

Parámetros de control para producir ácido fosfórico por reacción química a partir de fosforita cubana

Julio Pedraza Gárciga ^{a, *}, <http://orcid.org/0000-0003-1780-5297>, (julio@uiss.edu.cu)
Erenio González Suárez ^b, <https://orcid.org/0000-0001-6963-1327>, (erenio@uclv.edu.cu)
Marlen Morales Zamora ^b, <https://orcid.org/0000-0003-2871-3312>, (marlenm@uclv.edu.cu)
Juan Esteban Miño Valdés ^c, <https://orcid.org/0000-0003-1033-3506>, (minio@fio.unam.edu.ar)

^a Centro de Estudios Ambientales, Universidad de Sancti Spiritus “Jose Martí” (USS), Cuba

^b Dpto de Ingeniería Química, Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas (UCLV), Cuba

^c Dto de Física, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Argentina

Resumen

El objetivo de este trabajo fue seleccionar los valores de los parámetros de control para producir ácido fosfórico por reacción química a partir de fosforita Cubana. Se caracterizó químicamente a la fosforita y se ensayaron varios esquemas tecnológicos para purificar la muestra en el laboratorio. Se aplicó un diseño de experimento del tipo factorial 2^k para encontrar la influencia de las variables en el proceso. Los parámetros que más influyeron fueron el tiempo de reacción seguido de la concentración del ácido sulfúrico (H_2SO_4) y la que menos influyó fue la temperatura de la reacción. En cuanto a las interacciones que más influyeron fueron la concentración del H_2SO_4 y el tiempo de reacción, seguida por el efecto combinado de la concentración del H_2SO_4 y la temperatura. Manteniendo una relación ácido-roca de 3:1, una concentración de H_2SO_4 del 65%, una temperatura de 70°C, una agitación de 500 r.p.m. y una granulometría de 0,1 mm, se obtuvo una conversión del 98% de P_2O_5 en ácido fosfórico.

Palabras Clave - Acido fosfórico, Fosforita, Parámetros de control, Reacción Química

Abstract

The objective of this work was to select the values of the control parameters to produce phosphoric acid by chemical reaction from Cuban phosphorite. Phosphorite was chemically characterized and various technological schemes were tested to purify the sample in the laboratory. A 2^k factorial type experiment design was applied to find the influence of the variables in the process. The parameters that most influenced were the reaction time followed by the concentration of sulfuric acid (H_2SO_4) and the one that least influenced was the reaction temperature. The most influential interactions were the H_2SO_4 concentration and reaction time, followed by the combined effect of H_2SO_4 concentration and temperature. Maintaining an acid-rock ratio of 3: 1, a concentration of H_2SO_4 of 65%, a temperature of 70°C, an agitation of 500 r.p.m. and a particle size of 0.1 mm, a conversion of 98% of P_2O_5 in phosphoric acid was obtained.

Keywords - Phosphoric acid, Phosphorite, Control parameters, Chemical Reaction

1. Introducción

La exitosa operación de una futura planta química o de un proceso energético dependerá siempre de la etapa de diseño de la misma. En esta etapa el proceso de toma de decisiones debe estar fundamentado en un correcto conocimiento de todo lo concerniente a materias primas a emplear, tecnologías factibles de usar, precio y calidad de los productos, contaminación del medio ambiente y del dominio cabal de un conjunto de variables de diseño y económicas que inciden en la futura competitividad del proceso objeto de diseño que no se pueden obviar.

Los recursos minerales tendrán una gran trascendencia en un futuro inmediato [1] por lo que debe profundizarse en el escalado industrial de su procesamiento para productos necesarios a la economía de los diferentes países, en particular el ácido fosfórico (H_3PO_4). Este ácido industrial es importante en la manufactura de productos industriales como detergentes, decapado de aceros (luego del tratamiento térmico y posterior fosfatación), en la industria de alimentos y bebidas (como en refrescos tipo cola para darles un gusto levemente ácido). Con fosfato de calcio $Ca_3(PO_4)_2$ sintético, producido por ácido fosfórico se recubren implantes ortopédicos de acero inoxidable o titanio para reparar el sistema óseo del cuerpo humano [2].

La información sobre los principales yacimientos existentes en Cuba de estos minerales fosfáticos, indican la existencia de uno con un contenido aceptable del que existe un detallado informe de su localización y posible explotación. El análisis geológico del yacimiento nos permite llegar a la conclusión de que los contenidos de P_2O_5 van aumentando hacia la profundidad y hacia el contacto con las margas comienzan a disminuir [3].

Es por lo tanto un interés social la explotación del yacimiento como materia prima para la producción de ácido fosfórico objetivo al que contribuye este trabajo.

El ácido fosfórico se produce básicamente al poner roca fosfórica molida en la mezcla de ácido sulfúrico y ácido fosfórico parcialmente reciclado, descomponiendo la roca en producto de ácido fosfórico y sulfato de calcio (este dihidrato es yeso) y separando el producto de ácido fosfórico y el yeso a través de la filtración [4].

La roca fosfórica tiene muchas impurezas, en cantidades y proporciones variables. Los efectos de estas impurezas se manifiestan en el sistema de reacción, mientras que otros efectos se ven en el proceso de filtración o en las propiedades del producto final, el ácido fosfórico [5].

Los aspectos a considerar en el diseño de una planta de ácido fosfórico para valores básicos o nominales han sido ordenado por Hernández Couceyro [6] e incluye entre otros los siguientes cálculos: a) transportador de bandas, b) torre de absorción, c) reactor, d) filtros, e) tanques, f) protección contra la corrosión.

El objetivo de este trabajo fue seleccionar los valores de los parámetros de control para producir ácido fosfórico por reacción química a partir de la fosforita de Cuba.

2. Materiales y Métodos

Un aspecto que se debe tener en cuenta en el diseño de este equipamiento es la gran corrosión que sufre el metal empleado en su construcción por la mezcla de ácidos presentes en el proceso.

Por esta razón todas las partes de los equipos que estarán en contacto con la mezcla reaccionante deberán ser recubiertas con un material químicamente resistente. Según una tecnología desarrollada por la Compañía Dorr, pueden emplearse satisfactoriamente recubrimientos de 10 mm de espesor de plomo, observándose una velocidad de corrosión menor a 0,003 mm/año. Este recubrimiento puede ser usado en tanques de almacenamiento, tuberías, bombas, válvulas pre-mezcladoras, sedimentadores, y filtros entre otros. Los agitadores son hechos de plomo con granos de esmeril incrustados en la superficie, garantizando así gran resistencia a la abrasión. Los espesores de recubrimiento deben ser uniformes [6].

2.1. Protección del medio ambiente.

Desde el punto de vista de la agresividad de los residuales, el proceso de producción de ácido fosfórico se puede catalogar de poco agresivo, por la alta recuperación que se logra de los mismos y por los múltiples usos que tienen en otras ramas económicas.

El flúor y el ácido fluorhídrico que escapan en el proceso de reacción química se recuperan como ácido fluosilícico (H_2SiF_6) mediante un proceso de absorción con reacción química, y este ácido fluosilícico se puede utilizar como un potente insecticida de amplio uso en la agricultura. De forma similar la torta, residual del proceso de filtración, por su alto contenido de yeso puede ser utilizada para la producción de cementos hidráulicos y diversos materiales de construcción.

Waggaman [7] ofrece una lista bastante amplia de los posibles usos de estos residuales, contribuyendo a la no contaminación del medio ambiente.

La caracterización química del mineral ha sido reportada por [3], y se presentan los resultados en la tabla 1.

Tabla 1. Caracterización química de la fosforita

Compuesto	%	Compuesto	%
SiO ₂	8,10	K ₂ O	0,28
Al ₂ O ₃	4,96	P ₂ O ₅	29,16
Fe ₂ O ₃	3,55	MnO	0,03
TiO ₂	0,19	SO ₃	< 0,10
CaO	45,54	P.P.I	7,20
MgO	0,48	F	0,29
Na ₂ O	0,53	Materia Orgánica	0,48

Fuente: Pedraza Gárciga [3]

La caracterización mineralógica se realizó según las Normas Ramales de la Industria Básica de Cuba [6], que se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Análisis mineralógico de la fosforita

Compuesto	%
Colofana	32
Carbonatos	60
Glauconita	Raros granos
Cuarzo	2
Restos de fósiles	3
Granos carbonatados con inclusiones bituminosas	1
Óxidos e hidróxidos de hierro	2
Hematita	Raros granos

Fuente: Hernández [6]

2.2. Procedimientos aplicados a la muestra

En el proceso de beneficio ensayado a la muestra para obtener concentrados de P₂O₅ de alta ley para ser usados en la elaboración del ácido fosfórico y la eliminación de impurezas (arcillas) que afectan

principalmente la etapa de filtración en el proceso de obtención del ácido. Se estudió la combinación de los siguientes esquemas tecnológicos:

- Trituración
- Lavado y Clasificación.
- Flotación y Decantación
- Calcinación.

El ácido fosfórico se puede fabricar mediante un proceso térmico o un proceso húmedo; sin embargo, la mayor parte del ácido fosfórico, aproximadamente el 96%, se produce utilizando el método húmedo, comúnmente para producir fertilizantes. Mediante el proceso térmico se obtienen productos químicos de mayor pureza [8].

La primer etapa es la trituración de la materia prima, se utiliza la trituradora convencional de quijada.

La segunda etapa es de preparación química de la materia prima mediante la calcinación de la roca, se lleva a cabo en un horno rotatorio.

La tercer etapa se efectúa con un molino de bolas, allí se alcanza el tamaño de partículas requerido.

La cuarta etapa se mezcla el mineral con el ácido sulfúrico.

La quinta etapa va a estar integrada por una batería de tres reactores. En realidad esta etapa y la anterior son de reacción química que se complementan para lograr una adecuada conversión del mineral.

La sexta etapa es de separación de los productos de la reacción, esto se hace mediante la filtración. En esta etapa se produce una recirculación de corriente débil de ácido fosfórico al inicio de la reacción, encaminado a aumentar la recuperación en el sistema y el producto fundamental de la etapa pasa a la siguiente etapa.

La séptima etapa es la decantación. El licor claro es concentrado mediante un proceso de evaporación. El concentrado se recircula en búsqueda de un mayor enriquecimiento de la concentración de salida. El reactor consiste en un tanque agitado grande de acero, recubierto con caucho, con un tubo de aspiración en el centro. Un agitador de acero inoxidable es colocado dentro del tubo. La suspensión alimentada es mezclada con el contenido que hay dentro del equipo debido a la alta velocidad de recirculación. El ácido sulfúrico es dispersado en la superficie de la suspensión e internamente mezclado con el contenido que hay dentro del equipo (reactor) y agitado para dispersar cualquier espuma.

Diferentes procesos usan ácido sulfúrico al 93 % sin diluir lo cual elimina intercambio de calor, bombas y controles requeridos para la dilución. El calor de reacción es constantemente removido. Por la parte superior se conecta a una fuente de vacío. El reactor puede ser operado continuamente en un rango relativamente amplio de temperaturas de solución. Los gases del reactor son pasados a un condensador barométrico, aquí prácticamente todas las impurezas son eliminadas con el agua en el condensador. No se necesita una etapa de lavado. No se reportan datos económicos sobre el proceso.

Este proceso tiene un costo de inversión, operación y mantenimiento bastante bajos utilizando un reactor especial arreglado, adaptable a plantas existentes. Las rocas al igual que en todos los procesos

requiere una preparación especial que incluye la digestión con ácido sulfúrico. Se produce un ácido fosfórico con un contenido de P_2O_5 de un 30 a 32 % con una alta recuperación de P_2O_5 . El centro del proceso es un sistema de reacción a lazo.

En un recipiente la roca fosfórica se disuelve dentro de pulpa líquida a presión atmosférica. El ácido sulfúrico se añade desde un recipiente a vacío que se encuentra colocado en un nivel superior para provocar una mayor concentración del ácido. En este recipiente se hace recircular un flujo de pulpa. El flujo de pulpa desciende por gravedad a través de ambos recipientes, esto impide el asentamiento de sólidos en el evaporador.

Generalmente en este proceso se logran altas recuperaciones de P_2O_5 del orden de 95 %.

Se trabaja a altas razones de recirculación, siendo posible esto por el uso de controles que permiten la retención de temperaturas y concentración de iones dentro de estrechos límites. Este sistema elimina o reduce al mínimo los requerimientos de molienda, obvia agitadores y sus altos consumos de potencia, brinda una reducción en el tamaño de los recipientes de vacío.

Si analizamos todas las variantes tecnológicas podemos hacer notar que todas por lo general constan de tres etapas principales: una de reacción química (que puede ser con uno o varios reactores, convencionales o con modificaciones tecnológicas), una etapa de agotamiento de los gases producidos por la reacción química (en general una etapa de absorción química) y una etapa de separación de los productos de la reacción (en general una etapa de filtración).

Por lo tanto a la hora de confeccionar cualquier esquema tecnológico a partir de la información reportada en la literatura es necesario tener en cuenta estas tres etapas principales.

Sobre la base de estas tres etapas principales analizaremos cuáles son las variables que más influyen en el proceso según la literatura científica y cómo éstas deben ser tenidas en cuenta en el posterior proceso de diseño.

3. Resultados y Discusión

3.1. Influencia de algunos parámetros en el control operacional de éste proceso.

1) Temperatura:

Es evidente que los tejidos de los filtros están sujetos a la descomposición, encogimiento o deformación si se exponen a una elevada temperatura lo cual resulta imperceptible cuando se opera a bajas temperaturas. Debe tenerse en cuenta que las soluciones de ácido fosfórico contienen ácido sulfúrico libre e hidrofúosílico y que estas combinaciones son extremadamente corrosivas para la mayoría de los materiales especialmente a temperaturas elevadas y que también estas condiciones de temperatura impiden la utilización de gomas como recubrimiento de los reactores.

Otro aspecto a considerar es que todas las soluciones producidas están saturadas con yeso y con fluosilicatos de sodio y potasio que son formadoras de costras, y que mientras menor sea la temperatura de operación, especialmente en los filtros, bombas y tuberías, habrá menos formación de las mismas.

No existen evidencias de que se obtenga una mayor extracción al elevar la temperatura aunque obviamente sí se acelerará la reacción.

Debido a la naturaleza exotérmica de las reacciones cuando se produce ácido fuerte y utilizando ácido sulfúrico en altas concentraciones se requiere un enfriamiento artificial excepto en las plantas pequeñas. Algunas industrias utilizan aire a baja presión para el enfriamiento por evaporación, lo cual tiene como ventaja adicional permitir la producción de un ácido más fuerte o alternativamente usar mayores cantidades de agua de lavado.

2) *Concentración del ácido sulfúrico a emplear:*

Este aspecto es importante porque cuando se emplea ácido a altas concentraciones el calor de reacción es muy grande y cuando se emplean concentraciones pequeñas la elevación de la temperatura es tan pequeña que se reduce considerablemente la velocidad de la reacción.

Pozín [9] considera que son la concentración de los iones hidronio y la viscosidad de la solución los que constituyen los factores principales (en el campo de las altas concentraciones) que determinan la velocidad de disolución de la apatita en la mezcla de los ácidos sulfúricos y fosfóricos.

A medida que se gasta H_2SO_4 fuertemente disociado y se acumulan en la solución sales y H_3PO_4 poco disociado la actividad de la solución y la velocidad del proceso disminuyen.

3) *Relación ácido-roca.*

La cantidad de ácido usado por cantidad de roca es una variable importante debido a su efecto en la economía del proceso.

El aumento del ácido por unidad de roca incrementa la cantidad de fase líquida y eleva considerablemente la velocidad de la reacción inicial.

Cuando hay un gran exceso de ácido el incremento de la velocidad de reacción resulta más que compensado por el volumen del líquido, la velocidad total de reacción es afectada principalmente por la cantidad de fase líquida.

Con la práctica se ha establecido la relación ácido-roca en los límites de 2,5-3,5 afirma Pedraza [3]. Waggaman [7] ha demostrado que si se trabaja para valores por debajo de esta relación la reacción química ocurre de forma incompleta produciéndose una mezcla pastosa que dificulta la agitación y las demás etapas del proceso.

4) *Granulometría:*

La mayoría de los autores entre ellos pureza Waggaman [7], Pozín [9] y Ho [10], aseguran que mientras más fina sea la roca reaccionará mejor con el ácido siempre que haya una eficiente agitación ya que las rocas muy finas tienden a aglomerarse bajo agitación insuficiente formando agregados bastos. Se recomienda que la roca pase por mallas de 100 y 200 mesh (0,15 mm y 0,074 mm).

La velocidad de descomposición de la apatita por los ácidos es directamente proporcional a la superficie externa de los granos del mineral. Los granos gruesos poseen una superficie total relativamente pequeña, ellos reaccionan lentamente lo que conduce a una disminución gradual de la velocidad de disolución de la apatita al final de la reacción. Las fosforitas sedimentarias que contienen fluoroapatita en forma de granos finos (menos de una micra) se descomponen a una gran velocidad.

3.2. *Descripción del proceso químico.*

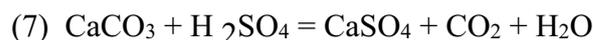
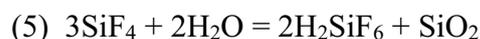
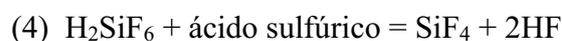
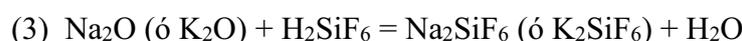
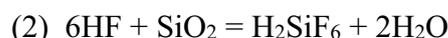
Casi todas las rocas fosfáticas, excepto las de origen muy reciente tienen una composición química que se corresponde con la fluoroapatita $3 Ca_3(PO_4)CaF_2$ y contienen muchas impurezas entre las que

se incluyen la materia orgánica, óxidos de hierro y aluminio, sílice, carbonatos, sulfatos y cloruros de cal y magnesio y pequeñas cantidades de Sodio, Potasio, Titanio, Zinc, Cobre, Manganeso, Arsénico, Cromo, Vanadio y Uranio.

La reacción principal que ocurre se puede visualizar en dos etapas:



Además ocurren determinado número de reacciones secundarias, entre las más importantes tenemos:



Aquí debemos considerar que:

En la reacción (1) el ácido fluorhídrico liberado reacciona casi inmediatamente con la sílice para formar, en la reacción (2), ácido fluosilícico H_2SiF_6 . En la reacción (3) cualquier Sodio o Potasio presente reacciona para formar fluosilicatos de Na_2SiF_6 ó K_2SiF_6 . Estos componentes son fuentes de problemas, ya que en la mayoría de los casos el ácido fosfórico se saturará con ellos y como éstos tienen empinadas curvas de solubilidad contra la temperatura, son la causa primaria de formación de costras en las tuberías y equipamientos.

Con la presencia de ácido sulfúrico fuerte y altas temperaturas, reacción (4), se descompone el ácido fluosilícico y se produce el SiF_4 que con la presencia de humedad en torres de depuración y conductos de hierro se convierte en sílice y ácido fluosilícico, reacción (5). En la reacción (6) el hierro y el aluminio se transforman en fosfatos y el carbonato de calcio que es uno de los principales materiales de ganga en algunos depósitos es un consumidor de ácido sulfúrico, reacción (7).

Esta es una breve reseña de las reacciones químicas involucradas en este proceso que como puede apreciarse es relativamente simple y su complicación está determinada por la naturaleza impura de las materias primas.

El ácido fosfórico puro no es muy corrosivo, pero cuando contiene pequeñas porciones de ácido sulfúrico libre y ácido hidrofúosilícico y probablemente en períodos cortos de tiempo, ácido fluorhídrico, se torna muy activo contra los materiales de construcción.

Otro factor que hace complejo el proceso, es la química física involucrada en la producción del tipo y tamaño óptimo de los cristales de sulfato de calcio y la conversión máxima del fosfato en ácido fosfórico.

El sulfato de calcio puede ser precipitado con varios grados de hidratación, dependiendo de la concentración y temperatura de la solución. Este puede precipitar como dihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), semihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), o anhidrita (CaSO_4).

Cuando el mezclado no es lo suficientemente intenso, las partículas de fosfato al caer en la espuma casi inmóvil forman unas bolitas que al interactuar con el H_2SO_4 se cubren con una capa de cristales de sulfato de calcio.

Todos los autores coinciden en que la química física de las reacciones involucradas en este proceso siguen de forma general los pasos anteriormente esbozados.

3.3. La incertidumbre en el escalado para el diseño de los equipos.

Como puede apreciarse del análisis de los principales parámetros del proceso, prácticamente en todos existe incertidumbre, observándose lo anterior, por ejemplo, en la temperatura de la reacción donde varios autores reportan diferentes temperaturas en dependencia de la concentración de ácido sulfúrico a emplear, concentración ésta que puede variar de un proceso a otro en dependencia de las condiciones operacionales del mismo.

De forma similar ocurre con la granulometría y con la relación ácido-roca, si consideramos que un factor primordial a tener en cuenta es la calidad de la materia prima (para nuestro caso particular la roca fosfórica) en lo referido a contenido de P_2O_5 , caracterización mineralógica y química de la misma, así como la determinación de los métodos de beneficio más idóneos para la fosforita cubana.

Urge, por tanto, llevar a cabo un trabajo experimental que minimice la incertidumbre presente en los principales parámetros del proceso de manera tal de lograr un diseño y un escalado del mismo sobre bases seguras.

En condiciones de incertidumbre el diseño de plantas permite determinar la importancia de realizar gastos en el trabajo experimental, de manera que se disminuyan las pérdidas por sobrediseño innecesario, por ineficiencia en las operaciones, o por carencia de cobertura en la capacidad de las instalaciones [11].

3.4. Selección de las condiciones de operación para el proceso de obtención de ácido fosfórico a escala de laboratorio. Etapa de reacción química.

Para éste propósito se desarrolló un diseño de experimentos del tipo factorial 2^k González Suarez et al. [12] donde se consideraron como variables independientes la concentración del ácido sulfúrico, el tiempo de reacción y la temperatura, ya que estos son los parámetros que más influyen sobre la velocidad de la reacción según lo referido en la bibliografía consultada. Se fijó una granulometría de 100 mesh, que es la más recomendada por la mayoría de los autores. Se consideró como variable dependiente la conversión de P_2O_5 .

Se realizaron 16 corridas experimentales o sea los 8 puntos del diseño con sus respectivas réplicas, los resultados aparecen en la tabla 3 que se muestra a continuación:

Tabla 3. Diseño de experimentos

Experimento	X1	X2	X3	Y1	Y2	Ymedio
1	+	+	+	0,921	0,906	0,9135
2	-	+	+	0,821	0,852	0,8365
3	+	-	+	0,753	0,734	0,7435
4	-	-	+	0,910	0,906	0,9080
5	+	+	-	0,906	0,921	0,9135
6	-	+	-	1,000	0,970	0,9850
7	+	-	-	0,753	0,734	0,7435
8	-	-	-	0,920	0,998	0,9590

X1 = Concentración del ácido sulfúrico a añadir: 65% (-) y 80% (+)

X2 = Tiempo de reacción: 4 h (-) y 6 h (+); X3 = Temperatura de la reacción: 70°C (-) y 80°C (+)

Y = Conversión de P₂O₅ en la reacción en %; **Fuente: elaboración propia (2020)**

Posteriormente se calcularon los coeficientes obteniéndose que:

$b_0 = 0,875$; $b_1 = 0,0468$; $b_2 = 0,0368$; $b_3 = 0,0249$; $b_{12} = 0,0482$; $b_{13} = 0,0249$;

$b_{23} = 0,0122$; $b_{123} = 0,0122$,

Siendo $S(y)^2 = 0$, tendremos que $S_{bj} = \pm 0,0059$ y $S(pe) = 0,0002853$,

luego el modelo quedará:

$$Y = 0,8753125 - 0,0468125.X1 + 0,0368125.X2 - 0,0249375.X3 + 0,0481875.X1X2 + 0,0249375.X1X3 - 0,0121275.X2X3 + 0,0121875.X1X2X3. \quad (1)$$

Al analizar estos resultados y además comprobar si es adecuado este modelo. Con el criterio F se obtiene que $F_{calc.} = 0$ y $F_{tab.} = 3.84$ González Suárez et al. [13].

Se concluye que el modelo obtenido es adecuado y puede ser utilizado dentro de los niveles seleccionados de variación de las variables del proceso (variables independientes), para predecir el comportamiento del proceso de reacción en la producción de ácido fosfórico.

La variable que más influye en el proceso es el tiempo de reacción seguido de la concentración del H₂SO₄ y la que menos influye es la temperatura de la reacción. En cuanto a las interacciones la que más influye es entre la concentración del H₂SO₄ y el tiempo de reacción seguida por el efecto combinado de la concentración del H₂SO₄ y la temperatura.

En los resultados anteriores se observa que la influencia del beneficio en la etapa de reacción química no es determinante, pues no se produce un incremento notable en la conversión al realizar la extracción, no obstante, sí consideramos importante estudiar la influencia de este procedimiento en la etapa de filtración, pues Waggaman [7] plantea que esta eliminación de arcilla favorece en gran medida esta etapa.

De acuerdo con el estudio optimizado del modelo mediante el software Statgraphics 5.1, los parámetros de mejor resultado dentro de la región experimental fueron los siguientes:

Concentración de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 65 \%$.

Tiempo de reacción = 6 h

Temperatura de la reacción = $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Conversión de $\text{P}_2\text{O}_5 = 98 \%$.

Estos valores cayeron dentro del rango reportado por la mayoría de los autores en la literatura científica consultada según [12] y [13] para éste proceso, observándose la incidencia que desempeña el tiempo de reacción como variable que más influye en el proceso de reacción.

Aunque el tiempo determinado es de 6 h como pudo apreciarse en los resultados anteriores, decidimos emplear un tiempo máximo de reacción de 4 h, ya que con este tiempo lográbamos una conversión casi total que satisfacía los aspectos investigados en nuestro trabajo y esto se decidió con vista a lograr un ahorro del tiempo de experimentación y fundamentalmente de energía, lo cual es obvio en los momentos en que se desarrolló ésta investigación.

Se debe enfatizar el papel que desempeña los diseños de experimentos en la determinación de las mejores condiciones de operación de un proceso, incrementándose este papel a medida que aumenta la incertidumbre en las principales variables tecnológicas de un proceso determinado Concepción Toledo et al. [14].

3.5. *Influencia de la temperatura en la conversión de P_2O_5*

Sin pretender hacer un estudio cinético de esta reacción, ni siquiera determinar cuál es la etapa controlante de la misma, ya que esto requiere de un gran número de experimentos y además se encarece mucho la investigación sobre el proceso, nos proponemos al menos estudiar la influencia de la temperatura y del tamaño de partículas en el proceso de reacción y tener un criterio de cuál es la etapa que más influye en este proceso, si la etapa química o la física y corroborar los resultados obtenidos en los experimentos anteriores.

Como se conoce, la etapa química depende mucho más de la temperatura que las etapas físicas por eso trabajando a una granulometría constante (100 mesh) por ser la más recomendada en la literatura científica consultada [13] y utilizando la concentración de H_2SO_4 determinada anteriormente (65%) realizamos experimentos a diferentes temperaturas: 60, 70, 80 y $90 \text{ }^\circ\text{C}$ para obtener el verdadero efecto de la temperatura sobre la conversión de P_2O_5 y poder analizar si la etapa controlante es la difusión a través de la película y la ceniza o si es la reacción química.

3.6. *Influencia del tamaño de partícula en la conversión de P_2O_5*

Con el objetivo de corroborar que para nuestro sistema las etapas de mayor influencia son las físicas, se realizaron una serie de experimentos, donde determinamos el % de P_2O_5 y la conversión en las primeras cuatro horas de reacción a diferentes tiempos, manteniendo constante la temperatura y variando la granulometría.

El plan experimental consistió en obtener valores de extracción de P_2O_5 en las primeras dos horas cada 15 minutos y posteriormente en las dos horas restantes cada media hora obteniendo una tabla de valores de conversión contra tiempo.

El tamaño de partículas ensayado fue de: 0,15 - 0,5 - 1,0 - 1,5 mm.

Este intervalo se escogió considerando las diferentes granulometrías usadas industrialmente.

Los resultados en términos de % de P_2O_5 y conversión fueron analizados estadísticamente.

Al analizar detenidamente el modelo encontrado para el estudio cinético, ver ecuación 2:

$$\tau = 4,01.R^{0,3 (\ln R) - 1,05} \quad (2)$$

Se observa que la dependencia entre τ y R no es lineal, ni cuadrática ni está entre 1,25 y 2,5, lo que presupone que exista un efecto combinado de las etapas físicas y químicas en el control de la velocidad global del proceso en estudio, con más incidencia de las etapas físicas, si se tienen en cuenta los resultados de los experimentos a diferentes temperaturas. Es evidente que este sistema es muy complejo en el que ocurren muchas reacciones a la vez y la cinética o etapa controlante debe producirse de un estudio más profundo.

3.7. Etapa de filtración: breve descripción del estudio experimental

En la metodología para el diseño de un filtro fue necesario conocer las características de la torta, del medio filtrante y la presión de trabajo. Es por ello que se hace necesario, ante todo, determinar si la torta es compresible o incompresible. Para dicha determinación se usó la técnica de compresión-permeabilidad propuesta por Perry y Chilton [15].

Se realizaron ensayos de laboratorio para cuatro presiones compresivas. Posteriormente se calculó la resistencia específica de la torta para cada una de las presiones aplicadas, obteniéndose claramente, de acuerdo a los resultados, que la torta es compresible.

Por último se consideró como presión de trabajo $1,2 \cdot 10^5$ Pa, cuyo valor de resistencia específica ya se había calculado, y que sirvió junto con el tiempo de filtración y la resistencia específica de la torta y del medio filtrante para el diseño del filtro.

4. Conclusiones

1. La variable que más influyó en el proceso fue el tiempo de reacción, seguido de la concentración del ácido sulfúrico y la que influyó en menor medida fue la temperatura de la reacción; en cuanto a las interacciones las de mayor influencia fueron: la concentración del H_2SO_4 y el tiempo de reacción seguida por el efecto combinado de la concentración del H_2SO_4 y la temperatura.
2. Los parámetros de la reacción química transcurrieron manteniéndose en una relación ácido-roca de 3:1, una concentración de H_2SO_4 del 65%, una temperatura de $70^\circ C$, una agitación de 500 rpm. y una granulometría de 0,1 mm. Bajo estas condiciones se obtuvo una conversión del 98% de P_2O_5 en ácido fosfórico.
3. La ecuación que describió el comportamiento de la conversión a través del tiempo para este sistema respondió a la forma: $X = A_0 + A_1.t + A_2.t^2$ donde la influencia de la temperatura sobre la conversión no fue tan marcada dentro del rango de temperaturas ensayadas.

Referencias

- [1] I.L.Cru, (2018). Caracterización y análisis de mercado internacional de minerales en el corto mediano y largo plazo con vigencia hasta el año 2035. (2018).

- [2] W.Schorr, et al. "Selección de materiales para la fabricación de equipamiento en plantas productoras de ácido fosfórico." *Química Hoy* 1(4) pp.41-46 (2011).
- [3] J.Pedraza Gárciga (1997). "Diseño de una planta química para la producción de ácido fosfórico en condiciones de incertidumbre". Santa Clara, Tesis en opción al Grado Científico de Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas
- [4] N.Awwad et al., (2013). "Successive processes for purification and extraction of phosphoric acid produced by wet process." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 74: 6974. (2013).
- [5] B.V.Salas et al. "Phosphoric Acid Industry: Problems and Solutions." *Phosphoric Acid Industry: Problems and Solutions*: pp.83. Floride, EEUU (2017)
- [6] A.Hernández Couceyro, (2019): "Diseño de una planta química para la producción de ácido fosfórico a partir de la fosforita cubana". Trabajo de diploma para terminación de estudios de Ingeniería Química. UCLV (2019).
- [7] W.H.Waggaman, (1990). "Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizer", Reinhold Publishing Corp. New York, EEUU.
- [8] H.A.El-Boraey et al., (2017). "Beneficiation of Low-Grade Phosphate Ore Using Desliming and Gravity Separation Technique." *Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences (JCBPS)* Vol.7 N°2 pp.301, (2017).
- [9] M.E.Pozin (1990). "Tecnología de las sales minerales". Editorial Química Vol.1, pp.80 -88. Leningrado, Rusia.
- [10] R.H.Ho y Zimpfer (1995). "Comments on the Investigation of Phosphogypsum for Embankment Construction". Proceeding of the second workshop on by-products of phosphate industries, The Floride Institute of Phosphate Research. <http://grandviewresearch.com/industry-analysis/fluorosilic-acid-market>. Retrieved junio (2019).
- [11] E.González Suárez, (2005). "Vías para el diseño de nuevas instalaciones de la industria quím. fermentativa y farmacéutica". ISBN: 959-05-0377-2. Editorial Científico Técnica, pp.-262-263, La Habana Cuba (2005).
- [12] E.González Suárez, A. Curbelo Sánchez, J.B. de León Benítez, J.E. Miño Valdés, B. (2021a) "Diseños de experimentos en la búsqueda de las condiciones óptimas para la transferencia de tecnologías" Vol.3 N°1, enero-junio 2021, pp.77-86. ISSN 2618-5520 on line. Edit.Fac Ing UNaM, Argentina (2021).
- [13] E.González Suárez, D.N.Concepción Toledo, J.E. Miño Valdés, A.Pérez Martínez V. Cerda Mejías (2021b). "Gestión del conocimiento en la industria de procesos con apoyo de herramientas matem.". ISBN 978-959-312-437-9. Edit.Feijoo UCLV Sta.Clara Cuba (2021)
- [14] D.N.Concepción Toledo, E. González Suárez, J. López Bastida, F.Ram os Miranda; "Gestión del conocimiento en la proyección científica de la industria química mediante diseños experimentales". *Revista Universidad y Sociedad*, pp.446-451, Cienfuegos Cuba (2021).
- [15] R.H.Perry y C.H.Chilton. "Manual del Ingeniero Químico". 6ta Edición. Editorial McGraw Hill, Vol.2 Capítulo 19 pp.73-100. Nueva York, EEUU (1992)