanto a las partículas de 163 micras (con el área interfacial menor), se observa que la temperatura puede ser importante al inicio de la reacción química; pero conforme ésta transcurre, su influencia se ve reducida y se puede pensar que ahora son los efectos difusionales los que controlan la rapidez global de la reacción química.

4.3.3 Efecto de la concentración de ácido fosfórico.

Tanto para las partículas de diámetro promedio de 53 micras como para las de 163 micras, la presencia del ácido fosfórico provoca que se llegue a la conversión máxima en un tiempo menor cuando la concentración del ácido aumenta, ver figuras 4-25 a la 4-30 A. Pensamos que lo anterior se debe a que el ácido fosfórico disuelve a la fluoroapatita conforme al esquema siguiente:



donde el paso (2) es muy rápido y está en equilibrio. Es entonces que el paso (1) controla la rapidez de reacción química. De acuerdo a lo anterior, el aumento en la concentración de ácido fosfórico (a) provocará un aumento en la concentración de los fosfatos solubles para restablecer el

estado de equilibrio, y a su vez, el aumento en la concentración de los fosfatos solubles hará que aumente la concentración del ácido ortofosfórico, para que nuevamente se restablezca el estado de equilibrio.

Suponiendo que la reacción en (1) es de orden mayor a cero, la expresión para la rapidez de reacción es

$$r = k [\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ (a)}]^n \quad 4.9$$

con $n > 0$

de donde se ve que la rapidez de reacción es directamente proporcional a la concentración. De este modo se puede explicar el efecto de la concentración de ácido fosfórico en la rapidez de reacción global. Para este efecto sentimos que debe profundizarse en este punto en trabajos posteriores.

Figura 4-10.

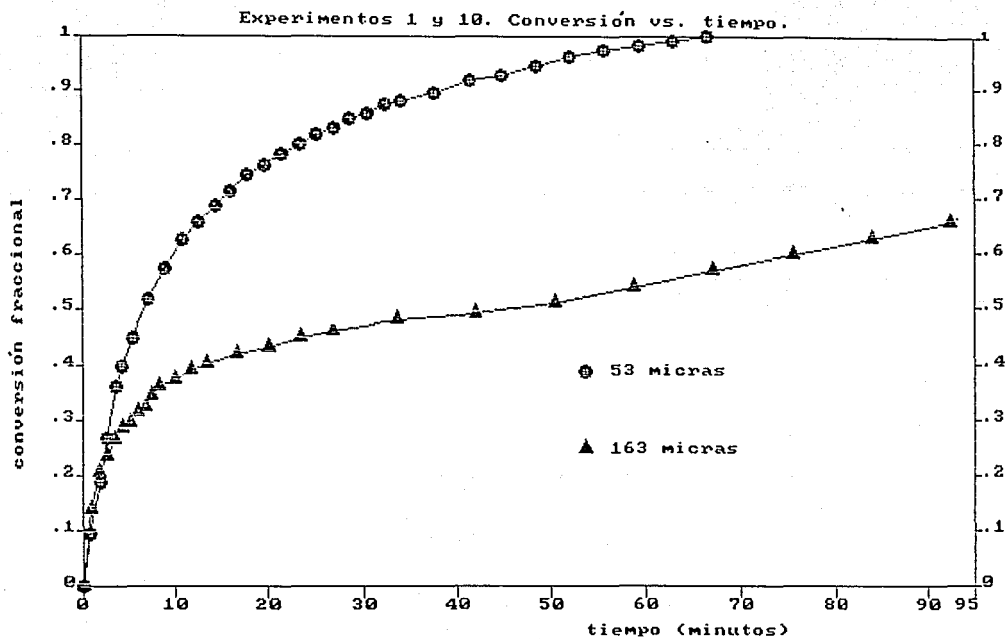


Figura 4-11.

Experimentos 2 y 10. Conversión vs. tiempo.

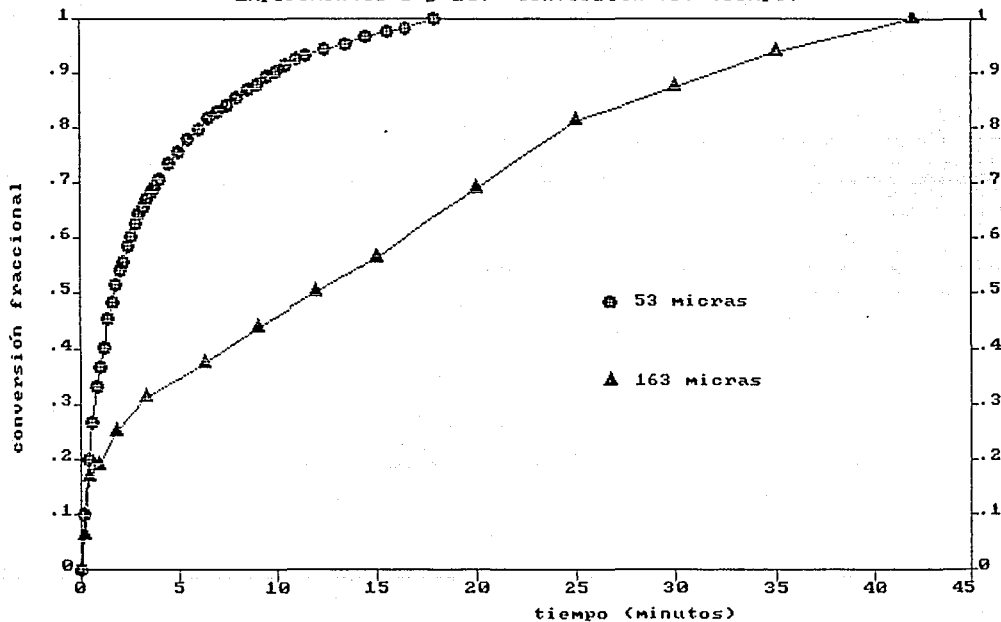


Figura 4-11 A.

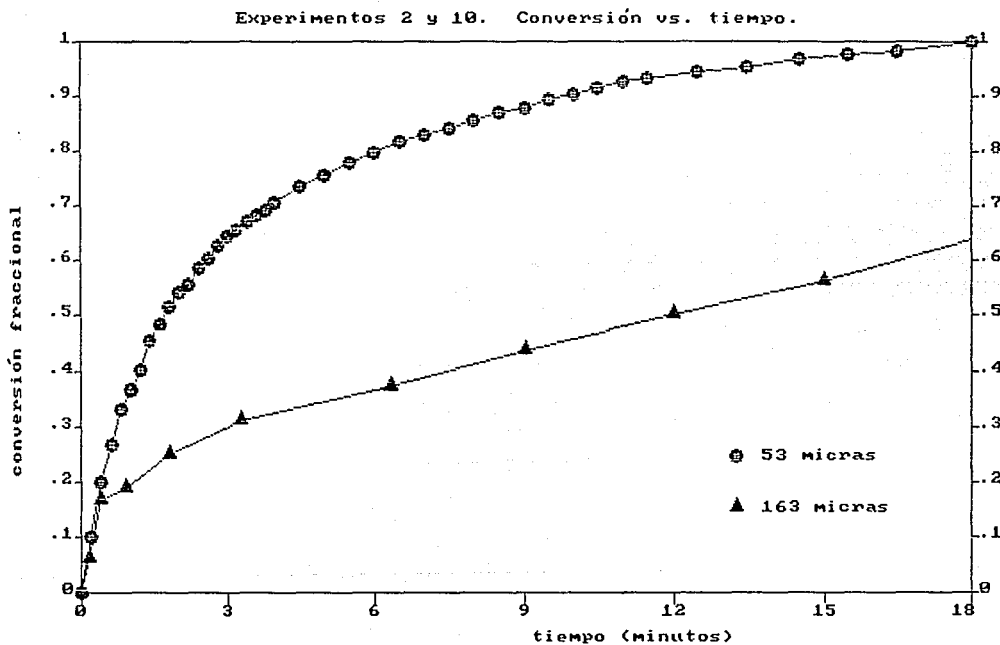


Figura 4-12.

Experimentos 3 y 12. Conversión vs. tiempo

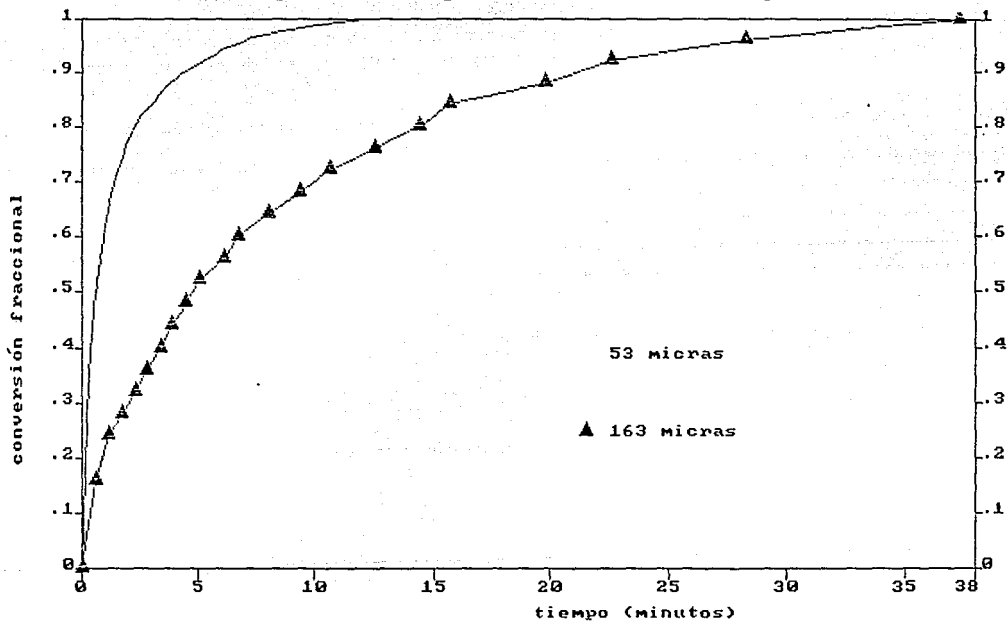


Figura 4-12 A.

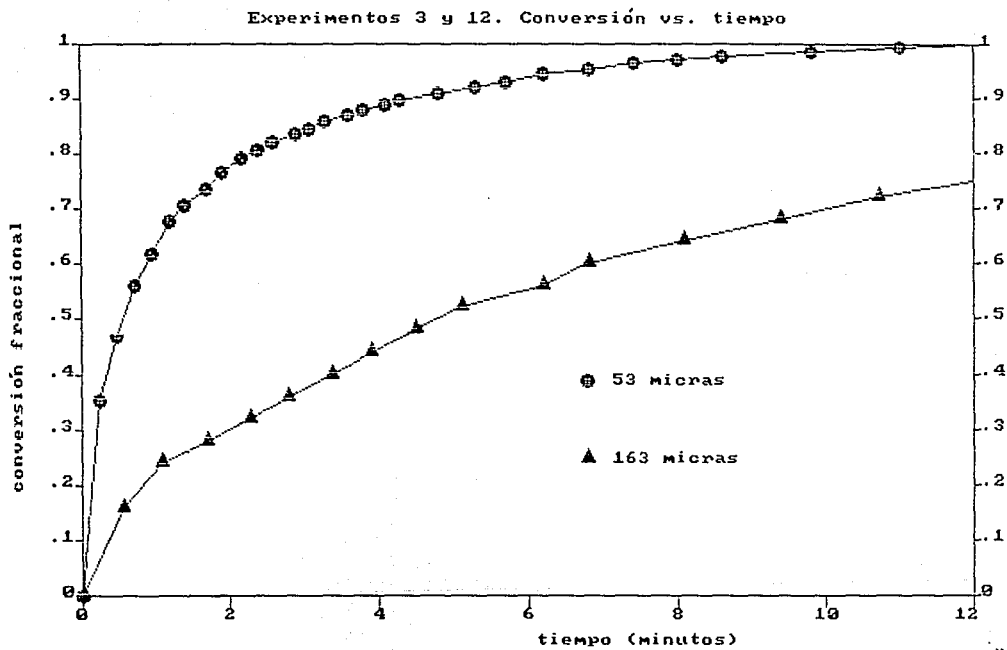


Figura 4-13.

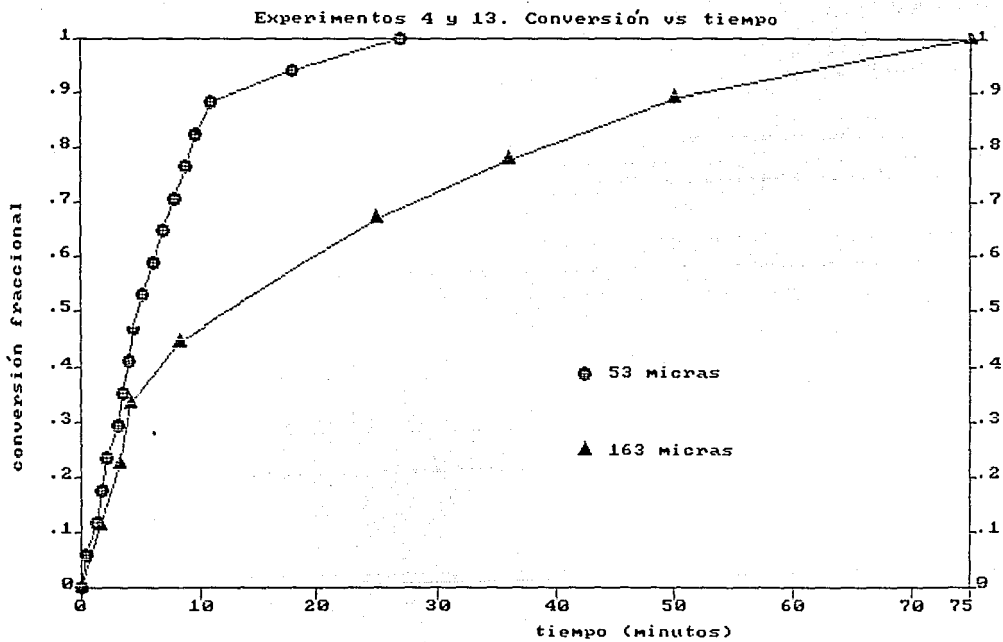


Figura 4-14.

Experimentos 5 y 14. Conversión vs tiempo

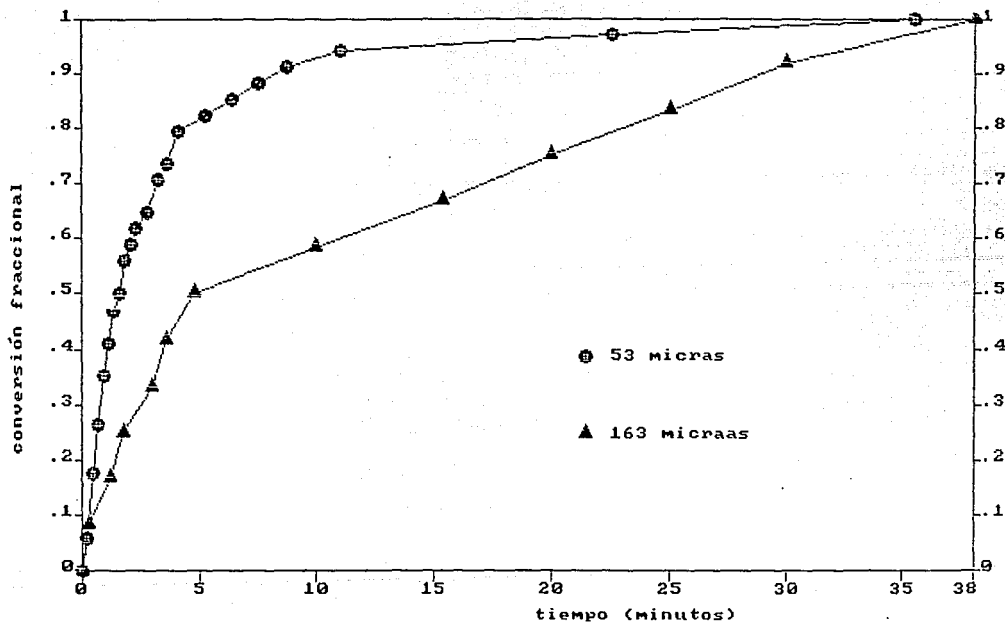


Figura 4-15.

Experimentos No. 6 y 15. Conversión vs tiempo.

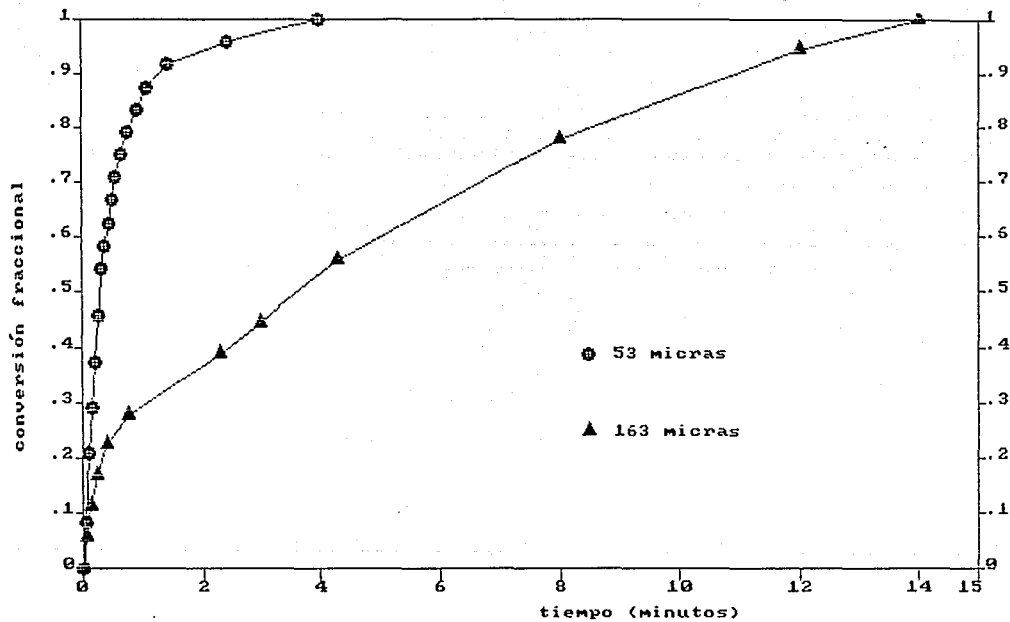


Figura 4-16.

Experimentos 7 y 16. Conversión vs. tiempo.

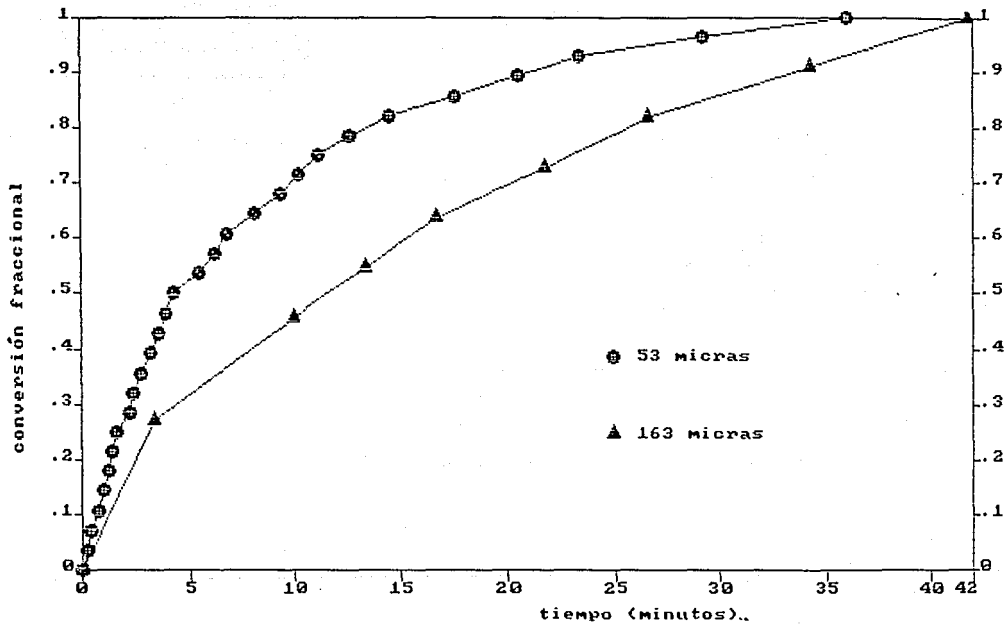


Figura 4-17.

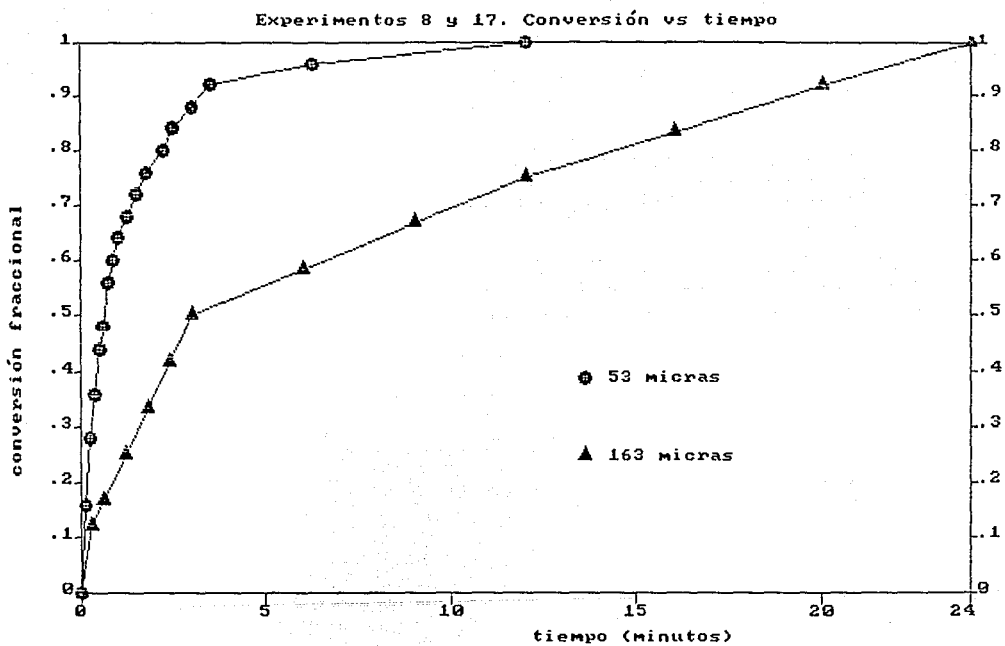


Figura 4-18.

Experimentos Nos. 9 y 18. Conversión vs. tiempo

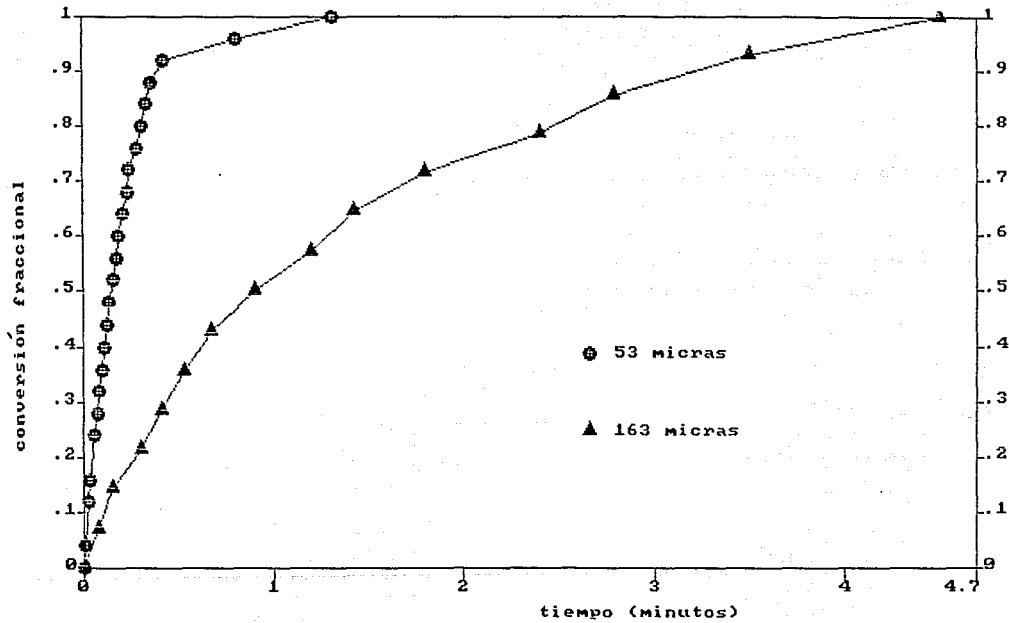


Figura 4-19.

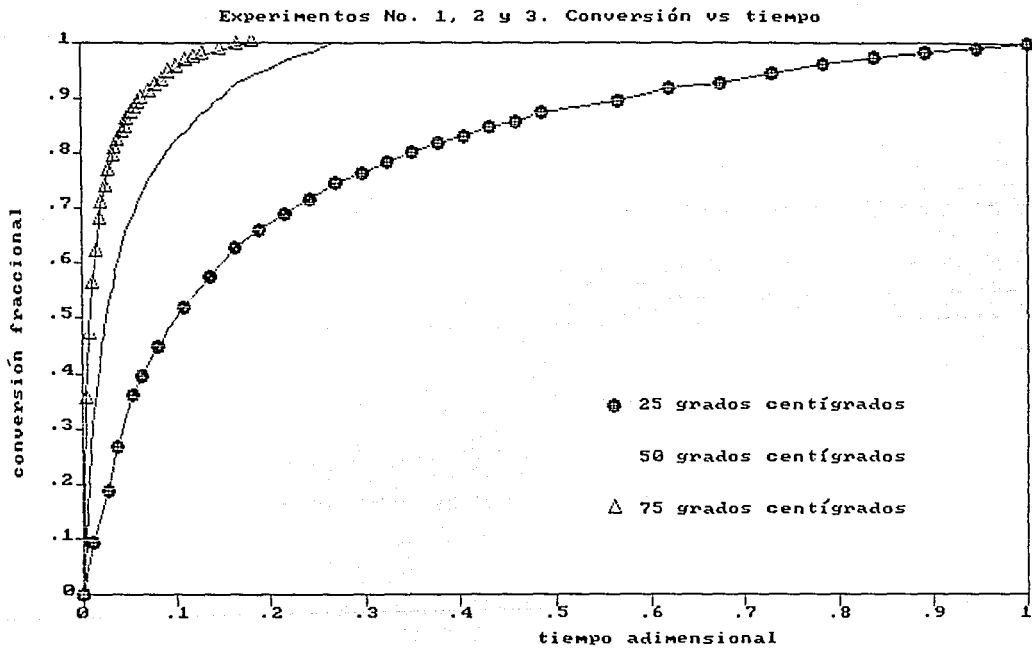


Figura 4-19 A.

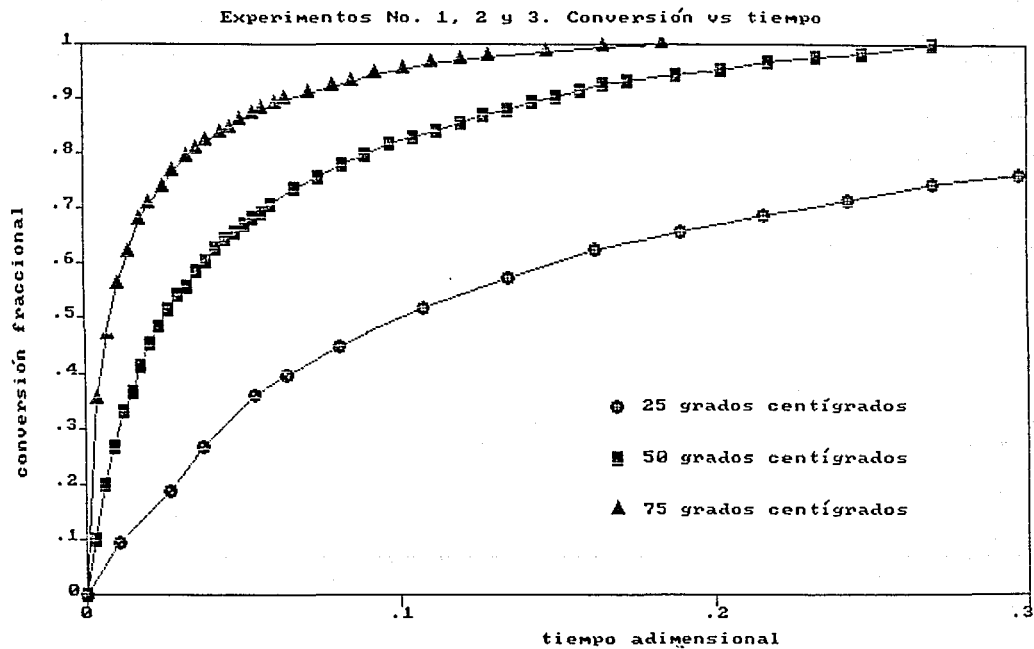


Figura 4-20.

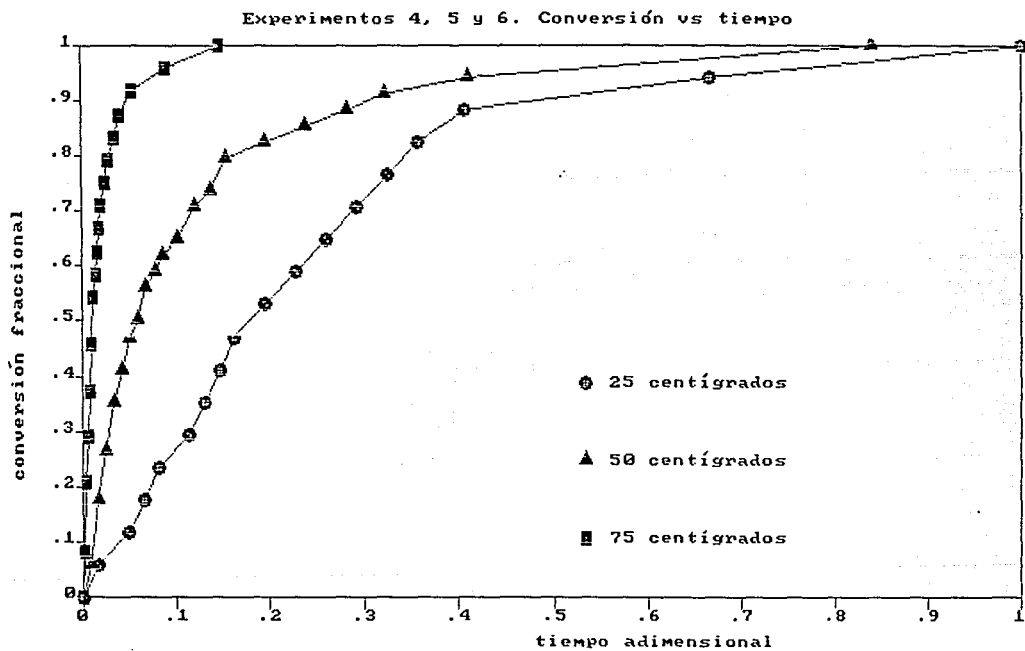


Figura 4-20 A.

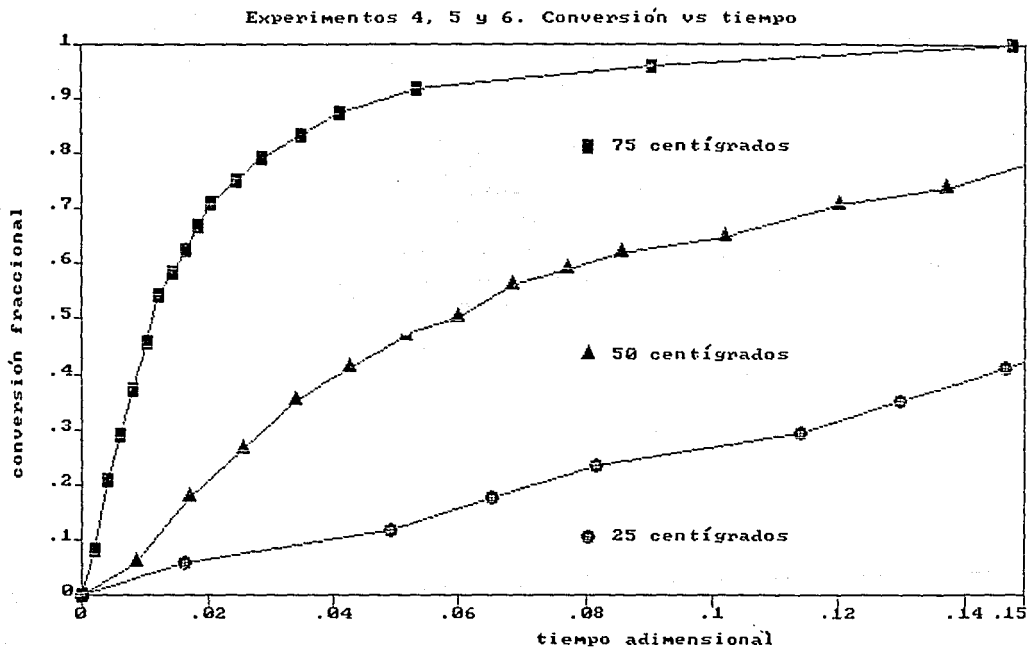


Figura 4-21.

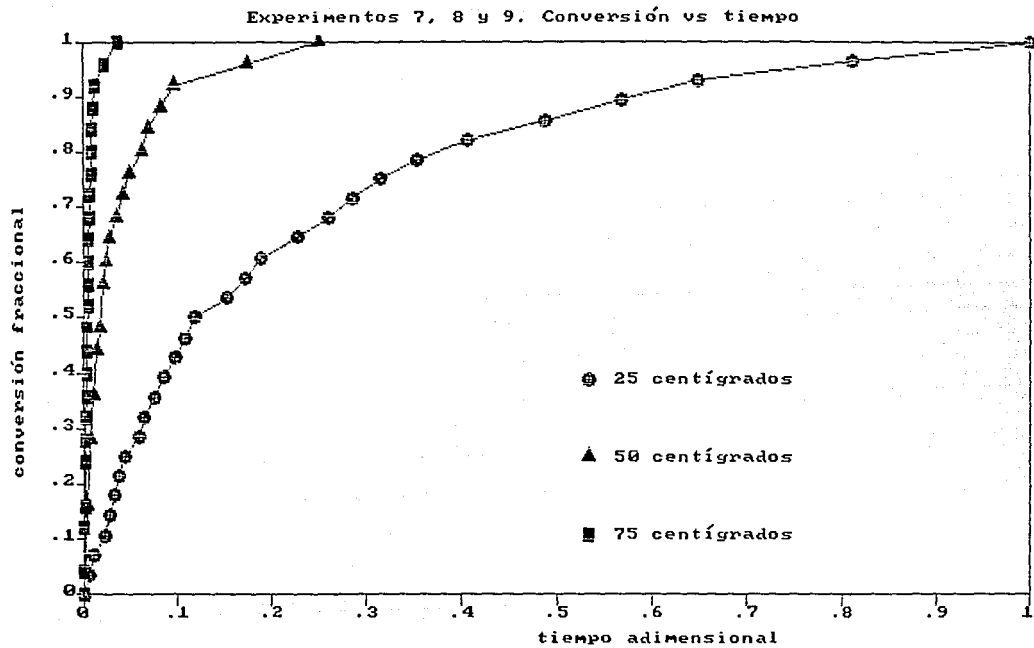


Figura 4-21 A.

Experimentos 7, 8 y 9. Conversión vs tiempo

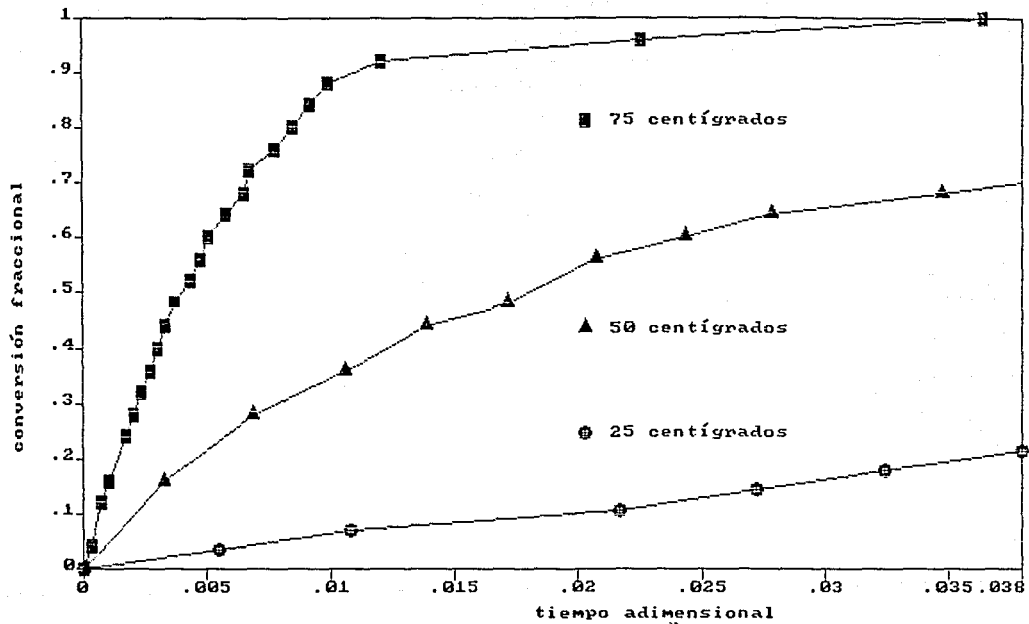


Figura 4-22.

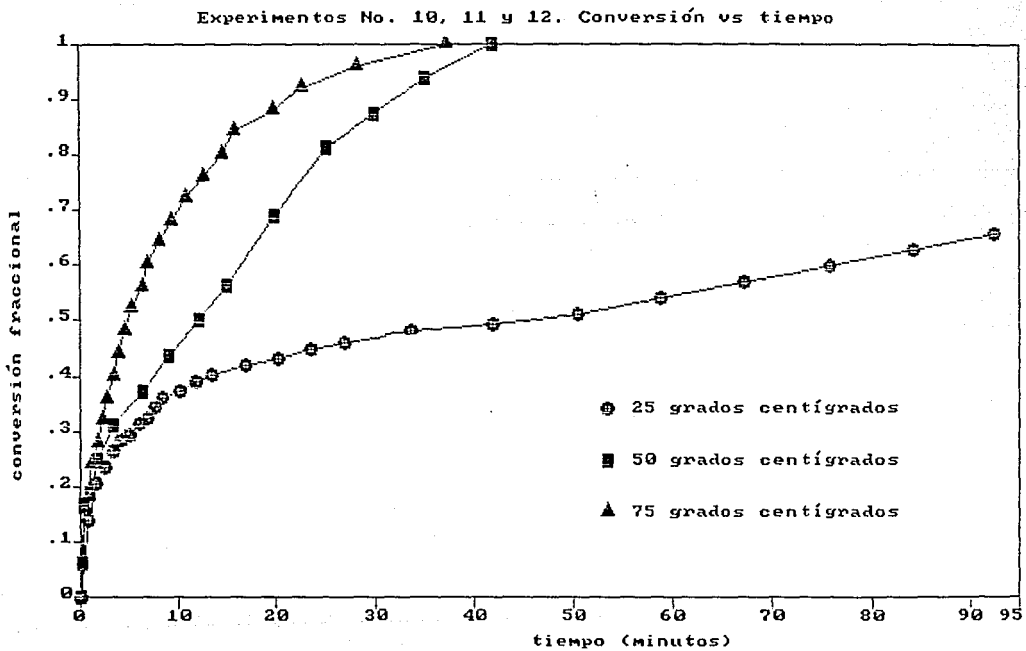


Figura 4-23.

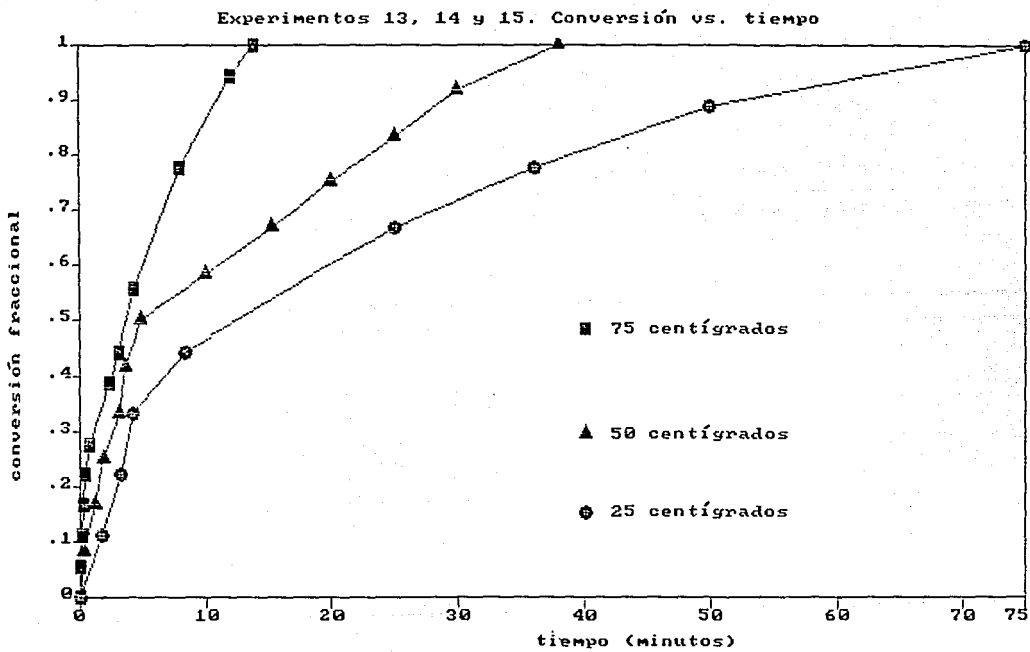


Figura 4-24.

Experimentos 16, 17 y 18. Conversión vs. tiempo

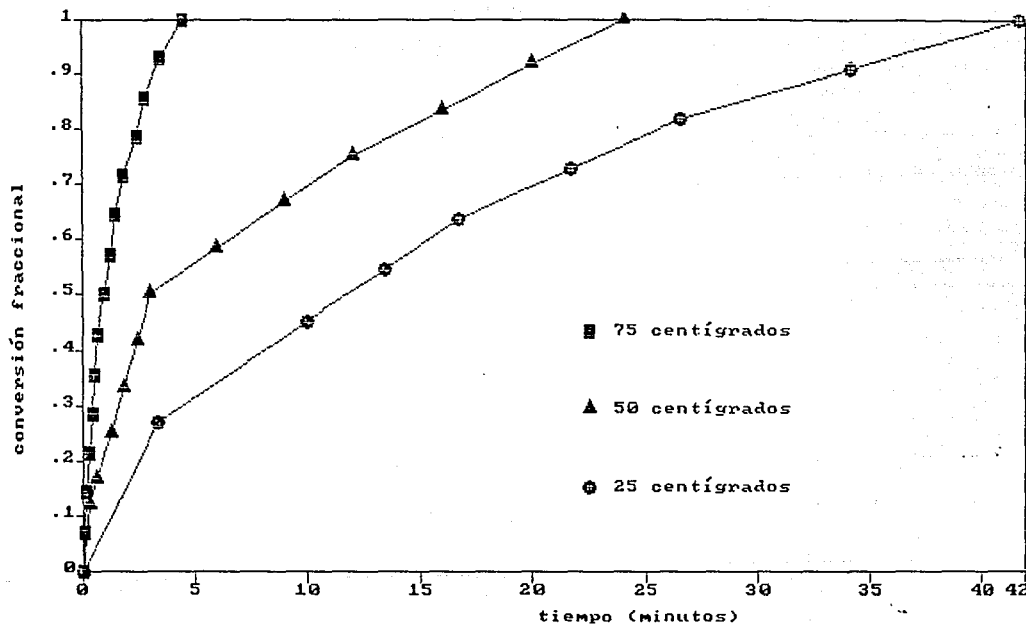


Figura 4-25.

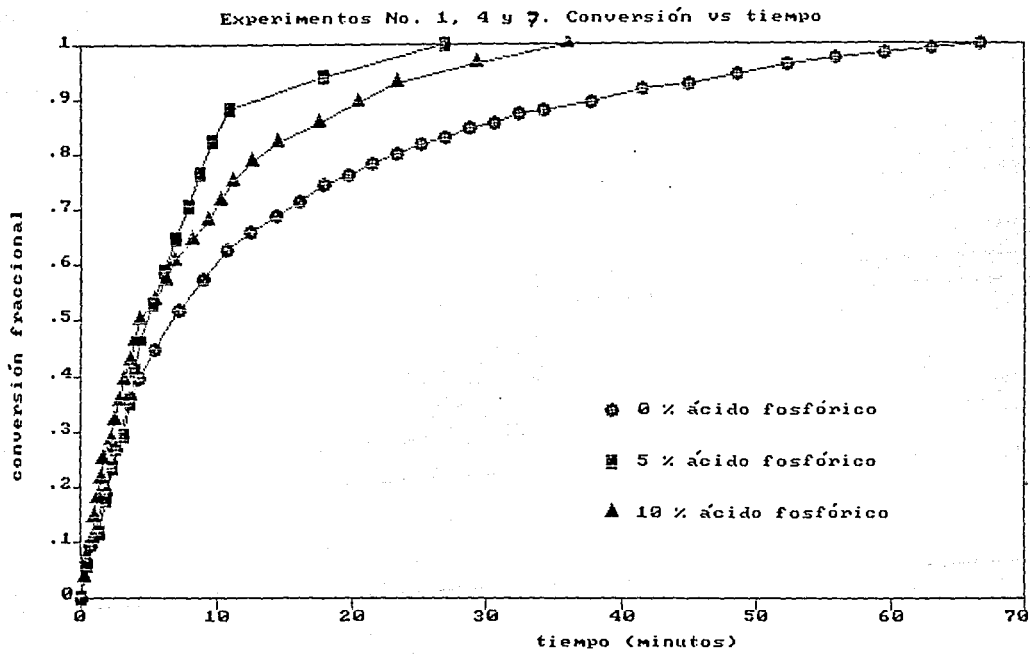


Figura 4-25 A.

Experimentos No. 1, 4 y 7. Conversión vs tiempo

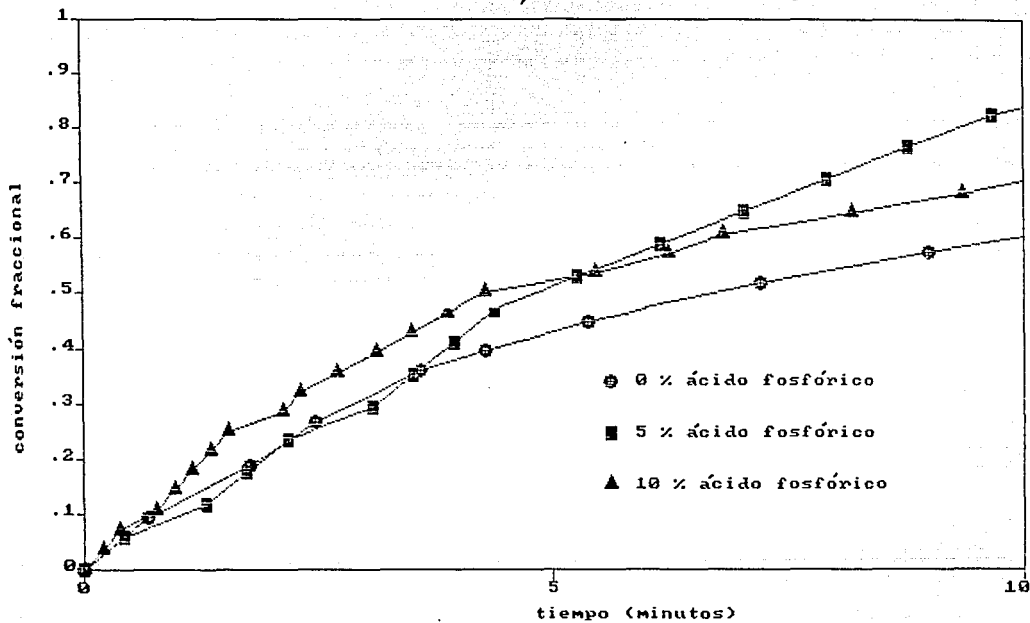


Figura 4-26.

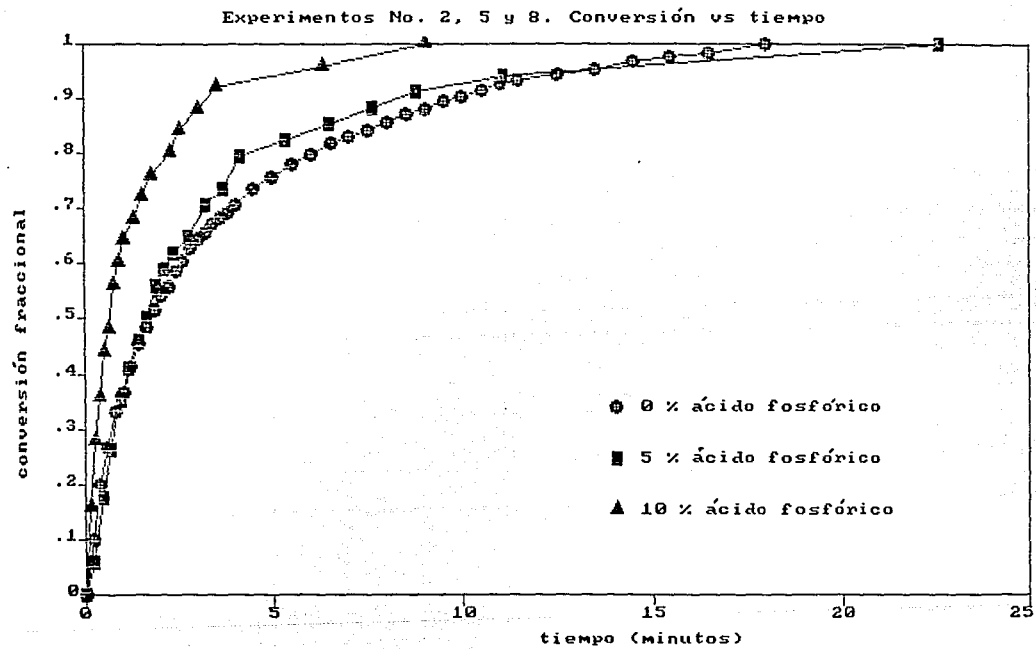


Figura 4-26 A.

Experimentos No. 2, 5 y 8. Conversión vs tiempo

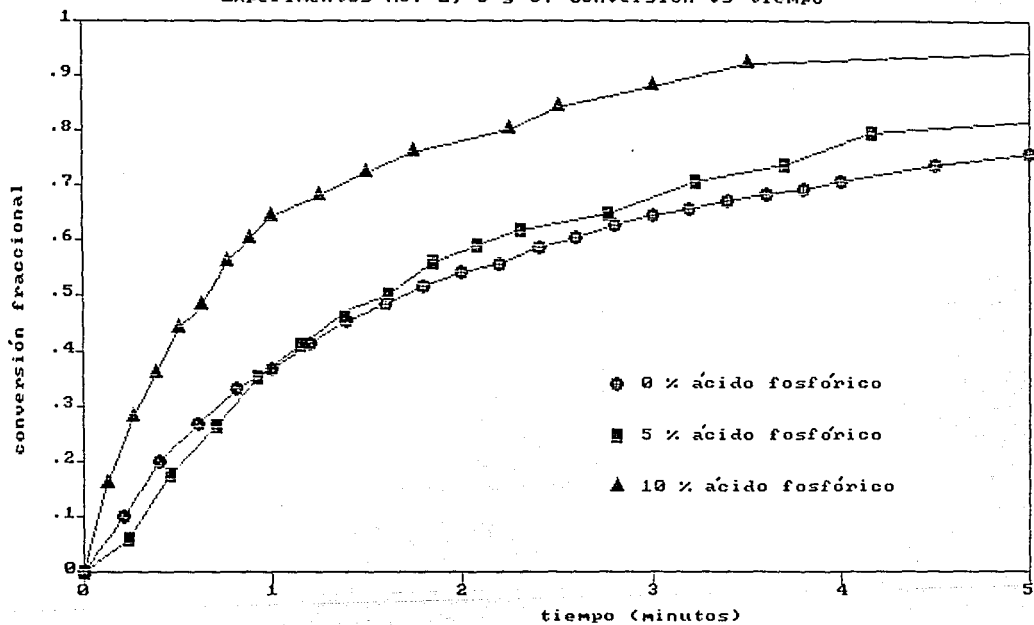


Figura 4-27.

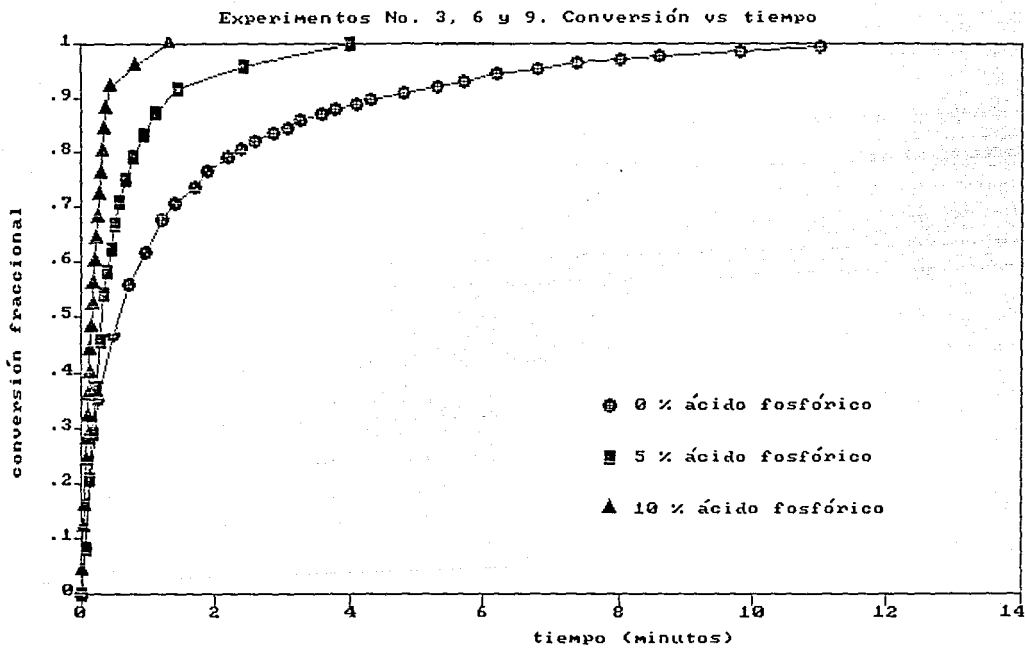


Figura 4-27 A.

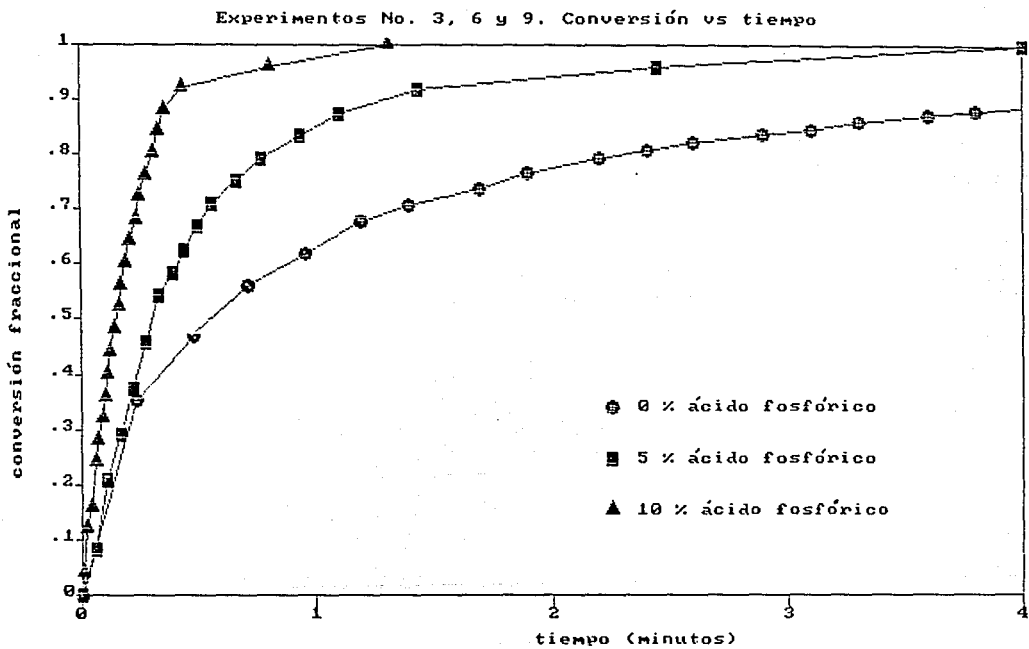


Figura 4-28.

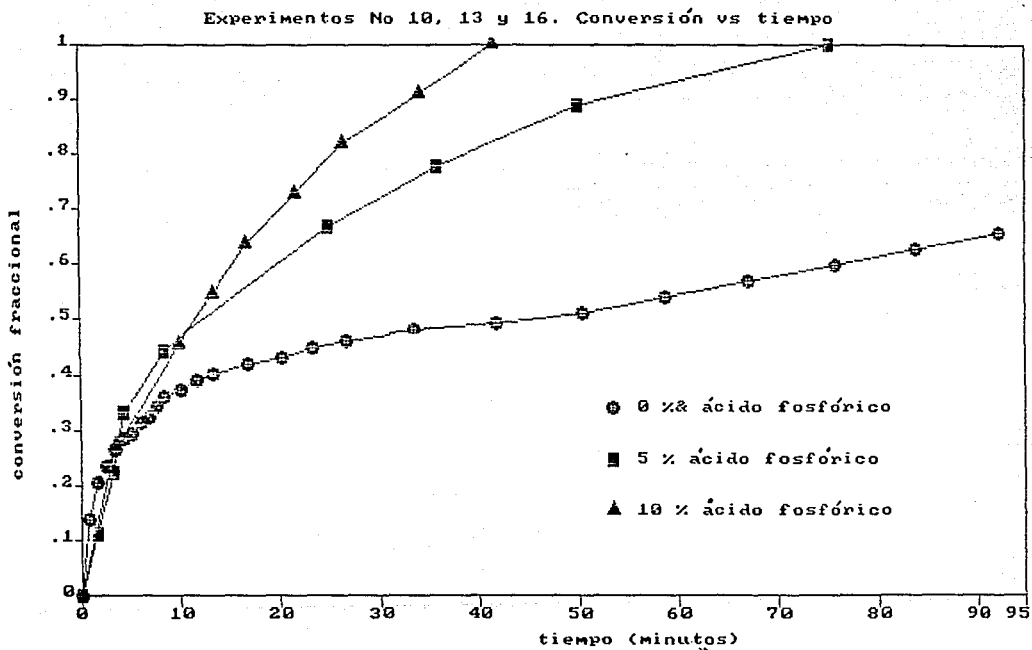


Figura 4-28 A.

Experimentos No 10, 13 y 16. Conversión vs tiempo

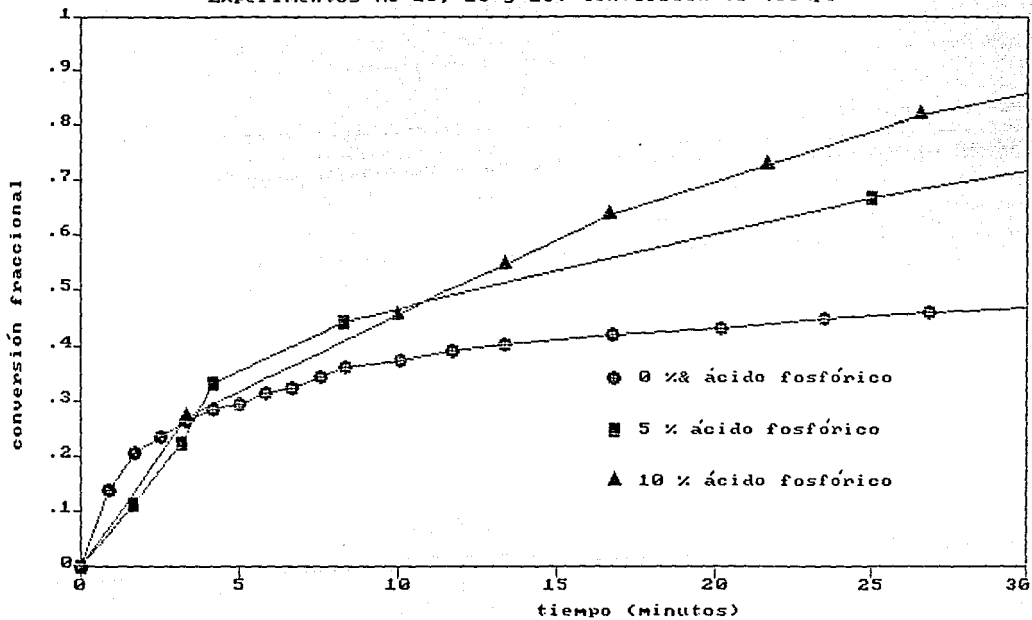


Figura 4-29.

Experimentos No 11, 14 y 17. Conversión vs tiempo

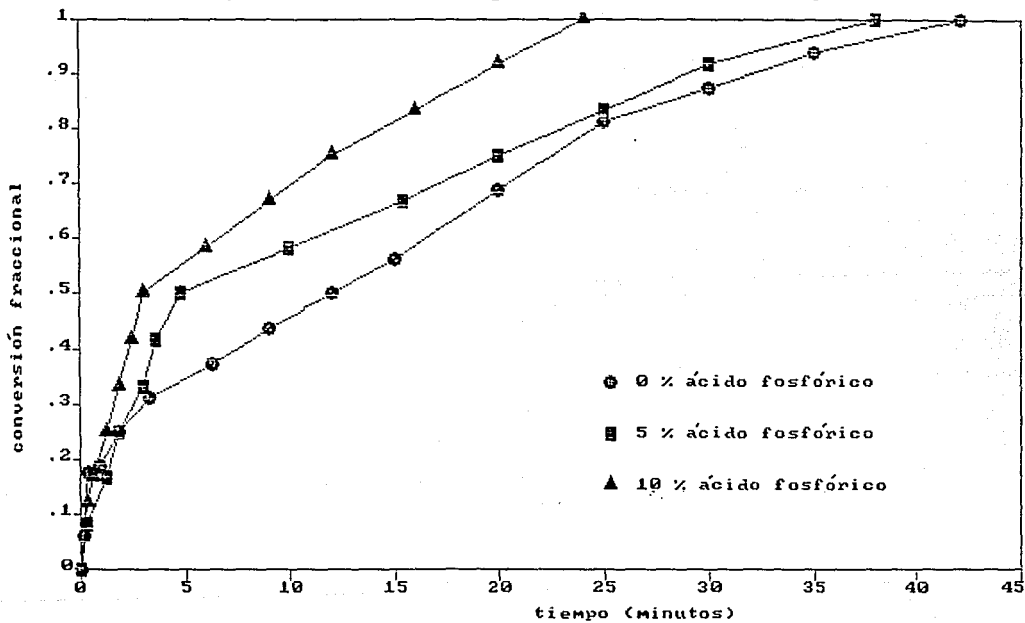


Figura 4-30.

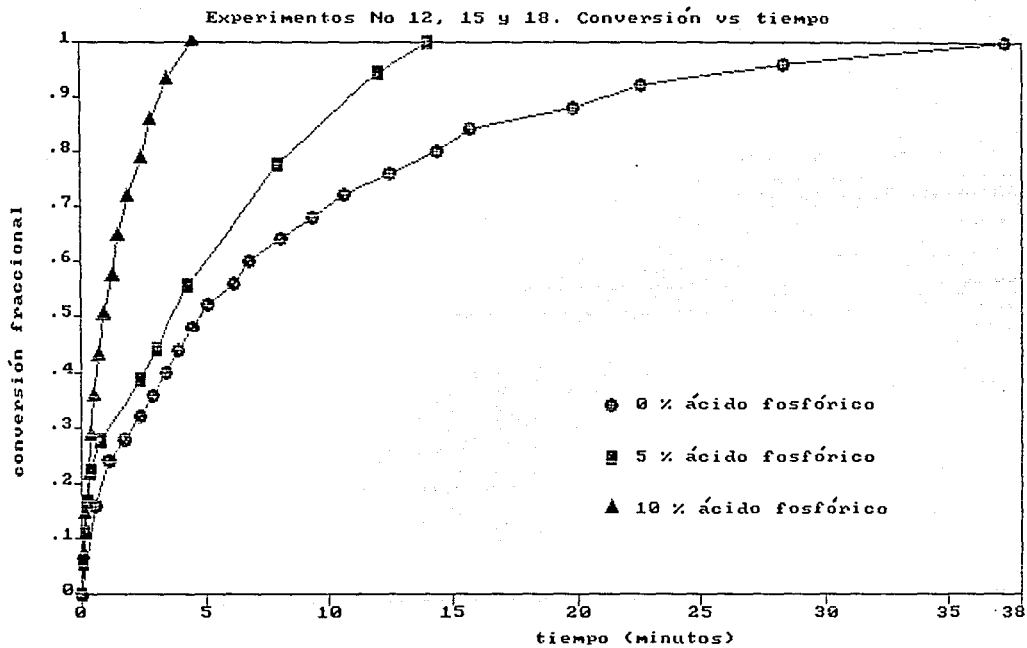
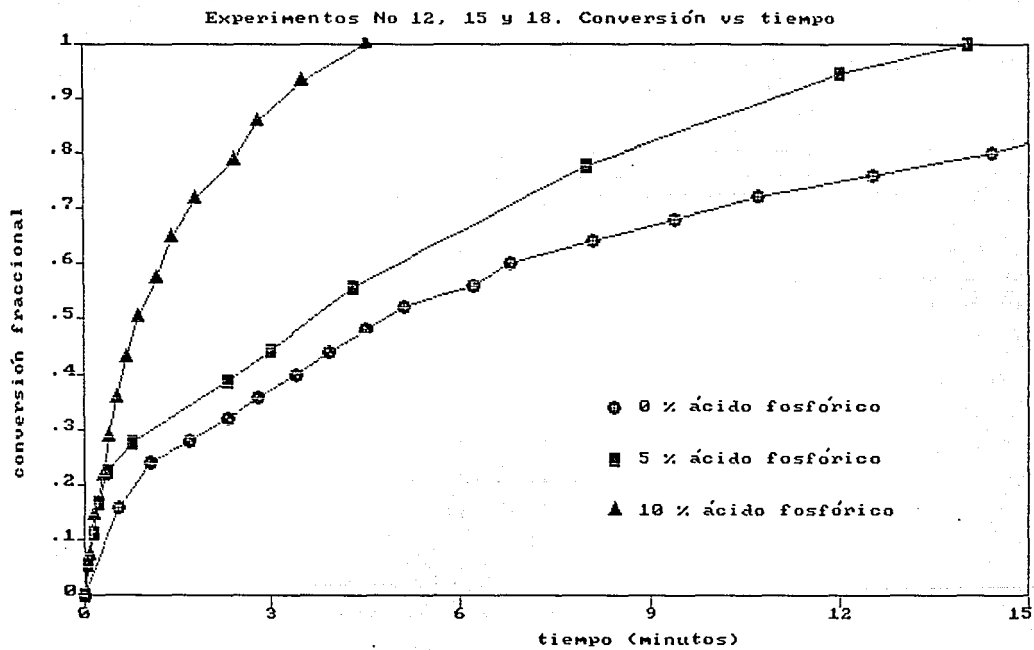


Figura 4-30 A.



4.4 Interpretación de resultados.

Como resultado de una inspección visual en microscopio óptico de 30 X, es evidente que las partículas disminuyen su tamaño, por lo cual la reacción procede sin formación de ceniza.

4.4.1 Película de fluido como resistencia controlante.

Bajo las condiciones experimentales en las que se verificaron los experimentos 3, 6 y 9 (53 micras de diámetro de partícula y 75 grados centígrados), no hay impedimentos de área interfacial ni tampoco cinético ya que $k_s \gg 1$. La difusión en la partícula de fluido es el mecanismo que gobierna el fenómeno. Estos experimentos son adecuados para determinar k_m en el modelo.

El tiempo necesario para que la partícula disminuya de tamaño desde R hasta r_c viene dado por la expresión siguiente(4)

$$t = \frac{a R C_s}{C_A} \left\{ \frac{R}{2 D_A} \left(1 - \frac{r_c^2}{R^2} \right) + \frac{1}{a k_s C_s} \left(1 - \frac{r_c}{R} \right) \right\} \quad 4.10$$

ya que

$$N_{sh} = 1.0 + 0.3 (N_{Re})^{1/2} (N_{Sc})^{1/3} \quad 4.11$$

es igual a 1.0 cuando el número de Reynolds es menor a 200.

$$N_{sh} = \frac{k_m R}{D_A} = 1.0 \quad 4.12$$

si $D_A \ll k_s$ el término correspondiente a la reacción química intrínseca puede despreciarse, reescribiendo la ecuación 4.10

$$t = \frac{a R C_s}{2 D_A C_A} \left[\frac{R}{2 D_A} \left(1 - \frac{r_c^2}{R^2} \right) \right] \quad 4.13$$

Dado que la conductividad de la solución es directamente proporcional a la concentración de ácido sulfúrico, y si asumimos que la partícula de roca fosfórica es esférica, la cantidad de ácido sulfúrico consumida será proporcional a la disminución del volumen de la partícula de roca fosfórica, y éste a su vez, del cubo del radio. De esta forma se pueden relacionar el radio de la partícula con la concentración de ácido sulfúrico (a través de la conversión fraccional) a cualquier tiempo, de la siguiente forma

$$x = 1 - \left(\frac{r_c^3}{R^3} \right) \quad 4.14$$

Expresando la ecuación 4.13 en términos de la conversión fraccional (ecuación 4.14) obtenemos

$$t = \frac{a R^2 C_s}{2 D_A C_A} \left[1 - (1 - X)^{2/3} \right] \quad 4.15$$

tomando logaritmos

$$\log t = \log \left[\frac{a R^2 C_s}{2 D_A C_A} \right] + \log \left[1 - (1-x)^{2\lambda^3} \right] \quad 4.16$$

De la gráfica de $\log t$ vs $\log [1-(1-x)^{2\lambda^3}]$ se obtendrá una línea recta de cuya ordenada al origen puede despejarse D_A . En la tabla 4 -25 se muestran los valores obtenidos.

Tabla 4 - 19. Experimento No. 3

$d_p = 53$ micras

$T = 75$ °C

$[H_3PO_4] = 0$

tiempo (minutos)	tiempo (segundos)	log t	log [1 - (1 - x) ^{2.3}]
0.00	0.00	-----	-----
0.24	14.4	1.158	-0.5988
0.48	28.8	1.459	-0.4614
0.72	43.2	1.653	-0.3763
0.96	57.6	1.760	-0.3250
1.20	72.0	1.857	-0.2767
1.40	84.0	1.924	-0.2356
1.70	102	2.009	-0.2308
1.90	114	2.057	-0.2084
2.20	132	2.120	-0.1884
2.40	144	2.158	-0.1773
2.60	156	2.193	-0.1663
2.90	174	2.240	-0.1552
3.10	186	2.270	-0.1485
3.30	198	2.297	-0.1374
3.60	216	2.334	-0.1283
3.80	228	2.358	-0.1215
4.10	246	2.391	-0.1147
4.30	258	2.412	-0.1078
4.80	288	2.459	-0.09833
5.30	318	2.502	-0.08870
5.70	342	2.534	-0.08135
6.20	372	2.570	-0.06864
6.80	408	2.611	-0.06069
7.40	444	2.647	-0.04944
8.00	480	2.681	-0.04347
8.60	516	2.712	-0.03718
9.80	588	2.769	-0.02688
11.0	660	2.820	-0.01442
12.2	732	2.864	-0.00000

Figura 4-31. Experimento No 3

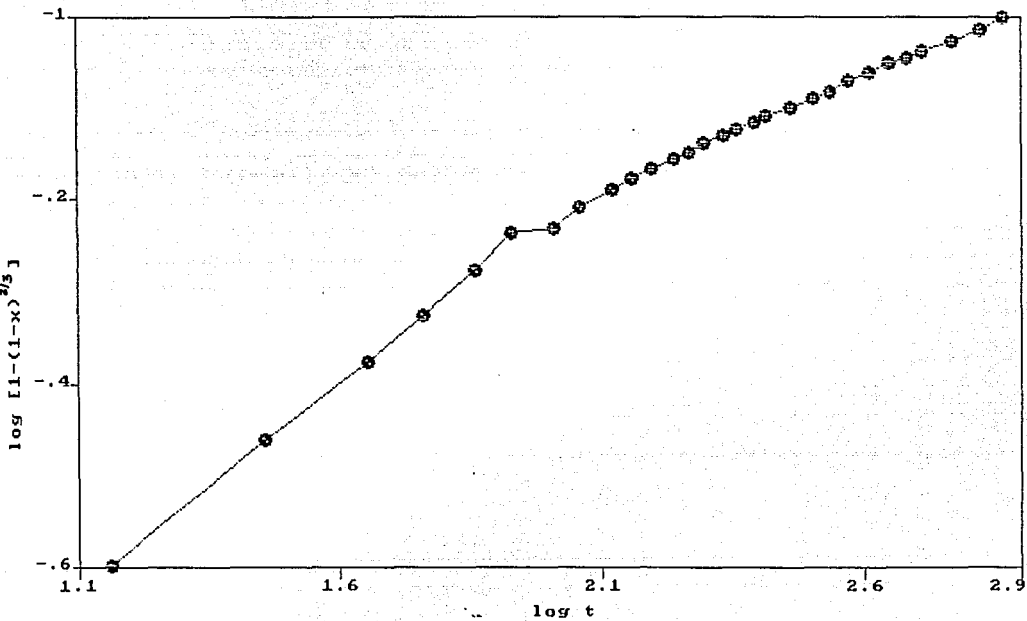


Tabla 4 - 20. Experimento No. 6

dp = 53 micras

T = 75 °C

[H₃PO₄] = 5 %

tiempo (minutos)	tiempo (segundos)	log t	log [1 - (1 - x) ^{2\3}]
0.0	0.0	-----	-----
0.06	3.6	0.5563	-1.249
0.11	6.6	0.8195	-0.8410
0.17	10.2	1.009	-0.6874
0.22	13.2	1.120	-0.5702
0.28	16.8	1.225	-0.4743
0.33	19.8	1.297	-0.3919
0.39	23.4	1.369	-0.3545
0.44	26.4	1.422	-0.3188
0.50	30.0	1.477	-0.2846
0.56	33.6	1.526	-0.2517
0.67	40.2	1.604	-0.2196
0.78	46.8	1.670	-0.1880
0.94	56.4	1.751	-0.1567
1.11	66.6	1.823	-0.1249
1.44	86.4	1.936	-0.09191
2.44	146	2.166	-0.05564
4.00	240	2.380	0.00000

Figura 4-32. Experimento No 6

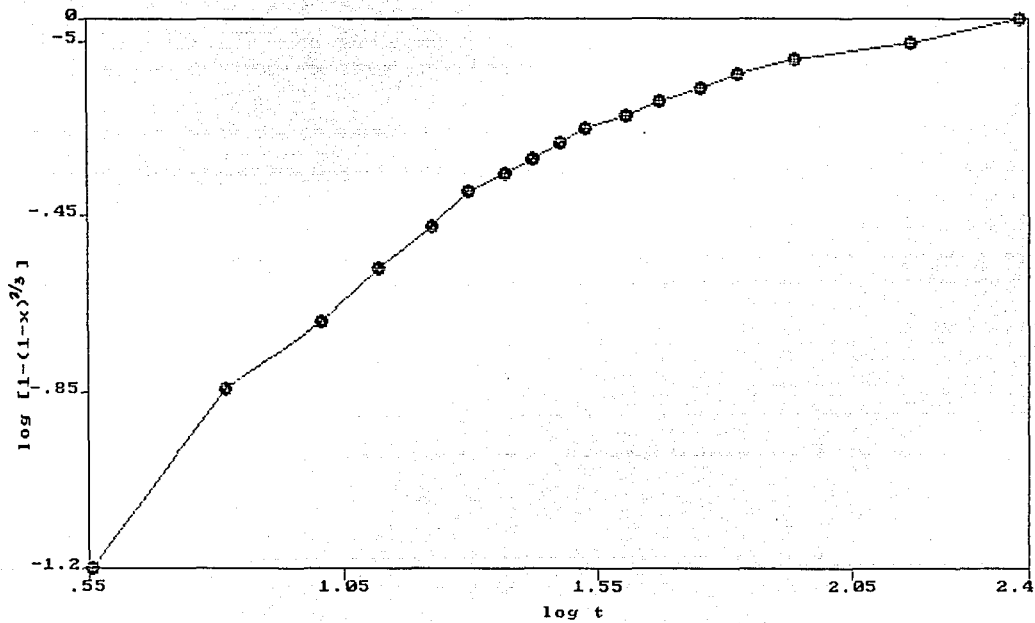


Tabla 4 - 21. Experimento No. 9

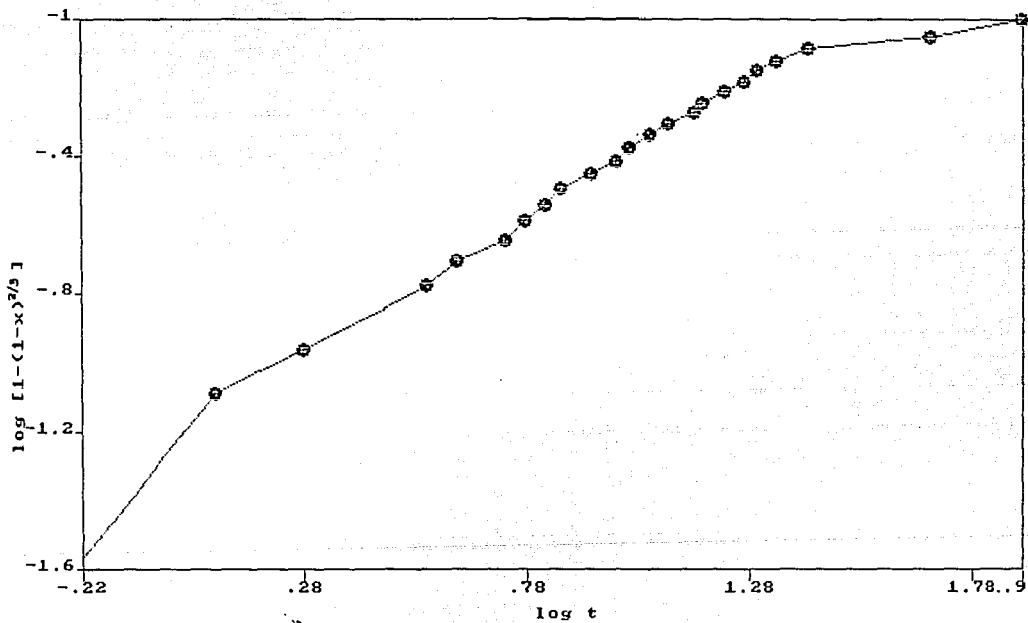
dp = 53 micras

T = 75 °C

[H₃PO₄] = 10 %

tiempo (minutos)	tiempo (segundos)	log t	log [1 - (1 - x) ^{2\3}]
0.0	0.0	-----	-----
0.01	0.6	-0.2218	-1.571
0.02	1.2	0.07918	-1.088
0.04	2.4	0.2802	-0.9596
0.06	3.6	0.5563	-0.7767
0.07	4.2	0.6232	-0.7062
0.09	5.4	0.7324	-0.6445
0.10	6.0	0.7782	-0.5894
0.11	6.6	0.8195	-0.5397
0.12	7.2	0.8573	-0.4940
0.14	8.4	0.9243	-0.4518
0.16	9.6	0.9823	-0.4123
0.17	10.2	1.009	-0.3752
0.19	11.4	1.057	-0.3400
0.21	12.6	1.100	-0.3063
0.24	14.4	1.158	-0.2740
0.25	15.0	1.176	-0.2426
0.28	16.8	1.225	-0.2120
0.31	18.6	1.270	-0.1818
0.33	19.8	1.297	-0.1516
0.36	21.6	1.339	-0.1211
0.43	25.8	1.412	-0.08920
0.81	48.6	1.687	-0.05402
1.31	78.6	1.895	0.0000

Figura 4-33. Experimento No 9



4.4.2 Reacción química como etapa controlante.

Los experimentos 1, 4 y 7 cuyas condiciones experimentales en las que se realizaron son a 53 micras de diámetro de partícula y 25 grados centígrados, no hay impedimentos de área interfacial y las resistencias k_m^{-1} y k_s^{-1} son ambas importantes, aunque $k_s > k_m$ probablemente. Si $k_m \gg 1$ el término debido a la difusión en la película puede ignorarse y la ecuación 4.10 queda

$$t = \frac{a R C_s}{C_A} \left[\frac{1}{a k_s C_B} \left(1 - \frac{r_c}{R} \right) \right] \quad 4.17$$

expresando esta ecuación en términos de la conversión fraccional, obtendremos

$$t = \frac{R}{k_s C_A} \left[1 - (1 - x)^{1/3} \right] \quad 4.18$$

tomando logaritmos

$$\log t = \log \left[\frac{R}{k_s C_A} \right] + \log \left[1 - (1 - x)^{1/3} \right] \quad 4.19$$

De la gráfica de $\log t$ vs $\log [1 - (1 - x)^{1/3}]$ se obtendrá una línea recta de cuya ordenada al origen se puede despejar k_s . En la tabla 4 -25 se muestran los valores obtenidos.

Tabla 4 - 22. Experimento No. 1

dp = 53 micras

T = 25 °C

[H₃PO₄] = 0

tiempo (minutos)	tiempo (segundos)	log t	log [1 - (1 - x) ^{1/3}]
0.0	0.0	-----	-----
0.70	42	1.623	-1.492
1.80	108	2.033	-1.176
2.50	150	2.176	-1.005
3.60	216	2.334	-0.8570
4.30	258	2.412	-0.8109
5.40	324	2.510	-0.7418
7.20	432	2.635	-0.6645
9.00	540	2.732	-0.6058
10.8	648	2.812	-0.5541
12.6	756	2.878	-0.5203
14.4	864	2.936	-0.4911
16.2	972	2.988	-0.4662
18.0	1080	3.033	-0.4370
19.8	1188	3.075	-0.4202
21.6	1296	3.113	-0.3989
23.4	1404	3.147	-0.3989
25.2	1512	3.180	-0.3642
27.0	1620	3.210	-0.3508
28.8	1728	3.238	-0.3326
30.6	1836	3.264	-0.3233
32.4	1944	3.289	-0.3041
34.2	2052	3.312	-0.2942
37.8	2268	3.356	-0.2789
41.4	2484	3.395	-0.2460
45.0	2700	3.431	-0.2340
48.6	2916	3.465	-0.2083
52.2	3132	3.496	-0.1785
55.8	3348	3.525	-0.1514
59.4	3564	3.552	-0.1291
63.0	3780	3.577	-0.09913
66.6	3996	3.602	0.0000

Figura 4-34. Experimento No 1.

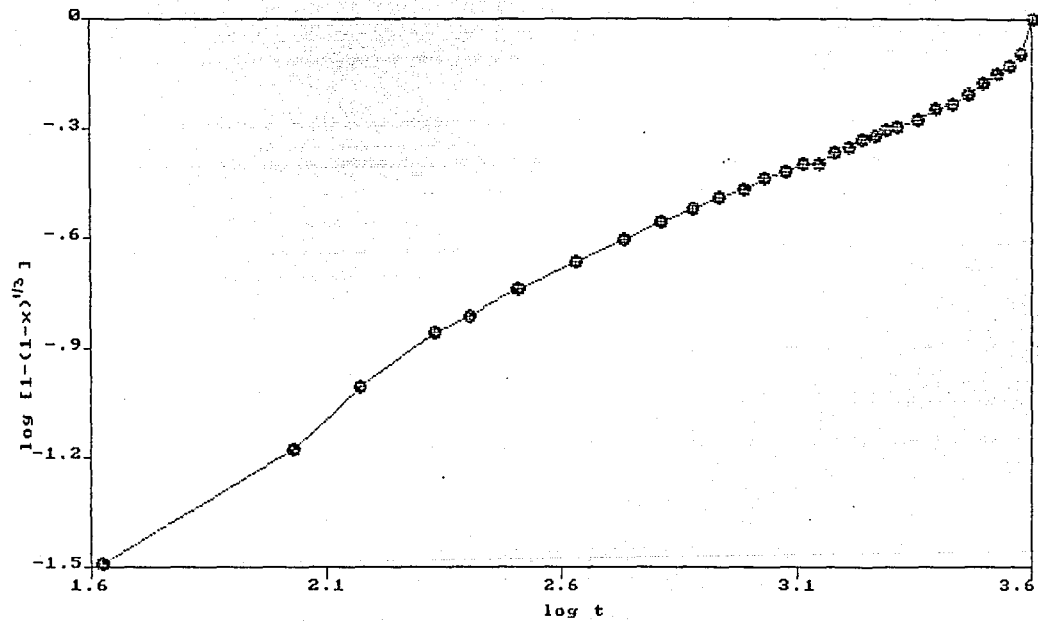


Tabla 4 - 23. Experimento No 4

dp = 53 micras

T = 25 °C

[H₃PO₄] = 5 %

tiempo (minutos)	tiempo (segundos)	log t	log [1 - (1 -x) ^{1\3}]
0.0	0.0	-----	-----
0.44	26.4	1.422	-1.699
1.32	79.2	1.898	-1.389
1.76	105	2.024	-1.203
2.20	132	2.120	-1.068
3.08	185	2.267	-0.9602
3.52	211	2.325	-0.8695
3.96	238	2.376	-0.7901
4.40	264	2.422	-0.7189
5.28	317	2.501	-0.6233
6.16	370	2.568	-0.5917
7.04	422	2.626	-0.5326
7.92	475	2.677	-0.4750
8.80	528	2.723	-0.4172
9.68	581	2.764	-0.3575
11.0	660	2.820	-0.2924
18.0	1080	3.033	-0.2138
27.0	1620	3.210	0.0000

Figura 4-35. Experimento No 4

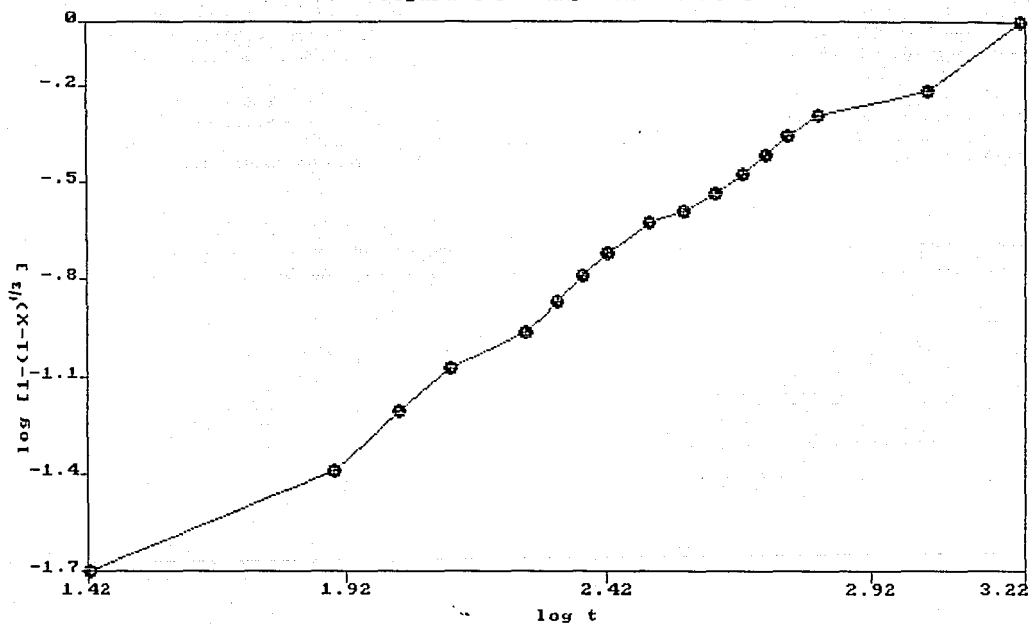


Tabla 4 - 24. Experimento No. 7

dp = 53 micras

T = 25 °C

 $[H_3PO_4] = 10 \%$

tiempo (minutos)	tiempo (segundos)	log t	log $[1 - (1 - x)^{1/3}]$
0.0	0.0	-----	-----
0.20	12.0	1.079	-1.919
0.39	23.4	1.369	-1.613
0.78	46.8	1.670	-1.431
0.98	58.8	1.769	-1.300
1.17	70.2	1.846	-1.197
1.37	82.2	1.915	-1.112
1.56	93.6	1.971	-1.039
2.15	129	2.110	-0.9743
2.34	140	2.147	-0.9164
2.73	164	2.214	-0.8635
3.12	187	2.272	-0.8146
3.51	211	2.323	-0.7691
3.90	234	2.369	-0.7262
4.29	257	2.411	-0.6855
5.46	328	2.515	-0.6465
6.24	374	2.573	-0.6090
6.82	409	2.612	-0.5725
8.19	491	2.691	-0.5368
9.36	562	2.749	-0.5018
10.3	618	2.791	-0.4668
11.3	678	2.831	-0.4318
12.7	762	2.882	-0.3962
16.6	996	2.998	-0.3597
17.6	1056	3.024	-0.3213
20.5	1230	3.090	-0.2798
23.4	1404	3.147	-0.2327
29.2	1752	3.244	-0.1734
36.0	2160	3.334	0.0000

Figura 4-36. Experimento No 7

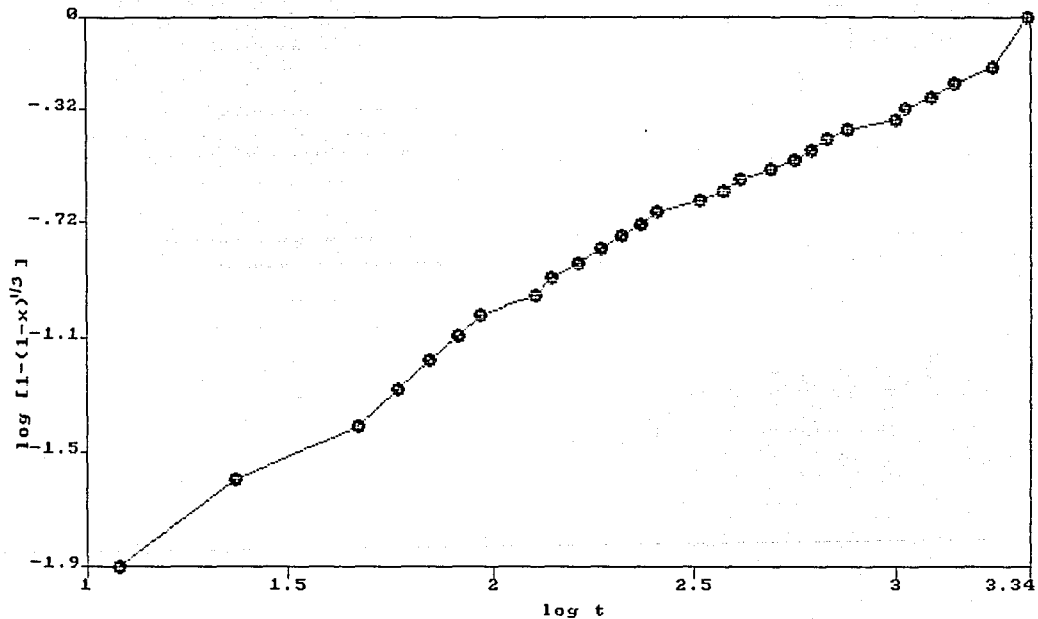


Tabla 4-25. Valores de D_A y k_s .

Experimento	$[A] \cdot 10^3$	k_s ($\text{cm}^2/\text{s mol}$)	$D_A \cdot 10^5$ (cm^2/s)
1	3.2122	105.09	
3	83.874		12.10
4	2.5015	134.95	
6	20.910		50.22
7	2.4400	138.35	
9	52.822		19.21

4.5 Observaciones y comentarios.

Se verificó en la práctica la dependencia de la conductividad vs. temperatura, como puede verse en la literatura (apéndices B y C) y en las figuras de la 4-1 a la 4-9, que corresponden a las gráficas de las corridas experimentales.

Se comprobó y calibró la señal de conductividad contra patrones establecidos en la literatura (apéndices B y C) y comprobados en el laboratorio. El rango que se obtuvo para la señal de la conductividad en las corridas experimentales es de 71 650 micromhos/cm, que es medible con el equipo usado. En investigaciones anteriores habían acoplado a el conductímetro empleado un sistema de resistencias para la atenuación de la señal y poder realizar las mediciones.

La concentración de ácido sulfúrico para realizar el ataque a la roca fosfórica, la cantidad de ésta y la concentración de ácido fosfórico fueron seleccionados en el diagrama de fases pertinente (apéndice A) de manera que no se obtuvieran cristales de sulfato de calcio; es decir que el sulfato permaneciera en solución. De esta forma se eliminó el enmascaramiento que se presentaría si se precipitara el yeso sobre las partículas de roca fosfórica por mecanismos de nucleación heterogénea y se retrasara la reacción química. Además no conocemos el efecto que los cristales de CaSO_4 causen en la conductividad de la solución y, por tanto, preferimos no tenerlos.

Al examinar el reactivo en el microscopio óptico 30 X se observaron partículas distintas (muestra heterogénea), la diferenciación se hizo en base a la coloración y reflexión de la luz que presentan algunas partículas con referencia a las restantes; al término de la reacción algunas no habían desaparecido y permanecían prácticamente sin alteración y similares como al principio.

La reacción química en las partículas de 53 micras se ve controlada por un régimen cinético; la temperatura es muy importante, ya que conforme esta aumenta la rapidez de reacción también lo hace, figuras 4-19 a la 4-24. Es probable que el modelo del núcleo decreciente sin reaccionar puede describir el comportamiento del fenómeno en estas condiciones experimentales, aún cuando al término de la reacción las partículas no desaparezcan totalmente; las distancias que deben recorrer los reactivos y productos para difundirse, son muy cortos y el efecto difusional puede ignorarse. Para las partículas de 163 micras se observa que conforme transcurre la reacción química hay un cambio en el fenómeno que controla la rapidez de la misma: al principio se ve dominada por un régimen cinético, para posteriormente verse influida por un régimen difusional. Ello hace pensar que para tiempos de reacción pequeños, la reacción química ocurre en un frente de reacción y conforme el tiempo transcurre, en las partículas van apareciendo factores ó parámetros geométricos, como la porosidad y la tortuosidad, por lo que ahora la reacción química ocurre en una zona difusa (modelo homogéneo de reacciones heterogéneas presentado en el capítulo segundo); así pues, para la primera parte de la reacción podría ajustarse el modelo del núcleo decreciente sin reaccionar y para la finalización de la misma, el modelo de conversión progresiva.

A partir de valores experimentales para los coeficientes de difusión de electrolitos, reportados por Sherwood y colaboradores (16), se obtiene para el H_2SO_4 a $20^\circ C$ y 0.25 mol/litro un valor de $1.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Una estimación hecha a partir de la ecuación de Nernst-Haskell, reportada por Reid y colaboradores (17),

$$D_{AB}^0 = \frac{R T [(1/n_+) + (1/n_-)]}{F^2 [(1/\lambda_+^0) + (1/\lambda_-^0)]}$$

donde D_{AB}^0 es el coeficiente de difusión a dilución infinita,
 cm^2/s ,

T es temperatura, K,

R, constante de los gases, 8.314 J/ mol K,

λ_+^0 , λ_-^0 , conductancia iónica a dilución infinita,

$(\text{A}/\text{cm}^2) (\text{V}/\text{cm}) (\text{g-equiv}/\text{cm}^3)$,

n_+ , n_- , valencias del catión y anión, respectivamente,

F, Faraday, 96 500 C/q-equiv,

se obtiene, para 75 °C

$$D_{AB}^0 = \frac{(8.314)(348.15)[(1) + (1/2)]}{(96\ 500)^2 [(1/349.8) + (1/80)]} = 3.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Si se comparan estos dos valores obtenidos con los reportados en la tabla 4-25, se puede ver que son valores razonables puesto que los experimentos no fueron concebidos para la obtención de coeficientes de difusión.

4.6 Conclusiones y recomendaciones.

Con el diseño de un nuevo cristizador (reactor), mejores agitador y sistema de control de la agitación, aseguramos un muy buen mezclado, y por tanto la formación de la suspensión es más fácil y uniforme. Se mejoró la instrumentación para la medición de la conductividad, la señal se liberó puesto que el rango del equipo es de hasta 99 900 micromhos, por lo que el seguimiento de la reacción es más preciso. Así pudimos corroborar todas las tendencias evidentes en programas experimentales previos.

Nuestros resultados experimentales nos permiten suponer que existe disolución de la roca fosfórica previa a la reacción química, porque el aumento en la concentración del ácido fosfórico incrementa la rapidez de reacción. También comprobamos que para ciertas condiciones experimentales particulares los efectos difusionales tienen preponderancia sobre los cinéticos ó bien los cinéticos sobre los difusionales; también puede presentarse una combinación de ambos para el control de la rapidez de reacción global.

El modelo del Núcleo Decreciente Sin Reaccionar (Unreacted Shrinking Core Model) puede representar de manera sencilla al fenómeno en el que existen dos mecanismos; el difusional y el cinético que se suceden consecutivamente para el control de la rapidez de reacción global; con ello se logra la comprensión cualitativa y quizás también cuantitativa de lo que puede estar sucediendo en nuestro experimento. Sin embargo este modelo no contempla

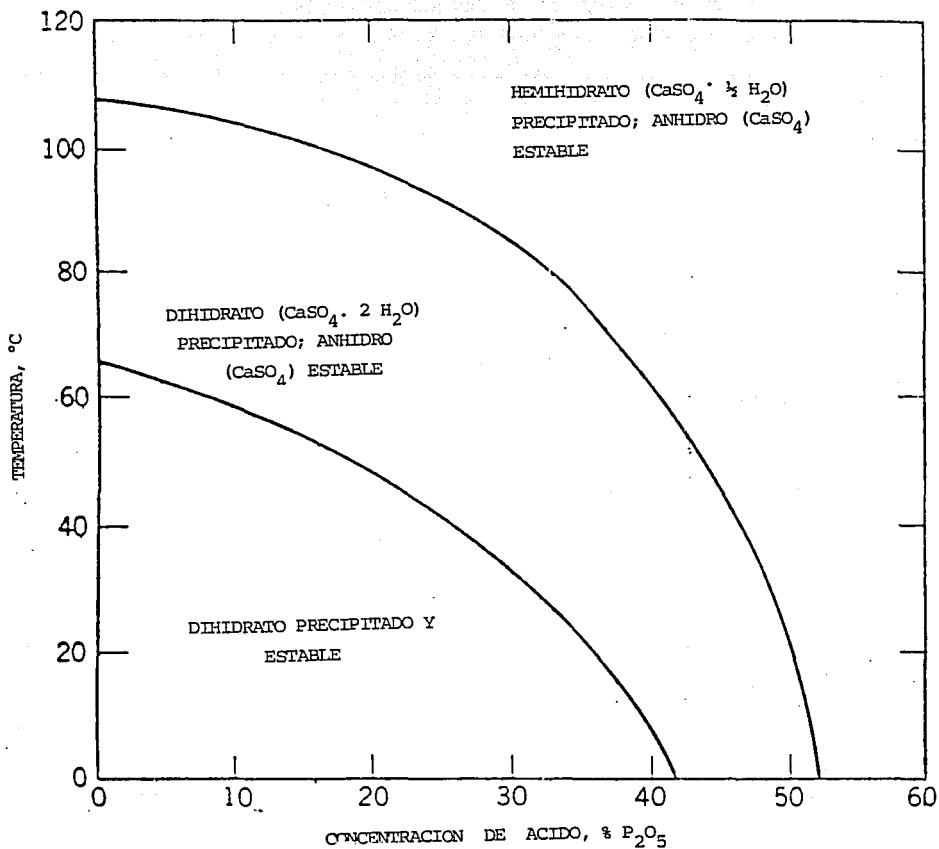
- 1) la heterogeneidad de la muestra misma,
- 2) supone un frente de reacción totalmente definido,
- 3) no considera la porosidad en el reactivo,
- 4) no considera el paso previo de disolución del P_2O_5 .

Por todo lo anterior creemos que la descripción del sistema sigue siendo cualitativa aunque todos los efectos mayores están ya involucrados.

En subsecuentes trabajos experimentales , con el fin de ajustarse a modelos teóricos más sofisticados, como son el de frente de reacción difuso, de Poros y de Granos, que permitan una mayor comprensión de los aspectos puramente cinéticos ó puramente difusionales; y que involucran la evaluación de los parámetros que representan los aspectos estructurales de las partículas, como son la porosidad y la tortuosidad, el nuevo arreglo deberá contemplar los siguientes cambios en las variables del sistema;

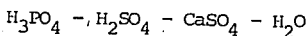
- 1) no usar H_3PO_4 para evitar el paso de la disolución,
- 2) experimentar a 25 y 60 grados centígrados con el propósito de quedar en una región en donde sólo un efecto (cinético ó difusional) sea el importante y,
- 3) emplear mineral recolectado de distintos yacimientos para poder comparar las estructuras de las partículas provenientes de los yacimientos respectivos.

APENDICE A.



Slack A. V. Phosphoric acid. Fertilizer Science & Technology Series. Vol 1.

ACIDO FOSFORICO - ACIDO SULFURICO - SULFATO DE CALCIO - AGUA



composición de soln. saturada, % en peso					t	composición de la fase sólida
sulfato de calcio	ácido sulfúrico	ácido fosfórico	agua			
0.50	0.75	20.70	78.05	25	CaSO ₄ · 2H ₂ O	
0.37	1.80	20.70	77.13	25	»	
0.21	2.90	20.70	76.19	25	»	
0.15	4.30	20.70	74.85	25	»	
0.13	6.15	20.70	73.02	25	»	
0.09	8.10	20.70	71.11	25	»	
0.09	10.60	20.70	68.61	25	»	
0.49	0.85	27.60	71.06	25	»	
0.37	1.30	27.60	70.73	25	»	
0.25	2.50	27.60	69.65	25	»	
0.17	4.15	27.60	68.08	25	»	
0.15	6.40	27.60	65.85	25	»	
0.17	7.90	27.60	64.33	25	»	
0.34	1.30	34.50	63.86	25	»	
0.17	3.00	34.50	62.33	25	»	
0.10	4.15	34.50	61.25	25	»	
0.07	6.75	34.50	58.68	25	»	
0.07	8.10	34.50	57.33	25	»	
0.31	1.30	41.40	56.99	25	»	
0.18	2.10	41.40	56.32	25	»	
0.07	3.20	41.40	55.33	25	»	
0.07	5.80	41.40	52.73	25	»	
0.06	7.70	41.40	50.84	25	»	
0.07	8.10	41.40	50.43	25	»	
0.20	0.70	48.30	50.71	25	»	
0.17	1.10	48.30	50.43	25	»	
0.09	2.10	48.30	49.51	25	»	
0.07	4.95	48.30	46.68	25	»	
0.06	6.80	48.30	44.84	25	»	
0.06	9.40	48.30	42.24	25	»	
0.88	0.50	20.70	77.92	50	»	
0.68	1.22	20.70	77.40	50	»	
0.59	1.80	20.70	76.91	50	»	
0.39	2.95	20.70	75.96	50	»	
0.35	3.50	20.70	75.45	50	»	
0.31	3.95	20.70	75.04	50	»	
0.20	4.90	20.70	74.11	50	»	
0.20	7.95	20.70	71.15	50	»	
0.19	9.00	20.70	70.11	50	»	
0.93	0.60	27.60	70.87	50	»	
0.74	1.25	27.60	70.41	50	»	
0.60	1.65	27.60	70.15	50	»	
0.44	2.80	27.60	69.16	50	»	
0.33	3.95	27.60	68.12	50	»	
0.28	5.00	27.60	67.12	50	»	
0.23	6.80	27.60	65.37	50	»	

Fuente: Solubilities of inorganic and organic compounds. Vol 3: Ternary and multicomponent systems of inorganic substances. First edition. Pergamon Press. 1979.

composición de la soln. saturada, % en peso

composición de la soln. saturada, % en peso

composición de la soln. saturada, % en peso						composición de la soln. saturada, % en peso					
sulfato de calcio	ácido sulfúrico	ácido fosfórico	agua	t	composición de la fase sólida	sulfato de calcio	ácido sulfúrico	ácido fosfórico	agua	t	composición de la fase sólida
0.21	8.23	34.50	57.06	70	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0.21	9.10	27.60	63.09	50	CaSO ₄ ·2H ₂ O
1.07	0.27	41.40	57.26	70	»	0.20	9.30	27.60	62.90	50	»
0.78	0.99	41.40	56.92	70	»	0.83	0.40	34.50	64.27	50	»
0.65	1.57	41.40	56.38	70	»	0.75	0.65	34.50	64.10	50	»
0.60	1.78	41.40	56.22	70	»	0.71	0.90	34.50	63.89	50	»
0.34	4.10	41.40	54.16	70	»	0.59	1.40	34.50	63.51	50	»
0.24	5.70	41.40	52.66	70	»	0.51	1.88	34.50	63.43	50	»
0.15	6.95	41.40	51.50	70	»	0.39	2.55	34.50	62.56	50	»
0.10	8.80	41.40	49.70	70	»	0.30	2.80	34.50	62.40	50	»
0.10	9.75	41.40	48.75	70	»	0.22	4.90	34.50	60.38	50	»
1.23	0.60	20.70	77.47	70	CaSO ₄ ·0.5H ₂ O	0.21	6.10	34.50	59.19	50	»
1.00	1.80	20.70	76.50	70	»	0.17	6.60	34.50	58.73	50	»
0.69	4.00	20.70	74.61	70	»	0.16	6.80	34.50	58.54	50	»
0.53	6.05	20.70	72.72	70	»	0.13	8.90	34.50	56.47	50	»
0.47	8.51	20.70	70.32	70	»	0.11	9.70	34.50	55.69	50	»
1.30	0.52	27.60	70.58	70	»	0.61	1.05	41.40	56.94	50	»
1.20	0.80	27.60	70.40	70	»	0.53	1.32	41.40	56.75	50	»
0.93	2.00	27.60	69.47	70	»	0.48	1.70	41.40	56.42	50	»
0.70	3.98	27.60	67.72	70	»	0.36	2.25	41.40	55.99	50	»
0.60	5.85	27.60	65.95	70	»	0.22	4.10	41.40	54.28	50	»
0.49	8.30	27.60	63.61	70	»	0.15	6.90	41.40	51.55	50	»
1.06	0.90	34.50	63.54	70	»	0.09	8.80	41.40	49.71	50	»
0.71	2.71	34.50	62.08	70	»	0.10	10.40	41.40	48.10	50	»
0.58	3.60	34.50	61.32	70	»	0.51	0.98	48.30	50.21	50	»
0.44	5.42	34.50	59.64	70	»	0.39	1.60	48.30	49.74	50	»
0.32	7.70	34.50	57.48	70	»	0.24	2.60	48.30	48.86	50	»
1.00	0.75	41.40	56.85	70	»	0.17	4.50	48.30	47.03	50	»
0.88	1.26	41.40	56.46	70	»	0.10	6.70	48.30	44.90	50	»
0.62	2.00	41.40	55.98	70	»	0.07	7.80	48.30	43.83	50	»
0.42	4.25	41.40	53.93	70	»	1.15	0.33	20.70	77.82	70	»
0.30	7.30	41.40	51.00	70	»	0.80	0.92	20.70	77.58	70	»
0.25	8.80	41.40	49.55	70	»	0.63	1.81	20.70	76.86	70	»
0.86	0.50	48.30	50.34	70	»	0.46	3.84	20.70	75.00	70	»
0.46	1.60	48.30	49.64	70	»	0.38	5.85	20.70	73.07	70	»
0.18	4.20	48.30	47.32	70	»	0.33	7.70	20.70	71.27	70	»
0.24	8.00	27.60	64.16	70	CaSO ₄	0.32	8.80	20.70	70.18	70	»
0.19	9.90	27.60	62.31	70	»	0.98	0.85	27.60	70.57	70	»
0.18	6.22	34.50	59.10	70	»	0.87	1.02	27.60	70.51	70	»
0.14	7.15	34.50	58.21	70	»	0.80	1.31	27.60	70.29	70	»
1.00	8.23	34.50	56.27	70	»	0.71	1.89	27.60	69.80	70	»
0.12	5.71	41.40	52.77	70	»	0.61	2.44	27.60	69.35	70	»
0.10	6.40	41.40	52.10	70	»	0.44	4.78	27.60	67.18	70	»
0.08	7.20	41.40	51.32	70	»	0.38	5.90	27.60	66.12	70	»
0.06	8.80	41.40	49.74	70	»	0.33	8.00	27.60	64.07	70	»
0.40	1.60	48.30	49.70	70	»	0.32	9.90	27.60	62.18	70	»
0.24	2.65	48.30	48.81	70	»	0.97	0.44	34.50	64.08	70	»
0.08	4.20	48.30	47.42	70	»	0.80	0.90	34.50	63.80	70	»
0.07	6.70	48.30	44.93	70	»	0.78	0.94	34.50	63.78	70	»
0.06	8.20	48.30	43.44	70	»	0.61	1.86	34.50	63.03	70	»
						0.43	3.88	34.50	61.19	70	»
						0.27	6.22	34.50	59.01	70	»

APENDICE B.

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE SOLUCIONES ACUOSAS DE ACIDO FOSFORICO^a

% en peso		Conductividad especifica, mho/cm					Conductividad molar, mho-cm ² /mol H ₃ PO ₄				
H ₂ PO ₄	P ₂ O ₅	25°C	35°C	42°C	50°C	75°C	25°C	35°C	42°C	50°C	75°C
1.519	1.101	0.01399	0.01511	0.01562	0.01622	0.01697	89.79	97.31	100.8	105.0	111.4
9.950	7.210	0.06223	0.06766	0.07041	0.07310	0.07652	58.27	63.58	66.39	69.15	73.33
27.08	19.62	0.1602	0.1756	0.1809	0.1830	0.2017	50.02	55.08	56.92	57.75	64.51
40.11	29.07	0.2003	0.2250	0.2341	0.2496	0.2796	38.97	43.99	45.89	49.13	55.68
54.72	39.65	0.2010	0.2233	0.2379	0.2527	0.3155	26.12	29.15	31.17	33.25	42.01
68.08	49.33	0.1558	0.1878	0.2067	0.2304	0.2908	14.96	18.12	20.02	22.33	28.59
81.39	58.98	0.09916	0.1246	0.1429	0.1663	0.2337	7.282	9.195	10.58	12.36	17.59
88.22	63.93	0.07466	0.09810	0.1149	0.1363	0.2014	4.812	6.352	7.464	8.882	13.29
93.10	67.46	0.06150	0.08361	0.1012	0.1227	0.1925	3.620	4.942	6.000	7.300	11.59
97.35	70.54	0.05093	0.07138	0.08774	0.1066	0.1728	2.780	3.914	4.827	5.881	9.610

^a Datos de Sklyrenko y Smirnov.

APENDICE C.

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DE MEZCLA DE SOLUCIONES DE
ACIDO FOSFORICO Y ACIDO SULFURICO

%		Conductividad especifica, mho/cm	
P ₂ O ₅	H ₂ SO ₄	20°C	80°C
26	0	0.197	0.317
28	0	0.205	0.338
28	1	0.223	0.374
28	2	0.242	0.413
28	3	0.259	0.450
28	4	0.274	0.482
30	0	0.210	0.358
30	1	0.220	0.392
30	2	0.241	0.428
30	3	0.256	0.459
30	4	0.270	0.493
32	0	0.214	0.373
32	1	0.229	0.407
32	2	0.242	0.438
32	3	0.254	0.466
32	4	0.263	0.498
34	0	0.215	0.388
34	1	0.227	0.417
34	2	0.238	0.443
34	3	0.248	0.469
34	4	0.257	0.493
38	0	0.210	0.409
38	1	0.218	0.429
38	2	0.223	0.450
38	3	0.228	0.468
38	4	0.232	0.482
42	0	0.191	0.408
54	0	0.123	0.350

BIBLIOGRAFIA

- (1) Kirk - Othmer. Encyclopedia of chemical technology, vol 17. 3th edition. Wiley - Interscience. 1988.
- (2) Torre Aceves N y Noriega Bernechea J. Modificación del hábito cristalino del sulfato de calcio. Tesis de maestría. UNAM. 1974.
- (3) Szekely J & Evans J. W. A structural model for gas-solid reactions with a moving boundary. Chemical Engineering Science. Vol 25. 1970.
- (4) Wen, C. Y. Noncatalytic heterogeneous solid fluid reaction models. Industrial & Engineering Chemistry. Vol 60. No 9. Sep. 1968.
- (5) Levenspiel, O. Ingeniería de las reacciones químicas. Ediciones Repla. México. 1987.
- (6) Foust, A.S. et al. Principles of Unit Operations. John Wiley and Sons. 1962.
- (7) Smith, J. M. Ingeniería de la cinética química. CECSA. México. 1989.
- (8) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol A10. Fifth edition.
- (9) Wyckoff, R. W. Crystal structures, vol 3. Second edition. Robert E. Krieger Publishing Company. 1981.

- (10) Perry, R. & Green, D. Perry's Chemical Engineers' Handbook. Sixth edition. Singapore. 1984.
- (11) Peraza Mendoza Carlos F. Cinética de la disolución de roca fosfórica en ácido fosfórico. Tesis. U.N.A.M. 1987.
- (12) Waggaman, W. M. Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers. Hafner Publishing. 1969.
- (13) Slack, A. V. Phosphoric acid. Fertilizer Science and Technologie Series. Vol 1.
- (14) Weber, W. C. and Pratt, C. J. "Wet process phosphoric acid manufacture" in Sauchelli, V. Chemistry and Technology of fertilizers. Reinhold Publishing Corp. New York. 1960.
- (15) Gilbert, R. and Moreno, E. Disolution of phosphate rock by mixture of sulfuric and fosforic acid. I. & E.C. Process Desing and Development. Vol 4, Oct 1965.
- (16) Sherwood, T. Pigford, R and Wilke, Ch. Mass Transfer. Mc Graw-Hill. Tokyo. 1975.
- (17) Reid, R. Prausnitz, J and Poling, B. E. The properties of gases and liquids. Fourth edition. Mc Graw-Hill. Singapore. 1988.