



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Metalúrgica

**ESTUDIO CINÉTICO DE LA DESULFURACIÓN DE
COBRE BLÍSTER MEDIANTE LA INYECCIÓN DE
BURBUJAS INDIVIDUALES DE AIRE**

Tesis para optar al grado de Magíster en
Ingeniería Metalúrgica

Por: Maximiliano Fernando Roa Jofré
Profesor Guía: Dr. Víctor Parra Sánchez

Concepción, Chile 2022

Resumen

La presente Tesis de Magíster se contextualiza en el área de la pirometalurgia del cobre, específicamente en el proceso de conversión en baño fundido de matas sulfuradas de cobre. La tendencia actual respecto de los avances tecnológicos en las fundiciones de cobre se perfila hacia el desarrollo e implementación de procesos de carácter continuo. Por este motivo, la actual investigación pretende contribuir al conocimiento fundamental de los procesos físicos y químicos que ocurren durante la desulfuración de cobre blíster para obtener información relevante en el diseño y desarrollo de una tecnología de conversión continua.

El trabajo de investigación se centra en el desarrollo de un modelo cinético fundamental basado en un enfoque Euleriano-Lagrangiano para el seguimiento de la trayectoria de reacción de burbujas individuales de aire suministradas bajo el baño de cobre blíster fundido. Para su resolución, el modelo matemático requiere la especificación de cinco parámetros cinéticos, todos con significado físico. Los valores especificados debieron ajustar razonablemente las predicciones del modelo a los datos obtenidos experimentalmente. La validación del modelo cinético se efectuó comparando las curvas de concentración de azufre remanente en el fundido (a través de un parámetro de correlación), la tasa de generación de SO_2 en los gases de salida y la interpretación física de los valores ajustados de los parámetros cinéticos respecto de la información colectada experimentalmente.

En total, se simularon 10 condiciones de oxidación, variando la temperatura de operación en el intervalo de 1220 °C a 1270 °C, con el uso de inyectores de 5 mm x 3 mm, 6 mm x 4 mm y 7 mm x 5 mm de diámetro, situados a 4.0 cm y 7.5 cm respecto de la superficie del fundido. Las predicciones del modelo cinético concordaron razonablemente con los datos experimentales obtenidos para todas las condiciones probadas alcanzando un valor promedio para r^2 de 0.979.

De acuerdo con las predicciones del modelo cinético, el transporte de las especies reactivas en la fase fundida controlan mayormente la cinética global del proceso, identificando un tercer periodo de oxidación como la etapa cinética crítica para la desulfuración. Además, el consumo de oxígeno de las burbujas de aire suministradas resultó ser independiente de la composición del fundido y ocurre completamente en posiciones cercanas al punto de inyección. Para completar el proceso de desulfuración se requiere el suministro constante y eficiente de oxígeno fresco para vencer la inercia química del fundido. Desde el punto de vista de la operación industrial, no es posible definir las condiciones del suministro del gas oxidante para cumplir con el requerimiento de calidad de cobre metálico, sin embargo, se precisa mantener un balance entre el consumo de oxígeno para el proceso de desulfuración y conversión, promoviendo condiciones de agitación adecuada para el transporte

de las especies reactivas en el fundido, pero evitando la contaminación excesiva con azufre del producto metálico.

Se considera que los resultados obtenidos en la presente Tesis de Magíster sean de utilidad para el desarrollo de nuevas tecnologías de conversión continua de cobre que reemplacen finalmente al reactor actual tipo Peirce – Smith cuyas desventajas operacionales son ampliamente conocidas.

Abstract

This research focuses on copper pyrometallurgy, specifically in the molten bath conversion process of copper sulfide mattes. Technological advances in copper refining are oriented towards the development and implementation of continuous processes. Thus, the current research aims at contributing to the fundamental knowledge of the physical and chemical phenomena occurring during the blister copper desulfurization to obtain relevant information for the design and development of a continuous conversion technology.

A fundamental kinetic model based on an Eulerian-Lagrangian approach to follow the reaction path of single air bubbles supplied under the molten blister copper bath, was developed. For its resolution, the mathematical model requires the specification of five kinetic parameters to adjust reasonably the predictions of the model to the data obtained experimentally. The validation of the kinetic model was carried out based on the following: a) fitting of the remaining sulfur concentration curves in the molten bath with respect to the data collected experimentally (measured by a correlation parameter); b) the qualitative inspection of the SO₂ generation rate in the combustion gas and c) the physical interpretation of the fitted values of the kinetic parameters.

Ten oxidation conditions were simulated, varying the operating temperature (1220 °C to 1270 °C), the dimensions of the injectors (5 mm to 7 mm of external diameter x 3 mm to 5 mm of internal diameter), located at 4.0 cm and 7.5 cm with respect to the melt surface. The kinetic model predictions agreed reasonably with the experimental data reaching an average value for r^2 of 0.979 for all conditions tested.

According to the model predictions, the transport of reactive species in the molten phase mostly controls the overall kinetics of the process, identifying a third oxidation period as the critical kinetic stage for desulfurization. Furthermore, the oxygen consumption of the supplied air bubbles was independent of the molten blister copper composition and occurred entirely at positions close to the injection location. To complete the desulfurization process, a constant and efficient supply of fresh oxygen is required to overcome the chemical and mass transport resistances of the melt. The definition of the oxidizing gas supply conditions for the operation of an industrial furnace that meets the quality requirements of metallic copper remains uncertain. However, it is required to maintain a balance between oxygen consumption for the desulfurization and conversion processes, promoting adequate agitation conditions for the transport of the reactive species in the melt, but avoiding excessive sulfur contamination of the metallic product.

The results obtained in this research can contribute to the development of new continuous copper conversion technologies that will eventually replace the current Peirce-Smith reactor, whose operational disadvantages have been widely discussed.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a todas las personas que hicieron posible terminar este nuevo periodo universitario con nuevas metas y expectativas.

Agradezco a Codelco y Codelco Tech por ser parte de su investigación y darme la posibilidad de desarrollar mis capacidades como profesional.

A mi profesor guía Víctor Parra por entregar la sabiduría, conocimiento y herramientas necesarias para desarrollar mi presente investigación, destacando principalmente su paciencia y consejo durante mi evolución como profesional a pesar de las diferentes dificultades externas que alteraron el curso natural de mi estancia en el programa.

A mi familia por su constante apoyo, comprensión y cariño al estar conmigo en las nuevas decisiones que tome en mi vida, entregando todo lo posible para poder lograr mis metas personales sin importar el tipo de situación a la cual me tenia que enfrentar. Agradezco profundamente la confianza que se me otorgó a medida que avance en la universidad, permitiendo crecer aún más como persona sin ningún tipo de restricción, entregando vital importancia a estas cualidades a mi mami y mi tata que me hicieron lo que soy hoy en día.

A mi nueva familia, Constanza y Zazú por llegar a mi vida y ser mi pilar fundamental en esta nueva travesía que me embarque, quienes me entregaron la energía suficiente para continuar en momentos difíciles sin importar nada. Por acompañarme en mis momentos de angustia y frustración, siendo el pilar fundamental de culminar este nuevo desafío. Por estar conmigo en cada momento y estar siempre a mi lado junto a Zazú.

A mis amigos y compañeros de trabajo que me entregaron tantas anécdotas durante este periodo, permitiendo trabajar en equipo a pesar de las dificultades que surgían de momento.

Índice

Resumen	II
Abstract	IV
Agradecimientos	VI
Índice de figuras	X
Índice de tablas	XV
Nomenclatura	XVI
1. Introducción	1
1.1. Objetivo general	3
1.2. Objetivos específicos	3
2. Antecedentes teóricos	4
2.1. Descripción del proceso tradicional en una fundición de cobre	4
2.1.1. Descripción general del proceso de conversión batch	6
2.2. Termodinámica del proceso de conversión de cobre	9
2.3. Tecnologías de conversión de cobre	15
2.3.1. Conversión discontinua	15
2.3.2. Conversión continua	17
2.4. Fundamentos cinéticos	20
2.4.1. Cinética química	20
2.4.2. Cinética de transporte de materia	22
2.4.3. Rapidez de reacción en sistema heterogéneos	29
2.4.4. Mecanismos de reacción en sistemas heterogéneos	30
2.5. Estudios cinéticos de conversión / desulfuración de cobre	31
2.5.1. Estudios cinéticos previos	32
2.5.2. Mecanismos de reacción asociados a la etapa de desulfuración	34
2.5.3. Descripción cinética del presente estudio	36
2.6. Formación de burbujas	37
2.6.1. Balance de fuerzas sobre una burbuja	38
2.6.2. Régimen de soplado de gas oxidante	39

2.6.3.	Volumen y diámetro de burbuja	40
2.6.4.	Forma de burbuja.....	41
2.6.5.	Velocidad de ascenso de la burbuja.....	44
2.6.6.	Tiempo de residencia de la burbuja.....	45
3.	<i>Descripción experimental</i>	47
3.1.	Montaje experimental	47
3.1.1.	Reactor de alta temperatura.....	47
3.1.2.	Sistema de análisis de gases.....	48
3.1.3.	Sistema de detección de señal acústica	49
3.2.	Diseño experimental	50
3.3.	Procedimiento experimental	51
4.	<i>Descripción del modelo cinético de desulfuración de cobre blíster fundido</i>	54
4.1.	Termodinámica del sistema	54
4.2.	Ecuaciones de velocidad	55
4.3.	Modificaciones al modelo cinético	61
4.4.	Estimación de parámetros cinéticos	64
4.5.	Mecanismos de control	65
4.6.	Procedimiento matemático	65
5.	<i>Resultados y discusiones</i>	70
5.1.	Resultados experimentales	71
5.2.	Validación del modelo matemático	76
5.3.	Resultados del modelo cinético	80
5.4.	Eficiencia de consumo de oxígeno	93
5.5.	Mecanismos de control cinético	106
	Efecto del caudal de soplado.....	118
	Efecto de la presión parcial de oxígeno del gas de reacción	121
	Discusión de resultados en términos de su aplicación industrial	123
6.	<i>Conclusiones y recomendaciones</i>	129

7. Referencias	133
8. Anexos.....	137
8.1. Diseño experimental	137
8.2. Demostración matemática	139
8.3. Condiciones de simulación.....	141
8.4. Predicciones del modelo cinético	142
Experiencia N° 1.....	142
Experiencia N° 2.....	144
Experiencia N° 3.....	146
Experiencia N° 6.....	148
Experiencia N° 7.....	150
Experiencia N° 8.....	152
Experiencia N° 10.....	154
Experiencia N° 11.....	156
Experiencia N° 12.....	158
8.5. Código en Matlab® para el modelo cinético.....	160

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de fases termodinámico del sistema Cu – S – O a 1300 °C [16].	10
Figura 2. Diagrama termodinámico de estabilidad de Kellogg del sistema Cu – S – O a 1300 °C.	11
Figura 3. Diagrama termodinámico de fases en equilibrio para el sistema Cu – S. Se muestra una ruta simplificada de conversión de metal blanco para producir cobre blíster [7].	13
Figura 4. Diagrama de fases para el sistema Cu – O [7].	13
Figura 5. Diagrama de equilibrio para el sistema Cu – S – O a 1200 °C [17].	14
Figura 6. Convertidor Peirce – Smith [22].	16
Figura 7. Esquema de CT modificado para pruebas industriales en el desarrollo de CCC [24].	19
Figura 8. Perfiles de concentración de reactivos y productos para un determinado instante de tiempo para una reacción del tipo heterogénea.	23
Figura 9. Esquema general de una reacción heterogénea entre especies de la fase gaseosa y especies de la fase líquida [26].	31
Figura 10. Etapas cinéticas para la desulfuración de cobre blíster mediante el soplado de una mezcla de Ar – O ₂ al 21% en O ₂ y una profundidad de inmersión de 2.8 cm para la lanza de soplado. Línea continua (ajuste de pruebas experimentales). Línea segmentada (modelo teórico).	34
Figura 11. Representación esquemática de los mecanismos de control asociados a una reacción del tipo heterogénea y homogénea de desulfuración de cobre blíster.	35
Figura 12. Representación simplificada del proceso de conversión continua de cobre desarrollado con anterioridad [4].	37
Figura 13. Esquema de las fuerzas que actúan sobre una burbuja en crecimiento a través de un orificio sumergido en un medio líquido [4, 52, 53].	38
Figura 14. Correlación gráfica para la estimación de la forma de burbuja ascendiendo libremente en un medio líquido infinito en función de los números adimensionales de Eo, Mo y Re [58].	42
Figura 15. Representación esquemática de una burbuja de forma esférica.	44
Figura 16. Sistema experimental utilizado en las pruebas de desulfuración [4]. 1.- Cámara de reacción. 2.- Barras calefactoras de SiC. 3.- Manta de Kaowool™ ZR. 4.- Ladrillo refractario. 5.- Termocupla lateral tipo S. 6.- Controlador. 7.- Crisol de seguridad. 8.- Crisol de trabajo. 9.- Baño fundido de cobre blíster. 10.- Tapa de trabajo. 11.- Tapa de seguridad. 12.- Aislante térmico superior. 13.- Tapa de acero inoxidable. 14.- Lanza de succión de gases. 15.- Termocupla tipo K. 16.- Lector de temperatura. 17.- Lanza de inyección de gases. 18.- Flujómetro másico. 19.- Bombona de aire. 20.- Lanza de inyección de nitrógeno. 21.- Rotámetro. 22.- Bombona de nitrógeno.	48
Figura 17. Esquema del sistema de enfriamiento, limpieza y análisis de gases de salida del reactor de alta temperatura.	49
Figura 18. Montaje experimental para la captación de sonido de las burbujas inyectadas. 1. Micrófono de manos libres. 2. Aislante térmico. 3. Tubo de acero. 4. Cámara de amplificación. 5. Dispositivo electrónico de grabación de sonido.	50

<i>Figura 19. Esquema de los perfiles de concentración de las especies participantes en el sistema, alrededor de una burbuja de gas.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 20. Diagrama de flujo para la resolución del modelo cinético de desulfuración de cobre blíster. En todas las etapas, i representa el número de burbujas y j se relaciona con la profundidad de inmersión de la burbuja medida respecto de la superficie de la fase fundida.</i>	<i>67</i>
<i>Figura 21. Efecto del número de Reynolds sobre la rapidez específica de reacción para diferentes tamaños del inyector.</i>	<i>73</i>
<i>Figura 22. Efecto de la relación de fuerzas gravitacionales y fuerzas de tensión superficial sobre la rapidez específica de reacción para diferentes inyectores.</i>	<i>74</i>
<i>Figura 23. Efecto de la tasa de generación de área interfacial sobre la rapidez específica de reacción para diferentes tamaños de inyector.</i>	<i>76</i>
<i>Figura 24. Resultados obtenidos de simulaciones cinéticas bajo diferentes condiciones de oxígeno disuelto inicial, basados en la experiencia N° 7.</i>	<i>78</i>
<i>Figura 25. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 11.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 26. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 11.</i>	<i>87</i>
<i>Figura 27. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 3.</i>	<i>89</i>
<i>Figura 28. Distribución de valores del coeficiente de transferencia de masa de oxígeno gaseoso para la experiencia N° 11 en las posibles soluciones.</i>	<i>91</i>
<i>Figura 29. Distribución de valores del coeficiente de transferencia de masa de oxígeno en la fase fundida para la experiencia N° 11.</i>	<i>92</i>
<i>Figura 30. Evolución de la presión parcial de oxígeno en el seno de la burbuja de aire inyectada en el medio fundido de cobre blíster en distintos instantes para la experiencia N° 7.</i>	<i>94</i>
<i>Figura 31. Efecto de la tasa de generación de área interfacial sobre kO2g para todas las experiencias simuladas.</i>	<i>95</i>
<i>Figura 32. Relación entre el número de Eötvös y kO2g estimado mediante el modelo cinético para todas las experiencias simuladas.</i>	<i>96</i>
<i>Figura 33. Efecto del número de Reynolds sobre el kO2g simulado en cada una de las experiencias simuladas.</i>	<i>97</i>
<i>Figura 34. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 7.</i>	<i>99</i>
<i>Figura 35. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 11.</i>	<i>102</i>
<i>Figura 36. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 12.</i>	<i>102</i>

<i>Figura 37. Evolución de la concentración de azufre y oxígeno disuelto en el cobre blíster fundido para las experiencias N° 7, N° 11 y N° 12 en términos del tiempo normalizado.</i>	<i>105</i>
<i>Figura 38. Efecto del número de Reynolds sobre el coeficiente de transferencia de masa de azufre en la fase fundida estimados mediante el modelo cinético para todas las experiencias de desulfuración.</i>	<i>106</i>
<i>Figura 39. Efecto del número de Eötvös sobre el coeficiente de transferencia de masa de azufre en la fase fundida estimados mediante el modelo cinético para todas las experiencias de desulfuración.</i>	<i>108</i>
<i>Figura 40. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 7.</i>	<i>109</i>
<i>Figura 41. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 11.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 42. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 12.</i>	<i>113</i>
<i>Figura 43. Evolución de la rapidez específica de reacción para el experimento N° 11 en cinco posiciones de la trayectoria de las burbujas. Los valores de la curva discontinua deben ser leídos con el eje vertical izquierda, mientras que el resto con el eje vertical derecho.</i>	<i>115</i>
<i>Figura 44. Evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido para diferentes condiciones de caudal de gas inyectado asociado a la experiencia N° 7.</i>	<i>119</i>
<i>Figura 45. Evolución de la presión parcial de oxígeno en el seno de la burbuja de aire suministrada al medio de cobre blíster fundido para diferentes condiciones de caudal de gas inyectado asociado a la experiencia N° 7.</i>	<i>120</i>
<i>Figura 46. Evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido para distintas composiciones del gas inyectado asociado a la experiencia N° 7.</i>	<i>122</i>
<i>Figura 47. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la desulfuración en función de la concentración de oxígeno del gas alimentado para el experimento N° 7.</i>	<i>123</i>
<i>Figura 48. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 1.</i>	<i>142</i>
<i>Figura 49. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 1.</i>	<i>142</i>
<i>Figura 50. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 1.</i>	<i>143</i>
<i>Figura 51. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 1.</i>	<i>143</i>
<i>Figura 52. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 2.</i>	<i>144</i>
<i>Figura 53. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 2.</i>	<i>144</i>

<i>Figura 54. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 2.</i>	<i>145</i>
<i>Figura 55. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 2.</i>	<i>145</i>
<i>Figura 56. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 3.</i>	<i>146</i>
<i>Figura 57. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO₂ de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 3.</i>	<i>146</i>
<i>Figura 58. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 3.</i>	<i>147</i>
<i>Figura 59. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 3.</i>	<i>147</i>
<i>Figura 60. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 6.</i>	<i>148</i>
<i>Figura 61. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO₂ de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 6.</i>	<i>148</i>
<i>Figura 62. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 6.</i>	<i>149</i>
<i>Figura 63. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 6.</i>	<i>149</i>
<i>Figura 64. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 7.</i>	<i>150</i>
<i>Figura 65. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO₂ de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 7.</i>	<i>150</i>
<i>Figura 66. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 7.</i>	<i>151</i>
<i>Figura 67. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 7.</i>	<i>151</i>
<i>Figura 68. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 8.</i>	<i>152</i>
<i>Figura 69. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO₂ de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 8.</i>	<i>152</i>
<i>Figura 70. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 8.</i>	<i>153</i>
<i>Figura 71. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 8.</i>	<i>153</i>

<i>Figura 72. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 10.</i>	154
<i>Figura 73. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 10.</i>	154
<i>Figura 74. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 10.</i>	155
<i>Figura 75. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 10.</i>	155
<i>Figura 76. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 11.</i>	156
<i>Figura 77. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 11.</i>	156
<i>Figura 78. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 11.</i>	157
<i>Figura 79. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 11.</i>	157
<i>Figura 80. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 12.</i>	158
<i>Figura 81. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 12.</i>	158
<i>Figura 82. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 12.</i>	159
<i>Figura 83. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 12.</i>	159

Índice de tablas

<i>Tabla 1. Ejemplo de correlaciones semi – empíricas para estimar coeficientes de transferencia de masa en sistemas heterogéneos gas – líquido.</i>	<i>29</i>
<i>Tabla 2. Diseño experimental de las pruebas cinéticas de desulfuración de cobre blíster.</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 3. Condiciones de operación para las experiencias de captación de sonido.</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 4. Valores experimentales de la rapidez específica de desulfuración de cobre blíster.</i>	<i>72</i>
<i>Tabla 5. Composición inicial de los bloques de cobre blíster utilizados en cada una de las experiencias simuladas mediante el modelo cinético de desulfuración de cobre blíster.</i>	<i>80</i>
<i>Tabla 6. Resultados del modelo cinético para las experiencias a nivel de laboratorio del proceso de desulfuración de cobre blíster.</i>	<i>83</i>
<i>Tabla 7. Resumen de resultados para la eficiencia de consumo de oxígeno de las experiencias N° 7, N° 11 y N° 12.</i>	<i>103</i>
<i>Tabla 8. Evolución de la presión parcial de oxígeno en la burbuja suministrada y rapidez de desulfuración en función del recorrido de la burbuja en tres instantes de tiempo.</i>	<i>116</i>
<i>Tabla 9. Condiciones experimentales para las experiencias cinéticas de desulfuración de cobre blíster.</i>	<i>137</i>
<i>Tabla 10. Diseño experimental para las experiencias de medición de sonido desde la superficie del baño fundido.</i>	<i>138</i>

Nomenclatura

Símbolos en mayúscula

A_b	Área de burbuja.	m^2
A_T	Área total de reacción.	m^2
C_O^b	Concentración de oxígeno disuelto en el seno del fluido.	$mol \cdot m^{-3}$
C_O^e	Concentración de oxígeno disuelto en equilibrio.	$mol \cdot m^{-3}$
C_S^b	Concentración de azufre disuelto en el seno del fluido.	$mol \cdot m^{-3}$
C_S^e	Concentración de azufre disuelto en equilibrio.	$mol \cdot m^{-3}$
D_{AB}	Coefficiente de difusión de la especie A en la matriz B.	$m^2 \cdot s^{-1}$
E_a	Energía de activación.	$J \cdot mol^{-1}$
F_b	Fuerza de flotabilidad.	N
F_d	Fuerza de arrastre.	N
F_i	Fuerza inercial.	N
F_m	Fuerza producida por un impulso de gas.	N
F_p	Fuerza de presión de contacto.	N
F_s	Fuerza de tensión superficial.	N
$K_{1,2}$	Constante de equilibrio.	Adimensional
J_{O_2}	Consumo total de oxígeno.	mol
L_f	Posición de la burbuja en el momento de su ruptura en la superficie del fundido.	m
P_g	Presión del gas.	Pa
P_l	Presión del líquido.	Pa
Q_c	Caudal crítico de gas inyectado.	$m^3 \cdot s^{-1}$
R_g	Resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa.	$s \cdot m^{-1}$
R_l	Resistencia a la transferencia de masa en la fase líquida.	$s \cdot m^{-1}$
R_t	Resistencia a la transferencia de masa global.	$s \cdot m^{-1}$
V_b	Volumen de burbuja.	m^3
V_g	Velocidad del gas en el inyector	$m \cdot s^{-1}$
A	Factor de frecuencia. *	s^{-1}

E	Relación de aspecto.	Adimensional
F	Número de flujo.	Adimensional
J	Flux difusivo molar	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
K	Coeficiente de transferencia global del sistema.	$\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$
Q	Caudal de gas inyectado.	$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$
R	Constante universal de los gases.	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
S	Superficie.	m^2
T	Temperatura.	K
V	Número de velocidad.	Adimensional
W	Masa de reactivo (cobre blíster).	kg

*Las unidades de medida del factor de frecuencia dependen netamente del orden de reacción, y es por ello que se presentó a modo de ejemplo las unidades de medida para una reacción de orden 1.

Símbolos en minúscula

h_1	Posición del inyector respecto de la superficie del fundido.	m
$k_g^{O_2}$	Coeficiente de transferencia de oxígeno gaseoso.	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$k_g^{SO_2}$	Coeficiente de transferencia de dióxido de azufre gaseoso.	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_l^O	Coeficiente de transferencia de masa de oxígeno disuelto en un fundido de cobre blíster.	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_l^S	Coeficiente de transferencia de masa de azufre disuelto en un fundido de cobre blíster.	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$p_{O_2}^b$	Presión parcial de oxígeno en el seno del fluido.	Pa
$p_{O_2}^e$	Presión parcial de oxígeno en equilibrio.	Pa
$p_{SO_2}^b$	Presión parcial de dióxido de azufre en el seno del fluido.	Pa
$p_{SO_2}^e$	Presión parcial de dióxido de azufre en equilibrio.	Pa
d_b	Diámetro de burbuja.	m
d_l	Diámetro de lanza.	m
k_g	Coeficiente de transferencia de masa en la fase gaseosa.	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
k_l	Coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida.	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

r_{O_2}	Rapidez de reacción específica.	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
t_T	Tiempo de contacto.	s
t_g	Tiempo de generación de una nueva burbuja.	s
t_r	Tiempo de residencia.	s
v_s	Velocidad de ascenso de la burbuja.	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
a	Aceleración.	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
b	Espesor de la película estancada de un fluido.	m
f	Frecuencia de burbujeo.	s^{-1}
g	Aceleración de gravedad.	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
h	Altura desde la zona superior de la burbuja hasta la superficie del baño.	m
k	Constante de velocidad de reacción heterogénea. *	s^{-1}
m, n	Órdenes parciales de reacción.	Adimensional
n	Número de moles.	mol
r	Rapidez de reacción.	$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$
t	Tiempo.	s

*Las unidades de medida de la constante de velocidad heterogénea dependen netamente del orden de reacción, y es por ello que se presentó a modo de ejemplo las unidades de medida para una reacción de orden 1.

Símbolos griegos

μ_l	Viscosidad del líquido.	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
ρ_g	Densidad del gas.	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_l	Densidad del líquido.	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
∇C	Gradiente de concentración	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$
θ	Ángulo de contacto.	°
σ	Tensión superficial.	$\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

Números adimensionales

Eo	Número de Eötvös.
Sc	Número de Schmidt.
Sh	Número de Sherwood.
Pe	Número de Peclet.
Mo	Número de Morton.
Re	Número de Reynolds.

Siglas

CCC	Conversión continua Codelco.
CPS	Convertidor Peirce Smith.
CT	Convertidor Teniente.

Otros símbolos

(g)	Sustancia gaseosa.
(l)	Sustancia líquida.
(s)	Sustancia sólida.
[]	Sustancia disuelta en una fase líquida.

1. Introducción

En la actualidad, las fundiciones de cobre alrededor del mundo basan su operación en procesos de distinta índole para la fusión de sus concentrados sulfurados de cobre. Sin embargo, resultan muy semejantes en lo que respecta al ciclo de conversión, utilizando principalmente el convertidor Peirce Smith.

En este sentido, resulta necesario que se incorporen tecnologías innovadoras y modernas para la conversión industrial de matas de cobre, principalmente por limitaciones inherentes al proceso actual. Entre las limitaciones más importantes de los convertidores Peirce Smith se pueden nombrar, su operación discontinua, el uso de extensas áreas físicas de operación, dificultades en el control de emisiones fugitivas de $\text{SO}_{2(g)}$ y la inestabilidad en el volumen y concentración de $\text{SO}_{2(g)}$ en la generación de los gases de combustión [1].

La tendencia actual respecto a avances tecnológicos en la industria pirometalúrgica se perfila hacia el desarrollo e implementación de procesos de producción continuos, enfocados tanto en la etapa de fusión como en la de conversión. Los nuevos procesos de carácter continuo deben ser mejores en términos de su factibilidad operacional, medioambiental y económica, contribuyendo al cumplimiento de la norma medioambiental que regula las emisiones de fundiciones, impuesta por el Estado Chileno en el año 2013 en el decreto supremo 28 [2].

Al incorporar un proceso de conversión continua, se genera un flujo continuo de gases de combustión, lo suficientemente concentrado en $\text{SO}_{2(g)}$ otorgando estabilidad a la planta de producción de ácido sulfúrico. Además, el transporte de materiales fundidos a través de conductos cerrados en lugar de cucharones de acero disminuye drásticamente la emisión de gases contaminantes, como el $\text{SO}_{2(g)}$ hacia el medio ambiente.

En la actualidad, la etapa de conversión de matas de cobre en las fundiciones chilenas es un proceso discontinuo que se da en convertidores tipo Peirce Smith (CPS). Esta tecnología por su simplicidad operacional y versatilidad, además de obtener cobre blíster con bajos contenidos de azufre, permanece siendo la más utilizada a pesar de haber sido desarrollada hace más de un siglo.

Por otro lado, la conversión de matas de cobre mediante esta tecnología presenta deficiencias importantes en términos de la captación de gases contaminantes y por requerimientos logísticos complejos respecto al transporte y manejo de grandes cantidades de material fundido en las naves industriales de la fundición.

Constantemente, se realizan esfuerzos para mejorar la operación de los hornos y el proceso de fusión – conversión, en general. Como ejemplo, se pueden mencionar, la propuesta de nuevos diseños y materiales para la mampostería refractaria, el desarrollo de sistemas de monitoreo de temperatura en el reactor e instrumentos para el monitoreo y control del avance del proceso de conversión y la instalación de equipos periféricos para aumentar la captación de gases [3]. Sin embargo, estas acciones resultan aún insuficientes ante los desafíos actuales que tienen las fundiciones de cobre en materia de sustentabilidad económica y medioambiental.

Para solucionar esta problemática, se han planteado nuevas tecnologías que pretenden reemplazar al proceso actual, con el fin de producir en forma continua cobre blíster con contenidos mínimos de azufre. Es por ello que, en los últimos años se han incorporado nuevas tecnologías de conversión continua cuya característica principal es el soplado de gas oxidante directamente en la fase metálica de cobre, mejorando de esta manera, la eficiencia metalúrgica respecto del actual proceso de conversión y ser sustentables ambientalmente en el largo plazo, por ser en esencia, sistemas cerrados.

La presente Tesis de Magíster pretende contribuir al conocimiento fundamental de los procesos físicos y químicos que ocurren durante la desulfuración de cobre blíster, información importante para el diseño y desarrollo de una tecnología de conversión continua.

Es por lo anterior que, en el presente trabajo, se estudia la cinética de desulfuración de cobre blíster a través de la medición experimental de la rapidez específica de reacción, durante la inyección de burbujas de aire individuales [4]. Asimismo, se adaptó un modelo cinético fundamental reportado en la literatura [5], para dilucidar los mecanismos de reacción asociados a la desulfuración de cobre blíster bajo las condiciones probadas experimentalmente, que consistieron principalmente en la inyección de burbujas individuales de aire en el seno de la fase fundida.

Es ampliamente conocida la alta complejidad para la formulación de modelos matemáticos dinámicos de sistemas reactivos heterogéneos, sobre todo, en los casos en los que existen especies disueltas en la fase líquida que participan en las reacciones, como es el caso de la desulfuración de cobre blíster que se analiza en el presente trabajo. Esta dificultad aumenta ante la escasa disponibilidad de valores experimentales relacionados con la rapidez específica y otros parámetros cinéticos. Incluso, el desafío es mayor pues no existe un consenso claro sobre los mecanismos de control cinético de la reacción de desulfuración de cobre blíster.

En esta línea de investigación donde el presente estudio pretende contribuir, siendo un desafío destacable, pero de gran aporte para la comprensión científica de los procesos referentes al área de la pirometalurgia del cobre, específicamente en la etapa final del proceso de conversión de cobre (desulfuración de cobre blíster) y en la etapa oxidante del proceso de pirorrefinación.

Con base en esta motivación para efectuar este trabajo de investigación, se plantearon los siguientes objetivos.

1.1. Objetivo general

Describir la cinética de desulfuración de cobre blíster mediante la inyección de burbujas individuales de aire a través de un modelo matemático validado con datos colectados durante experiencias a nivel de laboratorio.

1.2. Objetivos específicos

Para lograr el objetivo general, se propusieron los siguientes objetivos específicos:

- Plantear un modelo cinético para la desulfuración de cobre blíster basado en principios fundamentales.
- Analizar el efecto de las variables de operación (temperatura, posición del inyector, caudal de soplado y diámetro del inyector de gas oxidante) sobre la cinética de desulfuración de cobre blíster.
- Proponer un mecanismo de control cinético y posibles soluciones a las limitaciones cinéticas desde la perspectiva operacional asociado a la desulfuración de cobre blíster.

2. Antecedentes teóricos

La industria pirometalúrgica del cobre genera como producto principal, cobre anódico de alta pureza, el cual puede ser comercializado directamente o tratado en una planta de electrorrefinación para aumentar su calidad y valor monetario.

Lograr altos estándares de calidad en cualquier planta metalúrgica, requiere de una serie de procesos industriales cuyas características dependen de la tecnología utilizada y de las condiciones operacionales de los equipos y procesos donde se realice la extracción de metales. En este sentido, resulta importante explorar las nuevas tecnologías de carácter continuo, en pos de mejorar la eficiencia operacional y medioambiental de los procesos involucrados.

Para el caso específico de las fundiciones de cobre, se requiere un mayor conocimiento de los fundamentos científicos y tecnológicos en los que se basa cada una de las etapas principales del proceso de fusión - conversión - refinación. Lo anterior con el propósito de producir de manera controlada cobre blíster de muy alta calidad, es decir, con un contenido mínimo de azufre y de otras impurezas. Para esto se requiere comprender a detalle la cinética de desulfuración de cobre blíster, bajo condiciones específicas en que se lleve cabo el suministro de gas oxidante.

2.1. Descripción del proceso tradicional en una fundición de cobre

La mayor parte de la producción mundial de cobre metálico se basa en el tratamiento pirometalúrgico de minerales sulfurados de cobre (Cu – Fe – S), sumando aproximadamente el 80% a nivel global [6]. Los concentrados sulfurados de cobre son generados durante el proceso de flotación, que, como resultado de una serie de etapas sucesivas de concentración y limpieza, se logra una ley de Cu entre 20% y 30% [7].

Es importante precisar que, en la actualidad, la industria metalúrgica en Chile procesa alrededor de un 25% del cobre de mina en sus fundiciones, mientras que el 75% restante es comercializado en la forma de concentrados [8], principalmente a China; que es su principal socio comercial en este rubro.

El procesamiento metalúrgico del concentrado de cobre en una fundición se basa en aumentar la concentración del metal mediante transformaciones físicas y químicas a alta temperatura, caracterizándose por la capacidad de autogeneración de energía proveniente de las reacciones exotérmicas que ocurren en cada uno de los procesos.

En una fundición de cobre, se destacan cuatro etapas: trascendentales, i) fusión, ii) conversión, iii) refinación y iv) limpieza de escorias. El objetivo de cada una de las etapas es distinto, y por lo tanto se desarrollan empleando tecnologías y equipos acordes al propósito particular de cada una [6].

Del mismo modo, se destacan operaciones secundarias, que no son menos importantes, como el secado de concentrados húmedos, la planta de ácido sulfúrico, el moldeo de ánodos y en algunos casos la tostación de concentrados de cobre.

El proceso de fusión es de carácter autógeno y consiste principalmente en la fusión y oxidación del concentrado (Cu – Fe – S) mediante la inyección de aire o aire enriquecido en oxígeno en un reactor que opera normalmente a 1250 °C. Como productos principales se generan dos fases fundidas e inmiscibles entre sí, i. e., la escoria (que contiene la mayor parte del hierro alimentado en el concentrado) y la mata (que presenta una ley entre 45% y 75% de Cu), además de una corriente gaseosa rica en $SO_{2(g)}$ (10 – 60%) [9]. Durante la fusión, se agregan además materiales fundentes que promueven la inmiscibilidad entre la mata y la escoria, disminuyendo el punto de fusión de esta última al formar una fase oxidada estable.

Con el objetivo de eliminar selectivamente el hierro y el azufre remanentes en la mata fundida, el proceso continúa en una etapa de conversión (de perfil autotérmico) basada en la oxidación de estos elementos mediante la inyección de aire o aire enriquecido con oxígeno a una temperatura de 1250 °C.

La conversión de la mata fundida de cobre tiene lugar en dos etapas secuenciales; la primera etapa consiste en la formación de escoria y, la segunda, corresponde al periodo de producción de cobre blíster. Como subproducto de ambas etapas se forma una corriente gaseosa rica en $SO_{2(g)}$ (8 a 12% - vol/vol), la cual es tratada adecuadamente en una planta de ácido junto a los gases de la etapa de fusión.

Los productos principales de la etapa de conversión corresponden a dos fases fundidas inmiscibles, por un lado, la fase escoria (Fe_2SiO_4 y Fe_3O_4 como componentes principales) y la fase de cobre blíster (con una pureza entre 98.0 y 99.5%), siendo este último, el producto de valor obtenido de la conversión [9].

El cobre blíster producido en el ciclo de conversión, es trasladado y procesado a hornos de ánodos, en una etapa conocida como pirorefinación. En esta etapa se purifica el cobre blíster

eliminando, principalmente, oxígeno y azufre y así inhibir la generación de ampollas de gas en los ánodos que serán posteriormente electrorrefinados.

Para lograr lo anterior, en primer lugar, se comienza con un proceso altamente oxidante para eliminar impurezas que termodinámicamente presenten una alta afinidad por el oxígeno (azufre y otras impurezas metálicas) bajo las condiciones a las cuales se lleva a cabo el proceso. Debido al uso intensivo de oxígeno, el contenido disuelto de este elemento aumenta y, por lo tanto, se requiere que la fase metálica se reduzca químicamente con un agente reductor (hidrocarburos sólidos, líquidos o gaseosos). Como resultado, se forma $\text{CO}_{2(g)}$ y vapor de agua, además de un cobre RAF (refinado a fuego), el cual es enviado a la fase operación de moldeo de cobre anódico.

Tal como se mencionó anteriormente, en las etapas de fusión y conversión, se generan como producto secundario, una fase de escoria. Dependiendo de su viscosidad, las condiciones operacionales a las cuales se conducen los procesos en los reactores y por estar en contacto directo con la fase metal blanco, es común que parte del cobre sea transferido a la escoria, principalmente, por atrapamiento mecánico.

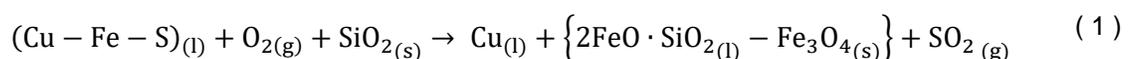
Para recuperar el cobre, la escoria es procesada mediante una operación adicional de limpieza antes de su disposición final en escoriales, donde comúnmente la escoria es procesada en hornos eléctricos de reducción al interior de una fundición de cobre.

2.1.1. Descripción general del proceso de conversión batch

Desde la etapa de fusión de concentrados de cobre, se traslada mata fundida de cobre (45% a 75% Cu) a la etapa de conversión, compuesta principalmente de una mezcla de CuS y FeS, y en menor grado de impurezas como Pb, As, Zn, Bi, Sb, Ni, entre otros [10].

Como se precisó anteriormente, el principal objetivo de la conversión es eliminar el hierro y azufre contenido en la mata, por medio de una oxidación selectiva mediante aire o aire enriquecido en oxígeno a una temperatura de 1250 °C. El hierro oxidado se elimina en la forma de escoria empleando fundentes adecuados (típicamente SiO_2), y al azufre al volatilizarlo, en la forma de $\text{SO}_{2(g)}$.

El proceso de conversión global se puede describir mediante la siguiente reacción [9]:



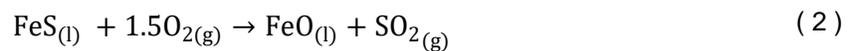
Desde un punto de vista termodinámico, el oxígeno tenderá a reaccionar en primera instancia, con el hierro, y posteriormente con el azufre, lo cual puede ser explicado en términos de la afinidad relativa del oxígeno por el cobre, hierro y azufre.

En este sentido, la totalidad del hierro se oxidará para formar FeO y Fe₃O₄, de forma simultánea con la generación de SO_{2(g)}. Así, el sulfuro de cobre comenzará a oxidarse solo al término de la oxidación del hierro, para formar cobre blíster y SO₂ [11].

En consecuencia, la etapa de conversión *batch* de matas fundidas de cobre, se realiza en dos subetapas secuenciales, que se denominan soplado a escoria y soplado a cobre [7, 9].

Soplado a escoria

El soplado a escoria consiste en la eliminación de hierro y, parte del azufre, (asociado al FeS) de la mata, donde el hierro es oxidado y escorificado a través de la adición de fundentes, y el azufre es volatilizado en la forma de SO_{2(g)}. En términos generales, el proceso de oxidación de sulfuro de hierro [11, 12] se presenta a continuación:



Bajo las condiciones fuertemente oxidantes a las que opera el horno de conversión, el óxido de hierro de la reacción anterior se oxida fácilmente a magnetita (Fe₃O₄), de acuerdo con:

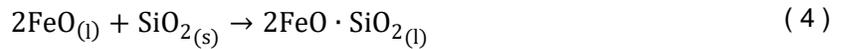


La presencia de magnetita en el sistema es un aspecto común, pero indeseable cuando no se controla su generación, pues se asocia a diversos problemas operacionales. El principal inconveniente desde el punto de vista operacional es el aumento de la viscosidad de la escoria, que provoca pérdidas considerables de cobre causadas por las altas fuerzas de arrastre y por atrapamiento mecánico de la fase metálica en la escoria.

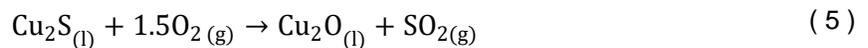
Para inhibir la formación de magnetita al interior del horno de conversión se ingresan óxidos en la forma de fundentes, que permiten escorificar el FeO, al formar compuestos cuyo punto de fusión sea inferior a la temperatura del fundido sin que interfieran en la dinámica del proceso. Ejemplos de fundentes para la conversión son la sílice (SiO₂) y el óxido de calcio (CaO).

En resumen, la escorificación permite estabilizar químicamente y disminuir la temperatura de fusión de los óxidos presentes en el sistema (principalmente óxidos de hierro), logrando obtener escoria fundida y, promoviendo su separación del metal blanco.

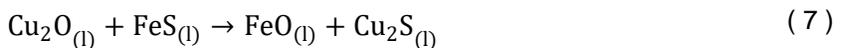
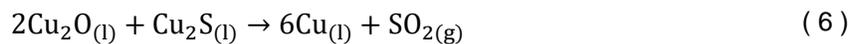
Para efectuar la escorificación, se puede utilizar diferentes fundentes, siendo el más común la sílice, y de esta forma, se acompleja el hierro formando fayalita ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), resultando una escoria fayalítica, de acuerdo con:



De acuerdo con las condiciones de operación y de no equilibrio del sistema, existe la posibilidad de que ocurran reacciones secundarias, por su alta factibilidad termodinámica. Las reacciones de oxidación de hierro pueden generar un agotamiento prematuro del FeS, provocando que el oxígeno presente en el sistema reaccione con el resto de los componentes afines, por ejemplo, con parte del sulfuro de cobre del metal blanco [11]:



Es ampliamente conocido que esta reacción es menos favorable que ocurra comparada con la reacción (2), pero es factible que ocurra. Por otro lado, el óxido cuproso formado, al estar en contacto con sulfuros de cobre y/o hierro, puede reaccionar como sigue:



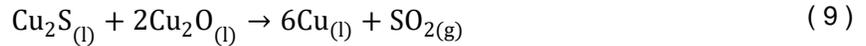
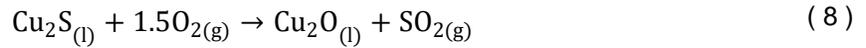
La etapa de formación de escoria culmina cuando la mata contiene menor del 1% de hierro, y en este punto se considera que la totalidad del FeS inicial ha sido completamente eliminado. Posterior a esto, se detiene momentáneamente la inyección del gas oxidante y la escoria generada se extrae del horno y se envía a los hornos de limpieza, donde se recupera el cobre y, en el reactor de conversión permanece una fase fundida de Cu_2S impuro conocido como metal blanco.

Soplado a cobre

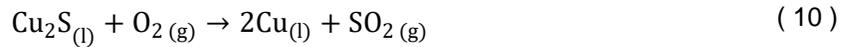
Tras finalizar la extracción de la escoria desde el convertidor, se da inicio la etapa de soplado a cobre, cuyo objetivo principal es eliminar selectivamente el azufre del metal blanco. Esto se logra, inyectando nuevamente aire o aire enriquecido con oxígeno, para formar $\text{SO}_{2(g)}$ y la fase de interés, que en este caso es el cobre blíster.

Adicionalmente, una parte importante de otras especies contaminantes como arsénico, antimonio, plomo y zinc se volatilizan en la forma de óxidos, mientras que los metales preciosos como plata y oro permanecen en la fase blíster hasta que son recuperados en la etapa de electrorrefinación, en la forma de barras insolubles.

El cobre blíster (con una pureza entre 98% y 99% de Cu), se forma en el convertidor por las reacciones simultaneas [10, 12, 13]:



O bien, como resultado de la oxidación directa del sulfuro de cobre a cobre metálico [13–15].

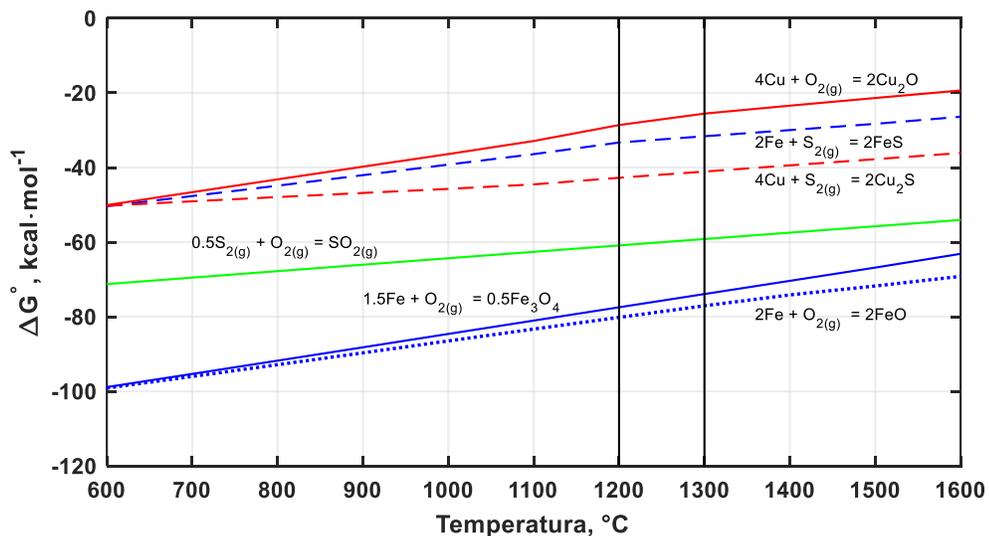


Las reacciones anteriores son de naturaleza exotérmica y muy factibles termodinámicamente dentro de los intervalos de operación. En el caso de que el reactor acumule la suficiente energía para sobrecalentar el reactor, comúnmente se recurre a la adición de materiales no reactivos como chatarra de cobre y materiales circulantes.

Es importante destacar, que el proceso de desulfuración de cobre blíster progresa a medida que se inyecta el gas oxidante, pero el proceso debe finalizar antes que la cantidad de óxidos de cobre sea excesiva, con el fin de evitar el deterioro del refractario en el convertidor.

2.2. Termodinámica del proceso de conversión de cobre

El proceso de conversión de cobre se puede explicar a través del análisis termodinámico asociado al sistema Cu – Fe – S – O. Como el objetivo principal de la etapa de conversión es la eliminación de azufre y hierro desde la mata fundida proveniente de la etapa de fusión, se analizará en primera instancia, las afinidades respectivas del oxígeno y azufre por el hierro y cobre a través del diagrama de Ellingham mostrado en la Figura 1.



De esta manera, el Cu_2S solo puede coexistir con Cu_2O , bajo condiciones de presión parcial de $\text{O}_{2(g)}$ mayores de 10^{-4} atm, siempre y cuando la presión parcial de $\text{S}_{2(g)}$ sea mayor que 10^{-6} atm, como se aprecia en el diagrama de estabilidad de la Figura 2. En consecuencia, cuando el equilibrio del sistema presenta presiones parciales de $\text{O}_{2(g)}$ y $\text{S}_{2(g)}$ menores que las ya mencionadas, el contacto entre una fase de Cu_2S y una fase de Cu_2O genera la formación de fase intermedia de cobre metálico. Es ampliamente conocido que, los reactores industriales operan típicamente, a condiciones de presión de oxígeno menores a la condición de equilibrio.

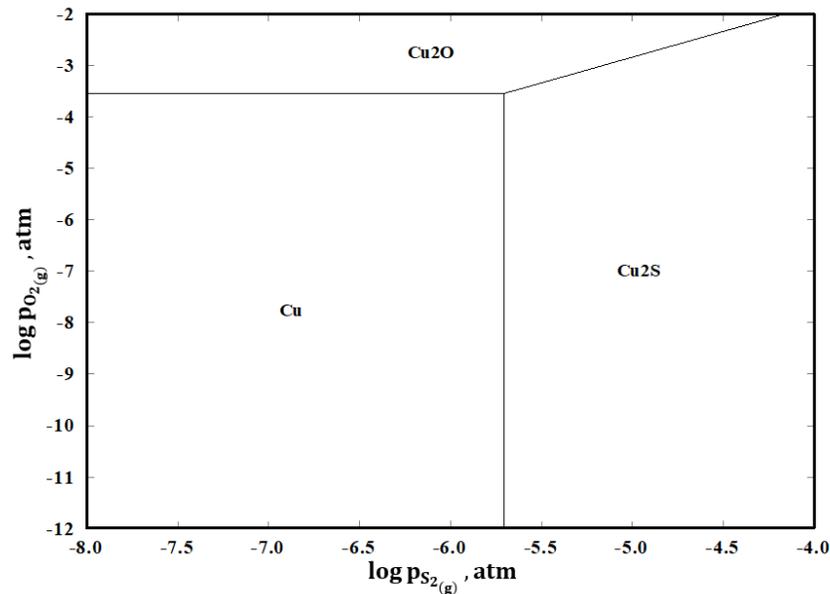


Figura 2. Diagrama termodinámico de estabilidad de Kellogg del sistema $\text{Cu} - \text{S} - \text{O}$ a 1300 °C.

Para facilitar el análisis del sistema en estudio, resulta conveniente suponer que, durante el proceso de formación de la fase de blíster, no se disuelve oxígeno durante la etapa de soplado a cobre. Aun cuando esta simplificación termodinámica implica que se represente parcialmente el sistema en estudio, resulta una aproximación conveniente para estudiar la etapa de conversión de cobre, al menos, en un inicio.

El diagrama termodinámico de la Figura 3, establece que, para el intervalo de temperaturas de operación entre 1150 °C y 1250 °C, coexisten dos fases fundidas inmiscibles, correspondiente a la fase de cobre metálico y la fase de sulfuro de cobre.

En la figura, se ha añadido, una posible ruta que describe la formación de cobre blíster partiendo de un sulfuro de cobre de 1200 °C, la cual es marcada por los puntos a, b, c y d [17–19], y que se detalla como sigue:

- I. Una vez iniciado el soplado de aire o aire enriquecido en la fase de metal blanco fundido (punto a), comienza la volatilización de azufre en la forma de $SO_{2(g)}$ de acuerdo con la reacción (11), generando metal blanco deficiente en azufre, pero no la formación de cobre blíster [12].



Esta reacción transcurre hasta que la fase líquida de metal blanco alcanza un contenido de azufre aproximado de 19.7% (punto b).

- II. Conforme procede la inyección del gas oxidante al sistema fundido respecto del estado anterior, disminuye la cantidad de azufre por debajo del 19.7%, situándose en la región de inmiscibilidad líquido – líquido, compuesta de Cu_2S al 19.7% en azufre (punto b) y una de cobre blíster, con un contenido aproximado de azufre del 1% (punto c). Al seguir suministrando aire, la eliminación de azufre desde el baño continúa, hasta la conversión completa del Cu_2S del sistema.
- III. Una vez convertida toda la fase de Cu_2S y manteniendo las condiciones de soplado en el sistema, procede la eliminación de azufre disuelto desde la fase de cobre blíster en la forma de $SO_{2(g)}$. En la operación industrial, el soplado continúa antes que se evidente la sobreoxidación de la fase metálica, previniendo así la formación de óxidos de cobre.

Por otro lado, al estar en contacto una fase de cobre blíster con Cu_2S , se produce un efecto global de disolución de azufre. El azufre se disuelve en la matriz continua de Cu, hasta alcanzar su condición límite conocido como punto de saturación, el cual depende principalmente de la temperatura del sistema [20].

De acuerdo con la Figura 3, el punto de saturación de azufre en cobre para una temperatura de 1200 °C es, aproximadamente, 1.2% (p/p), y por esto, a la fase metálica se le denomina cobre blíster saturado en azufre.

Simultáneamente, durante el soplado de aire o aire enriquecido en oxígeno a la fase de cobre blíster, se disuelve oxígeno hasta que se alcanza el punto de saturación en el cobre. De acuerdo con la Figura 4, se observa que, para el intervalo de temperaturas entre 1200 °C y 1250 °C, la fase metálica se satura entre 1.8% y 2.8% en peso de oxígeno disuelto en la fase líquida.

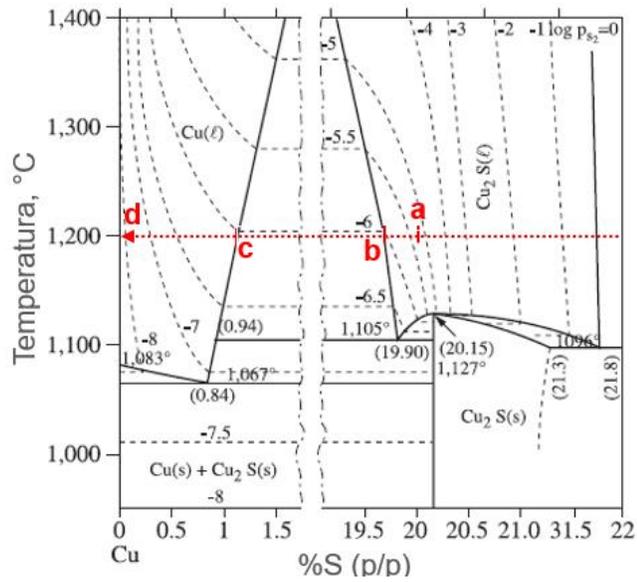


Figura 3. Diagrama termodinámico de fases en equilibrio para el sistema Cu – S. Se muestra una ruta simplificada de conversión de metal blanco para producir cobre blíster [7].

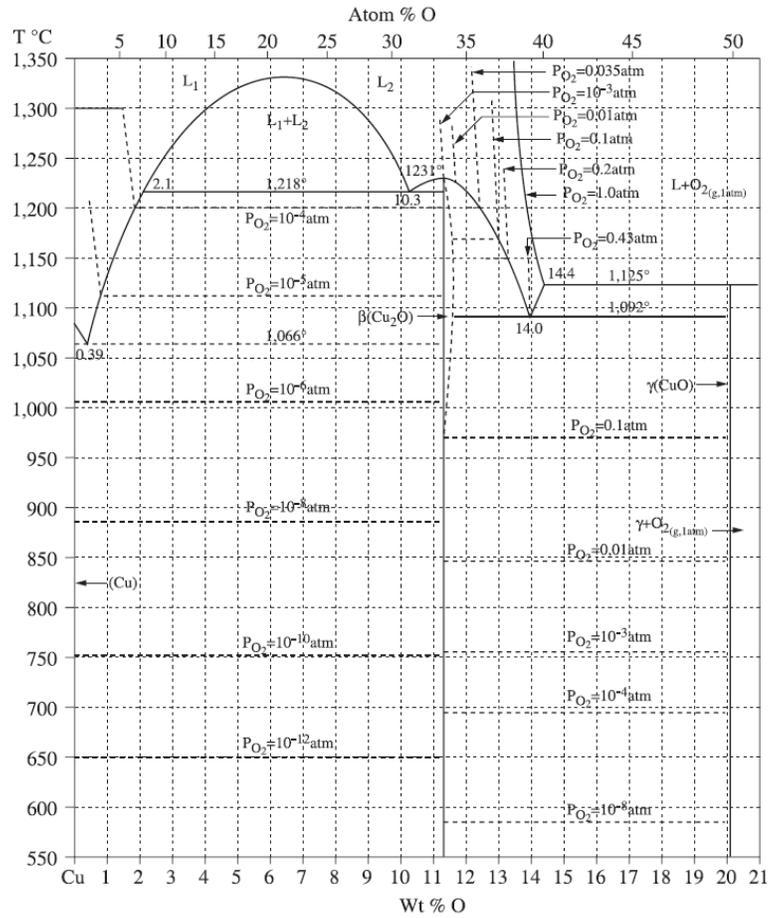


Figura 4. Diagrama de fases para el sistema Cu – O [7].

De esta manera, cuando la concentración en la fase metálica presenta valores mayores al punto de saturación, se forma una nueva fase inmisible compuesta de óxidos de cobre. Esta nueva fase permanecerá fundida a temperaturas mayores a 1220 °C, de lo contrario, precipitarán óxidos de cobre sólidos en la fase metálica [16].

El comportamiento de las especies disueltas de azufre y oxígeno en el sistema termodinámico de Cu – S – O, presentan fenomenologías particulares y diferentes a los sistemas binarios ya presentados. En la Figura 5 se describe la evolución de las especies disueltas de S y O durante la desulfuración de cobre blíster, proceso que se encuentra representado mediante la línea A – B – C.

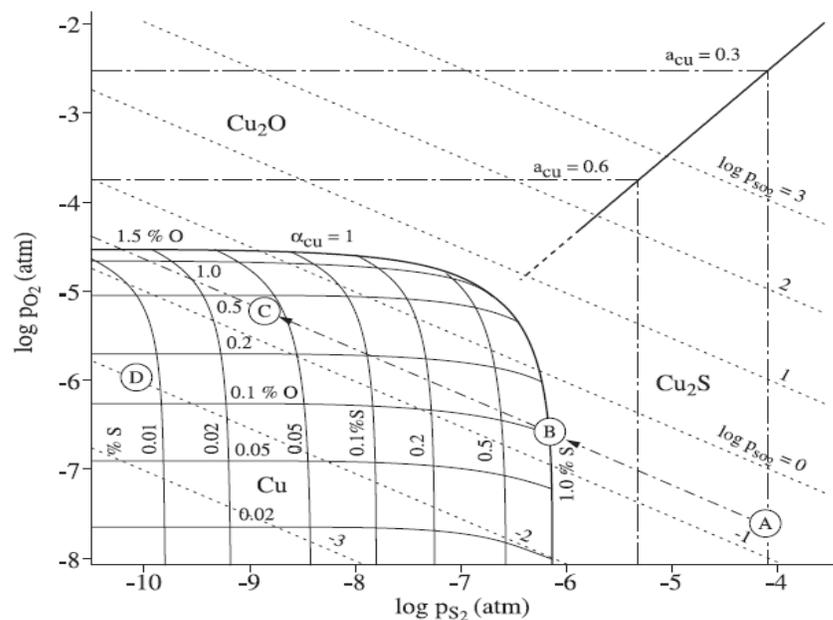


Figura 5. Diagrama de equilibrio para el sistema Cu – S – O a 1200 °C [17].

Considerando el uso de aire convencional, y asumiendo que la presión parcial de $SO_{2(g)}$ en equilibrio es de 0.21 atm se describe al proceso de desulfuración de cobre blíster en las siguientes etapas:

- I. El segmento A – B representa la etapa de conversión de metal blanco, que se oxida a medida que se avanza hacia el punto B, formado una fase de cobre blíster con un 1% de S disuelto y 0.1% de O disuelto, aproximadamente.
- II. Al continuar el soplado de aire y una vez consumida la totalidad de la fase de Cu_2S (segmento B – C), en la fase metálica de cobre da comienzo a la etapa de desulfuración. A medida que procede la oxidación del sistema, se produce la

volatilización del azufre disuelto y con ello un aumento paulatino de la concentración de oxígeno disuelto.

- III. Una vez alcanzado el punto C la fase de cobre blíster tiene una composición aproximada de 0.05% de S y 0.5% de O disueltos. Es por ello, que se requiere oxidar y reducir en etapas secuenciales (etapa de pirorrefinación) la fase metálica con el objetivo de obtener cobre anódico con 0.003% de S y 0.15% de O.

2.3. Tecnologías de conversión de cobre

La industria metalúrgica en Chile posee una gran relevancia internacional al poseer siete fundiciones en funcionamiento para la producción de cobre [3]. No obstante, la industria nacional se ha visto influenciada negativamente por el crecimiento de la industria pirometalúrgica de las fundiciones en China, debido a su mayor desarrollo tecnológico y una mayor eficiencia de producción.

Es por ello que la tendencia de las actuales tecnologías de conversión se enfoca principalmente en lograr procesos de carácter continuo, promoviendo mayores tasas de reacción, menores pérdidas de cobre en las escorias y un adecuado control de los gases producidos [6].

Las fundiciones instaladas en Chile como Altonorte, Chagres, Chuquicamata, Potrerillos, Ventanas, Caletones y Hernán Videla Lara utilizan como tecnología de conversión al convertidor Peirce Smith de carácter esencialmente discontinuo [3]. En contraste, hasta el año 2018, existían 35 fundiciones en operación en China, y 20 de ellas aún utilizan el convertidor *Peirce– Smith* (CPS) como tecnología de conversión, y el resto de las fundiciones usa otro tipo de tecnología de carácter continuo, como la conversión *Kennecott – Outotec Flash*, la conversión de soplado inferior (*Bottom Blowing*) y la conversión *Ausmelt* [1, 21]

En este sentido, se describirán y de forma muy general, las tecnologías de conversión utilizadas en la actualidad de acuerdo con su carácter continuo o discontinuo.

2.3.1. Conversión discontinua

La conversión discontinua o *batch* se basa en el hecho de que la oxidación de la mata de cobre debe realizarse en cargas diferenciadas, las cuales deben de esperar el término de una carga para comenzar con la siguiente.

La tecnología de mayor uso a nivel mundial es el CPS, el cual corresponde a un reactor del tipo cilíndrico de dimensiones típicas entre 3 m y 4.6 m de diámetro y de 9 m a 14 m de largo

(dependiendo de las características de producción de la fundición). El reactor cuenta con una carcasa externa de acero de 4 cm a 5 cm de espesor y un recubrimiento interno de ladrillo refractario básico tipo cromita – magnesita o magnesita, aproximadamente de 0.35 m a 0.75 m de espesor [12, 21]. Un esquema simplificado del CPS, se muestra en la Figura 6.

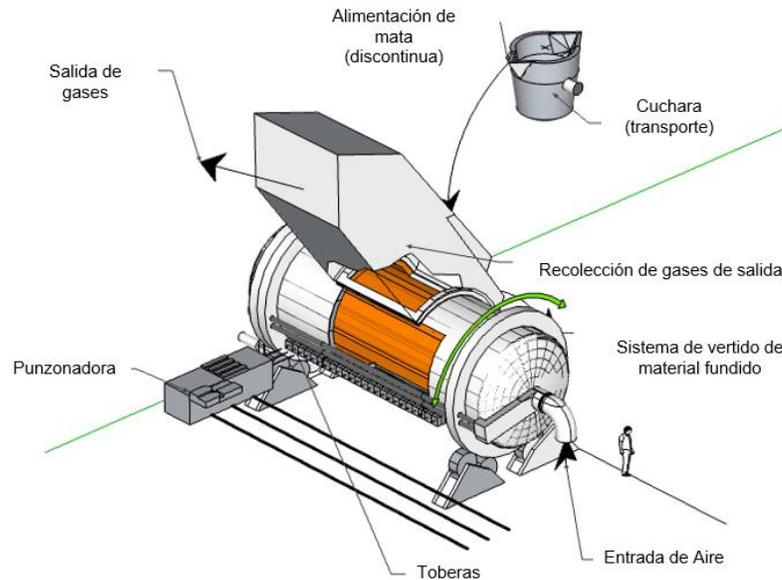


Figura 6. Convertidor Peirce – Smith [22].

El conjunto de reactores con las características mencionadas es capaz de tratar entre 600 y 1000 toneladas de metal por día, produciendo entre 500 y 900 toneladas de cobre blíster, condición sujeta a la cantidad de convertidores instalados y operativos con los que cuente la fundición.

Normalmente, en una fundición, se procesa la mata de cobre producida en los hornos de fusión, en 2 a 5 CPS operados en forma paralela, cuyo ciclo individual de procesamiento tarda entre 8 h y 12 h. De este modo, la operación industrial común es mantener siempre un reactor a modo de espera y el resto en estado “*caliente*”, alternando la operación para contar con convertidores bajo la condición de soplado y bajo la condición de alimentación o descarga de material [1].

El CPS utiliza un sistema de toberas sumergidas dispuestas de forma prácticamente horizontal a lo largo del reactor (condición de soplado lateral). Este sistema de toberas se sitúa entre 0.5 m y 1 m por debajo de la superficie del baño, inyectando aire o aire enriquecido en oxígeno en la fase de mata mediante 40 a 60 toberas de 5 cm de diámetro [9]. Para evitar la adherencia de material fundido en la punta de las toberas, el CPS cuenta con un sistema

de punzonado mecánico semiautomatizado que previene la formación de acreciones y permite mantener un flujo constante de gas hacia el sistema fundido.

La recolección de gases de salida de baja resistencia (baja presión) en el CPS se realiza por medio de una campana móvil de acero posicionada sobre la boca del convertidor, la cual se conecta con la chimenea del convertidor. Los gases capturados se mezclan con los gases generados en la etapa de fusión, y son enviados por conductos a precipitadores electrostáticos y posteriormente transportados a la planta de ácido sulfúrico.

El flujo de fundente finamente triturado se inyecta a través de conductos situados sobre la boca del convertidor mediante una pistola de aire de alta presión en un extremo del convertidor (*garr gun*), a una tasa definida por la rapidez de oxidación del hierro.

Un periodo típico de conversión de un CPS puede describirse mediante la siguiente operación secuencial: en primera instancia, se carga la mata del convertidor, luego se inicia el soplado a escoria, y finalizada esta etapa se drena la escoria formada; posteriormente, se inicia el soplado a cobre y cuando este se encuentre en su punto final se cuela desde el convertidor y se transporta a la siguiente etapa industrial.

La mata, escoria y cobre blíster son cargados y descargados, respectivamente, a través de la boca del convertidor utilizando bateas o cucharas refractarias las cuales son transportadas mediante un puente grúa.

El uso del CPS se destaca por su simplicidad y madurez operacional, flexibilidad en el tratamiento de los materiales y un alto control en la calidad del blíster producido. Sin embargo, presenta deficiencias inherentes al proceso, como su principio de operación por lotes, uso de múltiples convertidores que cubren una extensa área de operación, dificultad en el control de las emisiones fugitiva de $SO_{2(g)}$, y la inestabilidad en el volumen y concentración de dióxido de azufre en los gases de salida [1].

2.3.2. Conversión continua

Hoy en día, el aumento de las restricciones medioambientales y de los desafíos a nivel operacional en la industria minera, ha hecho notar las grandes deficiencias que tienen los procesos de conversión de carácter discontinuo. Es por ello que, en el último tiempo, se han desarrollado procesos continuos de conversión, basados en el uso de reactores a alta temperatura, conectados entre sí por medio de canales sellados, para producir cobre blíster de alta calidad de manera continua.

El uso de este tipo de tecnologías conduce al aumento de la productividad, mejorar el control operacional y mantener un estricto control de las emisiones de gases contaminantes. Las principales tecnologías de conversión continua actualmente en funcionamiento corresponden a la tecnología de conversión flash, conversión continua Ausmelt, y conversión continua de soplado inferior (*bottom blowing*) [1, 7]. Por su parte, la conversión continua Codelco (CCC) es una tecnología emergente que se encuentra en la etapa de validación industrial.

En este documento, solo se analizarán en detalle las últimas dos tecnologías mencionadas, por la estrecha relación que tienen con los objetivos planteados en la presente tesis de magíster.

Conversión continua de soplado inferior (*Copper matte bottom blowing converting Process*)

Desde el año 2014, la industria pirometalúrgica en China ha desarrollado una nueva tecnología de conversión de carácter continuo, cuya característica principal es el suministro de gas oxidante al sistema fundido por la parte inferior del reactor. En este sentido, hasta el año 2018, se encontraban en funcionamiento, seis fundiciones en Chile con su etapa de conversión utilizando esta tecnología.

El proceso de conversión continua de matas de cobre mediante soplado de oxígeno por el fondo se basa en los mismos principios que la conversión discontinua que se efectúa en un CPS: se mantiene la simplicidad de la estructura del reactor, la capacidad de tratar grandes cantidades de alimentación en frío, pero en cambio, se superan las desventajas inherentes al proceso discontinuo.

La principal ventaja y característica que distingue a este proceso es la generación de un flujo continuo y estable de gases de combustión que es enviada a la planta de ácido sulfúrico, bajo una condición de concentración lo suficientemente alta de $SO_{2(g)}$.

Adicionalmente, el transporte de material fundido se realiza por medios de conductos cerrados en lugar de cucharones de acero, lo que reduce significativamente las emisiones de $SO_{2(g)}$ hacia el medio ambiente.

La tecnología presenta ventajas operacionales adicionales cuando es comparada con los otros tipos de procesos de conversión continua, las cuales se asocian a la condición de soplado de gas oxidante a través de la zona inferior del reactor. Esto posibilita que la conversión del material fundido inicie directamente en la fase de cobre blíster, provocando que el sistema se sitúe fuera del equilibrio termodinámico, obteniendo continuamente cobre

blíster con bajos contenidos de azufre y escoria fayalítica baja en magnetita. Además, el contenido de cobre en la escoria (8% a 15%) se encuentra por debajo de los restantes procesos de conversión.

Conversión continua Codelco (CCC)

Los ensayos de CCC (2007 – 2008) se basaron en el seudoequilibrio de tres fases fundidas y una fase gaseosa rica en oxígeno a una temperatura de 1250 °C, las cuales corresponden a una fase escoria del tipo olivina, una fase mata de alta calidad (78% Cu) y una fase metálica de cobre blíster [23, 24].

Las pruebas de carácter industrial consistieron en efectuar la oxidación continua de la mata de cobre mediante la inyección de aire enriquecido en oxígeno en el seno de la fase de mata de cobre. Como productos del proceso se formaron simultáneamente, cobre blíster, una corriente gaseosa rica en SO₂, y por la incorporación de silicato – carbonato de calcio como fundentes, se obtuvo escoria del tipo olivina.

Es importante destacar que, las experiencias a nivel industrial se realizaron en un convertidor Teniente (CT) modificado, en el cual, la alimentación de matas sólida y líquida se efectuó en forma discreta. En cambio, la extracción del producto metálico y la escoria se realizó de forma continua, lo cual le otorgó al proceso, el carácter de proceso continuo, tal como se presenta en la Figura 7.

Las pruebas industriales en el CT1 de Codelco Norte [25] obtuvieron como resultados principales:

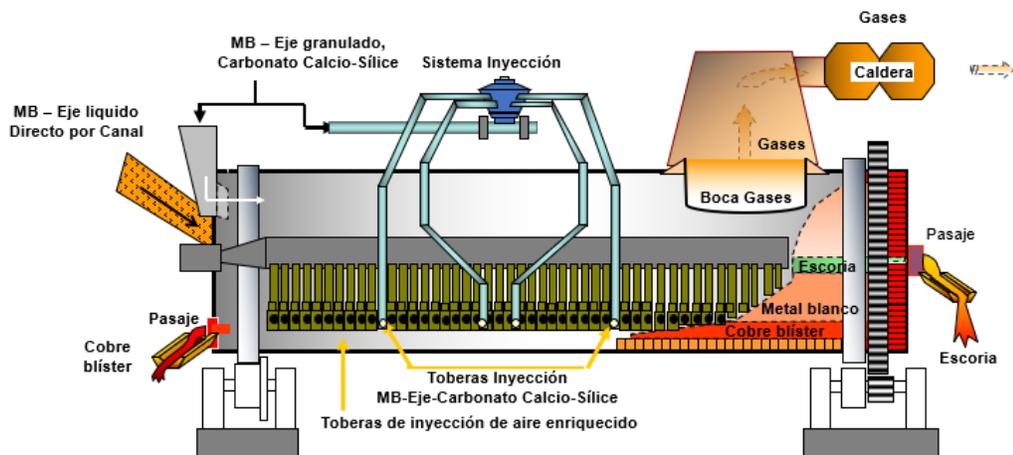


Figura 7. Esquema de CT modificado para pruebas industriales en el desarrollo de CCC [24].

- Formación de escoria olivina líquida estable en un amplio intervalo de composiciones con un contenido de cobre inferior al 10%,

- Problemas operacionales durante la extracción o sangrado de cobre blíster debido a la baja capacidad de producción en la descarga del producto (problemas con el orificio de sangrado utilizado), y,
- Generación de cobre blíster con un contenido promedio de 1.1% en peso de azufre disuelto.

Así al comparar el uso de CCC con la operación actual en un CPS, es notable que el contenido de cobre en las escorias producidas en el CT modificado fue considerablemente menor comparado con las que se generan típicamente en un CPS (escoria fayalítica con 15% a 20% de Cu).

Adicionalmente, el contenido de S en el blíster producido durante las pruebas de CCC fue muy superior (1.1% S, valor asociado al equilibrio de fases entre Cu blíster y $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$) en comparación al producto metálico obtenido típicamente en los CPS al final de la etapa de soplado a cobre (0.1% de S bajo una condición de soplado de aire), por cual se descartó la aplicación industrial de esta tecnología.

2.4. Fundamentos cinéticos

El estudio de los procesos químicos a alta temperatura es un tema ampliamente abordado a lo largo del tiempo, centrándose principalmente, en establecer los fundamentos de factibilidad termodinámica de las reacciones químicas involucradas. No obstante, la termodinámica no proporciona información acerca de la rapidez con la que ocurren las transformaciones químicas ni acerca de la forma en que evoluciona el estado de los sistemas respecto al tiempo.

En este sentido, resulta de suma importancia caracterizar los fenómenos cinéticos asociados, es decir, la información sobre la cinética intrínseca de la reacción química y de los fenómenos de transporte de masa de las especies químicas involucradas en las distintas fases del sistema [26].

2.4.1. Cinética química

La cinética de una reacción química depende de ciertos factores físicos y químicos, como la concentración de las especies reaccionantes, la naturaleza de los reactantes y productos obtenidos, la temperatura a la cual ocurre la reacción y la presencia de catalizadores [27–29].

En los procesos metalúrgicos, las reacciones involucradas son principalmente del tipo heterogéneas, es decir que, los reactivos reaccionan en la interfase delimitada por una superficie, siendo este el mismo lugar donde se generan los productos deseados [30].

Para el caso de la presente investigación, se enfatizará en el análisis y estudio de las reacciones del tipo heterogéneas para un sistema gas – líquido, en el cual, el proceso químico ocurre en la vecindad de la interfase formada por la mezcla gaseosa oxidante y la fase metálica de cobre blíster.

Velocidad de reacción

Para comprender los fenómenos químicos asociados a la etapa de desulfuración de cobre blíster, se considerará la siguiente reacción irreversible del tipo heterogénea, la cual ocurre en la interfase formada entre las fases α y β .



Donde A y B corresponden a cada una de las especies reaccionantes que se encuentran en cada una de las fases α y β , respectivamente y C es el producto de la reacción química. Por otro lado, los coeficientes estequiométricos asociados a cada uno de los componentes se representan por a, b y c.

En este sentido, es posible definir la velocidad de reacción, r , para un sistema heterogéneo, como el cambio de número de moles (debido a una reacción general) de un reactante o producto, por unidad de tiempo y unidad de área (interfase de reacción) del sistema en estudio [14]:

$$r = -\frac{1}{aS} \left(\frac{dn_A}{dt} \right) = -\frac{1}{bS} \left(\frac{dn_B}{dt} \right) = \frac{1}{cS} \left(\frac{dn_C}{dt} \right) \quad (13)$$

Ley de velocidad

Experimentalmente, se ha demostrado que la rapidez con la cual ocurren las reacciones depende tanto de las concentraciones de los reactivos y los productos, como de la temperatura a la cual se efectúa la reacción. En este sentido, se ha determinado que la velocidad de reacción está relacionada con las concentraciones de los reactivos a través de una expresión del tipo exponencial, conocida como ecuación de velocidad [27, 29, 31, 32], la cual se presenta a continuación:

$$r = k(T) [A]^n [B]^m \quad (14)$$

Donde $k(T)$ es la constante de velocidad de reacción y es función exclusiva de la temperatura, e independiente de las concentraciones de las especies participantes. Es importante mencionar que, la presente ecuación de velocidad es válida para una reacción homogénea e irreversible

Por otro lado, los exponentes de los términos de concentración de los reactivos, se les conoce como orden parcial de reacción respecto de cada reactivo, y el orden global de la reacción se determina por la suma de los órdenes individuales de reacción [27, 29, 31, 32]. Donde los órdenes parciales asociados a cada sustancia involucrada en la reacción son totalmente independientes de los coeficientes estequiométricos de la propia reacción.

Efecto de la temperatura sobre la velocidad de reacción

Como se mencionó anteriormente, el valor de la constante cinética $k(T)$ es fuertemente dependiente de la temperatura del sistema en la cual ocurre la reacción, por lo tanto, una variación de esta variable intensiva provoca un cambio en el valor de la constante, y, por ende, en la rapidez de reacción.

Se ha demostrado que, la dependencia de la constante cinética $k(T)$ con la temperatura, puede estimarse mediante la ecuación de Arrhenius [7, 27, 31, 32] en un amplio intervalo de valores, como se presenta en la ecuación (15).

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (15)$$

Donde A es el factor de frecuencia, R es la constante de los gases ideales, E_a es la energía de activación de la reacción y T es la temperatura absoluta del sistema.

Es importante destacar que, para reacciones exotérmicas, como la oxidación de sulfuros o la propia desulfuración de cobre blíster en procesos a alta temperatura, la energía de activación asociada a la reacción es baja, por ende, la velocidad de reacción es alta y la reacción se conduce prácticamente de forma instantánea [31]. En el mismo sentido, para bajos valores de E_a , la velocidad de reacción depende levemente de la temperatura del sistema [27].

2.4.2. Cinética de transporte de materia

Los fenómenos cinéticos de transferencia de masa asociados a sistemas heterogéneos se relacionan al transporte de una o más especies (átomos o moléculas) en un fluido (gas, líquido) o a través de una de sus capas límites.

Considerando que la reacción (12), representa un proceso químico que involucra un reactivo A disuelto en una fase α y un reactivo B disuelto en una fase β , entonces, la reacción química, al menos desde un punto de vista macroscópico, ocurre en la interfase de ambas fases. Se considerará por conveniencia de notación que la fase α y fase β corresponderán a una fase de gas y líquida, respectivamente.

Debido al consumo de reactivos y a la generación de productos en la interfase de reacción, se presenta, respectivamente, una disminución y un aumento de la concentración de reactivos y productos respecto de la concentración de estas especies en el seno de las fases fluidas. Por lo tanto, al existir gradientes de concentración de las especies en las fases fluidas la rapidez con la que se transporte la materia desde zonas de mayor concentración hacia las de menor concentración, dependerá de la magnitud de estos gradientes de concentración y de la extensión de la capa límite, tal como se observa en la Figura 8.

En la figura C_A , C_B y C_C corresponden a la concentración de las especies químicas A, B y C en el seno de las fases α y β , respectivamente. Asimismo, C_A^S , C_B^S y C_C^S representan la concentración de las especies químicas A, B y C en la interfase de reacción.

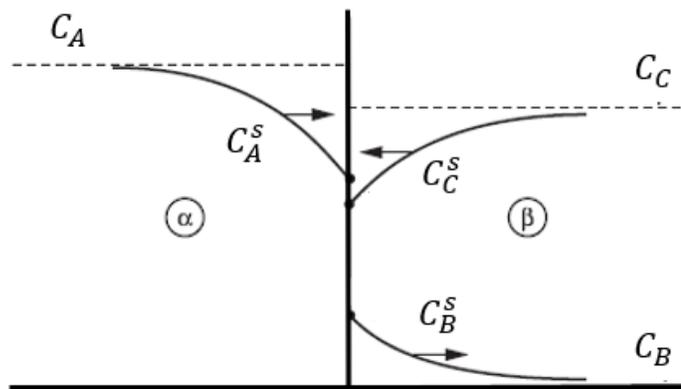


Figura 8. Perfiles de concentración de reactivos y productos para un determinado instante de tiempo para una reacción del tipo heterogénea.

Para intervalos cortos en el proceso de desulfuración de cobre blíster empleando burbujas de aire inyectadas en el seno de la fase fundida, se puede considerar que, las fases presentes son lo suficientemente extensas y que es factible asumir que, que las concentraciones en el seno del fluido de los reactivos y productos permanecen constante e iguales a los valores iniciales.

En contraste, como las experiencias a nivel de laboratorio que en el presente trabajo se analizan son de carácter discontinuo, los perfiles de concentración de azufre entre la interfase

de reacción y el seno del sistema fundido disminuyen progresivamente acorde al agotamiento de azufre en la fase fundida.

Es importante destacar que el seguimiento de la concentración de cualquier especie química generada por la reacción permite obtener información cinética relevante de la dinámica del proceso. Tomando en cuenta lo anterior, el monitoreo continuo de la evolución de la oxidación del azufre presente en la fase fundida de cobre blíster, permite indagar los aspectos cinéticos que gobiernan la etapa de desulfuración de cobre blíster.

Ahora bien, el principal fenómeno de transferencia de masa asociado al sistema donde se desarrolla la reacción de desulfuración corresponde al fenómeno de difusión, en el cual las especies se transportan impulsadas por gradientes de concentración en el fluido, de acuerdo con la ley de Fick [33]. En la ecuación (16) se presenta la forma tridimensional de la primera ley de Fick, que cuantifica la velocidad de transporte molar de las especies al interior del sistema reactivo:

$$J_A = -D_{AB} \nabla C_A \quad (16)$$

Donde J_A es el flux difusivo molar de la especie A , D_{AB} es el coeficiente de difusión de la especie A en la matriz B , y ∇C_A es el gradiente de concentración de la especie A que existe en la dirección de difusión.

Teorías de transferencia de masa

Para determinar la rapidez de transferencia de masa en condiciones de estado estacionario, es necesario integrar la ecuación (16). Los límites de integración corresponden al espacio físico donde se encuentra el gradiente de concentración que impulsa el transporte de materia por difusión, y bajo condiciones de agitación del sistema, como las del sistema experimental empleado en este estudio, se le conoce como espesor de la capa límite.

Como resultado de la integración para un caso de difusión unidimensional, se obtiene un gradiente lineal de concentración de acuerdo con la ecuación (17).

$$J_A = \frac{D_{AB}}{b} (C_A - C_A^S) \quad (17)$$

La extensión de la capa límite, que representa la porción del sistema en donde se establecen las variaciones de concentración, en la gran parte de los casos de estudio resulta desconocido y sumamente complejo de medir. Para el caso específico de la desulfuración de cobre blíster, el proceso se desarrolla bajo un régimen dinámico otorgándole al sistema un

carácter de no estacionario, por ende, tanto la extensión de la capa límite como los gradientes de concentración varían en el transcurso de la etapa cinética.

A pesar de lo anterior, una forma de simplificar el análisis cinético consiste en incorporar en la ecuación (17), un parámetro cinético denominado coeficiente de transferencia de masa, k , el cual se define como la relación entre el coeficiente de difusión, D_{AB} , sobre el espesor de la película estancada, b .

$$k = \frac{D_{AB}}{b} \quad (18)$$

Ahora bien, el coeficiente de transferencia de masa puede relacionarse con base en términos de una fuerza impulsora para el transporte de materia como es el gradiente de concentración, específicamente para el caso de líquidos y sólidos, o bien, con base en el gradiente de la presión parcial para especies en estado gaseoso.

$$k_l = \frac{J_A}{C_A - C_A^s} \quad (19)$$

$$k_g = \frac{RTJ_A}{P_A - P_A^s} \quad (20)$$

Donde k_l y k_g son los coeficientes de transferencia de masa para la fase líquida y gaseosa, respectivamente.

Teoría de película

El concepto principal que fundamenta esta teoría radica en la existencia de una película de fluido estancada de un cierto espesor, por la cual se transporta materia de una especie a través de un mecanismo de difusión.

Se ha determinado que el coeficiente de transferencia de masa, k , varía con la primera potencia del coeficiente de difusión, D_{AB} , lo que rara vez se cumple, aunque no se le resta importancia a esta teoría en muchas aplicaciones, ya que se utiliza como base para simplificar sistemas complejos como por ejemplo en sistemas multicomponentes o de difusión con reacción química [34].

Teoría de la capa límite

La transferencia de masa de una especie tiene lugar en una delgada capa límite cerca de una superficie donde el fluido se encuentra en condiciones de flujo laminar. Si el gradiente de velocidad en la capa límite es de carácter lineal y, además, la velocidad es nula en la superficie de contacto, es posible resolver las ecuaciones de flujo y de transferencia de masa

por difusión, para obtener el gradiente de concentración y el coeficiente medio de transferencia de masa.

Con base en esta teoría, el coeficiente de transferencia de masa depende estrechamente de la potencia de dos tercios del coeficiente de difusividad. Asimismo, la teoría es aplicable en situaciones muy específicas para estimar el coeficiente medio de transferencia de masa, sin embargo, cuando la capa límite se encuentra en condiciones turbulentas o existe la presencia de una interfase, esta teoría no es posible aplicarla directamente, y es utilizada únicamente como guía para el desarrollo de correlaciones empíricas [34].

Teoría de penetración

La teoría de penetración se basa en la condición de estado no estacionario, donde la difusión de materia se presenta en una porción del sistema fluido relativamente grande en condiciones de concentración constante en la superficie.

La evolución de la concentración en función de la distancia se rige por la segunda ley de Fick, cuya solución particular es análoga al caso de la conducción de calor en régimen no estacionario para un sólido semiinfinito.

Como principal resultado se obtiene una expresión para el coeficiente medio de transferencia de masa para un periodo de tiempo, t_T , desarrollada por Higbie:

$$k = 2 \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t_T}} \quad (21)$$

Posteriormente, Danckwerts desarrolló una forma alternativa de la teoría de penetración, donde el coeficiente medio de transferencia de masa se define como:

$$k = \sqrt{D_{AB}s} \quad (22)$$

Donde s es la velocidad fraccional de renovación superficial.

Las diferentes versiones o modificaciones de la teoría de penetración original se clasifican como modelos de renovación superficial, en donde se produce la formación de una nueva superficie a intervalos frecuentes de tiempo, o bien, por el reemplazo de elementos de fluido superficial por fluido de carácter fresco proveniente de la masa global.

Dentro de la gran mayoría de versiones de esta teoría, el tiempo, t_T , y su inverso (velocidad media de renovación) son funciones directas de la velocidad y propiedades del fluido, así como de la geometría del sistema y solo pueden determinarse teóricamente para algunos casos en específico.

A pesar de ello, al determinar t_T en forma empírica, los modelos cinéticos de renovación de superficie proporcionan una base sólida para proponer correlaciones matemáticas en situaciones específicas, especialmente, para la transferencia de masa en sistemas que involucren gotas y burbujas.

Teoría de doble capa límite

En sistemas reactivos heterogéneos, en los cuales existe una interfase claramente definida, la materia se transporta desde una fase a la otra. En estas situaciones la rapidez de cada una de las etapas es determinada, por lo tanto, la rapidez global de transporte de materia del proceso.

La teoría de doble película se basa en la suposición que, en la interfase, existen condiciones de equilibrio termodinámico, y que es posible determinar la resistencia global a la transferencia de masa a partir de la suma de las resistencias individuales en cada una de las fases. Así, el inverso del valor de la resistencia global, es el coeficiente global de transferencia de masa que, para fines de cálculo de diseño de procesos, representa un mejor recurso comparado con los coeficientes individuales. Esto también es aplicable al diseño de procesos que involucran fenómenos de transferencia de calor.

Por otro lado, la principal dificultad de esta teoría, comparado con los fenómenos de transferencia de calor, consiste en la discontinuidad en la interfase, pues la concentración de una especie que se transporta desde una fase a otra es en general, muy distinta en ambos lados de la interfase.

Con base en la presente teoría, en un sistema heterogéneo gas – líquido en estado estacionario, la velocidad de transferencia de materia, r , al interior de una fase gaseosa debe ser igual a la velocidad de transferencia de materia en la fase líquida. Esto es:

$$r = k_l (C_A^e - C_A^s) \quad (23)$$

$$r = \frac{k_g}{RT} (P_A^e - P_A^s) \quad (24)$$

Donde el superíndice s representa el seno del fluido y el superíndice e se refiere a la condición de equilibrio en la interfase de reacción.

Como se mencionó anteriormente, la resistencia global a la transferencia de materia puede expresarse mediante las resistencias individuales del proceso, como se presenta a continuación:

$$\frac{1}{K} = \frac{m}{k_g} + \frac{1}{k_l} \quad (25)$$

Donde $1/K$ es la resistencia global a la transferencia de masa, m/k_g y $1/k_l$ corresponden a las resistencias individuales a la transferencia de masa en la fase gaseosa y líquida respectivamente y, por último, el término m , se relaciona con la condición de equilibrio del sistema acorde a las expresiones de velocidad que corresponda.

La transferencia de masa, en cualquiera de las dos películas circundantes a la interfase de reacción puede asociarse a la difusión a través de la capa estancada, una capa límite laminar o por difusión en estado no estacionario, como lo es la teoría de penetración, obteniendo de esta forma, el coeficiente global de transferencia de masa de forma análoga a la ecuación (25).

Correlaciones teóricas para coeficientes de transferencia de masa

Uno de los aspectos más importantes al momento de describir la cinética de un proceso pirometalúrgico es la relevancia de los fenómenos de transferencia de masa que ocurren en las cercanías de la zona de reacción. Sin embargo, la obtención de información de los fenómenos de transferencia de masa con las condiciones de temperatura y control de gases del sistema resulta prácticamente imposible, dado el difícil acceso de instrumentación que permita medir la difusión de las especies químicas participantes, y su respectivo coeficiente de transferencia de masa.

Esto último, se ha intentado medir con altos estándares de precisión dentro del área de los sistemas pirometalúrgicos, sin embargo, resulta de bastante complejidad. En el mismo sentido, para la etapa de desulfuración de cobre blíster y de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, no se encontraron investigaciones que reportaran valores de coeficientes de transferencia para un sistema fundido de cobre blíster.

Para abordar lo anterior, dentro de la literatura disponible [43], diversos investigadores han propuesto numerosas correlaciones teóricas y empíricas en función de las propiedades del gas y del líquido, factores fluidodinámicos, parámetros estimados teóricamente o números adimensionales para describir los mecanismos de transferencia de masa a partir de coeficientes.

En los fenómenos de transferencia de masa, los números adimensionales utilizados con mayor frecuencia corresponden al número de Reynolds (Re), número de Schmidt (Sc), y el número de Sherwood (Sh).

El número de Schmidt se define como la relación de la difusividad de momento (viscosidad cinemática) y la difusividad de masa, y se utiliza para caracterizar los flujos de fluidos donde existe procesos simultáneos de momento y de convección de difusión de masa. En forma física, relaciona el espesor relativo de la capa hidrodinámica y la capa límite de transferencia de masa. Por su parte, el número de Sherwood se define como la relación entre la transferencia de masa convectiva y la difusividad de masa.

En este sentido, en la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de correlaciones semiempíricas aplicables a sistemas heterogéneos gas – líquido que permiten estimar los coeficientes de transferencia de masa acorde con las diferentes condiciones de aplicabilidad asociadas a cada una de ellas.

Tabla 1. Ejemplo de correlaciones semi – empíricas para estimar coeficientes de transferencia de masa en sistemas heterogéneos gas – líquido.

Autor	Modelo	Parámetros	Condiciones
Calderbank and Moo Young [35]	$k_l = 0.42 \left(\frac{(\rho_l - \rho_g) u_l g}{\rho^2} \right)^{\frac{1}{3}} Sc^{-\frac{1}{2}}, d_b > 2.5 \text{ mm}$	u_g = Viscosidad dinámica del líquido.	Recipiente de agitación aireado
Baird and Hamielec [36]	$Sh = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left[\int_0^\pi \left(-\frac{v_\theta}{U_\infty} \right)_{r=R} \sin^2 \theta d\theta \right]^{0.5} (ReSc)^{0.5}$	v_θ = velocidad de las burbujas en el ángulo θ . U_∞ = Velocidad terminal de la burbuja.	Burbujas esféricas
Lochiel and Calderbank [37]; Vasconcelos et al. [38]; Higgin [39]; Gómez – Diaz et al. [40]	$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t_T}}$ $Sh = 1.13 Re_{slip}^{0.5} Sc^{0.5}$	t_T = Tiempo de contacto. Re_{slip} = Velocidad de deslizamiento gas – líquido.	Flujo potencial a grandes Re o burbujas con una superficie móvil.
Frossling [41]	$Sh = c Re^{0.5} Sc^{0.33}$	$c = 0.6$ (obtenido experimentalmente)	Burbujas pequeñas en un fluido limpio
Filla et al. [42]	$Sh = 1.77 Pe^{0.5}$	Pe = Número de Peclet	Control por transferencia de masa en la fase gaseosa para burbujas del tipo de tapa esférica.

2.4.3. Rapidez de reacción en sistema heterogéneos

Al estudiar sistemas que involucren reacciones heterogéneas, es importante destacar que, la rapidez a la cual se lleva a cabo la reacción depende no solo de los fenómenos intrínsecos a la reacción, sino que también de los fenómenos de transporte de materia de las distintas especies, al interior de las fases y de una fase a otra. Además, la presencia de dos fases en

el sistema involucra que puedan presentarse distintos comportamientos fluidodinámicos lo que da lugar a diferentes patrones de contacto.

Para que la reacción química ocurra, como mínimo se requiere que los reactivos se contacten entre sí, por lo que debe existir un transporte de materia efectivo entre ellos hacia la zona de reacción. La reacción química entonces, puede verse limitada por el transporte de materia a través de una interfase o a través de las fases presentes.

Para el sistema que se estudia en el presente trabajo, el proceso de desulfuración involucra el transporte de materia de la fases gaseosa y líquida y a través de la interfase que las separa, es decir, la interfase que se forma entre la superficie de la burbuja y el cobre blíster fundido que lo envuelve.

La descripción de la cinética global de un proceso químico debe incluir tanto los fenómenos de transferencia de materia como la cinética intrínseca de la reacción. De esta forma, la obtención de la expresión de la rapidez de reacción global parte del análisis y planteamiento de las expresiones cinéticas de cada una de las etapas.

En el proceso de desulfuración de cobre blíster, la reacción química ocurre de forma secuencial al transporte de materia de los reactivos desde el seno de la fase hasta la zona de reacción, que para cada uno de los reactivos ocurre de manera simultánea, es decir, en paralelo.

Cuando se efectúan etapas cinéticas en serie, ocurre que, para un periodo de tiempo pequeño bajo condiciones termodinámicas del sistema estables, se alcanzará momentáneamente una condición de estado estacionario, implicando que las velocidades de los distintos pasos se igualen a la etapa cinética más lenta, determinando así la velocidad de reacción del proceso global. Así, la identificación de la etapa cinética más lenta permite determinar la etapa que controla la rapidez de reacción del sistema.

Para conceptualizar lo anterior en el proceso de desulfuración de cobre blíster, se describirán con detalle las resistencias asociadas a la reacción química y a la transferencia de masa, y que esta última puede expresarse en términos globales o individuales.

2.4.4. Mecanismos de reacción en sistemas heterogéneos

Dentro del marco de estudio, la descripción cinética que se muestra a continuación corresponde a un enfoque lagrangiano, además que la reacción de desulfuración de cobre blíster es del tipo heterogénea, por lo cual ocurre en la interfase líquido (metal fundido) – gas (burbuja de gas oxidante), lo cual se presenta en forma general en la Figura 9.

De acuerdo con la reacción (12), la velocidad de reacción puede estar controlada por algunas de las etapas cinéticas siguientes:

- Transferencia de masa de la especie A desde el seno de la fase gaseosa hacia la interfase de reacción.
- Transferencia de masa de la especie B desde el seno de la fase líquida hacia la interfase de reacción.
- Reacción química en la interfase de reacción.
- Transferencia de calor a través de la fase gas o fase líquida que se requiera para que se produzca la reacción.
- Transferencia de masa de la especie C desde la interfase de reacción hacia el seno del fluido.

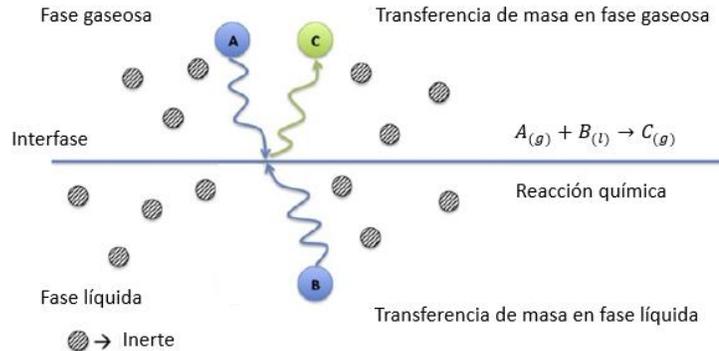


Figura 9. Esquema general de una reacción heterogénea entre especies de la fase gaseosa y especies de la fase líquida [26].

Experimentalmente, la etapa limitante o controlante del sistema reactivo puede ser identificada mediante la variación de las condiciones de operación como la temperatura, el enriquecimiento de oxígeno, el grado de agitación del sistema, entre otros, para medir el efecto individual y combinado sobre la velocidad de reacción.

2.5. Estudios cinéticos de conversión / desulfuración de cobre

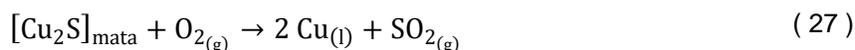
Existen múltiples estudios publicados en la literatura dedicados a esclarecer la cinética de oxidación de matas fundidas de cobre [44–46], mediante el suministro continuo de oxígeno gaseoso. Los autores de estos trabajos han coincidido que el proceso de oxidación ocurre en tres etapas cinéticas claramente diferenciadas, que se describen a continuación:

- I. El análisis termogravimétrico de muestras de mata de cobre permitió identificar que la conversión, parte con una primera etapa de oxidación, que involucra la disolución de oxígeno en el sistema fundido.

El oxígeno disuelto permanece en el fundido mientras se libera $\text{SO}_{2(g)}$ como producto de la conversión, esto sin que se forme una fase de cobre blíster. Esta primera etapa del proceso de conversión de matas de cobre se describe mediante la reacción (26).



- II. Se ha establecido también que, la conversión de matas de cobre involucra una segunda etapa cinética, que implica la oxidación de mata, a partir de lo cual se genera cobre blíster de acuerdo con la reacción (27). Durante esta etapa, disminuye considerablemente la masa de la muestra fundida, como consecuencia de la oxidación masiva del azufre presente en la fase de metal blanco.



- III. Por último, se ha identificado una tercera etapa cinética, en la cual, en primera instancia, se forma $\text{SO}_{2(g)}$, por la oxidación del azufre disuelto en la fase metálica (etapa cinética de interés para el presente estudio). Cuando el contenido de azufre es < 200 ppm, inicia la oxidación del cobre metálico, que causa que aumente la masa del sistema fundido. Las reacciones químicas que se presentan durante esta etapa son:



2.5.1. Estudios cinéticos previos

Con base en la revisión bibliográfica realizada en un trabajo previo [4], se identificaron dos estudios científicos enfocados en la descripción cinética de la etapa de desulfuración de cobre blíster [5, 47].

El primero de ellos, fue desarrollado por Fukunaka et al. [5], en el cual se realizó un estudio experimental sobre la cinética de desulfuración de cobre blíster. Durante el estudio, se oxidó blíster con un contenido de azufre promedio de 0.74% en peso, a través del soplado de una mezcla gaseosa de Ar – O_2 en seno de la fase fundida a una temperatura de 1250 °C.

Con base en los resultados experimentales, se planteó un modelo cinético para determinar la rapidez específica de la reacción tomando en consideración, fenómenos de transporte de

materia y químicos del proceso. En este sentido, se destaca que el mencionado modelo cinético representa la base de la presente tesis de magíster, y cuya representación teórica y metodológica se describe más adelante en la sección de Descripción del modelo cinético de desulfuración de cobre blíster fundido.

La fenomenología del proceso de desulfuración de cobre blíster según Fukunaka et al. [5], puede describirse a partir de dos reacciones elementales, que corresponden a la reacción de disolución de oxígeno en el baño fundido y la reacción homogénea de oxidación del azufre disuelto en la fase de blíster.

Adicionalmente, se concluyó que el proceso se conduce mediante tres etapas cinéticas claramente diferenciadas (verificado experimentalmente en un estudio previo por el autor del presente documento [4]):

1. Una primera etapa que evoluciona bajo una tasa de desulfuración lenta en la que predomina el fenómeno de disolución de oxígeno.
2. Posteriormente, prosigue una etapa cinética intermedia que se caracteriza por la generación de $\text{SO}_{2(g)}$ a una rapidez relativamente constante. Durante el periodo en el que se extiende esta segunda etapa, se elimina la mayor cantidad de azufre desde el baño.
3. Por último, una tercera etapa cinética que se caracteriza por la disminución progresiva de la tasa de desulfuración causada, principalmente, por el agotamiento del azufre como resultado de las reacciones de oxidación.

Las etapas cinéticas anteriores pueden ser identificadas a partir del análisis de resultados de las pruebas de la evolución del contenido de azufre de cobre blíster durante su oxidación, como los que se presentan a manera de ejemplo en la Figura 10.

Por otro lado, los autores plantearon que debido a la alta temperatura de operación (1250 °C), la reacción química puede considerarse como instantánea y, por lo tanto, el control cinético del proceso estaría dado por la transferencia de masa en la capa límite gaseosa o líquida.

De acuerdo con los resultados del modelo cinético se identificó que la resistencia a la transferencia de masa en la película de gas es significativamente mayor comparado con la resistencia al transporte de materia en la película líquida, estableciéndose, por lo tanto, un control por difusión de oxígeno desde el seno de la burbuja hacia la zona de reacción.

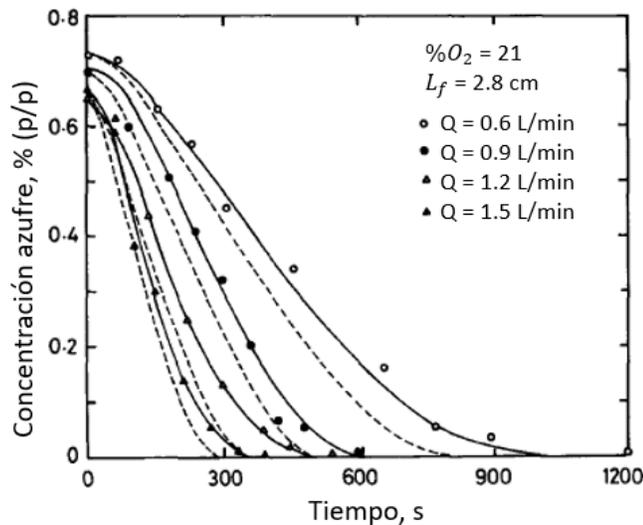


Figura 10. Etapas cinéticas para la desulfuración de cobre blíster mediante el soplado de una mezcla de Ar – O₂ al 21% en O₂ y una profundidad de inmersión de 2.8 cm para la lanza de soplado. Línea continua (ajuste de pruebas experimentales). Línea segmentada (modelo teórico).

La segunda investigación afín al proceso de interés corresponde a la reportada por Rosello et al. [47], quienes estudiaron la cinética global del proceso de conversión de cobre en un CPS a nivel industrial. El resultado principal de la investigación fue la identificación de dos etapas cinéticas, basados en la tasa de generación de SO_{2(g)}.

Los autores plantearon que la reacción química de desulfuración de cobre blíster es en esencia homogénea y ocurre en la capa límite de la fase líquida. Además, resultados empíricos obtenidos a partir de correlaciones matemáticas, determinaron que la resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa permanece constante durante el proceso de conversión, mientras que la resistencia al transporte de materia en la fase líquida aumenta considerablemente al final de la etapa de desulfuración del cobre blíster, causado por el agotamiento del azufre presente en el baño metálico.

2.5.2. Mecanismos de reacción asociados a la etapa de desulfuración

Tal como se estableció anteriormente, la etapa cinética individual más lenta es la que controla el proceso global. Con base en esto, es posible inferir que, bajo las condiciones de operación de desulfuración de cobre blíster (1250 °C), la reacción química ocurre de manera instantánea y, por lo tanto, la resistencia química es mucho menor que la asociada a los fenómenos de transferencia de masa, siendo estos últimos los controlantes del proceso global.

Basados en la información reportada en la literatura [5, 46–49], se esquematizan en la Figura 11, las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de desulfuración de cobre blíster.

Las reacciones químicas corresponden a las reacciones de desulfuración del tipo heterogénea y, a la reacción de disolución de oxígeno desde la fase gaseosa hacia la fase líquida.

El diagrama incluye los mecanismos de oxidación del azufre presente en la fase blíster, de acuerdo con la naturaleza de la reacción considerada.

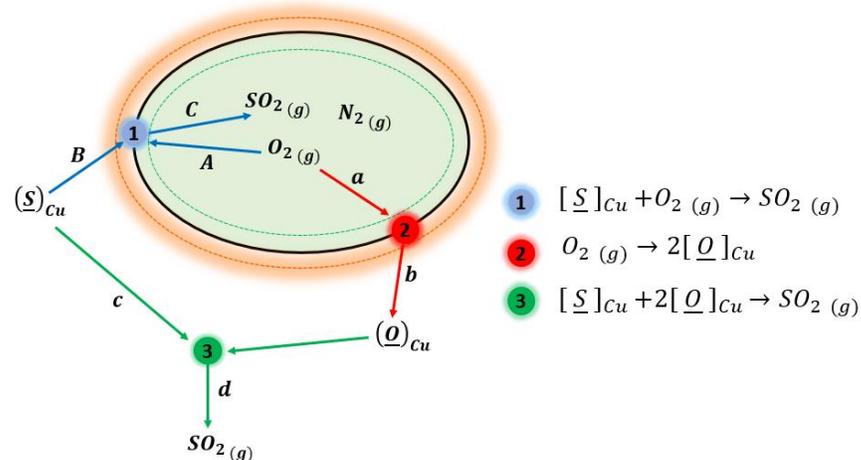


Figura 11. Representación esquemática de los mecanismos de control asociados a una reacción del tipo heterogénea y homogénea de desulfuración de cobre blíster.

Si la reacción de desulfuración procede de manera heterogénea (punto demarcado en azul y con el número 1 en la Figura 11) se pueden distinguir tres mecanismos para que se efectúe la desulfuración, el primero corresponde a la difusión de oxígeno desde el seno de la fase gaseosa (burbuja) hasta la interfase de reacción (segmento A); el segundo, se asocia a la difusión de azufre disuelto en la fase blíster, desde el seno del metal fundido hasta la zona de reacción (segmento B). Por último, la difusión del $SO_{2(g)}$ desde la interfase de reacción hacia el seno de la fase gaseosa (segmento C).

En cambio, si la reacción de desulfuración se desarrolla con base en las reacciones simultáneas de desulfuración homogénea (punto identificado en color verde y con el número 3) y la disolución de oxígeno (punto detallado en color rojo y con el número 2), pueden identificarse cuatro posibles mecanismo de control del proceso: el primero de ellos, se relaciona a la difusión de oxígeno desde el seno de la fase gaseosa hacia la interfase (segmento a); el segundo, corresponde a la difusión del oxígeno disuelto en la fase blíster desde la interfase gas – líquido hacia la zona de reacción (segmento b); un tercer mecanismo de control corresponde a la difusión de azufre disuelto en la fase blíster desde el seno de la solución (segmento c); y por último, existe la posibilidad de que el mecanismo de control se

relacione a la difusión del $\text{SO}_{2(g)}$ en la fase blíster, generando posteriormente burbujas de $\text{SO}_{2(g)}$ por efecto de la nucleación.

2.5.3. Descripción cinética del presente estudio

El proyecto de investigación tecnológica en el cual se basó el trabajo anterior [4], se caracterizó por efectuar la inyección (soplado) de aire o aire enriquecido en el seno de la fase fundida de cobre blíster buscando contrarrestar el contenido de azufre (1.1% aproximadamente), en pruebas a nivel industrial.

De este modo, las burbujas de aire o aire enriquecido inyectada mediante una lanza de soplado comienzan su ascenso desulfurando en primera instancia el azufre presente en el cobre blíster, y posteriormente se trasladan hacia la fase de metal blanco causando su oxidación con el oxígeno remanente en la burbuja, como se presenta esquemáticamente Figura 12.

En este sentido, resulta de suma importancia conocer y determinar la cinética global del sistema. Para ello, se analizó experimentalmente la cinética de oxidación de metal blanco y de la desulfuración de cobre blíster, mediante el soplado de burbujas individuales de aire en el seno de la respectiva fase fundida.

Cabe destacar que, la presente Tesis de Magíster, se enfoca solo en el estudio cinético de desulfuración de cobre blíster basado en datos colectados a nivel de laboratorio, en experimentos desarrollados por el presente autor en una investigación anterior [4]. Entonces, el análisis de la cinética de oxidación de metal blanco está fuera del alcance de la presente investigación. Información relevante acerca de este sentido, puede ser consultada en trabajos previos desarrollados en el presente laboratorio [50, 51].

El enfoque de análisis de la cinética del sistema en estudio se basó en minimizar los fenómenos de transferencia de masa, de modo de alcanzar los resultados que se acercaran lo más posible a la rapidez intrínseca de reacción.

Se utilizaron inyectoras (lanzas de soplado) de pequeño diámetro para generar burbujas de aire pequeñas en el fundido, alimentadas bajo una condición de soplado que permitiera suministrarlas de forma individual previniendo la coalescencia de burbujas.

En un proceso heterogéneo de oxidación, es posible obtener una expresión cinética general para estimar la rapidez específica de consumo de oxígeno, como el que se estudia en el presente trabajo, a partir de la ecuación (30).

$$r_{O_2} = \frac{J_{O_2}}{A_b f t_r} \quad (30)$$

En el cual, r_{O_2} representa la rapidez específica de consumo de oxígeno, J_{O_2} corresponde a la tasa de consumo de oxígeno medida continuamente a partir del análisis de los gases de salida, A_b es el área de una burbuja individual (determinada por su geometría en la fase fundida), f es la frecuencia de formación de burbujas y, t_r es el tiempo de residencia de la burbuja en el fundido.

Durante los experimentos de oxidación, se determinaron la tasa de consumo de oxígeno y la frecuencia de formación de burbujas para cuantificar y caracterizar cinéticamente la etapa de desulfuración de cobre blíster, lo que se describe con detalle a continuación.

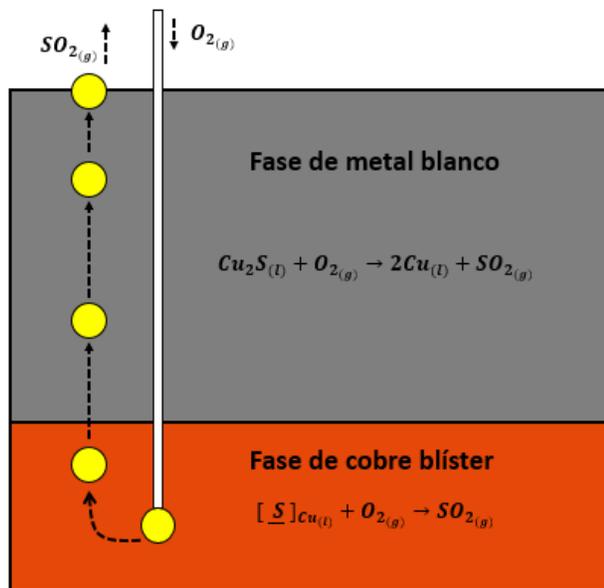


Figura 12. Representación simplificada del proceso de conversión continua de cobre desarrollado con anterioridad [4].

2.6. Formación de burbujas

El estudio experimental de los fenómenos involucrados en la formación de burbujas en sistemas metálicos fundidos resulta sumamente complejo. Esto, debido a la imposibilidad de observar directamente el desprendimiento de la burbuja desde el inyector y su trayectoria ascendente a través de la fase continua, pues por las condiciones extremas a las que se lleva a cabo el proceso de desulfuración, se requiere mantener el aislamiento térmico y químico del sistema.

Por lo anterior, el estudio de la dinámica de formación de burbujas en sistemas fundidos (a alta temperatura) es esencialmente teórico y se basa en la teoría predictiva reportada en la literatura. Estos estudios son los más aceptados tanto en medios fundidos de características similares al del presente trabajo como para sistemas acuosos.

2.6.1. Balance de fuerzas sobre una burbuja

Desde un punto de vista físico, es posible comprender la formación de una burbuja (crecimiento) y su posterior desprendimiento desde la lanza de soplado, a partir del balance de fuerzas que actúan sobre ella, lo que se esquematiza en la Figura 13.

En la Figura 13, v_b es la velocidad de ascenso de la burbuja, a es la aceleración de la burbuja ascendiendo en el medio líquido, V_g es la velocidad del gas en el inyector, P_l es la presión que ejerce el líquido sobre la burbuja y P_g es la presión que ejerce el gas desde el inyector sobre la propia burbuja.

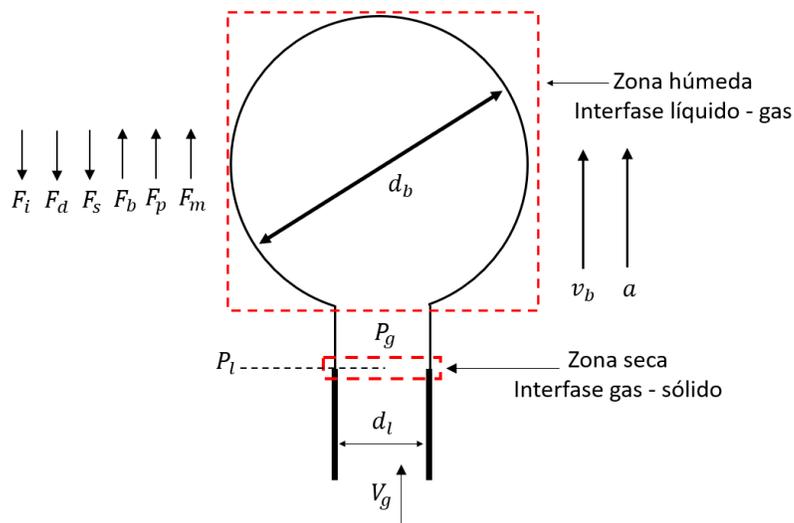


Figura 13. Esquema de las fuerzas que actúan sobre una burbuja en crecimiento a través de un orificio sumergido en un medio líquido [4, 52, 53]

En la Figura 13, se destacan dos zonas demarcadas (líneas rojas segmentadas); la primera de ellas corresponde a una zona de superficie de burbuja de carácter seco (parte inferior del diagrama), lo cual se encuentra posicionada por encima de la boquilla sumergida, y una segunda zona denominada húmeda (parte superior del diagrama) donde interactúa la fase líquida y gaseosa.

En el momento del desprendimiento de la burbuja del inyector de gases, existe un equilibrio de fuerzas que mantiene a la burbuja en condiciones de estabilidad [52, 54, 55], la cual se presenta a continuación:

$$\sum F = F_b + F_p + F_m - F_s - F_d - F_i = 0 \quad (31)$$

Donde F_b es la fuerza de flotabilidad o de empuje, F_p es la fuerza de presión de contacto, F_m es la fuerza producida por un impulso de gas, F_s es la fuerza de tensión superficial, F_d es la fuerza de arrastre viscoso y F_i es la fuerza inercial.

A continuación, se explicará brevemente las fuerzas más relevantes que se involucran en la etapa de expansión y posterior desprendimiento de la burbuja:

La fuerza de flotabilidad o de empuje, tiene dirección ascendente debido principalmente a la menor densidad del gas respecto del fluido. Esta actúa en el segmento vertical de la burbuja que está expuesta al líquido, es decir, en el segmento de área húmeda. La flotabilidad de la burbuja queda determinada como sigue:

$$F_b = V_b(\rho_l - \rho_g)g \quad (32)$$

Donde V_b , es el volumen de la burbuja, ρ_l y ρ_g representan la densidad del líquido y del gas, respectivamente y g es la aceleración de gravedad.

Por otro lado, la fuerza de tensión superficial está dirigida en dirección ascendente, la cual tiende a mantener la burbuja unida a la pared del inyector producto de la acción del triple punto de contacto y su respectivo ángulo de contacto.

$$F_s = \pi d_1 \sigma \sin(\theta) \quad (33)$$

Donde σ , es la tensión superficial de la interfase gas – líquido.

Es importante destacar que, para facilitar la solución de este tipo de balances de fuerzas sobre la burbuja, se asume que ésta posee una forma totalmente esférica.

2.6.2. Régimen de soplado de gas oxidante

De acuerdo con la información disponible en la literatura [56], existe un valor límite, denominado caudal crítico, que plantea la existencia de dos regímenes de dinámica de formación de burbujas en función del caudal de soplado a través de una boquilla sumergida en un medio líquido.

A partir del estudio realizado por Oguz y Prosperetti [56], se propuso una correlación empírica para estimar el valor del caudal crítico.

$$Q_c = \pi \left(\frac{16}{3g^2} \right)^{1/6} \left(\frac{\sigma d_1}{2\rho_l} \right)^{5/6} \quad (34)$$

En el cual, Q_c es el caudal crítico, g es la constante de gravedad, σ es la tensión superficial, d_i es el diámetro externo del inyector y ρ_l es la densidad de la fase líquida.

La ecuación (34) considera la existencia de dos regímenes de formación de burbujas, que son, el régimen de soplado bajo condiciones de volumen constante y el régimen de soplado bajo condiciones de frecuencia constante.

La inyección del gas en un medio líquido bajo condiciones de caudal volumétrico menor al crítico contempla la formación de burbujas de igual tamaño independientemente del valor del caudal alimentado bajo de frecuencia variable.

Por otro lado, cuando se inyecta un flujo de gas mayor al valor crítico, se establece un régimen de generación de burbujas, en el cual, la frecuencia se mantiene constante y resulta independiente del caudal de soplado, de modo que, solo varía el volumen de las burbujas inyectadas.

2.6.3. Volumen y diámetro de burbuja

Como resultado de una extensa revisión bibliográfica realizada en investigaciones previas [4, 57], se definió que la estimación del volumen de burbuja, V_b , al momento de su desprendimiento de la lanza de soplado, fuera realizada a través de la ecuación (35). El uso de esta expresión se justifica principalmente pues involucra variables operacionales que pueden ser medidas fácilmente entregando una mayor exactitud y representatividad de los resultados.

$$V_b = \frac{Q}{f} \quad (35)$$

Donde Q es el caudal de soplado y f es la frecuencia de formación de burbujas.

El diámetro de la burbuja, d_b , asumida como esférica en el instante de separación de la boquilla sumergida se calcula a partir del volumen de la burbuja determinado experimentalmente, como se presenta a continuación:

$$d_b = \left(\frac{3V_b}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (36)$$

Es importante destacar que, para fines de cálculo y limitaciones experimentales, se asume que la temperatura de la fase gaseosa en la burbuja es igual a la temperatura de la fase fundida, es decir, que la burbuja se encuentra en equilibrio térmico con el sistema fundido al momento de su desprendimiento.

2.6.4. Forma de burbuja

Un parámetro de gran importancia en el estudio de los fenómenos de formación de burbujas en medio líquido se refiere a la forma de la burbuja una vez desprendida desde la boquilla sumergida.

Al considerar un estado de carácter estacionario sobre el balance de fuerzas que actúan sobre la burbuja, se establece que la forma de la burbuja depende principalmente de las fuerzas de arrastre (*drag forces*) que tienden a deformar la burbuja y de las fuerzas de tensión superficial que tienden a restaurar la esfericidad de la burbuja [43, 58, 59].

La caracterización de la burbuja, que asciende libremente en un medio líquido infinito, se realiza teóricamente empleando un conjunto de números adimensionales, que consideran las propiedades fisicoquímicas y fluidodinámicas del sistema en estudio, obteniendo una muy adecuada aproximación de la forma de la burbuja en ascenso.

A continuación, se describen los números adimensionales que permiten caracterizar la forma de la burbuja:

- El número de Reynolds, Re , es un parámetro adimensional que permite caracterizar el movimiento del fluido, el cual se define como la relación entre las fuerzas inerciales o convectivas y las fuerzas viscosas, como se expresa en la ecuación (37).
- El número de Eötvös, Eo , es un parámetro adimensional que relaciona la proporción entre las fuerzas de flotabilidad y las fuerzas asociadas a la tensión superficial de la burbuja, de acuerdo con la ecuación (38).
- Por último, el número de Morton, Mo , corresponde a un parámetro adimensional cuya definición resulta de una combinación de los números de Re , Eo y Fr (Froude), expresado por la ecuación (39).

$$Re = \frac{\rho_1 v_s d_b}{\mu_1} \quad (37)$$

$$Eo = \frac{(\rho_1 - \rho_g) g d_b^2}{\sigma} \quad (38)$$

$$Mo = \frac{g \mu_1^4 (\rho_1 - \rho_g)}{\rho_1^2 \sigma^3} \quad (39)$$

En todas las ecuaciones anteriores, ρ_1 es la densidad del líquido, v_s es la velocidad de ascenso de la burbuja, d_b es el diámetro de la burbuja, y μ_1 es la viscosidad del líquido, ρ_g es

la densidad del gas, g es la constante de gravitación universal y σ es la tensión superficial del líquido.

Como resultado de las investigaciones efectuadas por diversos autores [43, 58], para representar el comportamiento de la forma de la burbuja en medios líquidos, se han desarrollado correlaciones para determinar fácilmente, la forma de una burbuja individual una vez que ha sido liberada de la boquilla sumergida, en función de los números adimensionales previamente definidos.

Con base en lo anterior, en la investigación previa del autor de esta tesis de magíster [4], se utilizó el diagrama desarrollado por Clift et al. [58] para estimar la forma de las burbujas inyectadas y que ascendieron libremente a través un medio fundido infinito, específicamente, durante la desulfuración de cobre blíster. El diagrama de Clift se incluye en la Figura 14.

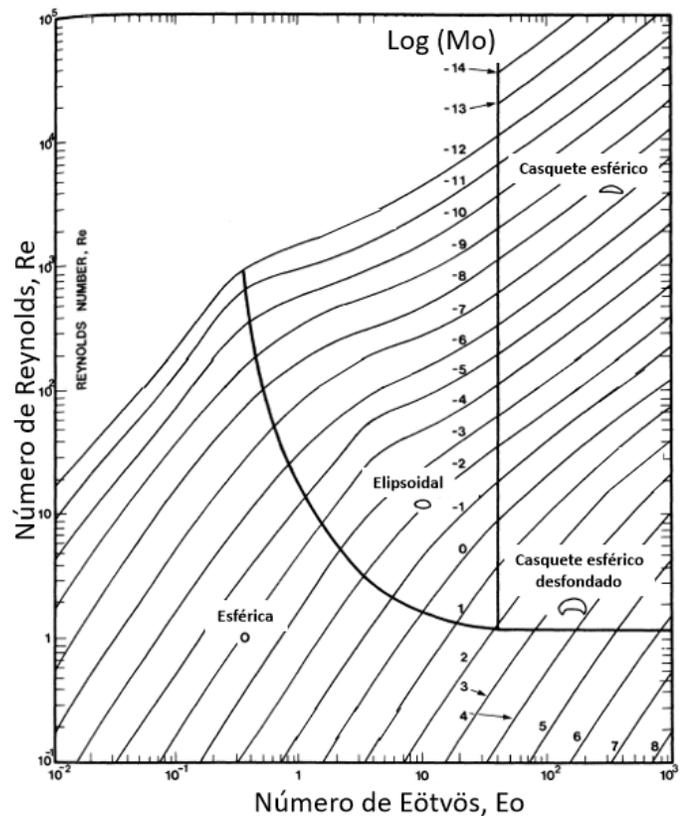


Figura 14. Correlación gráfica para la estimación de la forma de burbuja ascendiendo libremente en un medio líquido infinito en función de los números adimensionales de Eo , Mo y Re [58].

En la Figura 14, se esquematizan tres tipos de forma de burbujas, las cuales corresponden a una burbuja del tipo esférica, elipsoidal y de tapa esférica. La formación de burbujas del tipo esféricas se producen cuando las fuerzas de tensión superficial y viscosas son mucho más importantes que la fuerza de flotabilidad, con fines prácticos, se considerará una burbuja

esférica si la relación del eje menor al mayor se encuentra dentro del 10% por debajo de la unidad.

Las burbujas del tipo elipsoidal son del tipo oblatas con una interfaz convexa (vista desde el interior) alrededor de toda la superficie, generándose bajo condiciones de velocidad de ascenso de la burbuja relativamente altas y cuando las fuerzas de tensión superficial son menores que las fuerzas de flotabilidad. Además, este tipo de burbuja comúnmente experimenta movimientos en su superficie del tipo aleatorio que hacen que su caracterización sea compleja.

Por último, la formación de burbujas del tipo tapa esférica tienden a formar burbujas de gran tamaño con bases planas o dentadas (segmentos cortados de esferas o esferoides oblatos de baja excentricidad), careciendo de apariencia de simetría. Este tipo de burbujas se origina cuando las fuerzas de flotabilidad son muy superiores a las fuerzas de tensión superficial, con altas velocidades de ascenso para la burbuja.

Ahora bien, conocida la forma de la burbuja, es necesario estimar las dimensiones características de la burbuja (por ejemplo, diámetro de la burbuja en el eje radial y axial), a partir del volumen, V_b , determinado experimentalmente, para obtener el área de la interfase de contacto gas – líquido, que representa de la misma forma, la superficie de reacción.

En la investigación realizada por Andreini et al. [48], se determinó que la gran mayoría de las burbujas generadas en un medio líquido de cobre blíster fundido poseía una forma esferoidal, aspecto que se verificó en estudios realizados en el presente laboratorio, mediante la inspección de muestras de material solidificado.

En este sentido, Clift et al. [58], establecieron que, en medios acuosos en los cuales se generan burbujas del tipo elipsoidal, la relación de los radios característicos de menor y mayor longitud puede representarse a través de una relación de aspecto de la burbuja, conocido como el parámetro, E, definido en la ecuación (40).

$$E = \frac{c}{a} = \frac{1}{1 + 0.163Eo^{0.757}} \quad (40)$$

Donde c y a representan el radio de menor y mayor longitud de la burbuja, respectivamente.

Para conceptualizar lo anterior en la Figura 15 se esquematiza una burbuja esferoidal en el cual se incluye la relación de aspecto del radio de menor longitud, c, y el radio de mayor longitud, a.

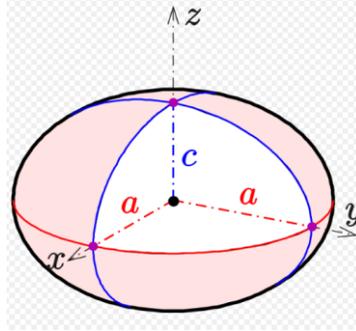


Figura 15. Representación esquemática de una burbuja de forma esferoidal.

2.6.5. Velocidad de ascenso de la burbuja

Al desprenderse la burbuja desde la boquilla sumergida, comienza su ascenso libre en el medio fundido por las fuerzas de flotabilidad en el balance de fuerzas planteado en la ecuación (31).

De acuerdo con la extensa revisión bibliográfica realizada en el anterior estudio [4], se determinó que la correlación matemática que estima mejor la velocidad de ascenso de una burbuja en un medio fundido corresponde a la expresión desarrollada por Rodrigue [60]. El autor de este trabajo, estimó la velocidad de ascenso terminal de burbujas individuales de gas en un fluido newtoniano infinito a partir de una base de datos creada y publicada en artículos anteriores por el mismo autor [61, 62], que destacan por el uso de metales fundidos como plata y mercurio.

La estimación de la velocidad de ascenso libre de una burbuja en un medio fundido se realiza a través de un conjunto de ecuaciones, que se presentan a continuación:

$$V = \frac{F}{12} \left[\frac{\left(1 + 1.31 \times 10^5 Mo^{11/20} F^{73/33}\right)^{21/176}}{\left(1 + 0.020 F^{10/11}\right)^{10/11}} \right] \quad (41)$$

$$F = g \left(\frac{\rho_l^5 d_b^8}{\sigma \mu_l^4} \right)^{1/3} \quad (42)$$

$$v_s = \frac{V}{\left(\frac{\rho_l^2 d_b^2}{\sigma \mu_l} \right)^{1/3}} \quad (43)$$

Donde F y V corresponden al número de flujo y velocidad, respectivamente (denominados por el autor [60]). Los demás símbolos aquí presentados ya fueron definidos previamente.

2.6.6. Tiempo de residencia de la burbuja

Para el presente estudio, el tiempo de residencia de una burbuja individual, t_r , corresponde al tiempo total de contacto entre la burbuja de gas oxidante y la fase fundida de cobre blíster, desde el momento de su desprendimiento de la lanza de inyección hasta su ruptura en la superficie del baño, independientemente de su composición.

Es posible estimar el tiempo de residencia a partir de la distancia efectiva que recorre la burbuja, h , desde la punta de la lanza de soplado hasta la superficie del líquido (asumiendo una trayectoria laminar y vertical en el desplazamiento de la burbuja) y su respectiva velocidad de ascenso, v_s , como se presenta a continuación:

$$t_r = \frac{h}{v_s} \quad (44)$$

En resumen, de la revisión bibliográfica efectuada tanto en la anterior investigación y en la presente Tesis de Magíster, se observa que la información cinética para altas temperaturas relacionados a la desulfuración de cobre blíster es escasa y muy limitada a pruebas de laboratorio desarrolladas en investigaciones previas. Esto posiblemente relacionado con el complejo escenario que presenta el diseño y desarrollo de sistemas experimentales robustos para estas experiencias.

Por lo anterior, dentro de los antecedentes teóricos no se ha coincidido en el mecanismo de control de la desulfuración de cobre blíster, donde los autores consideraron que el proceso cinético se limita por fenómenos de transferencia de masa que difieren si es en la fase gaseosa o en la fase líquida del sistema estudiado. Además, no existe información que esclarezca las limitaciones cinéticas de cada una de las subetapas individuales identificadas para la etapa de interés.

En términos generales, la gran parte de los estudios relacionados con la formación de burbujas en medios líquidos, se encuentran orientados a sistemas acuosos. Por este motivo, resulta de suma complejidad entender y justificar el comportamiento de la formación de burbujas en medios metálicos fundidos, debido a que se debe extrapolar información y comprobar la factibilidad del uso de correlaciones empíricas en sistema de interés pirometalúrgico.

Bajo las condiciones del proceso, no existen fundamentos sólidos para el uso de correlaciones matemáticas que permitan predecir con exactitud los coeficientes de transferencia de masa para las diferentes especies químicas involucradas en este tipo de sistemas.

Como resultado, se justifica el desarrollo de la presente investigación, para obtener información cinética relevante de la etapa de desulfuración de cobre blíster obtenida a partir de un modelo cinético que permita relacionar en conjunto los parámetros que gobiernan los fenómenos de formación de burbujas (diámetro, área, forma y velocidad de ascenso) y las variables que describen los fenómenos de transferencia de masa en el sistema. Lo anterior, con el objetivo de predecir el comportamiento cinético y establecer el respectivo mecanismo de control asociado a la etapa pirometalúrgica, permitiendo extrapolar condiciones de reacción a reactores de tipo industrial.

3. Descripción experimental

La presente tesis de magíster se basó en el diseño y montaje experimental a escala de laboratorio descrito en una investigación anterior [4], en la cual se determinó la rapidez específica de reacción para la desulfuración de cobre blíster bajo un régimen de soplado de aire en la forma de burbujas individuales. Es por ello, que se describirá de manera muy general el montaje, diseño y procedimiento utilizado para cumplir con el objetivo planteado.

3.1. Montaje experimental

El sistema experimental utilizado se basó en diferentes subsistemas de trabajo acoplados entre sí, permitiendo desarrollar de manera efectiva cada una de las funciones requeridas por el diseño experimental.

3.1.1. Reactor de alta temperatura

El reactor utilizado consistió en un reactor de crisol eléctrico marca Lindberg® compuesto por una cámara de reacción cilíndrica, barras calefactoras de carburo de silicio y un sistema de aislamiento térmico.

La cámara de reacción se localizó en el núcleo del horno y alrededor se ubicaron concéntricamente seis barras calefactoras de SiC, promoviendo uniformidad en el calentamiento del reactor. El control del equipo se basó en el uso de un controlador PID marca Lindberg® conectado a una termocupla lateral tipo S (Pt – Pt 10% Rh), permitiendo alcanzar temperaturas hasta 1350 °C.

El aislamiento térmico del horno consistió en tres capas en serie: capa interna de cemento refractario, capa intermedia de ladrillo refractario y una manta externa de Kaowool™ ZR.

Para proteger la integridad física del reactor y controlar el suministro de oxígeno al sistema fundido, se diseñó y fabricó un crisol de seguridad, y en su interior se dispuso el crisol de trabajo (forma interna de cono truncado) que actuó como depósito para el baño fundido.

Dada la importancia de analizar la composición de los gases evacuados durante el proceso de desulfuración, se diseñó e instaló un montaje experimental compuesto de una tapa de acero inoxidable y tapas de material refractario. El diseño permitió la instalación y uso continuo de un termopar, una lanza para el soplado de oxígeno, una lanza para el suministro de gas inerte y una lanza para la succión de gases, como se observa en la Figura 16.

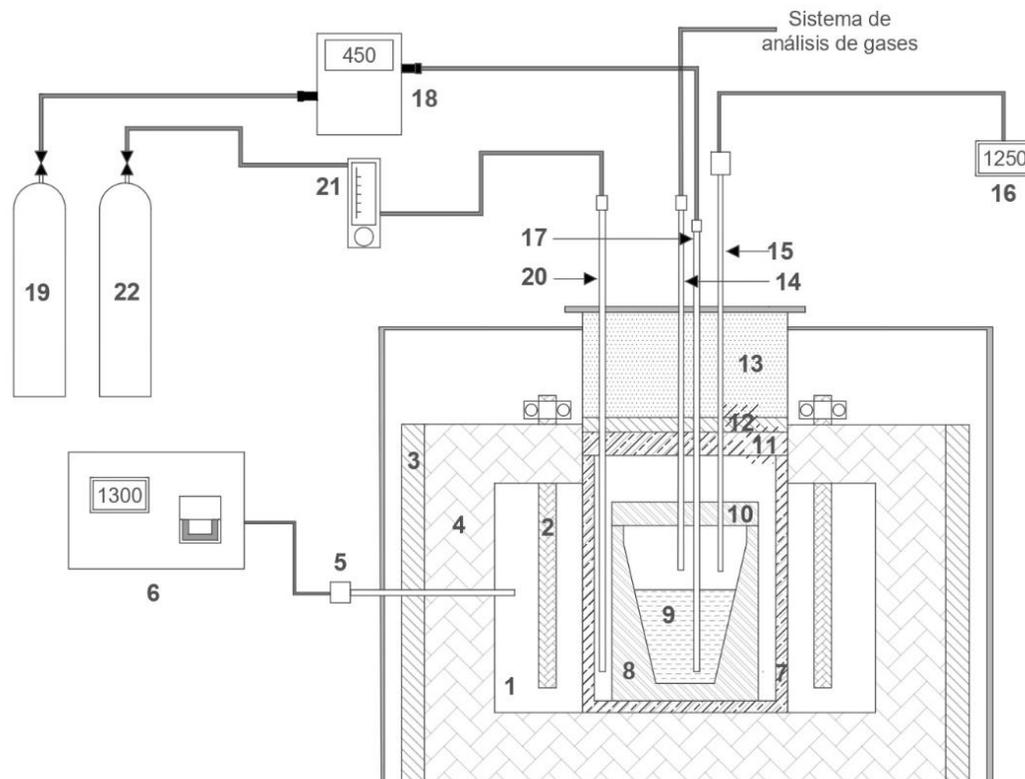


Figura 16. Sistema experimental utilizado en las pruebas de desulfuración [4]. 1.- Cámara de reacción. 2.- Barras calefactoras de SiC. 3.- Manta de Kaowool™ ZR. 4.- Ladrillo refractario. 5.- Termocupla lateral tipo S. 6.- Controlador. 7.- Crisol de seguridad. 8.- Crisol de trabajo. 9.- Baño fundido de cobre blíster. 10.- Tapa de trabajo. 11.- Tapa de seguridad. 12.- Aislante térmico superior. 13.- Tapa de acero inoxidable. 14.- Lanza de succión de gases. 15.- Termocupla tipo K. 16.- Lector de temperatura. 17.- Lanza de inyección de gases. 18.- Flujómetro másico. 19.- Bombona de aire. 20.- Lanza de inyección de nitrógeno. 21.- Rotámetro. 22.- Bombona de nitrógeno.

Por medio de un termopar tipo K (Ni 10% Cr – Ni 2% Al) ubicado a 2 cm de por encima de la superficie del baño fundido, donde fue posible medir y registrar la evolución de la temperatura en cada una de las experiencias.

Se utilizó un flujómetro másico para medir y controlar continuamente, el flujo de inyección de oxígeno en el sistema, por la fuerte influencia que tiene esta variable en la generación, y por supuesto, en la medición de SO_2 en los gases de salida. De manera simultánea, se inyectó nitrógeno (como gas inerte) en el crisol de seguridad, cuyo control se realizó a través de un rotámetro, logrando establecer condiciones de oxidación muy bajas alrededor del sistema fundido.

3.1.2. Sistema de análisis de gases

El análisis de SO_2 en los gases de salida del sistema fundido, se realizó mediante un analizador de tipo DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*). El equipo de análisis

de gases está diseñado para medir y registrar continuamente, valores de concentración de SO_2 en el intervalo entre 0% y 75% (v/v), a través de sus cuatro canales simultáneos de análisis de gases.

Para evitar la acumulación de partículas y la condensación de gases sobre la celda del analizador, fue necesario enfriar, secar y limpiar el gas succionado desde el interior del crisol de trabajo previo a su ingreso al equipo. Para este efecto, se instaló un intercambiador de calor, un deshumidificador de columna, un sedimentador de partículas, un filtro y un transductor de presión, tal como se observa en la Figura 17.

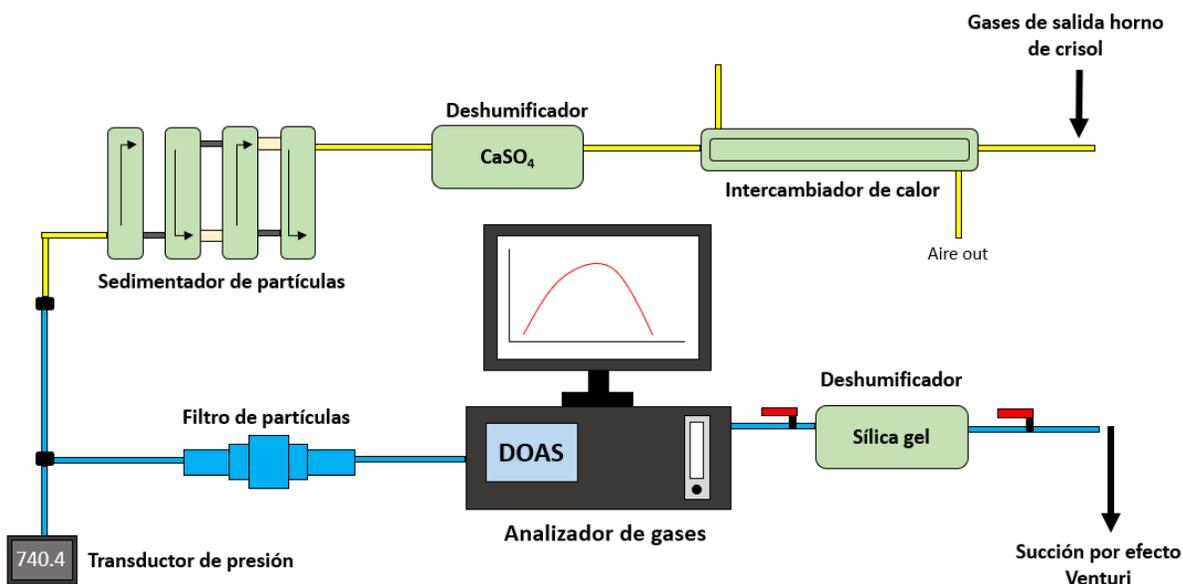


Figura 17. Esquema del sistema de enfriamiento, limpieza y análisis de gases de salida del reactor de alta temperatura.

3.1.3. Sistema de detección de señal acústica

El sistema de captación de sonido consistió en un micrófono (manos libres) instalado al interior de una cámara metálica de amplificación, y conectado con el interior del crisol de trabajo a través de un tubo de acero AISI 304, cuyo extremo inferior se posicionó directamente sobre la superficie del fundido, como se observa en la Figura 18.

Es importante destacar que, el sistema experimental utilizado durante las experiencias de captación de sonido fue similar al presentado en la Figura 16, con la salvedad que no se utilizó el sistema para el monitoreo y análisis de gases de reacción, pues la medición de sonido se efectuó bajo condiciones no reactivas.

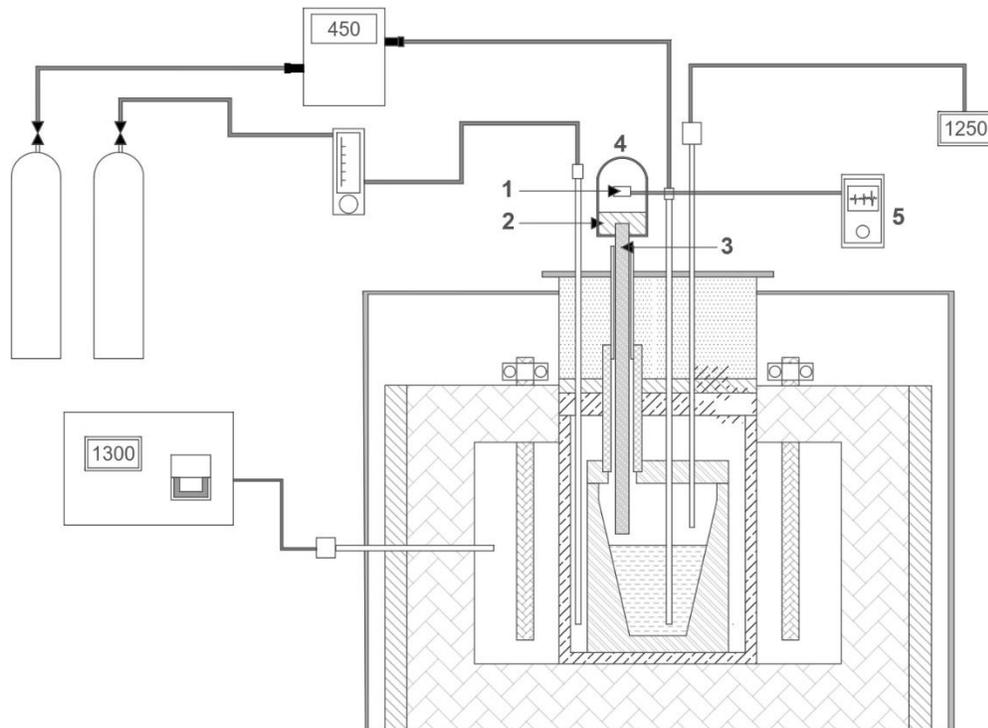


Figura 18. Montaje experimental para la captación de sonido de las burbujas inyectadas. 1. Micrófono de manos libres. 2. Aislante térmico. 3. Tubo de acero. 4. Cámara de amplificación. 5. Dispositivo electrónico de grabación de sonido.

3.2. Diseño experimental

Es ampliamente conocido que, la cinética de desulfuración de cobre blíster, depende fuertemente de la ocurrencia simultánea de ciertos fenómenos químicos y de transferencia de masa y calor.

Por otro lado, basados en la definición de rapidez específica de reacción, se definieron las variables de mayor influencia sobre la cinética de desulfuración de cobre blíster. De esta forma, se decidió estudiar el efecto de la temperatura del sistema reactivo, la profundidad de inmersión de la lanza de soplado y del tamaño del inyector, cuyos intervalos de análisis se presentan en Tabla 2.

El diseño experimental consideró un total de 12 pruebas cinéticas de desulfuración de cobre blíster (desarrollando un arreglo experimental de 3 x 2 x 2), el cual se detalla en el Anexo Diseño experimental.

Dada la alta complejidad experimental para realizar, simultáneamente, mediciones continuas de la composición de gases y de captación de sonido, se complementó el diseño

experimental, considerando dos experiencias adicionales para efectuar la medición de sonido bajo las condiciones de operación que se presentan en la Tabla 3.

Tabla 2. *Diseño experimental de las pruebas cinéticas de desulfuración de cobre blíster.*

Variable de estudio	Valores
Temperatura de operación, °C	1220 y 1270
Profundidad de la lanza de inyección del gas oxidante, cm*	4.0 y 7.5
Diámetro de lanza, mm**	5 x 3, 6 x 5 y 7 x 5

* Medida respecto de la superficie del baño fundido.

** Dimensiones de lanza de soplado: diámetro externo x diámetro interno.

Tabla 3. *Condiciones de operación para las experiencias de captación de sonido.*

Variable de estudio	Valores
Temperatura de operación, °C	1220 y 1270
Profundidad de la lanza de inyección del gas oxidante, cm*	4.0 y 7.5
Caudal de gas inyectado, L/min	0.16, 0.28, 0.38, 0.46, 0.54, 0.75

* Medida respecto de la superficie del baño metálico fundido.

3.3. Procedimiento experimental

Con el fin de realizar cada una de las experiencias de forma segura y consistente, y, por lo tanto, para obtener resultados confiables y reproducibles, se diseñó e implementó el siguiente protocolo de operación seguido en cada una de las pruebas cinéticas.

1. Encendido el reactor. Antes de energizar el reactor, se ubicó el crisol de seguridad y su respectiva tapa en el interior de la cámara de reacción, se aisló térmicamente y se configuró el controlador a una temperatura objetivo de 1300 °C (la cual, equivale a una temperatura real de 1250 °C en el interior del crisol de trabajo). Una vez alcanzada esta temperatura, medida mediante la termocupla lateral tipo S, fue posible comenzar cada una de las experiencias.
2. Preparación del crisol de trabajo con material a fundir. Se posicionó de manera estratégica cada uno de los bloques de cobre blíster al interior del crisol de trabajo, cumpliendo con el requisito que la masa a fundir correspondiera a la condición de la altura de baño fundido requerida para la prueba.

3. Cargado del material al horno eléctrico. Una vez preparado el crisol de trabajo con el cobre sólido a fundir, se retiró cada una de las tapas del reactor, y se colocó al interior de la cámara de reacción, específicamente, dentro del crisol de seguridad del reactor, que se encontraba ya, a una temperatura de 1300 °C. Para finalizar este paso, se colocaron nuevamente las tapas del horno y se alinearon entre sí para facilitar la introducción de las lanzas de soplado y termocuplas hasta el centro del reactor.
4. Inyección de nitrógeno para control de suministro de oxígeno al sistema fundido. Tras efectuar correctamente, el ingreso del crisol de trabajo y la alineación de las tapas del horno, rápidamente, se introdujo una lanza de alúmina, entre el crisol de seguridad y el crisol de trabajo, suministrando 10 L/min de nitrógeno para desplazar el oxígeno ambiental e inhibir la oxidación inicial del material hasta lograr la fusión completa y comenzar la inyección de oxígeno a través de la lanza sumergida.
5. Montaje de termocupla de trabajo. Durante el proceso de calentamiento del cobre blíster para lograr su fusión, se introdujo un termopar tipo K por las tapas alineadas del reactor, y se localizó a 2 cm por encima de la superficie del baño fundido.
6. Montaje del sistema de extracción y análisis de gases. Luego del montaje del termopar, se acopló el sistema de extracción y de análisis de gases al horno de crisol. Esto se logró, mediante la incorporación de una lanza de alúmina colocada a la misma altura que el termopar, y partir de este momento, inició la evacuación de gases desde el interior del crisol de trabajo.
7. Fusión de cobre blíster. Una vez alcanzada la temperatura de operación configurada como *set point* en el controlador del proceso de calentamiento del reactor se introdujo una lanza de alúmina hasta llegar a 1 cm desde del fondo del crisol de trabajo, iniciando así la etapa de desulfuración de cobre fundido. Esta etapa se extendió hasta que la concentración de SO₂ medida por el analizador en los gases de salida, fue < 500 ppm, y partir de esta condición, la tasa de eliminación de azufre fue lo suficientemente lenta para dar por terminada la prueba.
8. Desmontaje del sistema experimental y descarga del material fundido. Una vez finalizada la etapa anterior de desulfuración por la inyección del gas oxidante, se

procedió a desmontar el sistema experimental completo, comenzando con las lanzas de inyección de gases, termopares, y la lanza de extracción de gases. Posteriormente, se desmontó cada una de las etapas del reactor y se retiró el crisol de trabajo con el material fundido, se volvieron a ubicar nuevamente las tapas del reactor, dejándolo operativo para comenzar una nueva experiencia cinética.

9. Limpieza del analizador de gases. Terminada la experiencia de desulfuración, fue de suma importancia inyectar continuamente un flujo de nitrógeno al analizador de gases durante 20 minutos con la finalidad de remover el SO_2 remanente del sistema, tomando en consideración su naturaleza altamente corrosiva y prevenir de esta forma, eventuales daños a la celda de radiación infrarroja.

10. Procesamiento de datos. Una vez transcurrida la experiencia de desulfuración de cobre blíster, se construyó la curva de evolución del contenido de SO_2 a partir del seguimiento continuo de los gases de salida, así como, la curva de evolución la concentración de azufre remanente en el fundido. En forma adicional, una vez finalizada cada una de las experiencias de medición acústica, se procesó individualmente cada una de las señales de audio obtenidas con el fin de cuantificar la frecuencia de formación de burbujas.

Cabe destacar que, el procedimiento experimental para las pruebas de medición de sonido es análogo al protocolo anterior sin considerar la secuencia de pasos en que se involucra el sistema de análisis de gases.

4. Descripción del modelo cinético de desulfuración de cobre blíster fundido

La presente investigación se basó en los fundamentos planteados en el modelo cinético desarrollado por Fukunaka et al. [5], el cual describe matemáticamente la cinética de desulfuración de cobre blíster con base en aspectos termodinámicos y cinéticos del sistema. El modelo contempla, además, los respectivos fenómenos de transporte de materia de las especies participantes en el sistema en estudio.

4.1. Termodinámica del sistema

Como se ha mencionado con anterioridad, el proceso de desulfuración de cobre blíster involucra un conjunto de reacciones que ocurren e interactúan simultáneamente entre sí, para se produzca el proceso global de eliminación de azufre desde el baño fundido en la forma de $SO_{2(g)}$.

El autor del modelo [5] definió que, durante la inyección de un gas oxidante en el seno de la fase fundida de cobre blíster, el avance de la reacción global de desulfuración, reacción (45), se explica por la evolución de dos reacciones elementales: la primera de ellas, corresponde a la oxidación de carácter homogéneo del azufre disuelto en la fase metálica, representado por la reacción (46), y la segunda reacción química elemental se relaciona con la disolución de oxígeno desde la fase gaseosa a la fase líquida, como se presenta en la reacción (47).



Es importante destacar que, el modelo cinético fue formulado sobre la base de las reacciones elementales para describir de esta manera, la forma en que evoluciona el proceso de desulfuración de cobre blíster.

Asumiendo una condición de equilibrio termodinámico en la interfase gas – líquido, es posible expresar las constantes de equilibrio para las reacciones elementales en función de las concentraciones y de las presiones parciales de equilibrio, tal como se presentan a continuación:

$$K_1 = \frac{P_{SO_2}^e}{C_s^e C_O^{e2}} \quad (48)$$

$$K_2 = \frac{C_O^{e2}}{P_{O_2}^e} \quad (49)$$

En ambas ecuaciones, K_1 y K_2 son las constantes de equilibrio termodinámico en la interfase gas – líquido, asociadas a las reacciones elementales (46) y (47), respectivamente. En estas definiciones, C_s^e y C_O^e son la concentración de equilibrio de azufre y oxígeno disuelto en la fase fundida en la interfase de reacción. Asimismo, $P_{O_2}^e$ y $P_{SO_2}^e$ son la presión parcial de equilibrio de oxígeno y dióxido de azufre gaseosos en la interfase de reacción.

De acuerdo con la literatura [5] las constantes de equilibrio K_1 y K_2 para una temperatura de 1250 °C, presentan los siguientes valores:

$$K_1 = 5.5614 \times 10^{-5} \quad (50)$$

$$K_2 = 7.9377 \times 10^6 \quad (51)$$

La comparación de ambos valores de las constantes de equilibrio indica que la disolución de oxígeno presenta la mayor factibilidad termodinámica de que ocurra, comparada con la reacción homogénea de desulfuración.

4.2. Ecuaciones de velocidad

Tomando en cuenta que, el proceso de desulfuración de cobre blíster, bajo las condiciones establecidas en el presente estudio, se conduce por burbujas individuales que ascienden a través de un medio fundido a alta temperatura (< 1200 °C) resulta correcto asumir que la reacción química heterogénea que ocurre en la interfase gas – líquido, sea prácticamente instantánea. Por lo tanto, la cinética global del proceso de desulfuración de cobre blíster, se encuentra controlada por los fenómenos de transferencia de masa involucrados en el sistema.

La modelación matemática de un proceso pirometalúrgico requiere especificar las restricciones en las que se basan los resultados obtenidos para su correcta interpretación. En este sentido, el desarrolló del modelamiento matemático consideró que:

- El proceso de desulfuración se conduce bajo condiciones isotérmicas.
- Se asumen condiciones de estado pseudoestacionario en el sistema gas – fundido. La fase gaseosa representa un estado transiente y la fase fundida se considera en

estado estacionario, por los bajos tiempos de residencia de las burbujas y los cambios relativamente lentos provocados en el fundido.

- Los coeficientes de transferencia de masa para cada una de las especies químicas poseen un único valor durante toda la evolución del proceso de desulfuración, a pesar de los evidentes cambios en las resistencias cinéticas del sistema reactivo.
- Se considera que, para el intervalo corto de temperaturas probado, las constantes de equilibrio son constantes.
- La formulación matemática de la cinética del sistema se basa en dos reacciones elementales, que corresponden a la disolución de oxígeno y la oxidación del azufre disuelto. No se consideran reacciones adicionales ni la posibilidad que el azufre reaccione de forma heterogénea. Para el modelo, el proceso de desulfuración culmina previo a la formación de los óxidos de cobre.
- El medio fundido es completamente homogéneo y las heterogeneidades se presentan solo en la capa límite de concentración.
- Las burbujas de gas oxidante no presentan cambios en su volumen por efectos de las reacciones elementales, temperatura o por una la presión metalostática, durante su ascenso en el medio continuo.
- La velocidad de ascenso es constante y no existe un movimiento acelerado sobre la fase gaseosa.
- La trayectoria de la burbuja es lineal y vertical y dependiente únicamente de su punto de inyección en el fundido.
- La deformación de la burbuja estimada se definió como una condición final. No existen cambios paulatinos en la forma de la burbuja durante su ascenso en el medio fundido.

Al asumir una condición de equilibrio termodinámico en la interfase de reacción, es posible aplicar la teoría de doble película para describir el comportamiento cinético del sistema a partir de los fundamentos de transporte de materia y sus respectivas resistencias a la transferencia de masa.

Para conceptualizar lo anterior, en la Figura 19, se presenta esquemáticamente, una burbuja de aire para una condición de estado estacionario donde se visualizan los perfiles de concentración, tanto en la capa límite de la fase gaseosa como en la capa límite de la fase líquida, para cada una de las especies involucradas en el sistema.

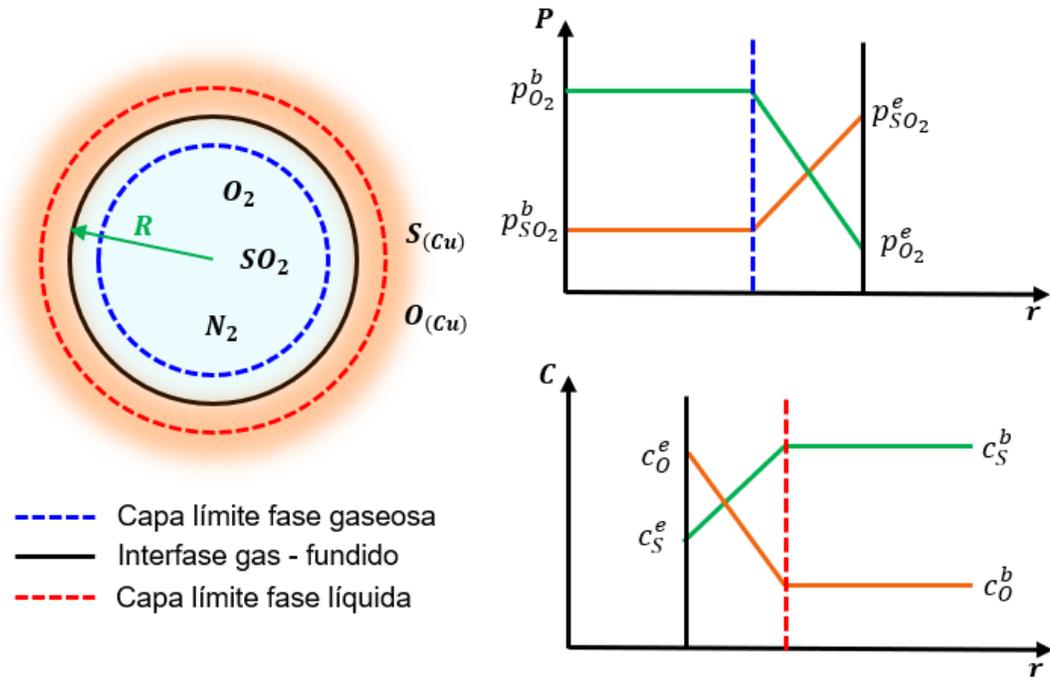


Figura 19. Esquema de los perfiles de concentración de las especies participantes en el sistema, alrededor de una burbuja de gas.

En la Figura 19 se observa que, los perfiles de concentración, en cada una de las capas límites, se asumen que varían linealmente desde el seno del fluido hasta la interfase de reacción, para simplificar el modelo matemático relacionado con la etapa de interés.

De esta manera, al analizar el comportamiento de las especies químicas en la fase gaseosa, se deduce que las presiones parciales de O_2 y SO_2 en el seno del fluido son constantes y solo cambian en la zona delimitada por la capa límite. Es por esto que, la presión parcial de oxígeno disminuye linealmente al acercarse a la zona de reacción hasta alcanzar el valor de equilibrio, explicado por el consumo de esta especie por la reacción química. Asimismo, la presión parcial de dióxido de azufre es alta en la interfase gas – líquido, pues esta especie química se genera durante la reacción química, y su presión parcial disminuye por efecto de dilución a medida que esta se acerca al seno del fluido (capa límite gaseosa).

De forma análoga, para la fase líquida se asume que, existe un valor de concentración uniforme de oxígeno y azufre disueltos en el seno de fase blíster, donde su concentración aumenta o disminuye en la capa límite, dependiendo si la especie química se genera o se consume por la reacción química en la interfase gas – líquido.

Un punto importante por destacar es que, dada la dinámica experimental del proceso de desulfuración, el tiempo de reacción de una burbuja individual, resulta comparativamente

pequeño respecto del tiempo de oxidación total del azufre presente en la fase de cobre blíster. En este sentido, el cambio de composición de las especies químicas en la fase fundida (C_S^e y C_O^e) se pueden considerar despreciables durante el ascenso de una burbuja individual en la fase fundida, favoreciendo la simplificación de los cálculos relacionados al modelamiento matemático.

En contraste, es de suma importancia considerar las variaciones de las presiones parciales de O_2 y SO_2 en el seno de la fase gaseosa durante el ascenso de la burbuja por efecto de la reacción química. Es por esto que, los valores de equilibrio de las especies participantes ($p_{SO_2}^e$, $p_{O_2}^e$, C_S^e y C_O^e) en la interfase gas – líquido cambian a medida que la burbuja asciende libremente a través de la fase fundida.

Al realizar los balances de masa respectivos para la especie química de azufre y oxígeno en un volumen de control delimitado por la interfase gas – líquido de la burbuja de aire, se obtienen las siguientes expresiones:

$$r_S = r_{SO_2} \rightarrow \frac{dn_S}{dt} = \frac{dn_{SO_2}}{dt} \quad (52)$$

$$r_O = r_{O_2} - r_{SO_2} \rightarrow \frac{dn_{O_2}}{dt} - \frac{dn_{SO_2}}{dt} = \frac{dn_O}{dt} \quad (53)$$

Es importante precisar que, la ecuación (53) se relaciona solo con la rapidez de disolución de oxígeno en la fase fundida, pues el oxígeno disponible en la burbuja puede disolverse en la fase fundida de cobre blíster o reaccionar con el azufre disponible en la fase fundida en la forma de $SO_{2(g)}$.

En las cuales, n_i representa a los moles de la especie química i y en forma análoga, r_i se es la rapidez de reacción de la especie química i .

Recordando que bajo las condiciones de alta temperatura que se conduce el proceso, las reacciones químicas son instantáneas, por lo tanto, es posible relacionar el consumo de cada una de las especies químicas con su rapidez de difusión a través de las capas límites de los fluidos circundantes, estableciéndose así las siguientes ecuaciones de velocidad:

$$r_S = k_1^S (C_S^b - C_S^e) = \frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2}^e - p_{SO_2}^b) \quad (54)$$

$$r_O = \frac{1}{RT} \left\{ k_g^{O_2} (p_{O_2}^b - p_{O_2}^e) - k_g^{SO_2} (p_{SO_2}^e - p_{SO_2}^b) \right\} = \frac{k_1^O}{2} (C_O^e - C_O^b) \quad (55)$$

Donde C_S^b y C_O^b corresponden a la concentración de azufre y oxígeno disueltos en el seno de la fase fundida de cobre blíster. Asimismo, $p_{SO_2}^b$ y $p_{O_2}^b$ representan la presión parcial de oxígeno y dióxido de azufre en el seno de la burbuja; R es la constante de los gases; T es la temperatura absoluta del sistema y, por último, k_g^i y k_l^i son los coeficientes de transferencia de masa en la fase gaseosa y líquida, respectivamente, para la especie química i .

Por otro lado, la tasa con la que cambia la concentración de oxígeno y dióxido de azufre en el seno de la burbuja ($p_{SO_2}^e$ y $p_{O_2}^e$) conforme asciende en el medio fundido puede calcularse conociendo la rapidez con la que se llevan a cabo las reacciones elementales en la interfase gas – líquido. Entonces, es necesario definir en primera instancia, la rapidez de reacción del O_2 y SO_2 en función de las presiones parciales de las especies de interés como sigue:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{V_b}{RT} \frac{dp_{O_2}^b}{dt} \quad (56)$$

$$\frac{dn_{SO_2}}{dt} = \frac{V_b}{RT} \frac{dp_{SO_2}^b}{dt} \quad (57)$$

Ahora bien, como se presentó anteriormente en la ecuación (23) y (24) y de acuerdo con las suposiciones mencionadas, se establece que la rapidez de reacción para la especie química de interés sea igual a la rapidez de transferencia de masa de la especie en la capa límite del fluido respectivo, como se presenta a continuación:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = -\frac{k_g^{O_2}}{RT} (p_{O_2}^b - p_{O_2}^e) \cdot A_b \quad (58)$$

$$\frac{dn_{SO_2}}{dt} = \frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2}^e - p_{SO_2}^b) \cdot A_b \quad (59)$$

Donde el signo negativo indica que la especie química de $O_{2(g)}$ se consume por la reacción química en el sistema, además de establecer la dirección del transporte.

Al igualar las ecuaciones (56) y (57) con (58) y (59), respectivamente, para una condición esférica de la burbuja ($V_b = \pi/6 d_b^3$ y $A_b = \pi d_b^2$), y asumiendo que el cambio en el volumen de la burbuja por efecto de la presión metalostática respecto de la profundidad a la que se encuentra, resulta despreciable, se obtienen las siguientes expresiones para la evolución de la presión parcial de las especies gaseosa en el seno de la fase gaseosa:

$$\frac{dp_{O_2}^b}{dt} = -\frac{6k_g^{O_2}}{d_b} (p_{O_2}^b - p_{O_2}^e) \quad (60)$$

$$\frac{dp_{SO_2}^b}{dt} = \frac{6k_g^{SO_2}}{d_b} (p_{SO_2}^e - p_{SO_2}^b) \quad (61)$$

Con fines de practicidad y simplicidad en el desarrollo del modelo matemático, se utilizará la variable de profundidad de inmersión de la burbuja, z , para describir el comportamiento de las presiones parciales de las especies gaseosas en el seno de la burbuja, a través de la incorporación de la expresión diferencial que define a la velocidad de ascenso de la burbuja en función del tiempo y la profundidad de inmersión, como sigue:

$$v_s = \frac{dz}{dt} \rightarrow dt = \frac{dz}{v_s} \quad (62)$$

Reemplazando, la ecuación (62) en la expresión (60) y (61), respectivamente, se obtienen las siguientes expresiones para la evolución de las presiones parciales de las especies químicas gaseosas en el seno de la burbuja en función de la posición del inyector respecto de la superficie del fundido.

$$\frac{dp_{O_2}^b}{dz} = -\frac{6k_g^{O_2}}{d_b v_s} (p_{O_2}^b - p_{O_2}^e) \quad (63)$$

$$\frac{dp_{SO_2}^b}{dt} = \frac{6k_g^{SO_2}}{d_b v_s} (p_{SO_2}^e - p_{SO_2}^b) \quad (64)$$

Lo anterior es válido únicamente al ascenso libre de una burbuja de aire en un medio líquido, desde el momento que se desprende desde la lanza de inyección hasta que se produce su ruptura en la superficie. En este sentido, los cambios químicos acumulativos que se producen durante el ascenso de la burbuja modifican la composición en el seno del fundido, cuya tasa de variación composicional asociado al azufre y oxígeno disueltos en la fase blíster pueden cuantificarse mediante las siguientes expresiones:

$$\Delta c_S^b = \frac{\rho_l}{W} \left\{ -\frac{Q}{RT} p_{SO_2}(L_f) \frac{h_l}{v_s} \right\} \quad (65)$$

$$\Delta c_O^b = \frac{\rho_l}{W} \left[\frac{Q}{RT} \left\{ p_{O_2}(0) - p_{O_2}(h_l) - p_{SO_2}(h_l) \frac{L_f}{v_s} \right\} \right] \quad (66)$$

Es importante destacar que, la terminología utilizada en esta sección se encuentra descrita en la nomenclatura de la presente Tesis de Magíster.

Adicionalmente, con fin de seguir la evolución cinética de la desulfuración de cobre blíster, es necesario determinar las variables de concentración de azufre y oxígeno en el equilibrio,

C_S^e y C_O^e , para establecer una relación de cálculo entre cada una de las expresiones y que sea posible su resolución.

Con base en lo anterior, se estableció una relación entre C_S^e y C_O^e combinando las ecuaciones (48), (49), (54) y (55), resultando lo siguiente:

$$c_S^e = \frac{RTk_l^s c_S^b + k_g^{SO_2} p_{SO_2}^b}{RTk_l^s + k_g^{SO_2} K_1 (c_O^e)^2} \quad (67)$$

Por otro lado, al combinar las ecuaciones (48), (49), (55) y (67), resulta una expresión de cuarto grado que permite determinar la concentración de oxígeno en el equilibrio, de acuerdo con la ecuación (68).

$$\begin{aligned} & k_g^{O_2} k_g^{SO_2} \frac{K_1}{K_2} (c_O^e)^4 + \frac{1}{2} k_g^{SO_2} k_l^0 K_1 RT (c_O^e)^3 \\ & + \left(\frac{k_g^{O_2} k_l^s RT}{2} - k_g^{O_2} k_g^{SO_2} p_{O_2}^b K_1 + k_g^{SO_2} k_l^s K_1 RT c_S^b \right. \\ & \left. - \frac{1}{2} k_g^{SO_2} k_l^0 K_1 c_O^b RT \right) (c_O^e)^2 + \frac{1}{2} k_l^0 k_l^s R^2 T^2 (c_O^e) \\ & + \left(-\frac{1}{2} k_l^0 k_l^s R^2 T^2 c_O^b - k_g^{O_2} p_{O_2}^b k_l^s RT - k_g^{SO_2} k_l^s p_{SO_2}^b RT \right) = 0 \end{aligned} \quad (68)$$

La demostración matemática de las ecuaciones (67) y (68) se presenta en mayor detalle en la sección de Anexo Demostración matemática.

4.3. Modificaciones al modelo cinético

De acuerdo con los resultados obtenidos a nivel experimental en un estudio anterior efectuado por el autor de la presente Tesis de Magister [4], se identificaron aspectos experimentales y teóricos relevantes para descripción de la rapidez específica de la etapa de desulfuración de cobre blíster. Tales aspectos fueron considerados en la formulación del modelo matemático presentado, con el fin de proveerle una mayor validez de lo observado experimentalmente.

La medición experimental de la frecuencia de formación de burbujas permitió estimar de manera indirecta el diámetro de las burbujas suministradas al sistema fundido, en el momento de su desprendimiento del inyector. Con base en este parámetro se estimó teóricamente la velocidad de ascenso y la forma de la burbuja que se desplazaron a través del medio continuo.

De esta manera, fue posible alimentar al modelo matemático, el valor experimental del diámetro de burbuja. En el mismo sentido, se evitó determinarlo mediante el empleo de correlaciones teóricas como lo contempla el modelo matemático original y que, para las condiciones probadas, resultaron insuficientes.

Además, se actualizó la expresión matemática para estimar la velocidad de ascenso de las burbujas a través del medio fundido, a partir del uso de las ecuaciones (41), (42) y (43).

Por otro lado, la forma de la burbuja, característica estudiada en el trabajo experimental previo, fue considerada en el modelo cinético, calculando la superficie externa de las burbujas deformadas y su volumen (dado que se asumió que la burbuja no presenta cambios de volumen, y considerando el volumen igual al de una burbuja esférica). Estas cantidades se utilizaron en las expresiones:

$$\frac{dp_{O_2}^b}{dz} = -\frac{A_b}{V_b} \frac{k_g^{O_2}}{v_s} (p_{O_2}^b - p_{O_2}^e) \quad (69)$$

$$\frac{dp_{SO_2}^b}{dz} = \frac{A_b}{V_b} \frac{k_g^{SO_2}}{v_s} (p_{SO_2}^e - p_{SO_2}^b) \quad (70)$$

En las cuales, la relación de área de una burbuja respecto de su volumen corresponde a la superficie específica de la burbuja.

De forma adicional, con la información obtenida de la frecuencia de formación de burbujas [4], se determinó el tiempo que transcurre para la generación de una nueva burbuja en el inyector. Como resultado, se concluyó que el tiempo de generación de una nueva burbuja en el inyector fue mayor que el tiempo de residencia de la burbuja en el fundido.

Lo anterior, tuvo como implicación que, durante la prueba de desulfuración, en ciertos instantes de tiempo, no se contó con la presencia de burbujas en el medio fundido, condición de operación no contemplada para el modelo cinético planteado por Fukunaka et. al. [5].

Para abordar esta problemática, se requirió incorporar un nuevo parámetro del tiempo de formación de una nueva burbuja, permitiendo estudiar el sistema químico, en función de un tiempo efectivo de desulfuración experimental (tiempo real para la desulfuración del sistema fundido durante las experiencias) y no con base en un tiempo de residencia acumulativo.

Es por lo anterior que, el tiempo de generación de una nueva burbuja, t_g se definió en función del valor inverso de la frecuencia de formación de burbujas.

$$t_g = \frac{1}{f} \quad (71)$$

De esta manera, la ecuación (71) puede ser reemplazada en las expresiones (65) y (66), obteniendo:

$$\Delta c_S^b = \frac{\rho_l}{W} \left\{ -\frac{Q}{RT} p_{SO_2}(L_f) t_g \right\} \quad (72)$$

$$\Delta c_O^b = \frac{\rho_l}{W} \left[\frac{Q}{RT} \left\{ (p_{O_2}(0) - p_{O_2}(L_f) - p_{SO_2}(L_f)) t_g \right\} \right] \quad (73)$$

Una de las principales limitaciones experimentales del estudio previo, consistió en la imposibilidad de efectuar mediciones continuas de la concentración de oxígeno disuelto en el fundido, por no contar con la disponibilidad de equipo especializado para este efecto. De este modo, fue necesario plantear una estrategia matemática para definir las condiciones iniciales de modelamiento para el valor de C_O^b .

De manera resumida, la estrategia consistió en probar diversos valores para la C_O^b inicial entre un valor mínimo ($50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$) y un valor máximo (condición de equilibrio termodinámico), con el fin de establecer el valor de concentración de oxígeno disuelto en el cobre metálico, que condujera al mejor ajuste con los datos experimentales.

La descripción cinética de una etapa pirometalúrgica debe efectuarse tanto de los fenómenos químicos y de transferencia de masa y energía, pues la información resultante permite caracterizar el proceso mediante el análisis de los mecanismos de control del sistema y, por lo tanto, aspectos que deben tomarse en consideración durante el diseño de reactores a mayor escala.

En este sentido, en la etapa de desulfuración de cobre blíster, resulta importante conocer la magnitud de los coeficientes de transferencia de masa que representa el sistema estudiado.

Para lograr lo anterior, se planteó inicialmente evaluar los coeficientes de transferencia de materia a partir de correlaciones matemáticas reportadas en la literatura, y utilizar los valores así obtenidos, para efectuar un ejercicio de optimización del ajuste matemático entre los resultados obtenidos por el modelo y los datos experimentales. Si el ajuste se considerara insuficiente, se utilizaría un nuevo conjunto de valores cercanos a los propuestos por las correlaciones matemáticas, hasta que las predicciones del modelo concuerdan satisfactoriamente con la información experimental.

En este respecto, la minimización de la diferencia entre las predicciones del modelo y los valores experimentales permite hacer una descripción cinética del proceso de desulfuración de cobre blíster, basada en los fundamentos de la formulación del modelo cinético

4.4. Estimación de parámetros cinéticos

La modelación de sistemas metalúrgicos heterogéneos a alta temperatura contempla parámetros cinéticos cuyos valores deben ser determinados experimentalmente o como resultado de un ajuste matemático de las predicciones del modelo con datos cinéticos obtenidos experimentalmente. Para el caso específico del proceso de desulfuración de cobre blíster que se pretende estudiar, se determinaron valores experimentales del diámetro, forma, área y velocidad de ascenso de la burbuja desde su punto de inyección en el medio fundido.

La medición experimental de la frecuencia de formación de burbujas a partir de las pruebas de sonido efectuadas en el trabajo experimental previo [4], permitió establecer un método confiable para estimar el diámetro de la burbuja. Además, se definió teóricamente la forma de las burbujas desde su desprendimiento de la lanza de soplado hasta llegar a la superficie del fundido (Figura 14), y con esta información, se calculó el área de las burbujas deformadas, es decir, de geometría distinta a la esférica (40). Asimismo, se determinó la velocidad de ascenso de las burbujas empleando correlaciones matemáticas definidas anteriormente y sustituyendo los valores experimentales correspondientes.

La determinación de los coeficientes de transferencia de masa para las fases gaseosa y fundida se efectuó mediante el ajuste matemático de las predicciones del modelo con los datos experimentales respecto de la evolución de la composición del cobre blíster. Para iniciar el proceso matemático, se utilizaron correlaciones empíricas teóricas desarrolladas para sistemas heterogéneos que coinciden en parte con las características físicas y químicas del sistema fundido en estudio [42, 63]. Las correlaciones utilizadas se presentan a continuación:

$$k_g = \frac{D_{O_2-Cu}}{d_b} 1.77 Pe^{0.5} \quad (74)$$

$$k_L = 2 \sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t_T}} \quad (75)$$

La validez de los valores de los coeficientes de transferencia de masa obtenidos a partir de estas correlaciones fue evaluada por el grado de concordancia definido por un parámetro de correlación entre el conjunto de valores modelados y experimentales. Cuando la

concordancia entre ambos conjuntos de datos fue insuficiente, se propusieron nuevos valores para los coeficientes de transferencia de masa hasta lograr una coincidencia razonable de las predicciones del modelo con los datos experimentales. De esta forma, se determinaron los parámetros cinéticos que, complementados con el resto de la información cinética, permitieron describir el comportamiento de desulfuración del cobre blíster fundido bajo condiciones de inyección de burbujas aisladas de aire.

4.5. Mecanismos de control

De acuerdo con estudios previos consultados sobre el tema, es común que, la descripción de los fenómenos cinéticos que tienen lugar durante la etapa de desulfuración de cobre blíster se realice a partir de la tasa de azufre eliminado (oxígeno consumido) y que se complemente con el análisis de las contribuciones de las resistencias individuales de transferencia de masa.

A partir de las ecuaciones 46 y 52 fue posible expresar la tasa de rapidez específica de reacción en función de sus resistencias individuales, en función del S disuelto en el fundido que es eliminado, como para el $SO_{2(g)}$ generado durante el proceso.

$$r_s = \frac{\left[K_1 (c_0^e)^2 c_s^b - p_{SO_2}^b \right] \frac{1}{RT}}{\frac{1}{k_g^{SO_2}} + \frac{K_1 (c_0^e)^2}{RT} \frac{1}{k_l^S}} \quad (76)$$

Donde la resistencia a la transferencia de masa tanto para la gaseosa y líquida, respectivamente, se definen como sigue:

$$R_g = \frac{1}{k_g^{SO_2}} \quad (77)$$

$$R_l = \frac{K_1 (c_0^e)^2}{RT} \frac{1}{k_l^S} \quad (78)$$

4.6. Procedimiento matemático

De acuerdo con la formulación matemática presentada en este documento, se definió un procedimiento iterativo que permitió generar información cinética de la etapa de desulfuración de cobre blíster, el cual se presenta como un diagrama de flujo en la Figura 20. A continuación, se describe de forma resumida la metodología utilizada para el desarrollo del modelo cinético, cuyo objetivo principal es la generación de curvas cinéticas representativas del proceso en estudio.

- I. En primera instancia, se definieron e incorporaron al programa computacional (en lenguaje Matlab®) del modelo cinético, los valores de los parámetros de entrada, tales como, constantes de equilibrio, propiedades de los fluidos, condiciones operacionales, entre otros.
- II. En el mismo sentido, se alimentaron los valores experimentales de variables obtenidos en un estudio anterior [4], tales como la frecuencia de formación de burbujas, y las variables que se derivan como el: diámetro, área, volumen, forma y velocidad de ascenso de las burbujas.
- III. Asimismo, se suministraron los valores de los coeficientes de transferencia asociados al modelo matemático, partiendo de estimaciones realizadas con correlaciones teóricas reportadas en la literatura (valor denominado como valor central), y posteriormente, fueron sustituidos por valores cercanos a este valor central, para mejorar el ajuste matemático respecto de los datos experimentales.
- IV. Se definieron las condiciones iniciales de las burbujas individuales suministradas al medio fundido a partir de los valores conocidos de C_S^b y C_O^b . El modelo asume que, en el punto de la alimentación de las burbujas ($j=0$), la concentración de las especies disueltas en el seno del fundido es igual a la que se presentan en la zona de reacción.

Esta condición es únicamente válida para la primera burbuja suministrada al medio fundido. Para el resto de las burbujas, se actualizan las condiciones con la información obtenida a partir del cambio composicional en el sistema fundido, causado por la inyección de la burbuja anterior, desde su desprendimiento del inyector, hasta su ruptura en la superficie de la fase líquida.
- V. Luego, se calcularon los valores de $p_{O_2}^e$ y $p_{SO_2}^e$ en la interfase de reacción a partir de las ecuaciones (48) y (49).

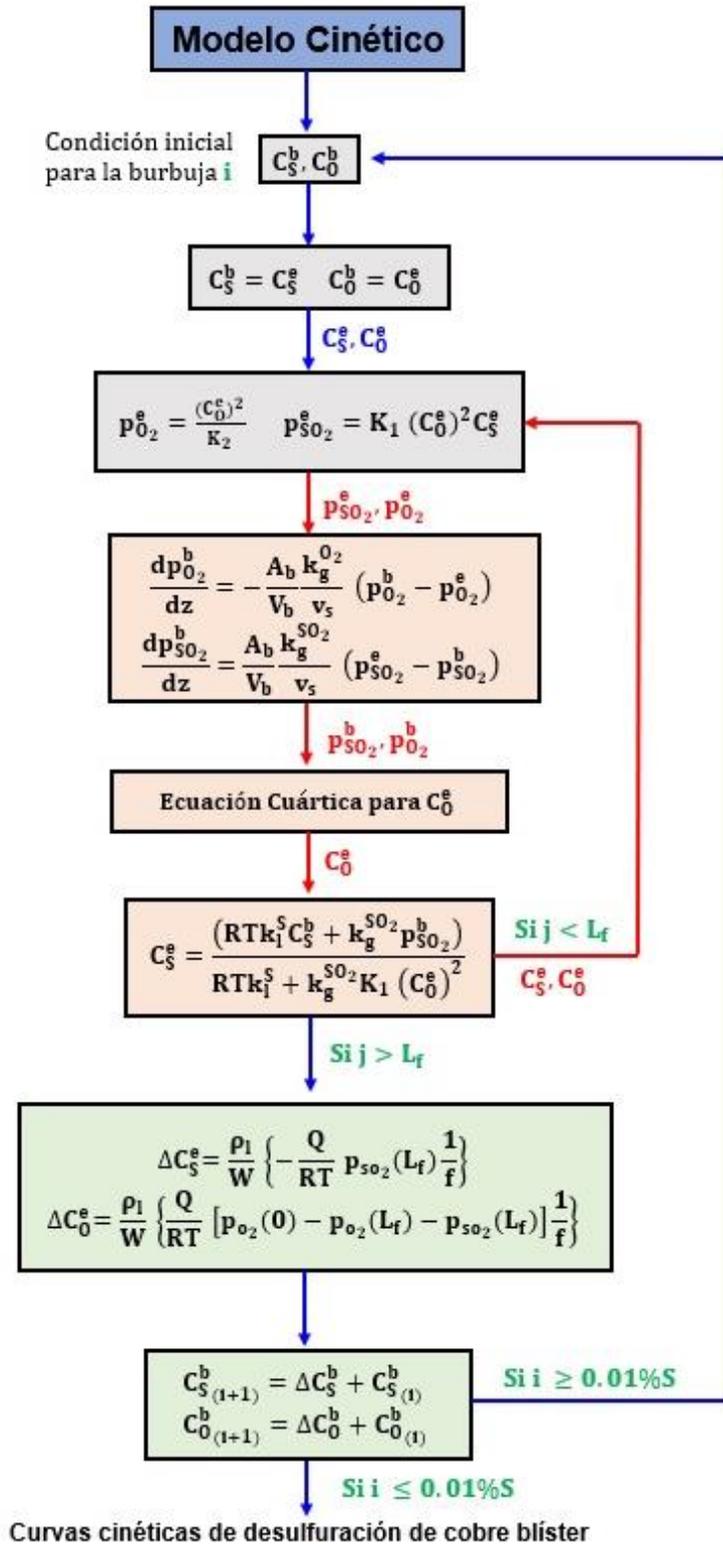


Figura 20. Diagrama de flujo para la resolución del modelo cinético de desulfuración de cobre blíster. En todas las etapas, i representa el número de burbujas y j se relaciona con la profundidad de inmersión de la burbuja medida respecto de la superficie de la fase fundida.

- VI. Con las presiones en el equilibrio calculadas a partir de las constantes, se determinaron los valores de la $p_{O_2}^b$ y $p_{SO_2}^b$ para cada posición de la burbuja ($j = 1, L_f$), durante su ascenso libre en el medio fundido, mediante las ecuaciones (60) y (61).
- VII. Posteriormente, se resuelve la ecuación cuártica para estimar el valor de C_O^e para cada posición de la burbuja en el sistema fundido. Asimismo, los valores de C_S^e se obtuvieron a partir de los valores de C_O^e y la ecuación (67) para las distintas posiciones j de la burbuja.
- VIII. Considerando que el sistema metalúrgico se encuentra bajo un estado pseudoestacionario (consideración válida ante cambios lentos en las propiedades globales del medio fundido). En este sentido, durante el transcurso en que la burbuja asciende en el medio fundido no se modifican las concentraciones de azufre y oxígeno en el seno del fundido, dado que la influencia cinética de una sola burbuja de gas oxidante no es capaz de modificar drásticamente el comportamiento del fundido. De esta manera, para cada una de las burbujas inyectadas (i) se aplicó un ciclo iterativo (puntos V a VIII), desde el momento que la burbuja se desprende desde el inyector ($j = 0$), hasta su ruptura en la superficie ($j = L_f$), para pequeños intervalos en la posición de la burbuja.
- IX. Cuando cada una de las burbujas alcanza la superficie del fundido, se determina el cambio composicional provocado en el medio fundido a partir de las ecuaciones (72) y (73).
- X. Posteriormente, se evalúa si la concentración de azufre en el fundido, C_S^b , cumple con la condición final para modelamiento matemático de la etapa de desulfuración de cobre blíster. De manera específica, se evalúa durante todo el proceso, si se cumple el criterio que, la $C_S^b < 0.01\%$; de ser así, se da por finalizada la simulación, o de lo contrario, continúa simulando la inyección de una nueva burbuja al medio fundido.

- XI. Finalizando el proceso, se evalúa la predicción del modelo a partir de los valores de los coeficientes de transferencia de masa utilizados para la simulación, comparando el ajuste de la curva simulada obtenida con la curva cinética experimental, tomando finalmente aquellos que mejor representen los datos experimentales. Es importante precisar que, para determinar el mejor ajuste entre los conjuntos de datos, se aplicaron criterios tanto cualitativos (en términos de la capacidad de predecir las distintas etapas cinéticas) como cuantitativos (empleando el valor del parámetro de correlación).

5. Resultados y discusiones

Como se detalló en el apartado anterior, la descripción cinética de la etapa de desulfuración de cobre blíster, se realizó mediante un modelo teórico fundamental, basado en la investigación de Fukunaka et al. [5] y validado con datos experimentales colectados en un estudio anterior [4]. Como resultado, se obtuvo información cinética relevante y que puede ser relacionada a la operación de un proceso de conversión continua a escala industrial.

A continuación, se presentará el análisis y discusión de los resultados experimentales acerca de la rapidez específica de reacción obtenidos en el trabajo previo del autor presente Tesis de Magister [4]. La discusión se efectúa bajo una nueva perspectiva tal que permita establecer las condiciones operacionales que promuevan la rapidez de desulfuración del baño fundido, por ejemplo, los números adimensionales de Reynolds y Eötvös, así como la tasa de generación de área superficial.

Luego, se describirá todo el proceso matemático que permitió establecer las características químicas iniciales del cobre blíster fundido y el procedimiento de validación de las predicciones del modelo cinético comparándolas con resultados de experiencias realizadas a nivel de laboratorio.

Se reportan y analizan los valores de los coeficientes de transferencia de masa de las especies químicas presentes en el sistema, que son, $k_g^{O_2}$, $k_g^{SO_2}$, k_l^O y k_l^S que fueron obtenidos por el ajuste matemático entre los datos experimentales y las predicciones del modelo cinético.

Se presenta, además, un análisis sobre la influencia de los fenómenos de transferencia de masa en el sistema sobre el consumo de oxígeno, tanto en el cobre blíster fundido como en las burbujas de aire proponiendo así, posibles controles cinéticos en la etapa de desulfuración de cobre blíster.

Por último, a partir de la validación del modelo cinético, se plantearán situaciones hipotéticas en el sistema, para analizar la influencia de ciertas variables operacionales, que, por limitaciones experimentales, no han sido probadas a nivel de laboratorio. Como consecuencia, se analizarán situaciones de interés para el proceso de conversión continua de cobre con lo cual se espera explicar los fenómenos cinéticos críticos de esta tecnología.

5.1. Resultados experimentales

La determinación experimental de la rapidez específica de reacción, r , del proceso de desulfuración de cobre blíster se efectuó oxidando el azufre disuelto mediante el suministro de burbujas individuales de aire inyectadas en el seno del sistema fundido y por el seguimiento continuo de la tasa de generación de $\text{SO}_{2(g)}$, bajo diferentes condiciones de operación, utilizando el sistema experimental descrito en secciones anteriores.

Los experimentos de desulfuración se efectuaron utilizando un flujo volumétrico de aire menor al 65% respecto del caudal crítico calculado. La inyección de aire se efectuó empleando inyectoras de pequeñas dimensiones (5 a 7 mm de diámetro externo), para formar burbujas relativamente pequeñas (1.5 a 2.5 cm de diámetro), disminuyendo los posibles efectos de la difusión de materia al interior de las burbujas de gas.

Por otro lado, y de acuerdo con la información experimental colectada, lo anterior, no fue suficiente para establecer las condiciones requeridas de agitación a fin de que fueran eliminadas las resistencias al transporte de materia en la fase fundida.

La alta complejidad que significa mantener en operación un sistema experimental a alta temperatura, bajo condiciones altamente oxidantes y durante extensos periodos de tiempo (7 a 10 horas), causó que los experimentos pudieran haber sido influidos por el desgaste progresivo del sistema experimental y algunos de los materiales utilizados durante y entre pruebas.

Como consecuencia, no fue posible utilizar la totalidad de la información cinética recabada durante la investigación anterior [4]. Esto pues resultaba evidente la influencia de factores externos al sistema que alteraron drásticamente los resultados, lo cual se evidenció en la alta variabilidad de los resultados, siendo ajeno a la dinámica del proceso. Así, se descartó la información obtenida de las Experiencias 4 y 9 del estudio anterior, para intentar simularlas mediante el modelo matemático de desulfuración, por la alta complejidad numérica que significaban las anomalías observadas.

Los valores determinados experimentalmente para la rapidez específica de reacción del proceso de desulfuración de cobre blíster bajo las distintas condiciones probadas, se presentan en la Tabla 4.

De acuerdo con los resultados experimentales, se identificó que los valores de r , presentaron el mismo orden de magnitud, lo cual valida la rigurosidad con que se llevó a cabo la experimentación. Del mismo modo, se determinó un valor medio de $0.0269 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,

con una desviación estándar de $\pm 0.0135 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ para el conjunto de experimentos de desulfuración de cobre blíster.

Tabla 4. Valores experimentales de la rapidez específica de desulfuración de cobre blíster.

	Dimensiones de la lanza de inyección, mm x mm**	Temperatura, °C	Profundidad de inyección de las burbujas, cm*	Rapidez específica de reacción (global), mol·m ⁻² ·s ⁻¹
1	5 x 3	1211	3.9	0.0178
2		1212	7.5	0.0108
3		1270	4.1	0.0340
5	6 x 4	1235	3.7	0.0239
6		1219	7.4	0.0223
7		1274	4.7	0.0397
8		1278	7.5	0.0189
10	7 x 5	1221	7.5	0.0218
11		1273	4.0	0.0577
12		1250	7.5	0.0224

*Respecto de la superficie del baño fundido.

** Dimensiones del inyector: diámetro externo x diámetro interno.

Con el fin de establecer la relación de la rapidez de desulfuración con las condiciones fluidodinámicas del sistema, en la Figura 21, se presentan los resultados de r en función del número de Reynolds. Los resultados indican una influencia considerable de la rapidez global de desulfuración con el grado de agitación del sistema fundido inducido por las perturbaciones causadas por la trayectoria de las burbujas inyectadas. Entonces, se puede considerar que las condiciones fluidodinámicas establecidas a mayores valores de Re promovieron un rendimiento cinético más favorable para el sistema.

Experimentalmente, la inyección de burbujas de mayor tamaño se logró empleando inyectores de mayores dimensiones [52, 64], logrando en consecuencia que la agitación del fundido se intensificará y la influencia de las burbujas en el fundido se extendiera [65]. Lo anterior, permite establecer que, a mayores valores de Re , se promovió un mayor movimiento del fundido asociado a la formación, ascenso y ruptura de las burbujas.

En el mismo sentido, el uso de inyectores de mayor diámetro y bajo la conceptualización del estudio anterior [4], se tradujo en el suministro de mayores caudales volumétricos de aire. Es importante recordar que, para todos experimentos, se seleccionó la condición de inyectar un

caudal equivalente al 65% respecto del valor crítico [4], con el fin de mantener un régimen de soplado de burbujas individuales con similares dimensiones. Sin embargo, el valor específico del caudal para cada experimento dependió de las dimensiones del inyector utilizado, siendo mayor para los inyectores de mayor tamaño.

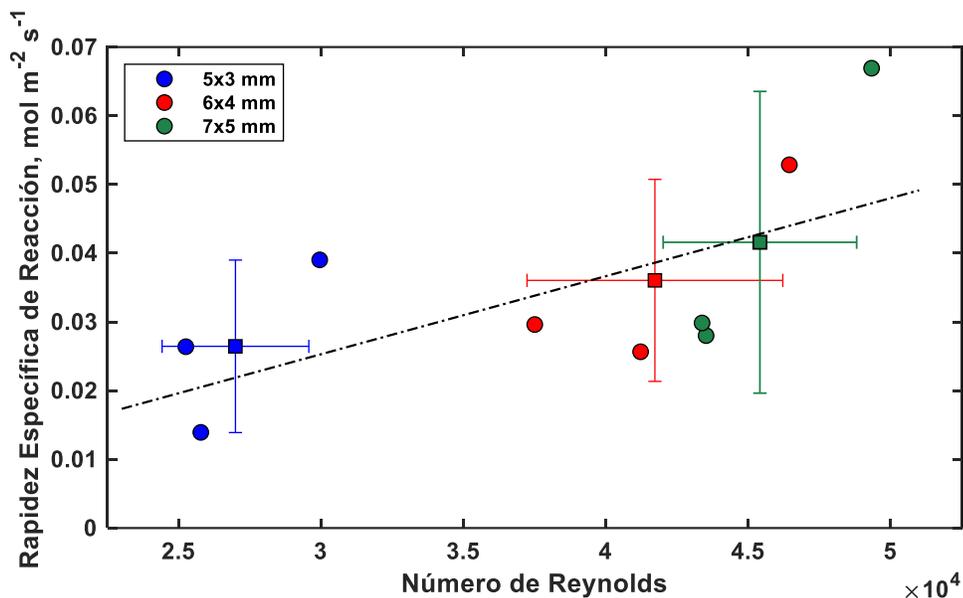


Figura 21. Efecto del número de Reynolds sobre la rapidez específica de reacción para diferentes tamaños del inyector.

Desde el punto de vista cinético, y de acuerdo con lo reportado en la literatura consultada [34, 59, 63, 66], el aumento en la intensidad de agitación de sistemas heterogéneos gas – líquido, favorece el transporte de materia en la fase líquida, pues disminuye la extensión de la capa límite de difusión y promueve la reacción química heterogénea [59]. Asimismo, de acuerdo con la teoría de renovación [34, 67], al aumentar el movimiento del fundido, favorece la tasa de renovación de las especies disueltas (azufre y oxígeno) presentes en la fase líquida.

De acuerdo con estudios previos sobre el tema, el proceso de desulfuración de cobre blíster fundido, es fuertemente controlado por el transporte de masa en la fase líquida, e incluso ha sido considerado como la etapa cinética controlante del proceso global. Por lo tanto, para el sistema estudiado en esta Tesis de Magíster, el transporte de azufre y oxígeno disueltos en el sistema fundido representó el proceso cinético más lento, pero que pudo ser promovido por las condiciones fluidodinámicas que se establecieron a números de Re altos (inyección de burbujas grandes y caudales volumétricos altos) que intensificaron la agitación del sistema fundido.

Por otro lado, en la Figura 22, se analiza la dependencia de los valores experimentales de r con la forma de las burbujas inyectadas, empleando para este efecto, el número adimensional de Eötvös. Se espera que, la forma que presentan las burbujas conforme se desplazan en el medio fundido inflencie fuertemente la rapidez global de desulfuración, tomando en cuenta que, la superficie de la interfase de reacción y la zona de influencia de las burbujas dependen de esta propiedad.

Tal como se observa en la Figura 22, existe una relación directa entre la rapidez de eliminación de azufre y el número adimensional de Eötvös, es decir, las mayores tasas de desulfuración se lograron bajo los valores más altos del número adimensional.

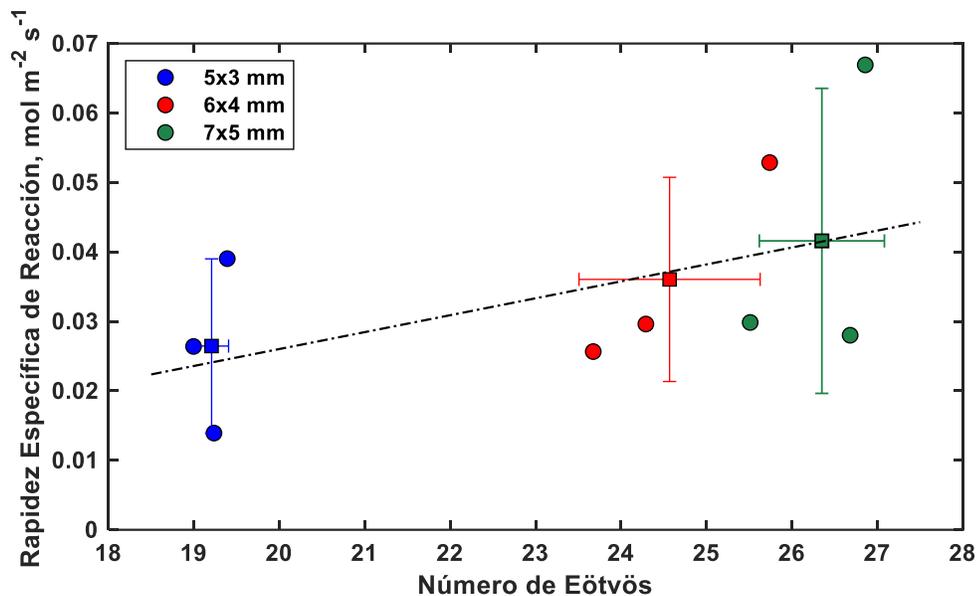


Figura 22. Efecto de la relación de fuerzas gravitacionales y fuerzas de tensión superficial sobre la rapidez específica de reacción para diferentes inyectoros.

El valor del número de Eötvös de las burbujas de aire que se transportan a través del fundido, representan la relación entre las fuerzas gravitacionales y las fuerzas de tensión superficial que actúan sobre la burbuja. Por lo tanto, asumiendo que las fuerzas de tensión superficial permanecen relativamente constantes en las burbujas suministradas mediante los inyectoros utilizados en el estudio, el aumento del número de Eötvös se explica en términos de las fuerzas gravitacionales, siendo estas últimas mayores para las burbujas más grandes alimentadas.

Las fuerzas de gravitación ejercidas sobre las burbujas tienden a deformarlas, modificando su forma esférica a una elipsoidal [43, 58]. En contraste, las fuerzas de tensión superficial actúan para que se conserve la esfericidad de las burbujas. En palabras más simples, las

fuerzas de gravitación actúan para allanar (achatar) a las burbujas, y el efecto de las fuerzas de tensión superficial es en sentido contrario.

Las implicaciones cinéticas de lo observado anteriormente, se relaciona principalmente a la forma que adoptaron las burbujas inyectadas bajo cada condición y, por consiguiente, el efecto sobre el área de la interfase de reacción del sistema gas - fundido. Mientras mayor fue el tamaño de las burbujas inyectadas, su relación de aspecto fue más grande, por lo que las burbujas tendieron a presentar una forma más elipsoidal [58]. Por lo tanto, entre más alejadas se encuentren las burbujas de la forma esférica, es decir, más deformadas, mayor será el área de la interfase de reacción.

Es importante precisar que, la descripción cinética del proceso de desulfuración no puede basarse solamente en términos del área de reacción, pues resultaría insuficiente. Debe considerarse que, bajo un régimen de inyección continua de burbujas en un medio fundido la frecuencia de burbujeo depende principalmente del caudal de gas suministrado, de la posición y dimensiones del inyector, así como también, de la temperatura del sistema reactivo [54, 64, 68].

En la Figura 23, se presentan valores medidos experimentalmente de la rapidez de desulfuración, r , en función de la tasa de generación de área interfacial, definida en este trabajo como producto de la frecuencia de burbujeo y el área de reacción aportada por cada burbuja inyectada al fundido. Aun cuando se observa una alta dispersión de la relación entre ambas variables es posible establecer que, de manera general, cuando mayor fue la tasa de generación de área interfacial, la cinética de desulfuración fue considerablemente favorecida.

Considerando que, el diseño experimental completo incluyó únicamente pruebas bajo condiciones de inyección de gas menores que el caudal crítico, el volumen de las burbujas suministradas al sistema fundido con cada inyector fue constante, es decir, las burbujas suministradas con cada inyector tuvieron un tamaño similar.

De acuerdo con los resultados reportados en la Figura 23, la inyección de burbujas de mayores dimensiones se relacionó con mayores tasas de generación de área interfacial. Lo anterior, se explica a partir de la relación intrínseca entre el tamaño de la burbuja y la frecuencia de formación para un mismo caudal, existiendo una relación inversa entre ambas variables. De este modo, la inyección de burbujas pequeñas generaría una mayor área interfacial, en comparación, con el suministro de burbujas más grandes, siempre y cuando el volumen de gas sea el mismo. Sin embargo, dadas las características de la inyección de

burbujas al medio fundido, los valores altos de frecuencia para los inyectores de menor tamaño, no lograron superar el área interfacial asociada a los inyectores de mayor diámetro.

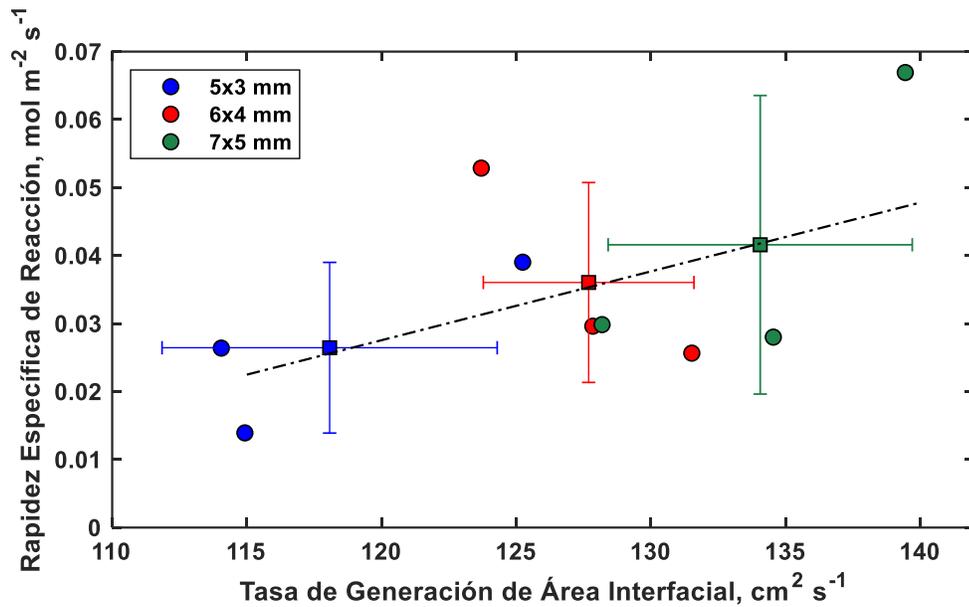


Figura 23. Efecto de la tasa de generación de área interfacial sobre la rapidez específica de reacción para diferentes tamaños de inyector.

5.2. Validación del modelo matemático

Los modelos matemáticos representan una herramienta eficaz y de amplio uso para analizar la dinámica de procesos metalúrgicos. En la medida que, los modelos se formulan sobre la base de principios fundamentales, mayor será su capacidad de representar los fenómenos que ocurran al interior del sistema metalúrgico. Tal es el caso del modelo cinético utilizado en este trabajo de tesis, pues su formulación considera principios fundamentales de la química, la física, la dinámica de fluidos, de fenómenos de transporte y de la termodinámica.

Es común también que, los modelos matemáticos incluyan parámetros ajustables con significado físico, cuyos valores se relacionan con la dinámica del proceso metalúrgico. En cualquier caso, las predicciones de los modelos deberán ser verificados a partir de la comparación con datos obtenidos experimentalmente. Cuando mejor resulte la comparación entre ambos tipos de datos, mejor será la capacidad del modelo para representar los fenómenos que ocurren durante el proceso estudiado.

El modelo cinético de la desulfuración de cobre blíster mediante el suministro de burbujas individuales de un gas oxidante empleado en el presente trabajo, incluyo cinco parámetros ajustables, todos con significado físico: a) concentración inicial de oxígeno disuelto en el fundido, C_O^b , b) coeficiente de transferencia de masa de oxígeno gaseoso en la burbuja, $k_{O_2}^g$,

c) coeficiente de transferencia de masa de SO_2 en la burbuja, $k_{\text{SO}_2}^g$, d) coeficiente de transferencia de masa de oxígeno disuelto en la fase fundida, k_{O}^l , y e) coeficiente de transferencia de masa de azufre disuelto en la fase fundida, k_{S}^l .

Tal como se precisó anteriormente, el modelo matemático fue codificado en lenguaje Matlab® para simular el proceso de desulfuración bajo 10 condiciones distintas de temperatura, dimensiones y posición en el fundido de los inyectores empleados. Para cada caso, debieron proponerse un conjunto de valores para los cinco parámetros, además de otros datos de determinados teórica y experimentalmente, para construir la curva cinética que representó la desulfuración de cobre blíster fundido. La curva modelada fue comparada con los datos colectados durante las experiencias realizadas en el laboratorio y el grado de concordancia fue medido a partir de un parámetro de correlación, r^2 , y complementada con una evaluación cualitativa.

Cuando la concordancia entre ambos conjuntos de datos fue insuficiente se propuso un nuevo conjunto de valores de los parámetros, y este proceso fue repetido hasta que fuera satisfactoria bajo los criterios de evaluación establecidos. En este último escenario, se utilizó la información obtenida para efectuar un análisis más detallado acerca de la cinética de desulfuración de cobre blíster, lo cual se presenta a continuación.

Ajuste de la concentración de oxígeno inicial

El modelamiento matemático de la cinética de un proceso metalúrgico requiere la especificación de valores de propiedades, parámetros y variables del sistema requeridos para efectuar cálculos que conducen la generación de las curvas de evolución de las especies químicas.

En este sentido, resulta indispensable establecer las condiciones iniciales del sistema para el planteamiento matemático, entre las cuales se incluye la concentración de oxígeno y azufre disueltos en el cobre blíster, previo a la inyección del gas oxidante en el medio fundido.

El valor de concentración de azufre inicial, C_{S}^b (asumiendo que el sistema es completamente homogéneo) se estimó a partir de las curvas de desulfuración obtenidas en cada prueba, y calculado a partir de los valores instantáneos de la tasa de generación de SO_2 acumulados en el tiempo.

Es importante precisar que, los valores de concentración de azufre estimados bajo este procedimiento fueron comparables con los obtenidos mediante técnicas de análisis químico. Sin embargo, debió considerarse que, durante el periodo de calentamiento hasta alcanzar la

fusión total de los bloques originales de cobre, se vaporizó parte del azufre, por lo que el valor de concentración inicial de azufre que debía ser alimentado al modelo, correspondía al del momento en que partió la inyección del gas oxidante.

Por otra parte, es necesario precisar que, la información histórica de los bloques de cobre que se utilizaron para las pruebas fue escasa y no se poseía información completa sobre su origen y composición. Además, se presentaron limitaciones técnicas pues no se dispuso de un equipo ni protocolos para determinar con precisión el contenido de oxígeno disuelto en los bloques de cobre, datos requeridos por el modelo matemático para efectuar los cálculos cinéticos. Para abordar esta problemática, se desarrolló una estrategia matemática para estimar el valor de C_0^b inicial, a partir de las curvas de generación de SO_2 , a partir de información termodinámica y composicional conocida.

La estrategia de cálculo consistió en obtener, para cada una de las experiencias de laboratorio, curvas cinéticas de desulfuración utilizando distintos valores iniciales de concentración de oxígeno, C_0^b . El intervalo de concentraciones de oxígeno probados para este ejercicio varió entre un valor mínimo hasta la condición termodinámica de saturación del sistema a la temperatura de operación (0.09% de oxígeno disuelto aproximadamente), variando su valor en $50 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ o su equivalente 0.0103% en peso.

Para ilustrar mejor la metodología descrita, se presenta en la Figura 24, las curvas cinéticas obtenidas bajo las condiciones de la experiencia N° 7 de la Tabla 4.

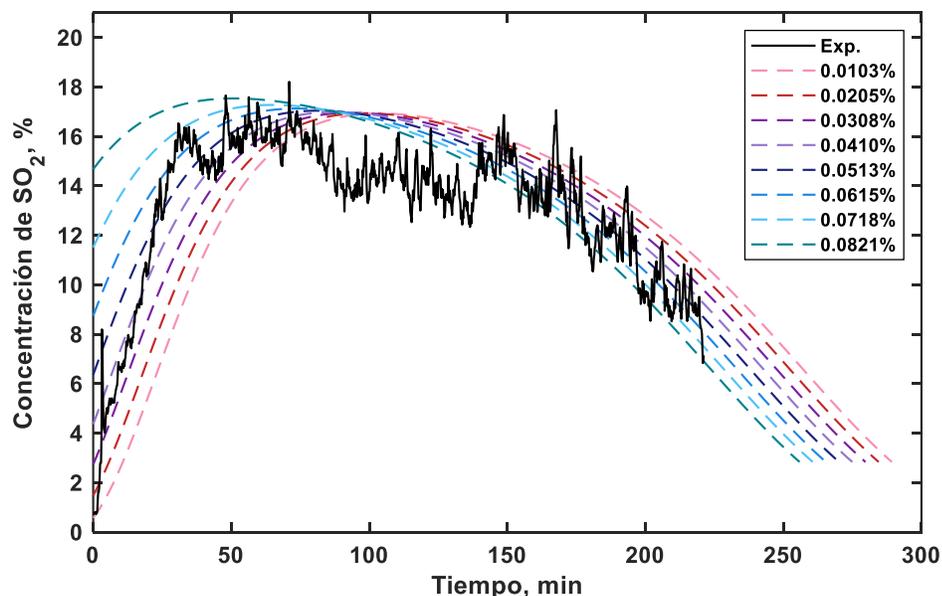


Figura 24. Resultados obtenidos de simulaciones cinéticas bajo diferentes condiciones de oxígeno disuelto inicial, basados en la experiencia N° 7.

En esta figura, se identifican curvas generadas a partir de valores de concentración de oxígeno inicial que mejor se ajustaron a los datos experimentales (identificados por línea continua) para todo el intervalo de tiempo considerado para la prueba.

En el caso en específico de la prueba N° 7, se determinó que las curvas obtenidas utilizando valores para la concentración de oxígeno inicial entre 0.0308% y 0.0513% en peso, fueron las que mejor se ajustaron a los datos experimentales, partiendo de valores no ajustados del resto de los parámetros cinéticos. Entonces, estos valores de concentración de oxígeno fueron utilizados como información base para el modelamiento matemático posterior de la etapa de desulfuración bajo las condiciones operacionales correspondientes.

En forma adicional, es posible establecer que, la suposición de condición de equilibrio termodinámico del sistema no podría ser utilizada para estimar las concentraciones de oxígeno disuelto inicial tomando en consideración que los bloques de cobre blíster utilizados para las pruebas, no habían sido completamente caracterizados ni se tenía la información técnico – operacional del proceso pirometalúrgico mediante el cual fueron producidos.

Esta misma estrategia se aplicó para cada una de las materias primas utilizadas en los ensayos experimentales y los valores estimados de concentración de oxígeno en cada caso, fueron alimentados al modelo matemático modificado.

En la Tabla 5 se presentan las C_S^b y C_O^b iniciales de los materiales de cobre blíster utilizados en cada una de las experiencias a nivel de laboratorio [4].

La información mostrada en la Tabla 5, muestra que la composición inicial de la materia prima no fue homogénea y debe considerarse que el material ensayado en cada uno de los experimentos consistió en un conjunto de bloques sólidos de cobre blíster producidos bajo distintas condiciones, lo cual forzosamente debió ser considerado durante el análisis de resultados y modelación.

Tabla 5. Composición inicial de los bloques de cobre blíster utilizados en cada una de las experiencias simuladas mediante el modelo cinético de desulfuración de cobre blíster.

Experiencia	C_S^b , %*	C_O^b , %**
1	0.641	0.031
2	0.360	0.072
3	0.983	0.051
5	0.270	0.062
6	0.641	0.062
7	0.711	0.041
8	0.475	0.062
10	0.534	0.062
11	0.916	0.062
12	0.567	0.072

* Contenido de azufre estimado a partir de las curvas de desulfuración experimentales. Representa el contenido de azufre del material fundido al momento de la inyección del gas oxidante.

** Contenido de oxígeno estimado a partir de la curva cinética con mejor ajuste respecto de los datos experimentales.

5.3. Resultados del modelo cinético

La descripción cinética de un proceso metalúrgico como la desulfuración de cobre blíster debe basarse sobre todo en los fenómenos que determinan la dinámica del sistema. Esto con el fin principal de generar información relevante que contribuya a mejorar su rendimiento operacional, ya sea en términos productivos o respecto de una oportunidad identificada previamente.

En el presente trabajo de investigación, la descripción cinética se efectuó a partir de un modelo cinético basado en principios fundamentales y de un arduo ejercicio de simulación matemática computacional. En total, se efectuaron y evaluaron cerca de 2000 simulaciones del proceso de desulfuración de cobre blíster para los distintos experimentos realizados a nivel de laboratorio en un anterior estudio [4].

En promedio, para completar cada simulación, se requirió un tiempo computacional cercano a las 5.5 horas. Es importante precisar que, el estudio experimental fue diseñado para que operara con una masa considerable de cobre blíster fundido que debía desulfurarse completamente mediante la inyección de burbujas individuales de aire y de tamaño muy pequeño (relativo a las dimensiones globales del sistema fundido), por lo que el tiempo de operación fue de varias horas.

Por consiguiente, el sistema simulado evolucionó lentamente, sobre todo en las etapas en las que el proceso de eliminación de azufre se condujo progresivamente más lento. Es por esto que el tiempo de simulación no pudo ser reducido en ninguno de los casos, considerando también que se careció de los recursos computacionales óptimos que pudieran haber resultado en parte esta problemática.

Como se precisó anteriormente, la concentración inicial de oxígeno disuelto en el sistema fundido al momento de la inyección de las burbujas de gas, C_O^b , representó una variable más a determinar, dado que, se desconocía su valor en cada uno de los materiales utilizados para las pruebas. Para tal análisis, fue necesario realizar un total de 70 simulaciones, destinadas exclusivamente a la identificación del valor de concentración de oxígeno inicial que mejor se ajustara a los datos experimentales para cada uno de los experimentos.

Claramente, el ajuste matemático de las curvas experimentales a través del modelo presenta un problema multivariable, y para el cual se pueden determinar distintas soluciones matemáticas. Sin embargo, no todas las soluciones resultarían válidas para describir correctamente los fenómenos que ocurren al interior del sistema metalúrgico.

Considerando el alto tiempo computacional requerido para cada simulación, fue necesario establecer alguna estrategia para minimizar la cantidad de simulaciones que condujeran a la determinación del mejor conjunto de valores de los coeficientes de transferencia de masa $k_O^l, k_S^l, k_{O_2}^g$ y $k_{SO_2}^g$, para los cuales se obtuviera la mejor solución, en términos de un coeficiente de correlación, r^2 , la comparación cualitativa con la curva de generación de SO_2 y que además, los valores de los coeficientes representaran correctamente la dinámica del proceso.

En el Anexo Condiciones de simulación, se incluye una descripción detallada del procedimiento empleado para la definición de las condiciones de simulación, y aquí solo se presentan los aspectos más relevantes. Se utilizó como punto de partida información acerca de los órdenes de magnitud en los que pudiera variar cada uno de los coeficientes de transferencia de masa, empleando correlaciones reportadas en la literatura [34, 42], las cuales fueron propuestas para sistemas similares al que se analiza en el presente estudio.

Los valores obtenidos de las correlaciones fueron definidos como centrales, y se definieron en total 14641 (11^4) posibles combinaciones para los cuatro coeficientes de transferencia de masa pues se decidió variar el valor de cada uno en un orden de magnitud, es decir, entre 10^{-1} y 10 veces respecto de su valor central (para considerar las diferencias de las

características del presente estudio respecto de las del sistema para el cual se propusieron las correlaciones empíricas utilizadas).

Resulta evidente que resultó imposible realizar la totalidad de las simulaciones definidas en el intervalo de valores que se pretendía variar los cuatro coeficientes de transferencia de masa. Para disminuir drásticamente el número de simulaciones, se estableció como criterio que, entre los coeficientes de transferencia de masa relativos a un mismo fluido, debían conservar entre ellos una relación numérica identificada en los valores centrales obtenidos mediante las correlaciones empíricas, independiente de los valores evaluados. De esta forma, se definieron 121 modelaciones para cada una de las 10 experiencias a nivel de laboratorio.

En la Tabla 6, se presenta el resumen de los resultados obtenidos por el modelo cinético para cada una de las condiciones ensayadas en el laboratorio en el estudio anterior [4]. En esta tabla, se reportan los valores de los cinco parámetros del modelo cinético, es decir, los coeficientes de transferencia de masa en la fase líquida (k_O^l y k_S^l), los coeficientes de la fase gaseosa ($k_{O_2}^g$ y $k_{SO_2}^g$) y de la concentración inicial de oxígeno en el cobre blíster fundido, con los cuales se obtuvo el mejor ajuste respecto de los datos experimentales para cada una de las pruebas realizadas. Se incluye para cada caso, el valor del parámetro de correlación, r^2 , mediante el cual se evaluó cuantitativamente las predicciones del modelo respecto de la evolución de la concentración de azufre en el cobre blíster durante la operación de desulfuración.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Tabla 6, se obtuvieron valores altos para el coeficiente de correlación en prácticamente todos los experimentos simulados, variando entre 0.721 y 0.999, con un promedio de $r^2 = 0.979$, indicando que, basados únicamente en este criterio cuantitativo, existió una alta concordancia entre las predicciones del modelo y los datos experimentales.

Para el caso específico de la experiencia 5, resulta evidente que los resultados obtenidos con el modelo cinético utilizado representan en menor medida a los datos experimentales obtenidos en el estudio anterior. Con base en el registro histórico de las condiciones bajo las cuales se realizó esta prueba, la baja concordancia entre las predicciones del modelo y los datos experimentales se asocia más con situaciones operacionales ajenas a la cinética del sistema.

Tabla 6. Resultados del modelo cinético para las experiencias a nivel de laboratorio del proceso de desulfuración de cobre blíster.

Exp.	d_i , mm	T, °C	h, cm	r^2	$C_{O_2}^e$, %	$\bar{k}_{O_2}^g$, $m \cdot s^{-1}$	$\bar{k}_{SO_2}^g$, $m \cdot s^{-1}$	$\bar{k}_O^l \cdot 10^3$, $m \cdot s^{-1}$	$\bar{k}_S^l \cdot 10^3$, $m \cdot s^{-1}$
1	5	1211	3.9	0.975	0.03	4.03	3.45	2.06	1.28
2	5	1212	7.5	0.950	0.07	3.40	2.91	2.26	1.71
3	5	1270	4.1	0.972	0.04	4.16	3.56	2.29	1.60
5	6	1235	3.7	0.721	0.06	4.35	3.73	3.15	2.31
6	6	1219	7.4	0.944	0.05	3.07	2.63	2.20	1.65
7	6	1274	4.7	0.998	0.04	5.13	4.39	2.49	1.73
8	6	1278	7.5	0.991	0.06	3.47	2.97	2.15	1.48
10	7	1221	7.5	0.997	0.06	3.78	3.23	2.27	1.67
11	7	1273	4.0	0.999	0.06	5.10	4.37	2.50	1.74
12	7	1250	7.5	0.989	0.04	3.79	3.24	2.37	1.70

En cuanto a los valores del coeficiente de transferencia de masa, se observa que los valores que corresponden a la fase gaseosa, tanto para el O_2 como para el SO_2 , son tres órdenes de magnitud mayores respecto de los de la fase líquida, es decir, para el oxígeno y azufre disueltos. Es por esta diferencia significativa en los valores de los coeficientes que es posible establecer que las resistencias cinéticas más importantes en el proceso de desulfuración se encuentran en el fundido.

Efectuando una inspección de los valores en cada uno de los coeficientes de transferencia de masa para la fase fundida, no se observa un efecto considerable de las condiciones de operación, es decir, de la temperatura y de las características de la inyección del gas oxidante. Sin embargo, se observa que en general, los valores obtenidos para $k_{O_2}^g$ en el fundido, resultan ser el doble respecto de los coeficientes de transporte de azufre. Esta relación puede ser explicada principalmente, por la disminución progresiva y significativa del azufre en el sistema fundido, lo cual dificulta fuertemente el transporte de esta especie, lo que ocurre en sentido contrario respecto del oxígeno.

Ahora bien, los valores de los coeficientes de transferencia de masa de oxígeno en la fase gaseosa son ligeramente mayores respecto de los de SO_2 . Por otro lado, si se observa una

fuerte influencia de las condiciones operacionales sobre los valores de los coeficientes que explican el transporte de masa en el interior de las burbujas. Esto puede ser explicado por la dependencia de las características físicas de las burbujas bajo las condiciones a las cuales fueron inyectadas, como son, el diámetro y la posición del inyector y de la temperatura.

Es importante dejar claro que estos resultados deben ser interpretados con cautela y tomando fuertemente en consideración que los valores de los parámetros de la Tabla 6 son resultado del ajuste matemático de las curvas. Si bien estos valores ajustados permitieron que el modelo representara de muy buena manera la dinámica del proceso observada en los datos experimentales, no se considera que puedan cambiar en la medida que evoluciona el sistema, sobre todo durante las distintas etapas cinéticas en las que se divide típicamente el proceso de desulfuración de cobre blíster fundido.

Aun cuando se reconoce la importancia de estudiar con mayor rigurosidad el transporte de materia de las distintas especies en el sistema fundido, la información obtenida en esta investigación resulta valiosa para representar de manera global la dinámica del proceso de desulfuración, tal como se discutirá más adelante.

A continuación, se analizarán algunos de los casos incluidos en la Tabla 6, para fortalecer la validación de las predicciones del modelo cinético.

Validación gráfica de las predicciones del modelo cinético de desulfuración

Para abordar correctamente los objetivos planteados en la presente Tesis de Magíster, se simuló el proceso de desulfuración de cobre blíster fundido, bajo distintas condiciones de temperatura y de inyección del gas oxidante, empleando un modelo cinético desarrollado y adaptado *ex profeso*. Lo anterior con el fin de analizar desde un punto de vista fundamental, los fenómenos químicos y de transferencia de masa que intervienen en el proceso de identificar posibles mecanismos que lo controlan cinéticamente.

El alto nivel de concordancia obtenido por la comparación entre las curvas simuladas con los datos experimentales permitiría validar, en primera instancia, la fundamentación cinética metalúrgica sobre la cual se basó el modelo matemático.

Para lograr lo anterior, los resultados predichos por el modelo se ajustaron exhaustivamente, empleando las curvas de concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido. La representación de la evolución del sistema mediante estas curvas fue matemáticamente más suave pues se atenuó el efecto de los factores externos que alteraron la dinámica del proceso, y con lo cual, se simplificó el modelamiento matemático. Además, el análisis de la

dinámica del proceso a partir de la composición del fundido es finalmente el de mayor interés operacional en los reactores de conversión y refinación en una fundición, habilitando la posibilidad de seguir la cinética del proceso de desulfuración a partir de la evolución de esta propiedad.

A modo de ejemplo, en las Figura 25 y Figura 26, se muestra la comparación entre los resultados del modelo cinético y los datos colectados durante los experimentos de oxidación, en términos de la evolución de la concentración de azufre remanente en el fundido y de la tasa de generación de SO_2 , expresada como la concentración en la corriente de gases de salida, respectivamente, para la experiencia N° 11 descrita en la Tabla 4.

Respecto de los resultados mostrados en la Figura 25, es posible establecer que las predicciones del modelo concuerdan en muy buena forma con los datos experimentales colectados durante el proceso de desulfuración de cobre blíster a 1273°C , empleando el inyector de mayores dimensiones (7 mm x 5 mm) y realizando la inyección de burbujas de gas oxidante a 4 cm respecto de la superficie del baño fundido (posición menor de soplado).

De acuerdo con sus predicciones, el modelo cinético fue capaz de representar la mayor parte de los datos experimentales de la evolución del contenido de azufre en el fundido en el intervalo de tiempo considerado para la prueba. Se observa además que, hacia el término de la prueba (>180 min), el modelo matemático tiende a subestimar la rapidez de eliminación de azufre, extendiendo incluso, el tiempo requerido para lograr el agotamiento total del azufre en el fundido, aproximadamente en 40 min.

La comparación presentada en la Figura 25, muestra que el modelo cinético predijo de mejor forma, las etapas iniciales del proceso de desulfuración, es decir, cuando la concentración de azufre en el sistema fue alta. En contraste, las mayores desviaciones en las predicciones del modelo se identifican, en las etapas más avanzadas del proceso de desulfuración, es decir, cuando el sistema se ha eliminado la gran parte del azufre inicial, en la forma de SO_2 .

Basado en la evolución del contenido de azufre en el fundido, el coeficiente de correlación entre los resultados predichos por el modelo y la información experimental para esta prueba fue muy alto e igual a 0.997.

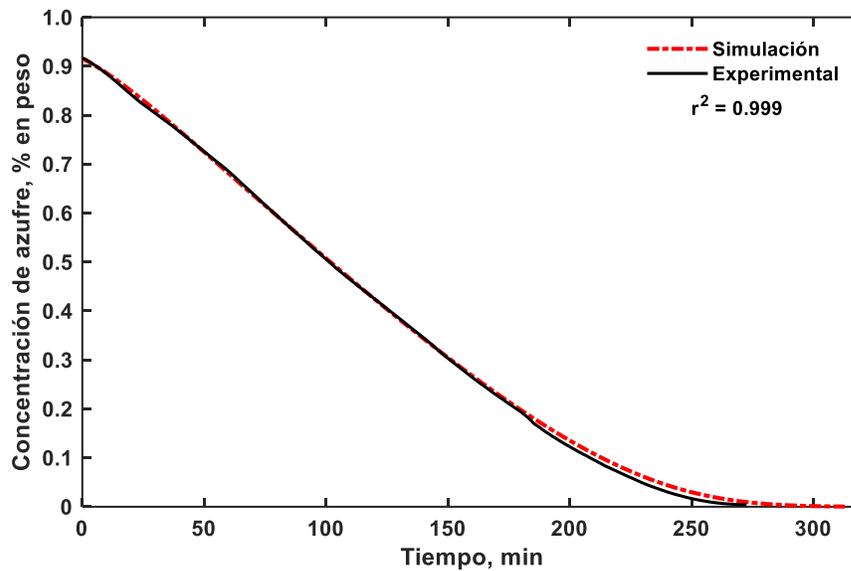


Figura 25. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 11.

Aun cuando se determinó una capacidad alta del modelo cinético para describir la evolución de la concentración de azufre en el fundido, C_S^b , se adicionó un segundo criterio de verificación, respecto de su capacidad para predecir la tasa de generación de SO_2 medida experimentalmente durante las pruebas. Esto con el fin de conferirle al estudio un mayor grado de rigurosidad y de validez y confiabilidad al modelo cinético del proceso de desulfuración.

De manera paralela e independiente del valor del coeficiente de correlación calculado para las curvas de evolución de C_S^b , se estableció un criterio secundario basado en la comparación cualitativa de las curvas cinéticas simuladas de generación de SO_2 con los datos experimentales.

A partir de este último criterio, se verificó que el modelo fuera capaz de predecir adecuadamente, las distintas etapas que pueden identificarse a partir del análisis de las curvas de generación de SO_2 y que han sido ampliamente discutidas en estudios experimentales previos realizados en este laboratorio [4] y otros reportados en la literatura [5, 47].

En este respecto, Figura 26 muestra la comparación entre los resultados del modelo y los datos experimentales colectados durante el experimento de desulfuración de cobre blíster bajo las condiciones de la prueba N° 11 descritas en la Tabla 4.

Una característica importante y evidente por destacar, es la variabilidad observada en la curva experimental y la incapacidad del modelo cinético para representarlo. Sin embargo, se asume que las discontinuidades observadas en esta curva no representan una característica intrínseca del proceso de desulfuración y se asume que se relacionan con intermitencias en las mediciones de SO_2 en el sistema de análisis de gases, por lo que no es requerido ni esperado que se verifique esta característica particular en los datos experimentales.

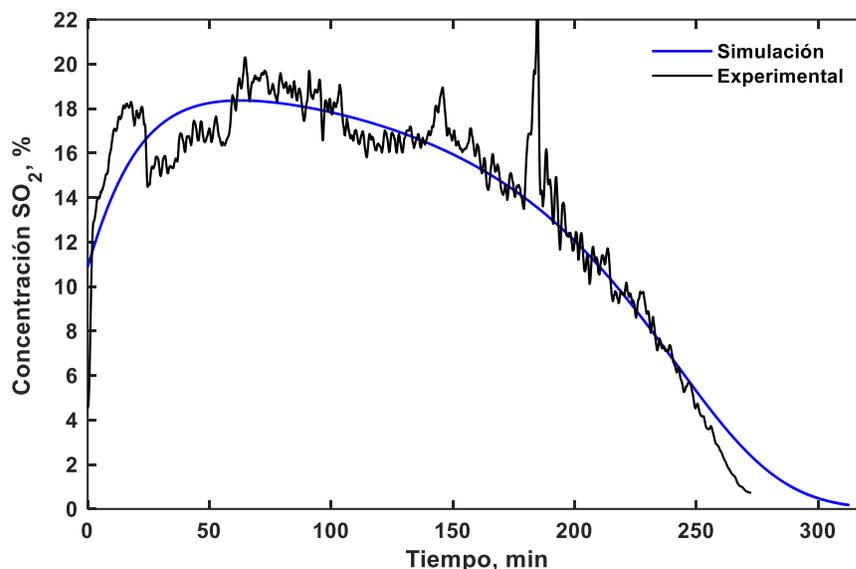


Figura 26. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO_2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 11.

En términos generales, el modelo cinético representó en buena forma el proceso de desulfuración de cobre blíster efectuado bajo las condiciones de este experimento prácticamente en todo el intervalo de tiempo de la prueba. De acuerdo con la información presentada en la Figura 26, el proceso de desulfuración comienza con una etapa relativamente corta caracterizada por un incremento considerable en la tasa de producción de SO_2 que se extiende hasta los primeros 50 min de la prueba.

Esta primera etapa del proceso de desulfuración ha sido relacionada típicamente a un periodo transiente de *competencia cinética* entre las reacciones (46) y (47), lo cual es contemplado por el modelo cinético en la ecuación (53), pues la velocidad de formación de SO_2 es dependiente de la tasa neta de disolución de oxígeno en el fundido.

En la figura también, se observa un periodo relativamente estacionario en la producción de SO_2 , tanto en los datos experimentales como en las predicciones del modelo, que se prolonga aproximadamente por los siguientes 50 min. En esta etapa, se alcanza el valor máximo de concentración de SO_2 en la corriente gaseosa, cercano al 18% en volumen. El

comportamiento de las curvas de generación de SO_2 sugieren que, durante este periodo, las tasas de desulfuración y de disolución de oxígeno son prácticamente iguales.

En la segunda mitad del proceso de desulfuración, se observa la disminución progresiva de la eliminación de azufre en la forma de SO_2 , tanto en los datos experimentales como en los resultados del modelo cinético. Tomando en cuenta que el modelo incorpora el efecto de la transferencia de masa, el comportamiento anterior puede ser explicado por el agotamiento progresivo del azufre en la fase fundida, lo cual provoca que aumente la resistencia al transporte de azufre en esta fase.

Considerando que las burbujas de gas oxidante suministradas al fundido presentaron las mismas características durante toda la prueba, el oxígeno consumido debe acumularse en el cobre por la reacción de disolución, pues la tasa de consumo de esta especie por la reacción de desulfuración disminuye hasta el final de la prueba.

Es importante precisar que el modelo no contempla reacciones adicionales a las de disolución y desulfuración, por lo tanto, ante el eventual agotamiento del azufre en el blíster, el sistema seguirá disolviendo oxígeno de manera indefinida, sin la posibilidad de considerar la oxidación del cobre metálico. Sin embargo, para efectos del modelamiento matemático, se estableció una restricción relacionada con un valor mínimo de concentración de azufre en el fundido (<0.01% en peso de azufre), a partir del cual se consideraba como finalizada la prueba.

Finalmente, tal como se observó en la Figura 25, las mayores desviaciones respecto del comportamiento experimental se observaron al término de la prueba. De acuerdo con las predicciones del modelo, el proceso de desulfuración, bajo las condiciones probadas, se extendería alrededor de 25 min respecto de lo observado experimentalmente, por lo tanto, el modelo cinético tendió a subestimar la tasa de desulfuración en la etapa final de la prueba.

Uno de los mayores desafíos para la modelación matemática del proceso de desulfuración de cobre blíster, se relacionó con la calidad de los datos experimentales, pues esto provocó que en algunos casos fuera prácticamente imposible representarlos mediante las predicciones del modelo cinético. Para ejemplificar esta situación, en Figura 27 se presenta la comparación entre las predicciones del modelo cinético y los datos colectados durante la experiencia N° 3 en términos de la concentración de SO_2 en la corriente de gases extraídas del horno.

Resulta evidente que la curva formada por los datos experimentales presenta al menos cuatro periodos con valores discontinuos durante el desarrollo del experimento de

desulfuración. Respecto de esta característica comúnmente identificada para el conjunto de datos experimentales, se ha precisado que se relaciona a eventualidades procedimentales ajenas al proceso químico, y por lo tanto no se espera que puedan ser representadas por el modelo cinético.

En relación con esto, se precisa que las experiencias desarrolladas con el inyector de menor diámetro (5x3 mm), como es el caso de este experimento presentaron múltiples problemas operacionales que afectaron el rendimiento de la prueba para investigar de manera efectiva la cinética del sistema. Entre los problemas operacionales identificados se pueden mencionar, ruptura de los inyectores de alúmina, obstrucciones inesperadas en línea de salida de gases y un desgaste progresivo de instrumentos del sistema experimental.

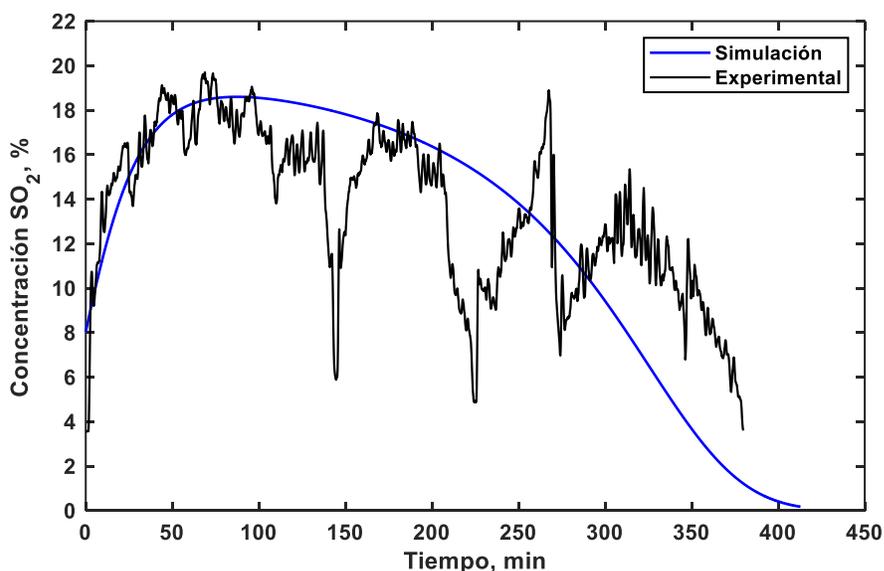


Figura 27. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO_2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 3.

A pesar de las perturbaciones operacionales ajenas al sistema, se observa que el modelo es capaz de presentar razonablemente el comportamiento cinético global del proceso de desulfuración, validando el uso de este modelo cinético para analizar con profundidad el comportamiento de los datos experimentales.

En definitiva, el modelo cinético propuesto en este trabajo resulta válido y presenta un recurso sólido para describir, desde un punto de vista fundamental, el comportamiento cinético de la etapa de desulfuración de cobre blíster, efectuado bajo condiciones de inyección de burbujas individuales de aire. No obstante, la disponibilidad de datos experimentales colectados en

mejores condiciones y ajenos a la influencia de perturbaciones externas, posiblemente aumentaría el grado de representatividad de las predicciones del modelo.

Los experimentos analizados hasta este punto validan entonces la solidez del modelo cinético para representar el comportamiento de desulfuración de cobre blíster fundido. Las potencialidades del modelo matemático se analizan en función de dos experimentos utilizados como ejemplo, no obstante, se verificaron las mismas cualidades para el resto de las condiciones experimentales. El análisis completo se incluye en el Anexo Predicciones del modelo cinético. A continuación, se presenta una discusión amplia acerca de los resultados obtenidos durante la modelación del conjunto de datos.

Análisis del comportamiento de los parámetros del modelo

Para efectuar un análisis descriptivo de la desulfuración de cobre blíster basado en los valores de los parámetros cinéticos, se utilizarán los resultados obtenidos para las experiencias 7, 11 y 12. Estos resultados se caracterizan pues representan a experiencias con un alto nivel de correlación con los datos experimentales y por tener una baja influencia de factores externos que pudieran haber alterado la dinámica del sistema en estudio.

Bajo el procedimiento descrito previamente, se determinó una cantidad importante de posibles soluciones para cada una de las experiencias simuladas, dado que las predicciones del modelo se ajustaron en buena forma a los datos experimentales. Para seleccionar correctamente la mejor solución, se efectuó un análisis estadístico respecto de la forma en que se distribuyeron los valores dentro de estas posibles soluciones.

En la Figura 28, se presenta la distribución de valores de $k_{O_2}^g$ seleccionados a partir de las simulaciones efectuadas para la experiencia N° 11 de la Tabla 4. En esta figura, el valor señalado mediante el marcador color naranja situado en la parte central del eje horizontal, corresponde al obtenido mediante las correlaciones empíricas propuestas en la literatura. En tanto los valores situados a la izquierda y a la derecha de este valor representan los valores inferiores y superiores probados bajo el esquema descrito, respectivamente. Cuanto mayor sea la frecuencia de cada valor del coeficiente incluido en esta figura, más veces se presentó en las soluciones identificadas como posibles bajo los criterios establecidos.

De acuerdo con la información presentada en la Figura 28, los valores de $k_{O_2}^g$ en el conjunto de soluciones se distribuyeron de forma asimétrica, preponderadamente hacia la derecha, es decir, en promedio 7.8 veces mayor que el valor central. Tal desviación de $k_{O_2}^g$ hacia valores superiores respecto del calculado teóricamente es atribuible a diferencias en las

condiciones para las cuales se propuso la correlación empírica, que consistían básicamente a un ambiente acuoso, empleando un difusor de amoníaco e inyectando burbujas con forma de tapa esférica, que como se ha descrito reiteradamente, difiere fuertemente del sistema que se analiza en esta investigación.

Aun cuando la correlación empírica es útil para calcular con aceptable precisión los coeficientes de transferencia de masa para la fase gaseosa en sistemas heterogéneos gas – líquido, su uso no ha sido validado en sistemas fundidos a alta temperatura, como lo es caso del cobre blíster. No obstante, los resultados de este trabajo podrían presentar una excelente oportunidad para ajustar la expresión teórica que tomará en cuenta las condiciones fluidodinámicas características de este tipo de sistemas.

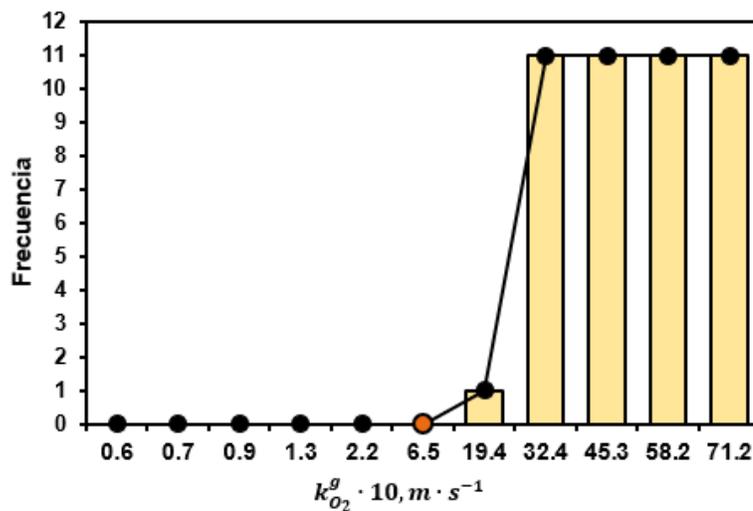


Figura 28. Distribución de valores del coeficiente de transferencia de masa de oxígeno gaseoso para la experiencia N° 11 en las posibles soluciones.

En resumen, a partir del análisis de los resultados mostrados en la Figura 28, se obtuvo lo siguiente: valor central de $k_{O_2}^g$ de $0.65 m \cdot s^{-1}$ (empleando la correlación empírica), valor promedio de $5.06 m \cdot s^{-1}$, con una desviación estándar de $1.51 m \cdot s^{-1}$, para el conjunto de soluciones que se ajustaron a los criterios de evaluación del ajuste modelo cinético.

Por su parte, en la Figura 29, se muestra el análisis estadístico de la distribución de valores del coeficiente de transferencia de masa de oxígeno en el fundido, $k_{O_2}^l$, dentro de las posibles soluciones de la prueba N° 11. En contraste con lo observado para el parámetro cinético que se analizó previamente, se observa una distribución bastante más simétrica de $k_{O_2}^l$, de acuerdo con la frecuencia relativa determinada para cada uno de los valores del intervalo probado.

De acuerdo con el análisis presentado en la Figura 29, se observa una desviación considerable de k_O^1 respecto del valor calculado a partir de la correlación empírica reportada para sistemas similares. Incluso, el valor más frecuente identificado en las posibles soluciones es un orden de magnitud mayor que el valor predicho por la correlación.

Para este coeficiente se obtuvo un valor de $7.48 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a partir de la correlación empírica y un valor promedio de 3.2 veces mayor que el valor central, es decir, $2.37 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ determinado a partir de conjunto de posibles soluciones para esta experiencia.

Para profundizar en lo anterior, el cálculo de los coeficientes de transporte en ambas especies disueltas en el fundido se basó en la teoría de penetración de Higbie, que es aplicable a un conjunto amplio de sistemas heterogéneos del tipo gas – líquido, incluidos los sistemas metálicos fundidos [34]. En este sentido, la desviación de los datos simulados respecto de la correlación teórica puede ser explicada en términos de las restricciones propias de la teoría, entre las cuales se puede mencionar la trayectoria unidireccional durante el transporte de las especies químicas disueltas en el fundido o la condición isotérmica considerada.

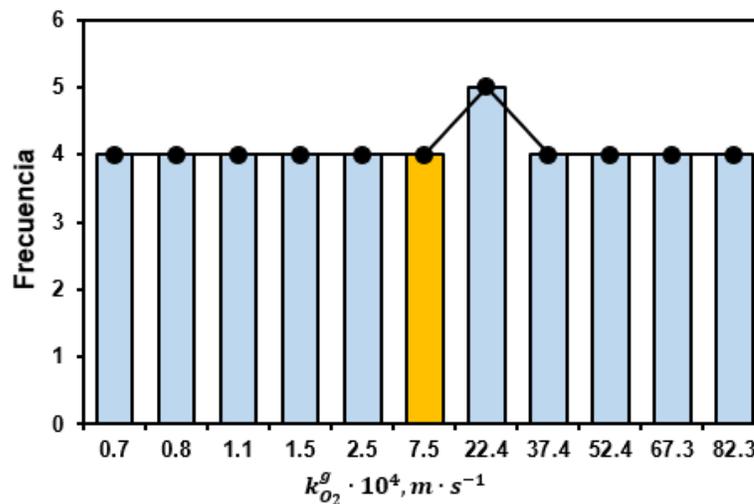


Figura 29. Distribución de valores del coeficiente de transferencia de masa de oxígeno en la fase fundida para la experiencia N° 11.

El comportamiento estadístico del resto de los coeficientes de transferencia de masa y para todas las experiencias, mostraron un comportamiento similar a lo presentado. Por lo anterior y por brevedad no se analizará la distribución estadística del resto de los coeficientes ni para las demás experiencias de laboratorio simuladas.

Es una práctica común tras validar las predicciones de los modelos cinéticos basados en principios fundamentales que sean empleados para dilucidar fenómenos que resultan complejos o prácticamente imposibles de estudiar experimentalmente. Como se ha demostrado hasta este punto, el modelo cinético desarrollado en este trabajo representa una herramienta robusta para estudiar los fenómenos que ocurren durante la desulfuración de cobre blíster mediante la inyección bajo el baño de burbujas individuales de aire.

Esta razón resulta suficiente para generar información adicional para explicar los fenómenos que ocurrieron durante las pruebas de desulfuración desarrolladas a nivel de laboratorio y que puedan aportar al diseño de procesos que se efectúen bajo condiciones similares o equivalentes a nivel industrial.

5.4. Eficiencia de consumo de oxígeno

El suministro continuo de burbujas de aire bajo el baño fundido de cobre blíster permitió desulfurarlo progresivamente formado $\text{SO}_{2(g)}$, siendo este el principal objetivo metalúrgico de la etapa de desulfuración. Simultáneamente, parte del oxígeno inyectado se disuelve en la fase fundida para mantener el equilibrio termodinámico en el sistema.

La comprensión de los fenómenos cinéticos que toman lugar en este tipo de procesos metalúrgicos debe incluir de manera obligada lo relacionado con el consumo global de oxígeno desde la fuente de suministro. Esto permite describir el destino del oxígeno suministrado al sistema, en toda la trayectoria de las burbujas que ascienden a través del cobre blíster fundido, desde su desprendimiento en la zona de inyección hasta su ruptura en la superficie del fundido.

Sobre la base de los resultados del modelo cinético, en la Figura 30, se analiza la evolución de la presión parcial de oxígeno en el seno de la fase gaseosa en función de la posición de las burbujas inyectadas en distintos instantes de tiempo del proceso de desulfuración de cobre blíster, para las condiciones de la experiencia N° 7.

Para interpretar correctamente la información mostrada en esta figura, debe considerarse que el inicio de las curvas corresponde a la posición más alta de las burbujas respecto de la superficie, es decir, que las curvas deben analizarse de derecha a izquierda. Es evidente que las curvas que intentan representar la evolución de la presión parcial de oxígeno en las burbujas inyectadas en tres distintos instantes del proceso de desulfuración (108 min, 217 min y 325 min) se encuentran superpuestas, sin embargo, esta característica resulta importante para analizar.

Considerando que, cada curva representa una burbuja individual distinta, que presentan las mismas características entre ellas, pero que están siendo suministradas a un cobre blíster de características químicas diferentes, la dinámica del consumo global de oxígeno no es afectado por estas diferencias.

Es importante recordar que el modelo cinético considera dos reacciones químicas que involucran el consumo de oxígeno, que son, la disolución de oxígeno y la oxidación de azufre disuelto. Dado que el gas suministrado en las pruebas de oxidación correspondió a aire, el valor de la presión parcial de oxígeno en el punto de inyección es de 0.21 atm (valor máximo observado en la Figura 30, y disminuye drásticamente en una distancia muy pequeña recorrida por la burbuja al interior del fundido.

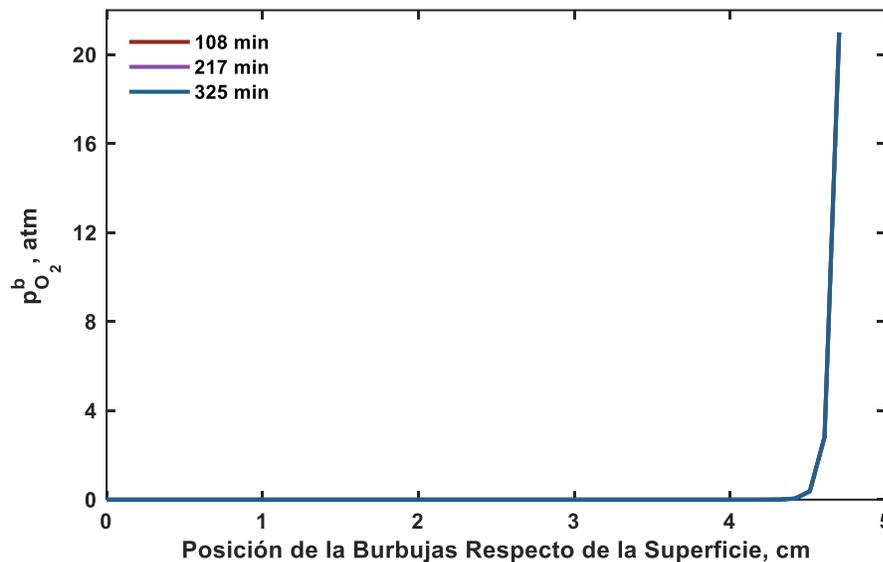


Figura 30. Evolución de la presión parcial de oxígeno en el seno de la burbuja de aire inyectada en el medio fundido de cobre blíster en distintos instantes para la experiencia N° 7.

De acuerdo con esta misma figura, el oxígeno suministrado en las burbujas de aire se consume completamente dentro del primer 6% de la altura del baño, independiente del estado del fundido. Esto puede ser relacionado con la facilidad del cobre blíster fundido para disolver oxígeno a fin de mantener condiciones de equilibrio termodinámico en el sistema a medida que se elimina el azufre.

El consumo de oxígeno en las burbujas de aire mostró un comportamiento muy similar en el resto de las experiencias modeladas, por lo cual, se obviará su discusión.

Ha quedado claro hasta este punto que, las condiciones bajo las cuales se encuentran sometidas las burbujas durante toda su trayectoria influyen fuertemente sobre el

comportamiento cinético del sistema heterogéneo gas – fundido. Es por este motivo que, para extender el análisis del proceso de desulfuración, en la Figura 31, se presenta la relación entre la tasa de generación de área interfacial sobre el coeficiente de transferencia de masa de oxígeno gaseoso para todas las experiencias de desulfuración simuladas.

A pesar de la alta dispersión de los datos mostrados en la Figura 31, se observa una ligera influencia de la tasa de generación de área interfacial sobre $k_{O_2}^g$, pues, en general, entre mayor fue la velocidad para la formación del área interfacial, mayor fue el coeficiente de transferencia de masa. En este respecto, el transporte de oxígeno al interior de las burbujas fue favorecido cuando mayor fueron las dimensiones del inyector empleado en la prueba de desulfuración.

Como se ha demostrado, el consumo de oxígeno en la burbuja es total durante el comienzo del ascenso de la burbuja, es por ello, que resulta ser más relevante para la cinética del sistema, las condiciones bajo las cuales se rige el contacto inicial entre la burbuja y el fundido. Por lo mismo, la cantidad de área total disponible inicial surge como la variable sobresaliente que favorece la difusión de las especies químicas al interior de la burbuja, dado los bajos tiempos de residencia de las burbujas.

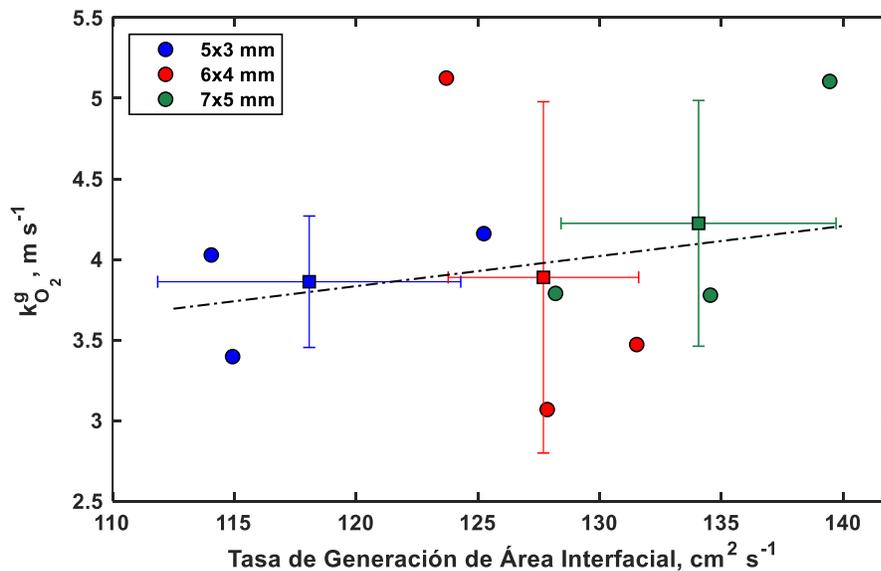


Figura 31. Efecto de la tasa de generación de área interfacial sobre $k_{O_2}^g$ para todas las experiencias simuladas.

En términos generales, la tasa de generación de área interfacial dependería principalmente de dos aspectos: primeramente, del área interfacial formada por las burbujas al momento de su inyección y, por otro lado, por las condiciones fluidodinámicas establecidas durante el

soplado fuertemente dependientes del caudal de inyección del gas oxidante y de la frecuencia de formación de burbujas.

Para estudiar lo anterior, en la Figura 32, se muestra el coeficiente de transferencia de masa de oxígeno en la fase gaseosa en función del número de Eötvös para todos los experimentos simulados. Es importante recordar que, el número de Eötvös, ha sido utilizado como indicador para describir la forma de las burbujas al interior del fundido. Cuanto mayor sea el valor de este número adimensional, la geometría de las burbujas inyectadas se aleja de la esfericidad, presentando formas similares a cuerpos elipsoidales.

En la figura se observa una alta dispersión en los datos, sin embargo, es posible identificar una ligera influencia del grado de deformación de las burbujas sobre $k_{O_2}^g$. En general, mientras más altos fueron los valores del número de Eötvös más altos fueron los valores del coeficiente de transporte de O_2 al interior de las burbujas.

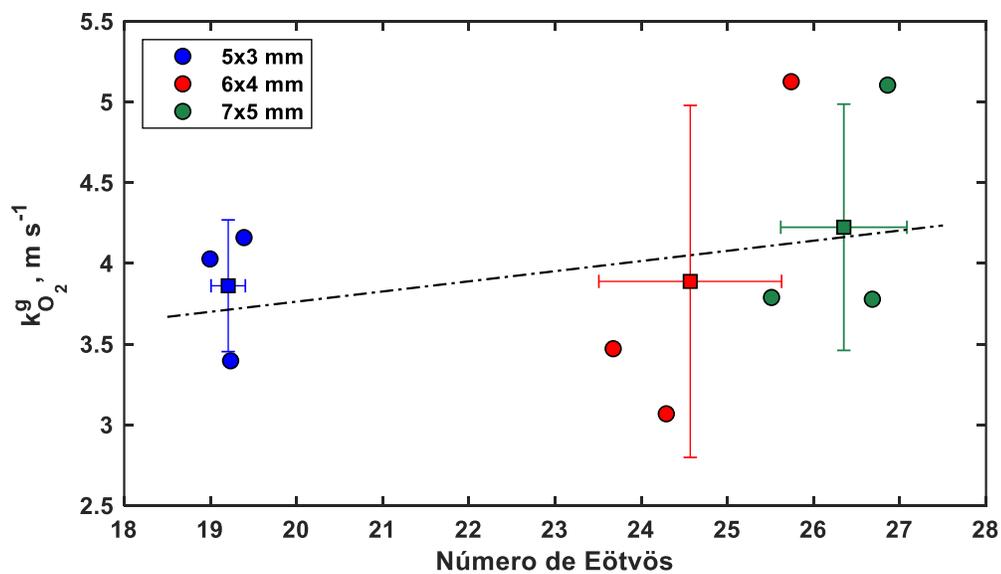


Figura 32. Relación entre el número de Eötvös y $k_{O_2}^g$ estimado mediante el modelo cinético para todas las experiencias simuladas.

Asimismo, es posible observar una ligera tendencia positiva en $k_{O_2}^g$ respecto de las dimensiones del inyector utilizado en cada prueba, a pesar de la notoria dispersión de los datos reportados.

Lo anterior, se relaciona con el grado de deformación de las burbujas inyectadas desde el momento de su desprendimiento de la lanza de soplado, provocado por el desbalance entre

las fuerzas de flotabilidad que contribuyen a la deformación de las burbujas y las fuerzas de tensión superficial que mantienen el grado de esfericidad de la burbuja.

De acuerdo con la literatura [56, 58], bajo las condiciones de soplado subcrítico utilizadas en el presente estudio, se formaron burbujas de geometría elipsoidal, que presentan una mayor área de interfase gas – líquido, respecto de las burbujas esféricas para un mismo volumen de gas. Asimismo, la inyección de burbujas de mayor tamaño promueve la generación de una mayor área de superficie de reacción, sin afectar negativamente el transporte de las especies gaseosas al interior de las burbujas.

Para aportar la descripción fenomenológica asociada a las características fluidodinámicas del soplado de gas en el seno del fundido, en la Figura 33 se muestran los resultados obtenidos durante las simulaciones para el coeficiente de transferencia de masa de oxígeno gaseoso, en función del número de Reynolds para todos los experimentos.

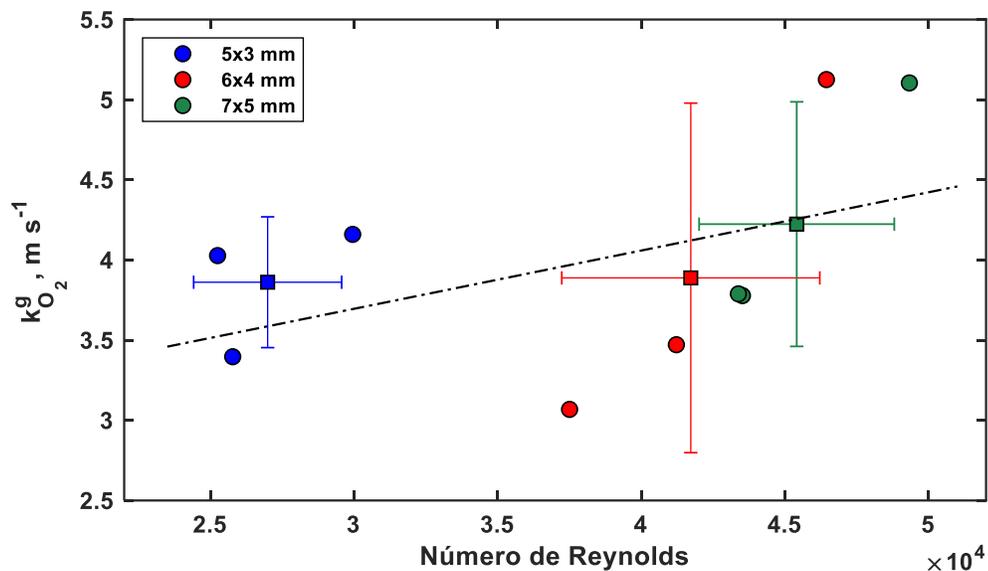


Figura 33. Efecto del número de Reynolds sobre el $k_{O_2}^g$ simulado en cada una de las experiencias simuladas.

De acuerdo con los resultados reportados en la Figura 33, existe un efecto considerable de las condiciones fluidodinámicas del sistema (lo cual es expresado mediante el número de Reynolds) sobre $k_{O_2}^g$. Entre mayor fue el valor del número adimensional de Reynolds, más alto fue el valor del coeficiente de transferencia de oxígeno en las burbujas, de acuerdo con los resultados predichos por el modelo cinético, promovido en parte, por las dimensiones del inyector. Esto posiblemente causado por el alto movimiento del sistema fundido, pues al inyectar burbujas de grandes dimensiones, se establece un régimen de flujo en el que

prevalecen las fuerzas convectivas que favorecen considerablemente el transporte de materia en ambas fases.

Expresado de otra manera, las burbujas grandes al contar con una mayor cantidad de movimiento generan un mayor grado de turbulencia en el fluido, lo cual disminuye la extensión de las capas límites de concentración en ambas fases y, en consecuencia, se favorece el transporte de masa por convección desde el seno del fluido. Estos fenómenos reducirían significativamente las resistencias individuales y globales en el sistema a la transferencia de masa de las especies reactivas.

En definitiva, de acuerdo con los resultados mostrados hasta este momento, el proceso de desulfuración no está determinado por el transporte de oxígeno al interior de las burbujas hacia la interfase de reacción. Para profundizar en este sentido, se requiere un análisis más detallado sobre el consumo de oxígeno en función de las reacciones químicas elementales consideradas por el modelo cinético, sobre las cuales se fundamenta el proceso de desulfuración de cobre blíster.

A manera de ejemplo, en la Figura 34 a la Figura 36, se analiza el rendimiento simulado por el consumo de oxígeno para los experimentos N° 7, 11 y 12, respectivamente, diferenciando el oxígeno destinado para cada proceso químico y en términos globales. Como resultado de los cálculos computacionales, se determinó que la velocidad promedio de desulfuración para estas tres experiencias fue: para el experimento N° 7, $r_s = -0.104 \frac{\text{mol de S}}{\text{h}}$, experimento N° 11, $r_s = -0.137 \frac{\text{mol de S}}{\text{h}}$ y el experimento N° 12, $r_s = -0.109 \frac{\text{mol de S}}{\text{h}}$.

La Figura 34, describe al proceso de desulfuración por el consumo de oxígeno asociado a las dos reacciones químicas que proceden simultáneamente; la primera de ellas relacionada con la disolución de oxígeno identificada por la curva de color azul. Por otro lado, la curva de color rojo corresponde al consumo de oxígeno asociado a la reacción de oxidación de azufre disuelto en el blíster.

Como valor de referencia, se agrega una línea de color verde para destacar que, de acuerdo con el modelo cinético, el oxígeno suministrado en todo el experimento se consumió completamente, es decir, que se alcanzó una eficiencia en el consumo global de oxígeno, independiente de la reacción predominante en cada una de las etapas del proceso. Este resultado es consistente con las observaciones realizadas en la Figura 34, en el sentido que el oxígeno suministrado al sistema a través de las burbujas fue consumido completamente con la misma rapidez, independientemente de las características químicas del cobre blíster.

Es importante mencionar que, las curvas de eficiencia de oxígeno para la reacción de disolución corresponde al oxígeno que permanece en el fundido, sin que reaccione con el azufre del cobre blíster. Por el contrario, parte del contenido de oxígeno que se disolvió originalmente forzosamente reaccionó, para formar $\text{SO}_{2(g)}$, y que la curva describe como eficiencia de consumo para la reacción de desulfuración. La suma de los valores de eficiencia de consumo de oxígeno en cada instante de la prueba corresponde entonces al rendimiento global del oxígeno.

Por lo anterior, es claro que el modelo matemático no considera que el oxígeno reaccione con azufre de forma heterogénea pues la totalidad del $\text{SO}_{2(g)}$ se produce en la fase líquida. No obstante, esta y otras limitantes cinéticas no representaron grandes complejidades para describir los datos colectados durante los experimentos de desulfuración de cobre blíster.

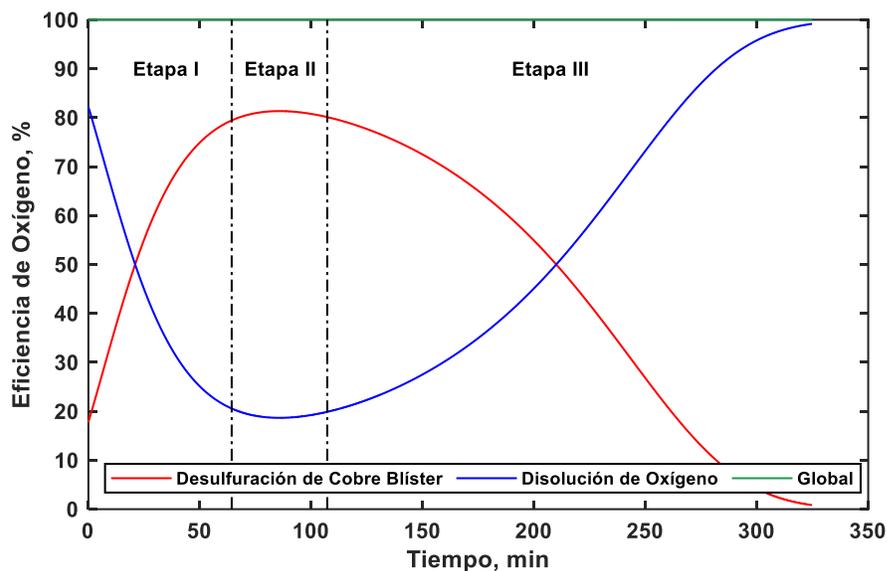


Figura 34. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para las reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 7.

El análisis de la Figura 34 permite identificar que el proceso de desulfuración se conduce mediante tres etapas cinéticas claramente diferenciadas, que se describen con mayor detalle a continuación:

- I. Conforme avanza la Etapa I del proceso de desulfuración, la eficiencia de oxígeno para la reacción de disolución en el medio fundido disminuye y, como consecuencia aumenta la tasa de eliminación de azufre.

Con base en los resultados del modelo cinético, la primera etapa se extendió por un periodo de 63.7 minutos, que equivale al 19.6% del tiempo total de la prueba (324.8

minutos). Para esta etapa, los valores iniciales de eficiencia de oxígeno para las reacciones de desulfuración y disolución de oxígeno fueron 18.9% y 81.1%, respectivamente, evolucionando hasta alcanzar valores del 79.1% y 20.9%, también en ese orden.

Con base en la revisión [5, 47], durante este periodo, la reacción de disolución de oxígeno controla el proceso global de eliminación de azufre, pues a medida que aumenta la cantidad de oxígeno disuelto en el cobre blíster, aumenta progresivamente la tasa de generación de $\text{SO}_{2(g)}$. Es claro que al revisar los datos mostrados en la Figura 34, la concentración de oxígeno en el blíster no aumenta a la velocidad con la cual es suministrado a través de las burbujas, pues parte de este es destinado a la reacción incipiente de desulfuración. Entonces, es posible establecer que, durante esta primera etapa, existe una clara diferencia en las velocidades de ambas reacciones, creándose una *competencia* por el oxígeno entre el fundido, que debe retenerlo en forma de oxígeno disuelto, y el azufre para generar $\text{SO}_{2(g)}$.

- II. El periodo de oxidación identificado como *Etapa II*, se caracteriza principalmente por conducirse a una tasa global constante por las reacciones elementales ya descritas. Durante esta etapa, se alcanzó una eficiencia de consumo de oxígeno máxima de 80.9% para la reacción de desulfuración y un valor mínimo para la disolución de oxígeno de 19.1%. Esta segunda etapa de oxidación se extendió por un tiempo de 42.5 minutos, lo cual representa el 13.1% respecto del tiempo total de desulfuración.

De acuerdo con la literatura [5], durante esta etapa de oxidación se alcanza un equilibrio cinético entre ambas reacciones elementales, causando que el avance del proceso global de desulfuración, se conduzca bajo velocidad relativamente constante.

Los resultados reportados para esta etapa en específico permiten reportar información extrapolable para la eventual implementación de procesos industriales de conversión continua, dada la condición particular de mantener una condición de equilibrio cinético (estado estacionario) para la producción de cobre de alta ley.

- III. Por último, la *Etapa III* de oxidación mostrada en la Figura 34, se efectúa bajo una disminución paulatina del rendimiento de oxígeno para la reacción de desulfuración y, un incremento acelerado en la eficiencia de disolución de oxígeno en la fase fundida. Para este experimento, la tercera etapa de oxidación se extendió por un

tiempo de 218.6 minutos, que representa el 67.3% del tiempo global del proceso, y claramente es la etapa cinética más lenta del proceso cinético global en estudio.

La desaceleración en el proceso de desulfuración se relaciona con el agotamiento considerable en este punto del azufre disuelto en el cobre blíster, provocando que el oxígeno suministrado a través de las burbujas predominantemente permanezca en el fundido, en lugar que sea utilizado para oxidar el azufre. Este comportamiento sugiere por el avance de la etapa de desulfuración, una mayor necesidad del fundido por disolver oxígeno, para mantener así el equilibrio material en la fase fundida.

Lo anterior, sugiere que la difusión de azufre en la fase fundida controla el proceso de desulfuración durante esta etapa, pues el azufre disuelto en la matriz de cobre debe transportarse desde el seno de la fase líquida hasta la interfase de reacción, específicamente a través de la capa límite de concentración de la fase líquida, para que pueda ocurrir la reacción química de desulfuración. Bajo condiciones fluidodinámicas y de temperatura estables, el agotamiento progresivo del azufre causaría que la extensión de la capa límite aumente, ralentizando el proceso de desulfuración.

Los resultados mostrados en la Figura 35 y Figura 36 para los ensayos de laboratorio N° 11 y N° 12, respectivamente, exhiben comportamientos cinéticos similares en términos del consumo de oxígeno para ambas reacciones, la desulfuración y de disolución de oxígeno, así como también, para la eficiencia de consumo global de oxígeno en el sistema.

Las similitudes más evidentes se refieren a que el proceso de desulfuración, en ambos casos, se desarrolló bajo las tres etapas características, analizadas anteriormente. La primera de ellas, con un aumento progresivo en la tasa de desulfuración; la segunda, bajo condiciones de velocidad constante de consumo de oxígeno para la eliminación de azufre y la tercera, la más extensa, a una velocidad que disminuye progresivamente para la desulfuración del fundido, para formar $\text{SO}_{2(g)}$. A pesar de tales similitudes, la extensión y las características particulares de la información contenida en cada etapa, dependen de las condiciones operacionales bajo las cuales se efectuó cada experimento.

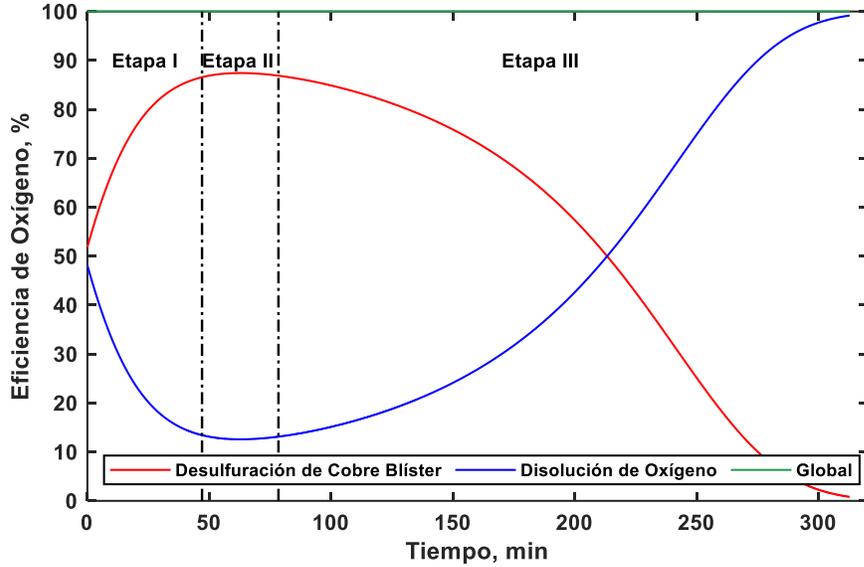


Figura 35. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 11.

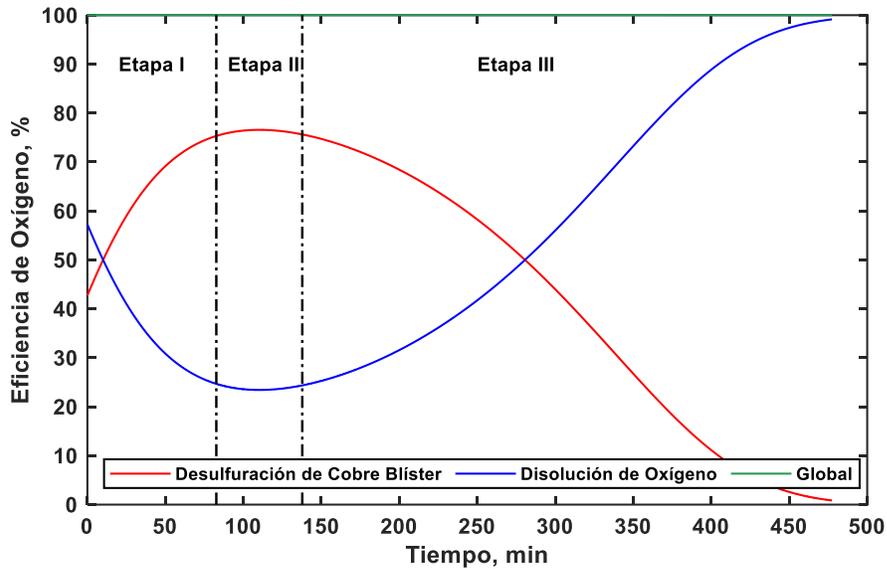


Figura 36. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 12.

A forma de resumen, en la Tabla 7, se incluyen los resultados más relevantes en las curvas de eficiencia de consumo de oxígeno para los experimentos N° 7, N° 11 y N° 12, que fueron utilizados como ejemplo de análisis.

Los resultados reportados en la Tabla 7, señalan una diferencia notable en el tiempo total de desulfuración de las experiencias simuladas, siendo hasta 50% superior para el ensayo N° 12, respecto del resto de los experimentos. Sin embargo, esta característica no es intrínseca al proceso de desulfuración, sino que tiene mayor relación a las condiciones operacionales

bajo las cuales se efectuó este experimento en particular. Tal como se detalla en la Tabla 4, el inyector en esta experiencia fue colocado a la mayor profundidad respecto de la superficie del fundido, y para lograrlo, se utilizó una mayor cantidad de cobre blíster, significando una mayor cantidad de azufre que oxidar y de oxígeno que disolver para saturar al fundido.

La leve disminución del tiempo de operación total del ensayo N° 11 respecto del N° 7, puede ser explicado en términos del uso de un inyector de mayores dimensiones para el proceso de oxidación, involucrando un mayor caudal de soplado (relación fija del 65% del caudal crítico), favoreciendo, entonces, la cinética del sistema.

Ahora bien, los tiempos porcentuales para cada una de las etapas de oxidación, resultan bastante similares respecto de la duración total de la prueba. Por consiguiente, la extensión de cada etapa de oxidación puede ser tomada como un tiempo característico del proceso de desulfuración de cobre blíster efectuado, al menos bajo condiciones de burbujas de gases bajo el baño fundido. La eliminación media de azufre en estos tres experimentos fue de 21.6%, 18.4% y 59.9%, para las etapas de oxidación I, II y III, respectivamente.

Tabla 7. Resumen de resultados para la eficiencia de consumo de oxígeno de las experiencias N° 7, N° 11 y N° 12.

Etapa	7			11			12		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III
Tiempo, min	63.7	42.5	218.6	47.0	31.4	234.4	82.7	55.1	339.6
Tiempo, %	19.6	13.1	67.3	15.1	10.0	75.9	17.3	11.5	71.1
Efic. inicial disolución, %	81.9			51.9			48.1		
Efic. inicial desulfuración, %	18.1			48.1			51.9		
Efic. máxima desulfuración, %	80.9			87.4			76.6		
Efic. mínima disolución, %	19.1			12.6			23.4		

Asimismo, la ligera desviación observada en el tiempo porcentual de las Etapas I y II de las experiencias simuladas, se relaciona con el contenido de azufre disuelto inicial, pues mientras más alta fue la concentración, menor fue el tiempo de desulfuración de las Etapas I y II. Esto puede ser explicado por el aumento en los gradientes de concentración de azufre entre el seno del fundido y la interfase de reacción, promoviendo su transporte y, por lo tanto, la reacción química.

Por el contrario, los tiempos característicos de oxidación para la Etapa III mostraron una relación inversa respecto de la concentración de azufre inicial en el cobre blíster, relacionado fuertemente al transporte de azufre desde el seno del fundido a través de una capa límite cada vez más extensa, volviéndolo el mecanismo cinético más lento.

Con base en la descripción anterior, resulta analizar el proceso de desulfuración respecto de las resistencias individuales a la transferencia de masa en función de las diferentes etapas de oxidación. Esto se presentará con mayor detalle en el apartado de Mecanismos de control.

De la misma manera, analizando el rendimiento máximo de la reacción de desulfuración, se identificó una influencia considerable de la concentración de azufre inicial en el cobre blíster. Mientras más alto fue el contenido de azufre inicial, la tasa de generación de $\text{SO}_{2(g)}$ fue mayor, atribuido también a los gradientes de concentración, lo cual fue discutido previamente.

En contraste, el rendimiento mínimo de la reacción de disolución de oxígeno presentó una relación inversa con el contenido de azufre, al existir un mayor consumo de oxígeno para la reacción de desulfuración, inhibiendo la posibilidad de que el oxígeno permanezca disuelto en el blíster fundido.

Para complementar lo anterior, es importante mencionar que, de acuerdo con las características de cada etapa de oxidación, la Etapa III en todos los casos, fue la más extensa siendo también en la que se eliminó la mayor parte del azufre que inicialmente contenía el fundido. Esto es un indicador de la gran relevancia de este periodo sobre el control cinético del proceso, lo cual debe ser considerado en la búsqueda de mejoras ingenieriles del proceso continuo de conversión de cobre a nivel industrial.

Para complementar el análisis sobre el rendimiento del oxígeno en la etapa de desulfuración de cobre blíster, en Figura 37 se muestra la evolución del contenido de azufre y oxígeno disueltos, C_S^b y C_O^b bajo las condiciones simuladas de los experimentos N° 7, N° 11 y N° 12.

De acuerdo con esta figura, las curvas de desulfuración resultan similares para las tres condiciones simuladas, sin embargo, es posible observar diferencias notables entre ellas que se asocian a la concentración de azufre inicial, cuyo efecto fue discutido anteriormente. Asimismo, es posible visualizar tres cambios en los valores de las pendientes de la curva, que se asocian directamente con las etapas de oxidación del proceso de interés.

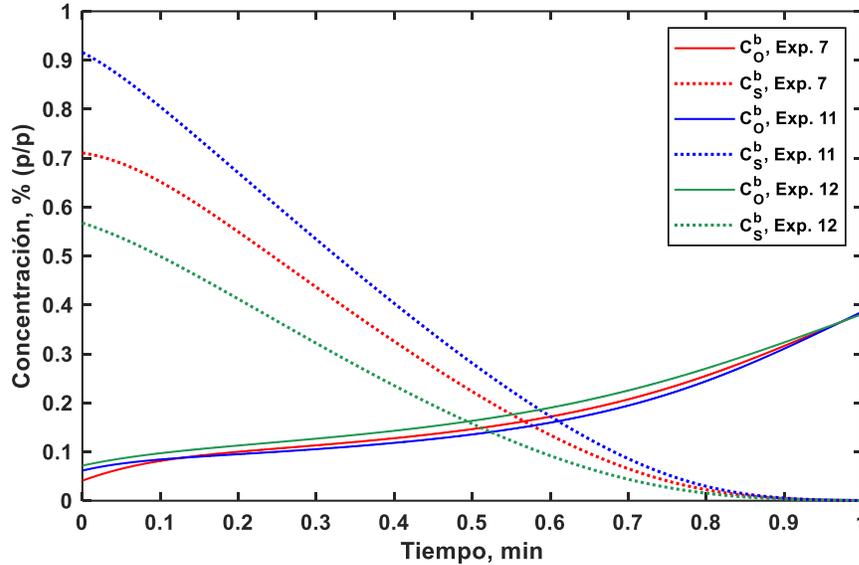


Figura 37. Evolución de la concentración de azufre y oxígeno disuelto en el cobre blíster fundido para las experiencias N° 7, N° 11 y N° 12 en términos del tiempo normalizado.

Con base en las pendientes de las curvas, la rapidez de eliminación de azufre más alta se presentó en el periodo comprendido entre el 20% y 50% respecto del inicio de la prueba. La experiencia N° 11 se condujo con la mayor tasa de eliminación de azufre lo cual fue promovido por el empleo de un caudal de soplado alto y baja cantidad de reactivo, en comparación con las experiencias restantes.

En contraste, de acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 37, la concentración de oxígeno aumentó ligeramente durante el 60% del tiempo respecto del inicio de la prueba, y en adelante, la rapidez de disolución de oxígeno en el cobre blíster, aumentó considerablemente.

Los resultados anteriores pueden ser explicados en términos del equilibrio material del sistema gas – fundido, pues a medida que el proceso de desulfuración avanza, el oxígeno que se disuelve desde las burbujas se integra y permanece disuelto en la matriz de cobre, considerando que la actividad química del azufre disminuye. Esto disminuye la posibilidad de que el azufre se oxide, aún bajo condiciones altamente a las que está expuesto el sistema.

Una característica relevante que puede ser observada en las curvas de la Figura 37, es que la composición del sistema fundido inicial no tuvo un efecto considerable sobre la evolución de la concentración de oxígeno disuelto en el cobre blíster. El contenido de oxígeno durante las pruebas fue prácticamente el mismo, independientemente de las concentraciones iniciales de oxígeno y azufre de la materia prima empleada para los experimentos.

5.5. Mecanismos de control cinético

En apartados anteriores, se efectuó un análisis cinético del proceso de desulfuración en términos de los fenómenos de transferencia de masa interna de las burbujas en función de la eficiencia de consumo de oxígeno. Para reforzar lo anterior, se presenta a continuación un análisis similar para la fase fundida a partir de la relación de los coeficientes de transferencia de masa con ciertas variables operacionales, con el fin de dilucidar aspectos relevantes sobre la cinética global del proceso.

A partir de las modelaciones matemáticas realizadas fue posible investigar acerca de la influencia de las condiciones fluidodinámicas del sistema, representadas a partir del número de Reynolds, sobre los coeficientes de transferencia de masa en la fase líquida, lo cual se muestra en la Figura 38. El análisis que se presenta únicamente se refiere a k_S^l , pues tal como se describió previamente, se definió como estrategia de cálculo una relación entre los parámetros de transferencia de masa.

Los resultados mostrados en la figura indican una relación directa entre el número de Reynolds y el coeficiente de transferencia de masa de azufre en el cobre blíster fundido. En general, cuando más intensas fueron las condiciones fluidodinámicas del sistema reactivo (representado por el número de Reynolds), mayor fue la tasa de transporte de azufre en la fase fundida, favoreciendo así, la cinética del proceso de desulfuración.

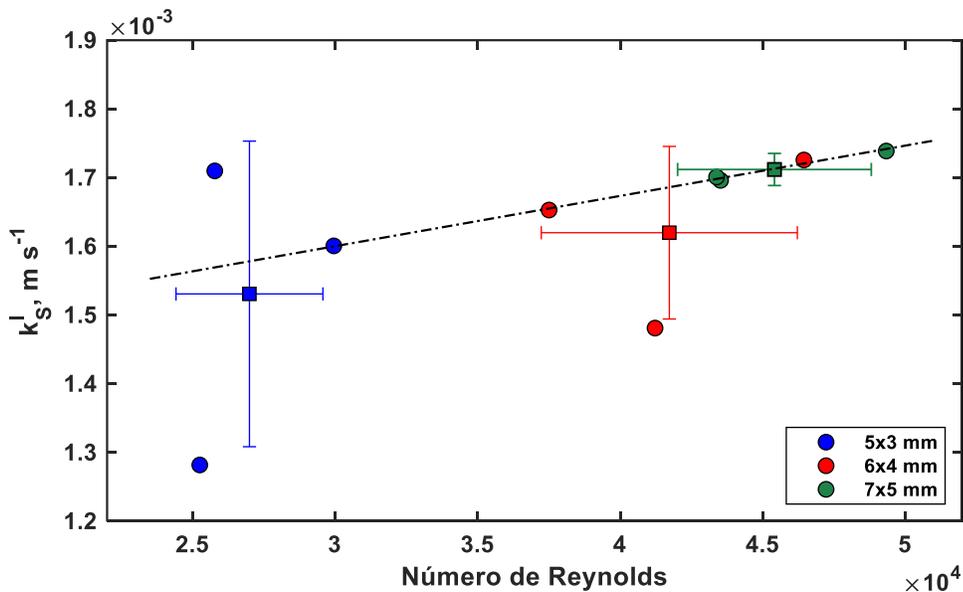


Figura 38. Efecto del número de Reynolds sobre el coeficiente de transferencia de masa de azufre en la fase fundida estimados mediante el modelo cinético para todas las experiencias de desulfuración.

Asimismo, es evidente que el transporte de azufre en el cobre blíster fundido fue promovido bajo el empleo de inyectores de mayor dimensión. A pesar de la alta dispersión de los datos reportados en la Figura 38, se observa que existe una relación directa entre los valores del número de Reynolds y el coeficiente de transferencia de masa de azufre con el tamaño del inyector.

En definitiva, la relación directa de los coeficientes de transferencia de masa con las condiciones fluidodinámicas del fundido se explica por el grado de agitación del baño fundido ocasionado por el movimiento ascendente y continuo de las burbujas a través del sistema. Los experimentos de desulfuración realizados con los inyectores de mayor tamaño inherentemente involucraron la formación de burbujas más grandes, que provoca una mayor cantidad de movimiento en el sistema global durante las etapas de formación, ascenso y ruptura de las burbujas de aire suministradas.

El movimiento generado por las burbujas en el fundido facilitó el transporte de las especies reaccionantes por convección desde el seno de la fase fundida hasta la interfase de reacción. Generalmente, la deformación de sistemas fluidos a alta velocidad y altamente turbulentos involucra la disminución de la extensión de la capa límite de velocidad, así como la capa límite de concentración.

Resumiendo, los procesos de desulfuración que se efectúan bajo condiciones de intensa agitación promueven la disminución del espesor de la capa límite de concentración en la fase fundida, que necesariamente corresponde a una condición operacional que reduce a la vez, las resistencias a la transferencia de masa en la zona comprendida entre la capa límite líquida y la interfase de reacción.

Debe recordarse que el modelo cinético en la descripción de las reacciones elementales contempla que la formación de $\text{SO}_{2(g)}$ se produce en la vecindad de la interfase gas – fundido. Por este motivo, el transporte de oxígeno disuelto desde la interfase de reacción a través de la capa límite de concentración en la fase líquida, toma un rol preponderante en la cinética de desulfuración de cobre blíster, y de la misma forma, el transporte de azufre, pero en dirección contraria.

Se analizó, además, la influencia de la forma de las burbujas empleando el número de Eötvös sobre el coeficiente de transferencia de masa de azufre en la fase fundida, lo cual se muestra en la Figura 39. Es ampliamente conocido que los valores de los coeficientes de transferencia de masa dependen entre otras cosas de las características de la interfase. Es posiblemente por esta razón que se observa una relación directa entre el grado de deformación de las

burbujas inyectadas y el coeficiente de transporte de azufre en la fase fundida. Analizando tal relación, los resultados sugieren que la extensión de la capa límite de concentración de las especies reactivas es menor para burbujas que se alejan de mayor manera de la esfericidad, es decir, cuanto mayor sea la relación de aspecto de las burbujas elípticas formadas durante su trayectoria a través del sistema fundido. No debe ser ignorado el posible efecto de la geometría de las burbujas sobre las condiciones de agitación del sistema fundido, contribuyendo en la relación observada entre el número de Eötvös y de Reynolds sobre k_S^l .

Para reforzar el análisis cinético del proceso de desulfuración en sistemas tipo *batch* como el que aquí se estudia, resulta importante considerar la naturaleza transiente del sistema fundido. En este sentido, en las Figura 40 a Figura 42 se reportan resultados obtenidos mediante la modelación matemática acerca de las resistencias individuales a la transferencia de masa, tanto para la fase gaseosa y como para la líquida. Se agrega también, la resistencia global en el sistema, para los experimentos N° 7, N° 11 y N° 12 de la Tabla 4.

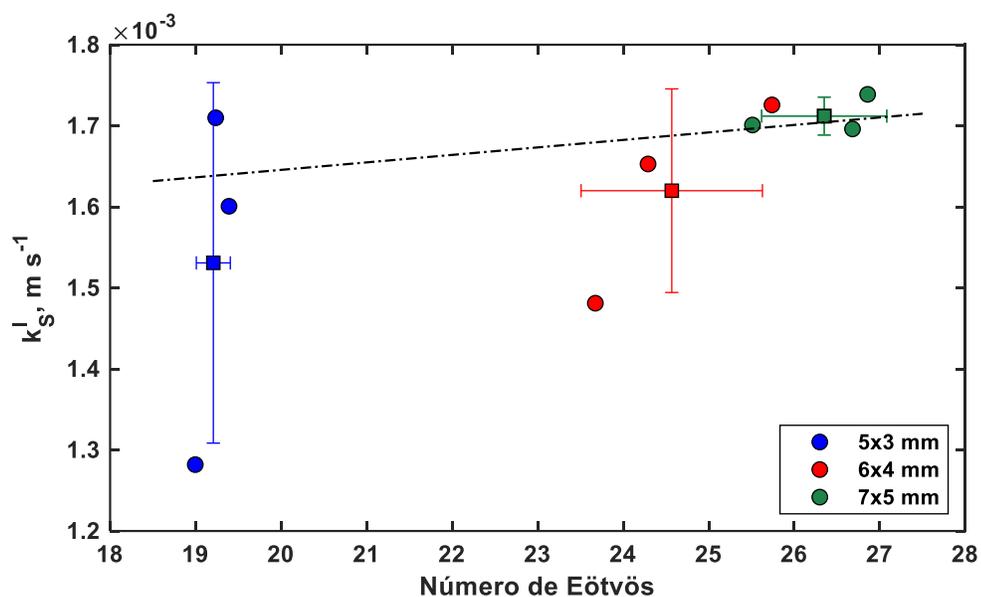


Figura 39. Efecto del número de Eötvös sobre el coeficiente de transferencia de masa de azufre en la fase fundida estimados mediante el modelo cinético para todas las experiencias de desulfuración.

Con base en los valores de los coeficientes de transferencia de masa obtenidos de las simulaciones, se determinó que el transporte de las especies reactivas en la fase fundida controlan la cinética global del sistema, pues los valores de los coeficientes en esta fase fueron cuatro órdenes de magnitud menores que los correspondientes a la fase gaseosa.

Los resultados obtenidos para la prueba N° 7 (temperatura: 1274 °C, inyector de 6 mm x 4 mm situado a 4.7 cm de la superficie) incluidos en la Figura 40, muestran la existencia de

tres periodos claramente diferenciados, que delimitan cambios evidentes de la resistencia global a la transferencia de masa (en la figura se especifica el intervalo de tiempo para cada periodo de prueba con una línea verde punteada), y que en el caso particular de este experimento se delimitan entre 11.5% y 42% del tiempo total de operación.

Una característica que resalta en la figura se refiere a que los intervalos en los que se modifican las resistencias a la transferencia de masa son distintos a los de las etapas de oxidación, habilitando la posibilidad de describir la cinética del proceso de desulfuración desde otra perspectiva.

Para efectos prácticos, la resistencia a la transferencia de masa global, y las resistencias individuales para la fase líquida y gaseosa serán denotadas como, R_t , R_l y R_g , respectivamente.

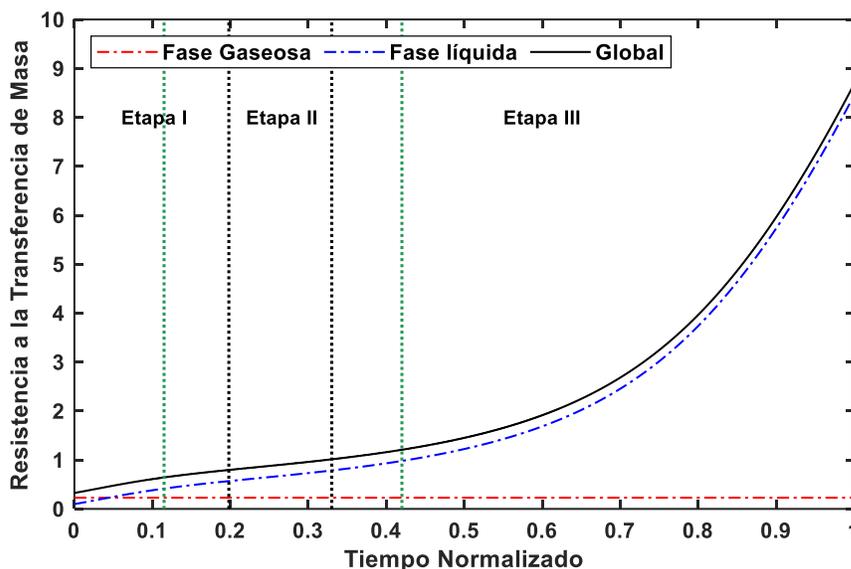


Figura 40. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 7.

- a) El primer periodo, que se extiende durante el primer 11.5% de la prueba, se caracteriza por el aumento lineal en R_t . Además, en una etapa muy incipiente del proceso de desulfuración incluido en este periodo, las resistencias en la fase gaseosa, R_g superan a las de la fase líquida, característica que no vuelve a presentarse hasta el final de la prueba.

Es importante precisar que este primer periodo característicos a las resistencias a la transferencia de masa, se encuentra incluido en la primera etapa de oxidación que se desarrolla bajo una tasa creciente de desulfuración. En esta etapa de oxidación, la

composición del sistema está determinada por las características químicas de la materia prima utilizada para la prueba; el contenido de azufre es máximo, mientras que el de oxígeno disuelto, es bajo. Asimismo, es importante tomar en cuenta que la temperatura a la que se llevaron a cabo los experimentos de desulfuración fue lo suficientemente alta para que la reacción química se conduzca de manera instantánea, por lo que no limita cinéticamente el proceso global.

Es evidente que, durante todo este periodo, las resistencias a la transferencia de masa son las más bajas de toda la prueba. Las reacciones de disolución de oxígeno y de desulfuración se conducen con resistencias despreciables a la transferencia de masa tanto en la fase gaseosa como en la fase fundida. Esto independientemente de la relación de consumo del oxígeno suministrado en las burbujas para cada una de las reacciones elementales. Los valores bajos de resistencia a la transferencia de masa que se muestran en la Figura 40 y que son característicos de este periodo pueden ser explicados en términos de lo siguiente: a) la concentración inicialmente baja de oxígeno disuelto en el sistema fundido y el suministro continuo de oxígeno gaseoso a través de burbujas pequeñas, favorecen fuertemente su disolución, al establecer gradientes importantes de potencial químico de oxígeno entre ambas fases y b) la concentración relativamente alta de azufre disuelto en el cobre blíster, la alta facilidad de oxígeno para disolverse y la reacción de oxidación que se conduce de manera instantánea, favorecen el transporte de los reactivos a través de una capa límite de concentración de corta extensión.

Sin lugar a duda, los valores de resistencia a la transferencia de masa en ambas fases en este periodo son pequeños respecto de los que se presentan en las etapas posteriores de oxidación, no obstante, siguen controlando cinéticamente el proceso global y representan una oportunidad para mejorar el rendimiento del proceso de desulfuración, desde el inicio del proceso.

- b) En el segundo periodo, comprendido entre el 11.5% y 42.0% respecto del total de la prueba, puede ser considerado como de transición. La resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa permanece prácticamente constante durante todo el período y respecto del que le antecede, siendo sumamente baja. Sin embargo, los valores de resistencia al transporte de las especies reactivas disueltas en la fase fundida comienzan a aumentar y ser notablemente superiores a las de la fase

gaseosa, es decir, durante este periodo comienza a predominar el control de la transferencia de masa en la fase fundida sobre el proceso global de desulfuración. Es notable, la similitud entre los valores de R_l y R_t durante esta etapa, indicando que la contribución de las resistencias en la fase gaseosa a la global resulta despreciable.

El periodo que se analizan tales resistencias se encuentra contenido principalmente en la etapa II de oxidación descritas en las Figura 34 a la Figura 36, que se conduce a una tasa de desulfuración máxima y relativamente constante. En este sentido, que la resistencia a la transferencia de masa aumente considerablemente durante este periodo indicaría que el consumo de azufre se ha vuelto significativo en este punto del proceso, impactando sobre la magnitud de las fuerzas que impulsan el transporte de materia en la fase fundida.

- c) El tercer y último periodo definido para el análisis de las resistencias al transporte de materia, comprende la etapa final de oxidación (a partir del 42% del tiempo de desulfuración hasta la culminación de la prueba). Este periodo se caracteriza por ser el más extenso y por presentar un crecimiento casi exponencial en los valores de R_l y R_t con fuertes similitudes entre ellas. La contribución de R_g sobre la resistencia global del proceso de desulfuración, es despreciable, tomando en cuenta la magnitud de los valores de R_l y R_t .

Respecto de lo analizado en las Figura 34 a la Figura 36, este periodo corresponde a la tercera etapa de oxidación, que se caracterizó por la disminución progresiva de la rapidez de desulfuración en toda esta extensa etapa. En definitiva, tal disminución sólo puede ser atribuida al crecimiento rápido y considerable de la resistencia al transporte de las especies reactivas en la fase fundida. Teniendo en cuenta que, la resistencia a la transferencia de masa en la fase gaseosa permanece constante durante toda la prueba y que, en esta última etapa, la eficiencia en el consumo de oxígeno suministrado mediante las burbujas solo para la disolución es alta, el incremento de los valores de R_l forzosamente debe relacionarse con el transporte de azufre, pues su concentración ha disminuido significativamente hasta este punto de la prueba. En pocas palabras, aun cuando el suministro continuo de oxígeno al fundido resultó ser muy eficiente, el agotamiento acumulado de S hasta este periodo, provocaron que la resistencia en el fundido aumentará, ralentizando así el proceso desulfuración.

Aun cuando, en general, las condiciones a las cuales se llevaría a cabo el proceso de desulfuración a nivel industrial pudieran no corresponder con las de los experimentos a nivel de laboratorio desarrollados en el presente estudio, se espera que los fenómenos observados sean al menos equivalentes y, por lo tanto, la información generada debiera tomarse en cuenta para el diseño de procesos a mayor escala. Esta última etapa, al ser la más extensa y en la cual deben vencerse resistencias fuertes para el proceso de desulfuración, representa sin lugar a duda una oportunidad de mejora para los procesos de refinación que se basan en la oxidación de impurezas disueltas en sistemas metálicos fundidos. Evidentemente, debe promoverse el transporte de las especies reactivas en la fase fundida, que se lograría principalmente intensificando el movimiento global del sistema para establecer mejores condiciones para el transporte convectivo de las impurezas.

Respecto de los resultados mostrados en las Figura 41 y Figura 42, acerca de la evolución de las resistencias a la transferencia de masa durante los experimentos N° 11 y N° 12, pueden ser descritos en los mismos términos. Los resultados pueden ser también divididos en tres períodos característicos basados en cambios en la magnitud de las resistencias. El primero, con valores pequeños y similares entre las fases gaseosas y líquidas; el segundo, un periodo de transición, en el cual las resistencias en la fase líquida comienzan a predominar, pero su crecimiento es aún lento; y, por último, un tercer periodo muy extenso de rápido crecimiento que determina las resistencias globales del proceso de desulfuración.

Es posible observar que, la proporción de los periodos es similar en las tres pruebas analizadas, sin embargo, la extensión fue dependiente de las condiciones de operación, básicamente, del tamaño del inyector y la cantidad de cobre blíster fundido empleados para la prueba. Los periodos analizados iniciales más cortos se lograron empleando el inyector más grande (7 mm x 5 mm) que corresponde a las pruebas N° 11 y N° 12, lo cual permitió suministrar burbujas más grandes y que ocasionó que las pruebas fueran más cortas. Entre estas dos pruebas, el experimento N° 11, que se efectuó a la temperatura más alta (1273 °C) y situando al inyector a una altura baja respecto de la superficie (para lo cual se empleó una cantidad relativamente pequeña de cobre blíster), los dos primeros periodos característicos de las resistencias fueron los más cortos.

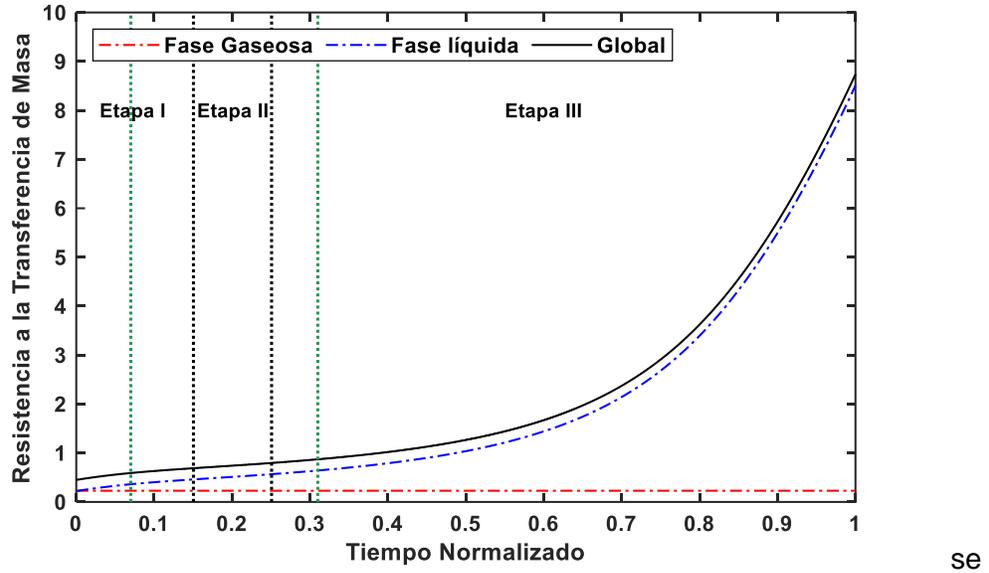


Figura 41. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 11.

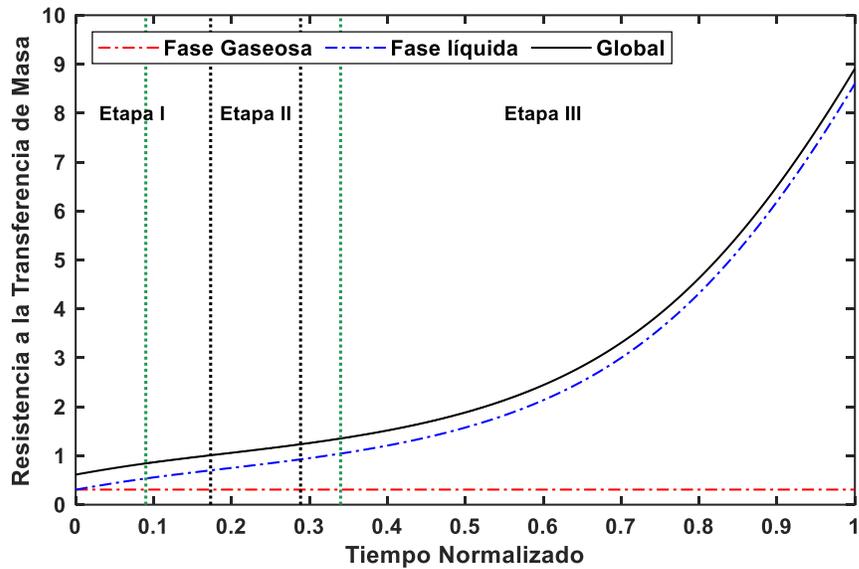


Figura 42. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 12.

Finalmente, una característica importante que puede observarse de las Figura 41 y Figura 42, en comparación con la Figura 40, se refiere a que la resistencia en la fase gaseosa en ningún momento superó a la de la fase fundida como ocurrió para el experimento N° 7, fortaleciendo nuevamente el análisis de la influencia de las características físicas de las burbujas principalmente sobre el comportamiento fluidodinámico del sistema.

Para culminar con el análisis de los mecanismos de reacción de control en la etapa de desulfuración de cobre blíster, en la Figura 43 se muestran resultados obtenidos mediante el

modelo cinético acerca de la evolución de la rapidez específica de reacción para el experimento N° 11, simulando cinco posiciones distintas de las burbujas a lo largo de su trayectoria, desde su punto de inyección hacia la superficie del fundido. Debe considerarse que en esta figura se pretende realizar un análisis Lagrangiano – Euleriano del proceso de desulfuración en términos de la tasa de reacción.

Para interpretar correctamente esta figura, es necesario asumir que cada una de las curvas que se presentan fueron construidas a partir de la información cinética de la totalidad de las burbujas inyectadas durante la prueba. No obstante, no deben considerarse como modelaciones independientes efectuadas bajo condiciones distintas, pues todas las curvas se refieren a la misma prueba (experimento N° 11).

Para facilitar el análisis, se han agregado flechas segmentadas en tres instantes de tiempo ($t = 0.1$, $t = 0.25$ y $t = 0.7$) para investigar la evolución de la rapidez de reacción de burbujas inyectadas en estos tres instantes. Los valores que pueden ser leídos siguiendo la dirección de las flechas y que interceptan cada una de las curvas, pueden ser consideradas como velocidades de desulfuración locales o instantáneos de las burbujas suministradas en cada uno de los tres instantes al recorrer la distancia Δz indicada, desde su punto de inyección ($\Delta z = 0$) hasta alcanzar la superficie ($\Delta z = 4.02$). Tal como se indica en la figura, los valores de la curva de la evolución de la rapidez específica de reacción que corresponden al punto de inyección ($\Delta z = 0$) deben ser leídos con el eje izquierdo, mientras que el resto de las curvas, con el eje vertical derecho.

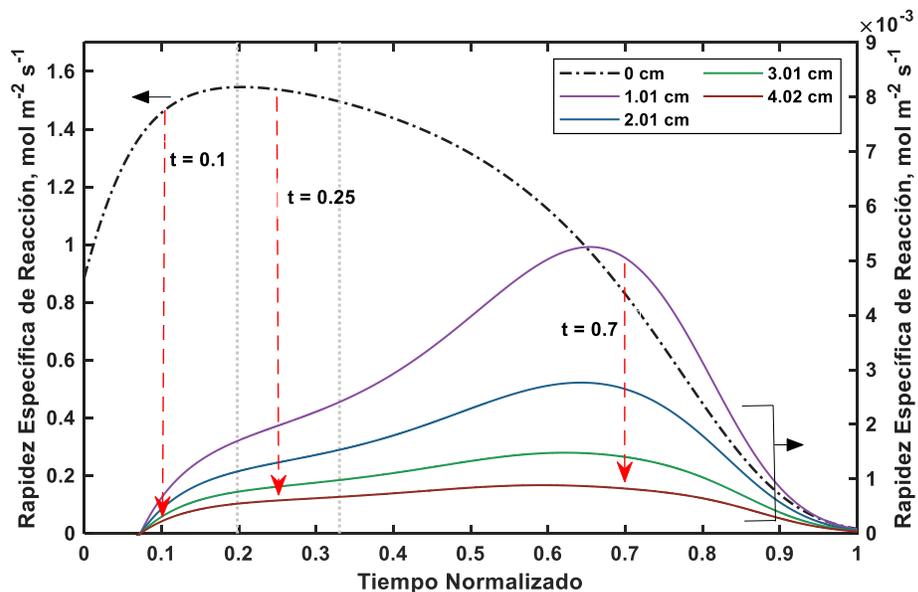


Figura 43. Evolución de la rapidez específica de reacción para el experimento N° 11 en cinco posiciones de la trayectoria de las burbujas. Los valores de la curva discontinua deben ser leídos con el eje vertical izquierda, mientras que el resto con el eje vertical derecho.

Es evidente que existe una marcada disminución en los valores de velocidad de reacción asociada a la trayectoria de las burbujas durante su ascenso a la superficie, de al menos tres órdenes de magnitud. Tomando como ejemplo la burbuja suministrada al fundido en un tiempo adimensional de 0.1 (seguir la dirección de la flecha segmentada correspondiente a este instante), justo en el punto de inyección ($\Delta z = 0$), la rapidez de desulfuración instantánea alcanzó un valor de $1.42 \text{ mol S/m}^2 \text{ s}$ y disminuye drásticamente hasta $0.65 \times 10^{-3} \text{ mol S/m}^2 \text{ s}$ al recorrer 1.01 cm al interior del sistema fundido reactivo. En los 3.01 cm restantes del recorrido de la burbuja, la velocidad disminuye hasta $0.22 \times 10^{-3} \text{ mol S/m}^2 \text{ s}$; esto significa que, en el primer centímetro del recorrido de la burbuja, la desulfuración del blíster circundante a la burbuja se conduce a la tasa máxima posible, mientras que, en el resto del recorrido, la velocidad de la reacción se vuelve casi despreciable.

Retomando la idea que, a partir de la inspección de los datos cinéticos, es posible establecer que el proceso de desulfuración se conduce bajo tres etapas claramente diferenciadas. Analizando ahora la evolución de la tasa de desulfuración para una burbuja inyectada en la *Etapla II* de oxidación (intervalo caracterizado por conducirse bajo una tasa de desulfuración máxima y relativamente constante), específicamente a $t = 0.25$ como se muestra en la figura, el comportamiento es prácticamente el mismo, sin embargo, los valores de la rapidez específica de reacción son mayores respecto de los anteriores. En el punto de inyección de la burbuja ($\Delta z = 0$), la velocidad de desulfuración es $1.55 \text{ mol S/m}^2 \text{ s}$ y desciende a $1.97 \times 10^{-3} \text{ mol S/m}^2 \text{ s}$ en el primer centímetro de su recorrido ($\Delta z = 1.01 \text{ cm}$), alcanzando un valor mínimo de $0.60 \times 10^{-3} \text{ mol S/m}^2 \text{ s}$ al momento en el que alcanza la superficie del fundido. Finalmente, para el caso de una burbuja inyectada hacia la última etapa de desulfuración del fundido, por ejemplo, en un tiempo adimensional de $t = 0.7$, la tasa de desulfuración máxima tomó un valor aproximado de $0.83 \text{ mol S/m}^2 \text{ s}$ para una distancia recorrida de 1.01 cm, que al igual que los casos anteriores, descendió drásticamente para alcanzar valores $5.05 \times 10^{-3} \text{ mol S/m}^2 \text{ s}$ y $0.82 \times 10^{-3} \text{ mol S/m}^2 \text{ s}$ en el primer centímetro recorrido y alcanzar la superficie del fundido, respectivamente.

Es importante recordar que una de las principales suposiciones en la que se basa el modelo cinético consiste en la condición de estado pseudoestacionario del sistema, esto es que, las

propiedades del sistema y del camino de difusión de las sustancias reactivas en el sistema fundido cambian tan lentamente que pueden considerarse como estacionarias durante el ascenso de una burbuja individual. Sin embargo, esto no es aplicable a la fase gaseosa, pues las propiedades de las burbujas evolucionan inmediatamente una vez que han sido inyectadas al fundido. Entonces, la disminución drástica de la velocidad de desulfuración solo puede ser explicada por el consumo instantáneo del oxígeno contenido en las burbujas en posiciones muy cercanas a las de su inyección, sin importar en la etapa de oxidación en que se encuentre globalmente el cobre blíster fundido. Aun cuando el oxígeno inicial en las burbujas inyectadas es *prácticamente* consumido desde su inyección, una parte muy pequeña de oxígeno gaseoso remanente permanece en las burbujas y reacciona ineficientemente con el azufre que las circunda conforme viajan a través del fundido. Entonces, la desaceleración del proceso de desulfuración respecto del ascenso de las burbujas hacia la superficie se relaciona con el consumo de oxígeno, como lo muestran los resultados mostrados en la Tabla 8.

Tabla 8. Evolución de la presión parcial de oxígeno en la burbuja suministrada y rapidez de desulfuración en función del recorrido de la burbuja en tres instantes de tiempo.

Recorrido, cm	t = 0.10		t = 0.25		t = 0.70	
	p_{O_2}, atm	$r_s, \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$	p_{O_2}, atm	$r_s, \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$	p_{O_2}, atm	$r_s, \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}}$
0	0.210	1.467	0.210	1.547	0.21	0.838
1.01	$2.074 \cdot 10^{-7}$	$6.56 \cdot 10^{-4}$	$2.882 \cdot 10^{-7}$	$1.97 \cdot 10^{-3}$	$1.079 \cdot 10^{-6}$	$5.04 \cdot 10^{-3}$
2.01	$2.080 \cdot 10^{-7}$	$4.47 \cdot 10^{-4}$	$2.907 \cdot 10^{-7}$	$1.30 \cdot 10^{-3}$	$1.097 \cdot 10^{-6}$	$2.64 \cdot 10^{-3}$
3.01	$2.085 \cdot 10^{-7}$	$3.05 \cdot 10^{-4}$	$2.924 \cdot 10^{-7}$	$8.56 \cdot 10^{-4}$	$1.100 \cdot 10^{-6}$	$1.40 \cdot 10^{-3}$
4.02	$2.087 \cdot 10^{-7}$	$2.21 \cdot 10^{-4}$	$2.934 \cdot 10^{-7}$	$6.03 \cdot 10^{-4}$	$1.101 \cdot 10^{-6}$	$8.22 \cdot 10^{-4}$

Una característica importante de la Figura 43, se presentó cuando esta última etapa de oxidación, se establece un periodo en el que disminuye paulatinamente la velocidad de reacción en el punto de inyección de las burbujas ($\Delta z = 0$ cm), y para el resto de las curvas se comporta en sentido inverso, es decir, se establece el valor máximo. Como se discutió en las Figura 34 a la Figura 36, en esta etapa del proceso existe un cambio en el destino preferente del oxígeno de las burbujas, pues una vez integrado al cobre blíster fundido permanece disuelto sin que este logre reaccionar con la misma facilidad con el azufre para generar SO_2 , modificándose entonces el equilibrio material entre las fases gas – fundido. Esto

conduce a valores de presión de oxígeno levemente mayores respecto de las burbujas inyectadas en otras etapas del proceso de desulfuración. No obstante, tales valores de presión y de velocidad de reacción siguen siendo despreciables en comparación a los que se presentan en su punto de inyección.

Finalmente, la dependencia de la evolución de la velocidad de desulfuración con presión parcial de oxígeno indica que, de acuerdo con el modelo cinético, el sistema requiere la aplicación de un impulso constante de oxígeno gaseoso para vencer la *inercia* química y se efectúe la eliminación del azufre en la forma de $\text{SO}_{2(g)}$. El sistema, entonces, no es capaz de reaccionar por sí mismo a partir del oxígeno que ha sido disuelto continuamente durante etapas previas de soplado, sino que lo hace a partir de oxígeno fresco proveniente de burbujas nuevas que se suministran al fundido. En este sentido, por el bien de la continuidad y para la reducción de los tiempos del proceso de desulfuración para la obtención de cobre de bajo contenido de azufre, se requiere garantizar la renovación continua y eficiente de la fase gaseosa con contenidos altos de oxígeno gaseoso.

El análisis resulta muy relevante pues una de las variables de prueba en el estudio experimental previo fue precisamente determinar el efecto de la profundidad a la cual fueron inyectadas las burbujas sobre la cinética intrínseca de desulfuración, lo cual se logró variando la altura del baño fundido. Entonces, considerando que, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante el modelo cinético, el oxígeno suministrado se transfiere desde el gas al cobre blíster fundido y se consume completamente y de forma instantánea, el efecto de la posición del inyector se relaciona más a las condiciones fluidodinámicas que se establecen en el sistema fundido y a las características de las burbujas.

Por otro lado, resulta importante describir los mecanismos cinéticos que intervienen durante el proceso de desulfuración en función de otras variables operacionales, como el caudal de soplado, la presión parcial de oxígeno y la temperatura. Sin embargo, por las limitaciones típicas asociadas a los procesos que se conducen a alta temperatura, no fue posible ampliar las condiciones experimentales para investigar el efecto de estas variables sobre la cinética de desulfuración.

Para abordar lo anterior y sólo para fines de análisis, se presentarán resultados obtenidos mediante el modelo cinético para pruebas de desulfuración no validadas para evaluar el efecto del caudal de soplado y la composición de las burbujas sobre algunos aspectos cinéticos abordados anteriormente, como la evolución de azufre remanente en el fundido, el consumo de oxígeno al interior de las burbujas y la eficiencia de consumo de oxígeno para

la reacción de desulfuración. En esta discusión, no se incluye el efecto de la temperatura sobre estos indicadores cinéticos pues se carece de información cinética y termodinámica validada para este fin.

Además, para profundizar en el rendimiento de las experiencias N° 7 ($T = 1274\text{ °C}$ e inyector de $6 \times 4\text{ mm}$ situado a 4.7 cm desde la superficie del fundido), se simularon condiciones operacionales equivalentes a esta prueba, pues corresponde a una de las pruebas que ha sido empleada reiteradamente como ejemplo y sus características resultan entonces, ampliamente conocidas.

Efecto del caudal de soplado

En el diseño experimental de estudio previo [4], se definió que las pruebas de desulfuración se efectuarán bajo una condición equivalente de caudal de soplado. De esta manera, se seleccionó como criterio para la inyección del gas oxidante, el 65% respecto del valor teórico crítico.

Al mantener una condición equivalente para el caudal de gas suministrado al fundido, provocó que, para los inyectores de mayor tamaño, el flujo de gas oxidante fuera también mayor, con las implicaciones fluidodinámicas que esto involucré. Además, de acuerdo con literatura [4, 56, 69], para el caso de los materiales con los cuales se fabricaron inyectores, las burbujas suministradas se formaron en la superficie externa de la punta del inyector, con base en el grado de humectabilidad que presentan dichos materiales con el fundido. Esto condujo a que en general, los valores de caudal crítico fueran aún mayores.

La fuerte dependencia de las condiciones operacionales con los materiales empleados dificultó el análisis de las variables definidas en el diseño experimental, pues para cada experimento se emplearon condiciones distintas para el caudal de soplado, lo que forzosamente debió tener un efecto que no es obvio de identificar.

Por lo anterior, se desarrollaron simulaciones tomando como base la experiencia N° 7, conservando las variables operacionales, pero variando el caudal de inyección de gas en el intervalo de 0.15 L/min hasta 1.30 L/min , para estudiar el efecto de esta variable sobre la cinética de oxidación.

Evidentemente, no existió la posibilidad de estimar con precisión los coeficientes de transferencia de masa para cada una de estas nuevas condiciones de operación, pues tal como se describió previamente, estos fueron obtenidos por el ajuste de las curvas simuladas con los datos experimentales colectados a nivel de laboratorio, los cuales no se encontraban

disponibles. Para abordar esta situación, se decidió utilizar como aproximación, los valores de los coeficientes obtenidos para la prueba N° 7 para efectuar las simulaciones.

En la Figura 44 se analiza la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster, C_s^b para las distintas condiciones de caudal de inyección del gas oxidante. Es evidente que la tasa de suministro de burbujas de aire tienen un efecto considerable sobre la extensión del proceso de desulfuración, sobre todo bajo los menores caudales simulados.

Es importante recordar que, el caudal crítico para la experiencia N° 7 fue de 0.64 L/min, por lo tanto, en la Figura 44 se incluyen valores inferiores y superiores a este valor.

Entonces, el suministro de gas oxidante bajo un régimen de volumen constante (condiciones de flujo inferiores al crítico) se favorece la cinética del sistema cuanto más cercano sea de este valor de referencia pues se disminuye el tiempo de operación total. En caso contrario, se identificó una leve influencia del caudal de soplado sobre el tiempo de reacción, pues la inyección de burbujas bajo condiciones de frecuencia constante (valores superiores al caudal crítico) el tiempo requerido para lograr la desulfuración total del blíster es muy similar, sobre todo las superiores a 0.90 L/min.

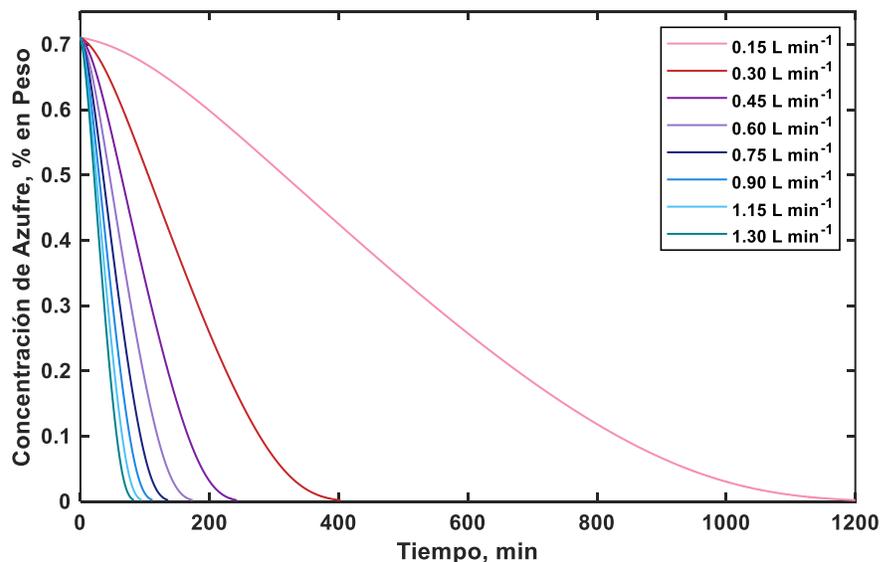


Figura 44. Evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido para diferentes condiciones de caudal de gas inyectado asociado a la experiencia N° 7.

En resumen, la inyección del gas oxidante con un caudal 40% superior del valor crítico, no provocó grandes cambios en el tiempo de desulfuración total, pues disminuyó solo un 10% de acuerdo con las predicciones del modelo. Además, de acuerdo con la literatura [26] la variación del caudal de soplado no ocasiona modificaciones en el equilibrio gas – fundido, al ser función exclusiva de la temperatura, además que no se alteran las fuerzas impulsoras de

los gradientes de concentración en el sistema. No obstante, es evidente que la información mostrada en la Figura 44 pudiera modificarse por la influencia del caudal de inyección del gas sobre las condiciones fluidodinámicas del sistema, que lamentablemente no pudo ser estudiada a partir de estas simulaciones. Así, la extensión del proceso de desulfuración en cada caso únicamente puede ser explicado en términos del oxígeno suministrado en cada caso y otras características físicas de la fase gaseosa.

Para aportar el entendimiento del proceso de desulfuración, en la Figura 45 se analiza el consumo de oxígeno durante el ascenso de burbujas individuales hacia la superficie del fundido, en términos de la presión parcial de O_2 para distintas condiciones de caudal de soplado.

Los resultados predichos por el modelo cinético que se incluyen en esta figura indican que el oxígeno suministrado se consume completamente para todas las condiciones de soplado simuladas en posiciones cercanas a su punto de inyección. No obstante, el consumo de oxígeno ocurre en una distancia ligeramente más grande cuanto mayor fue el caudal de gas suministrado. Por lo tanto, la influencia de esta variable es despreciable considerando el recorrido total de las burbujas en el fundido, pues incluso bajo el mayor caudal de soplado, el consumo total de oxígeno ocurrió aproximadamente en el primer 13% de la altura del fundido. En resumen, bajo las condiciones probadas en este estudio, se garantiza el consumo total de oxígeno suministrado independientemente del valor de caudal utilizado.

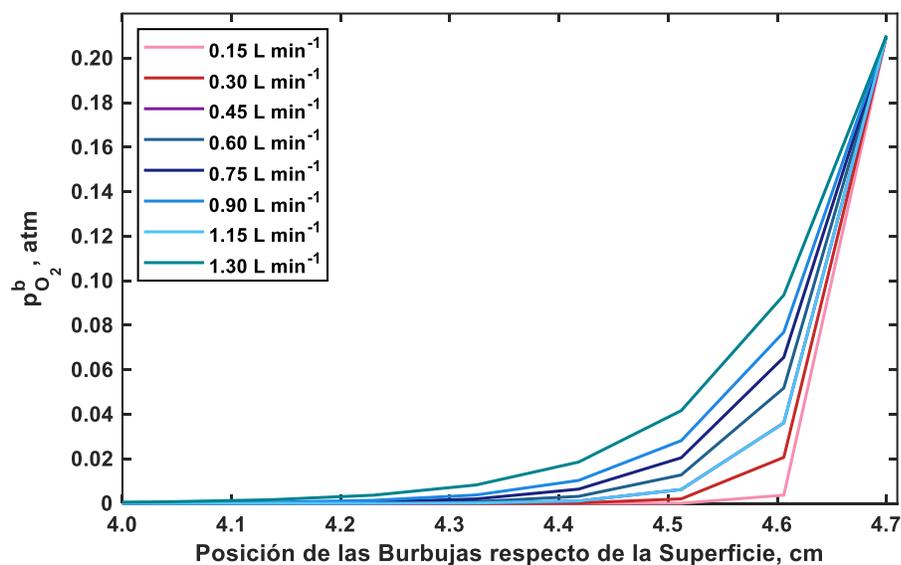


Figura 45. Evolución de la presión parcial de oxígeno en el seno de la burbuja de aire suministrada al medio de cobre blister fundido para diferentes condiciones de caudal de gas inyectado asociado a la experiencia N° 7.

Efecto de la presión parcial de oxígeno del gas de reacción

En el programa experimental previo sobre la desulfuración de cobre blíster no se consideró evaluar el efecto del contenido de oxígeno inicial del gas oxidante suministrado. La razón fue que, de acuerdo con los antecedentes recopilados en la literatura, el proceso estaría controlado por la transferencia de las especies reactivas en la fase fundida, por lo que se consideró que no afectaría fuertemente al rendimiento cinético del proceso de desulfuración. Sin embargo, a la luz de los resultados obtenidos en el presente estudio, resulta evidente investigar el efecto de la composición del gas inyectado, en términos del contenido de oxígeno, sobre el comportamiento cinético del sistema. Tal como se discutió previamente, el avance de las reacciones de oxidación depende de la disponibilidad de oxígeno en las burbujas, y en este sentido, se espera observar un efecto considerable en la información generada por el modelo cinético.

Para este efecto, se realizaron nuevamente simulaciones tomando como base las condiciones de oxidación del experimento N° 7, pero probando distintos valores de presión parcial de oxígeno (en términos porcentuales) con incrementos del 10%.

Al igual que en el caso anterior, se mantuvieron los valores de los coeficientes de transferencia de masa obtenidos para la experiencia N° 7. Se espera que esto no represente un mayor problema puesto que se espera que las variaciones en el contenido de oxígeno tuvieran un efecto sobre los coeficientes de transferencia de masa en la fase gaseosa, sin embargo, de acuerdo con las predicciones del modelo, el control cinético no se presentó en esta fase, sino en la fase fundida.

De esta manera, en la Figura 46, se analiza la evolución de azufre remanente en el cobre blíster fundido para pruebas de desulfuración simuladas en el intervalo de concentraciones de O_2 entre 10% y 80%. El efecto más sobresaliente de esta variable operacional es sobre el tiempo requerido para lograr la desulfuración total de un sistema fundido. Para una misma condición de caudal de soplado, el empleo de un gas con una concentración de oxígeno del 10%, quintuplica el tiempo de operación respecto de cuando se inyecta un gas con un enriquecimiento del 80% (pasando de 560 min a 120 min).

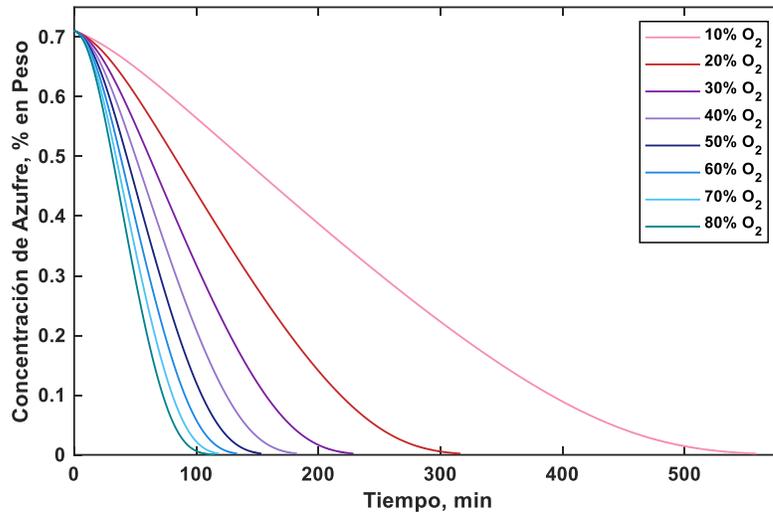


Figura 46. Evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido para distintas composiciones del gas inyectado asociado a la experiencia N° 7.

La reducción del tiempo de operación para lograr la desulfuración total del blíster es bastante significativa al aumentar la concentración de oxígeno en las burbujas, sobre todo en el intervalo de 10% a 40%; el efecto se reduce sustancialmente a valores de concentración de oxígeno superiores. Es importante recordar que una de las principales limitaciones del modelo se refiere a la operación isotérmica del sistema reactivo, pues al no resolver el balance de energía, no es posible considerar la acumulación de calor en el sistema, y por consiguiente, resulta imposible predecir el efecto del aumento de la temperatura sobre el rendimiento cinético del proceso de desulfuración, fuertemente dependiente del avance de las reacciones de oxidación, como es el caso de la Figura 46.

De acuerdo con la información reportada en la literatura [26], una perturbación en la p_{O_2} del gas de reacción, provoca cambios en las condiciones del equilibrio del sistema gas – fundido por lo que, el incremento de esta condición resultaría en la incorporación de una mayor cantidad de oxígeno al sistema fundido para mantener el equilibrio químico en el cobre blíster durante la desulfuración.

En esta dirección, en la Figura 47, se muestra el efecto de la concentración de oxígeno en el gas del proceso sobre la evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacción de desulfuración, que de acuerdo con las predicciones del modelo cinético para la experiencia N° 7, existe una relación entre ambas variables. En resumen, mientras más alto fue el valor de $p_{O_2}^b$ en las burbujas inyectadas, menor fue la eficiencia de consumo de oxígeno para la desulfuración de cobre blíster fundido. Asociando estos resultados con los mostrados en la Figura 46, el aumento de la concentración de oxígeno disuelto provocado por la lata

incorporación de esta especie en el blíster se debe a que el suministro de burbujas altamente concentradas en oxígeno gaseosa provoca cambios drásticos en la composición del fundido, especialmente por la eliminación acelerada de azufre en la forma de SO_2 . Evidentemente, estos cambios son compensados por la incorporación de oxígeno, reduciendo entonces la proporción de oxígeno destinado para la desulfuración.

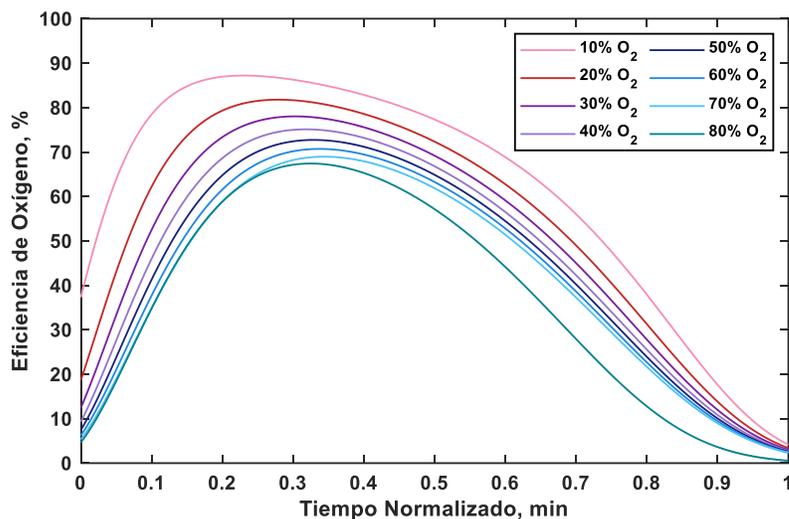


Figura 47. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la desulfuración en función de la concentración de oxígeno del gas alimentado para el experimento N° 7.

Discusión de resultados en términos de su aplicación industrial

Como ha sido demostrado el modelo cinético propuesto en la presente investigación es capaz de describir con aceptable precisión, la dinámica del proceso de desulfuración de cobre blíster efectuada mediante el suministro continuo de burbujas individuales de aire.

De acuerdo con las predicciones del modelo matemático, se identificó que el tercer periodo de oxidación es la etapa crítica del proceso global de desulfuración. En esta etapa, el proceso más lento corresponde a la oxidación de azufre disuelto pues el sistema experimenta un aumento exponencial en la resistencia a la transferencia de masa de las especies reactivas. Además, en esta etapa cinética se efectúa la mayor conversión de azufre disuelto respecto del inicial, siendo incluso superior al 50%. Es por esto que, esta tercera etapa de oxidación resulta relevante para mejorar el rendimiento del proceso en términos de la producción continua de cobre metálico de alta calidad en procesos de conversión.

La identificación de la etapa cinética más lenta para la desulfuración de cobre blíster a partir de experiencias simuladas de un proceso tipo *batch*, no asegura la extrapolación directa de la información hacia un proceso continuo que involucra un sistema multifásico altamente

complejo (cobre blíster-metal blanco-escoria-gas de reacción). Lo anterior representa un reto mayúsculo para la interpretación y posterior aplicación de los hallazgos obtenidos en la presente Tesis de Magíster, dado que, en un proceso de carácter continuo, la alimentación de la mata de cobre es constante, así como también la producción de cobre blíster que requiere lograr altos estándares de calidad y efectuarse de manera económica y sustentable con el medioambiente.

Entonces, se requiere proponer criterios operacionales que mejoren el rendimiento global del proceso de desulfuración, especialmente, lo que respecta a la etapa cinética de oxidación más lenta, controlado fuertemente por la transferencia de azufre en la fase fundida.

Como se ha reportado en la literatura [26, 34], el aumento de la intensidad turbulenta de la agitación representa una oportunidad para promover el transporte de materia al interior del cobre blíster fundido. Esta condición, puede ser cuantificada de forma indirecta a través del número de Reynolds del sistema reactivo [65]. Sin embargo, una de las características principales del proceso de conversión continua en propuesta de desarrollo se refiere a que la inyección del gas oxidante se efectuó de forma directa en la fase metálica de cobre, volviendo aún más compleja la dinámica del proceso, pues el requerimiento de agitación intensa del sistema fundido aumenta la probabilidad de mezclado de las fases presentes en el baño fundido del reactor.

Aunado a lo anterior, el análisis de la dinámica del proceso resulta ser aún más complejo pues los resultados obtenidos en esta Tesis de Magíster se basan en la inyección de burbujas individuales de gas al sistema fundido. Esta condición es ajena a la que se presentaría eventualmente en un reactor industrial, pues el soplado de oxígeno se realizaría a través de un conjunto de toberas bajo una condición de caudal supercrítico, generando *enjambres* de burbujas, con una alta probabilidad de que ocurran fenómenos de coalescencia. Esto ocasiona la formación de burbujas de un mayor tamaño y con deformaciones que dependen de la fluidodinámica del sistema bajo estas nuevas condiciones.

Hasta este punto, se han identificado las principales divergencias entre los resultados que se obtuvieron del sistema experimental empleado para la simulación del proceso de desulfuración y su posible aplicación para el diseño de un proceso continuo a nivel industrial. Considérese ahora los aspectos que pudieran favorecer la cinética de conversión en el sistema a nivel industrial, para ambos tipos de inyección de burbujas: a) régimen de formación de burbujas bajo frecuencia constante (caudal supercrítico) y b) régimen de formación de burbujas de volumen constante (caudal subcrítico).

Para la primera condición, es decir, para el caso en que la inyección del gas oxidante se realice con valores de caudal supercrítico en las toberas fomentaría la operación de desulfuración, pues se promueve la inyección de burbujas de mayor tamaño. De acuerdo con las predicciones del modelo, este esquema de soplado se relacionó con un alto y eficiente consumo de oxígeno, tanto para su disolución como para la oxidación del azufre disuelto en el cobre blíster. Paralelamente, se promovería el aumento en las tasas de transferencia de masa las especies químicas presentes en la fase fundida, reduciendo la magnitud de las resistencias en la etapa cinética más lenta del proceso de desulfuración de cobre blíster, pues el aumento de la cantidad de movimiento y deformación de las burbujas favorece fuertemente el transporte de las especies reaccionantes.

Por otro lado, la intensificación de la agitación global del medio fundido pudiera traer consecuencias negativas para la dinámica del proceso de conversión continua, considerando que uno de los fines principales es la obtención de cobre metálico de pureza similar a la alcanzada en los hornos *batch* tipo Peirce-Smith, para volver a la tecnología competitiva. La coexistencia en un sistema altamente agitado de metal blanco con cobre blíster inhibirá la formación de una interfase constante y estable en el tiempo, pues el movimiento de las burbujas promoverá la suspensión del metal blanco en la fase blíster, dificultando aún más la cinética del proceso metalúrgico, modificando las condiciones de reacción y favoreciendo la disolución del sulfuro hacia la fase de cobre. En consecuencia, se obtendría un cobre blíster con mayores contenidos de azufre que el que tradicionalmente se obtiene en convertidores Peirce-Smith para la siguiente etapa de pirorrefinación. Además, producto del agotamiento prematuro del oxígeno en las burbujas de gas, afectaría negativamente la conversión del Cu_2S , acumulando el inventario de esta fase en el reactor, pues el proceso de conversión es principalmente controlado por la transferencia de oxígeno en la fase gaseosa.

Por otra parte, la inyección del gas oxidante bajo una dinámica de formación de burbujas de volumen constante, mantendría un nivel de desulfuración relativamente similar al del caso anterior, pues involucra el consumo total del oxígeno de las burbujas inyectadas tanto para caudales supercríticos como subcríticos, en concordancia con la investigación realizada por [51] para el diseño de un proceso de conversión continua de cobre.

El cambio más evidente en la cinética del proceso de conversión radicaría en la menor cantidad de movimiento generado por la inyección de las burbujas, pues se reduciría posiblemente la proporción de metal blanco suspendido en la fase de cobre blíster por las condiciones de menor agitación en el sistema. Sin embargo, resulta plausible suponer que al igual que en el régimen de soplado bajo frecuencia constante, las burbujas de gas llegarían

totalmente agotadas a la fase de metal blanco, donde se requiere una mayor disponibilidad de oxígeno para su conversión en la forma de $\text{SO}_{2(g)}$, lo cual provocaría problemas sustanciales para la operación en condiciones estables del reactor continuo de conversión de cobre.

Un aspecto fundamental que no se ha abordado hasta este punto, se refiere a la proporción de los niveles entre ambas fases fundidas, es decir, de metal blanco y cobre blíster. Entonces, para cristalizar la implementación de un proceso continuo de estas características, requiere forzosamente considerar el fenómeno de disolución de azufre desde la fase de metal blanco como fuente continua de contaminación del cobre que se pretende purificar y de lo cual se carece de información cinética fundamental o colectada experimentalmente.

Aun así, en investigaciones recientes efectuadas en el presente laboratorio, se realizaron pruebas para la obtención de cobre blíster, dopando muestras de cobre de alta pureza (0.02% en peso de S) para incrementar su contenido final de S hasta 0.85% en peso, contactándolo con Cu_2S [51]. Los resultados obtenidos en estas pruebas permiten estimar que la tasa de disolución de azufre para estos materiales fundidos a 1200 °C fue de $r_s = 0.194 \frac{\text{mol de S}}{\text{h}}$, (más detalles del procedimiento de preparación pueden ser consultados en [51]). Sobre la base de esta información, se establece que si existe el contacto efectivo entre la fase de Cu_2S y de Cu la velocidad de disolución de azufre (reacción de sulfuración) superaría la velocidad con la cual es eliminado (reacción de desulfuración), lo cual tendría un efecto severo sobre todo durante la tercera etapa de oxidación. Es evidente que esta condición debiera revertirse o al menos controlarse para retardar la migración del S desde el metal blanco hacia el blíster, y lograr la composición del producto metálico esperada. Las opciones son múltiples, pero no todas se ajustan al carácter continuo del proceso de conversión que se pretende desarrollar. Como posibilidades se incluyen, reducir el área de interacción de las fases fundidas, alejar lo más posible la zona donde ocurre el proceso de sulfuración (interfase $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Cu}$) de la zona donde ocurre el proceso de desulfuración (interfase gas-blíster), y crear una barrera química que interrumpa la trayectoria del S oxidándolo a $\text{SO}_{2(g)}$ previo a su integración al cobre blíster que ha sido desulfurado.

Las condiciones anteriores pueden lograrse manteniendo establemente un alto inventario de cobre blíster para mitigar los efectos adversos de la disolución de azufre y los posibles mecanismos físicos que ocurren en la interfase cobre blíster-metal blanco disminuyendo por lo tanto la contaminación del producto metálico con azufre.

De forma complementaria, es estudios anteriores desarrollados en este laboratorio, se determinó que la rapidez específica de conversión de metal blanco prácticamente libre de hierro por la inyección de burbujas individuales de aire fue $r_{O_2}^{Cu_2S} = 0.0183 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [50], que es un 32% menor que para la desulfuración de cobre blíster, $r_{O_2}^{Cu} = 0.0269 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. En forma adicional, en la investigación realizada por Jara [51], estableció que la eficiencia de consumo de O_2 (estimada en función del SO_2 generado por procesos simultáneos de conversión/desulfuración) fue más alta cuando la proporción de niveles de metal blanco/blíster fue baja (operación de altura del baño fundido constante para las pruebas de referencia). Los resultados obtenidos de ambos estudios fundamentan que la operación del proceso de conversión continua debe realizarse manteniendo una altura considerable mayor de cobre blíster respecto de la fase de Cu_2S .

Para generar información que respalde estrictamente los aspectos cinéticos discutidos se requiere un estudio de dinámica de fluidos computacional (CFD), que entre otras cosas simule las condiciones de inyección de los gases, su efecto sobre el comportamiento fluidodinámico del sistema y con el cual sea posible estudiar aspectos adicionales del sistema que no puedan ser abordados a nivel experimental y que permitan fortalecer el estudio teórico desarrollado en esta Tesis de Magíster.

Por lo tanto, hasta este momento no es posible establecer con precisión el tipo específico para la inyección de gases que cumpla cabalmente con los requerimientos de los estándares de calidad a nivel industrial, dada la alta complejidad del sistema estudiado. No obstante, los resultados obtenidos en esta investigación permiten al menos sugerir que se requiere lograr un balance entre el consumo de oxígeno entre los procesos de desulfuración y conversión, que la agitación del sistema fundido sea adecuada, pero evitando la contaminación con azufre del producto metálico por la presencia de metal blanco, acciones que dependerán fuertemente de la disposición, diseño y operación de las toberas.

Finalmente, no debe ignorarse el efecto de la presión parcial de oxígeno en el gas de alimentación sobre el rendimiento del sistema. El aumento de la concentración de oxígeno en el gas inyectado condujo a menores valores en la eficiencia de consumo de oxígeno para la desulfuración. Sin embargo, debe tomarse también en cuenta que el aumento de la presión parcial de oxígeno significó una reducción considerable del tiempo de operación para lograr la desulfuración total del blíster, por lo tanto, es necesario encontrar una condición respecto de esta variable en el cual converjan ambos aspectos, extendiendo lo anterior a la operación de un proceso de conversión continua. En este sentido, las predicciones del modelo

concuerdan con valores típicamente empleados en los reactores a nivel industrial, que varían entre 22% y 35% en volumen de O_2 [1].

De cualquier forma, debe considerarse que la extensión de las reacciones de oxidación depende de la composición del gas inyectado y, por lo tanto, la selección del contenido de oxígeno debe basarse forzosamente en la contribución de las reacciones de conversión/desulfuración sobre la acumulación de energía calorífica en el sistema fundido y evitar así, daños ocasionados en los materiales del reactor ocasionados por temperaturas excesivas.

6. Conclusiones y recomendaciones

Los resultados más relevantes de la investigación desarrollada en la presente Tesis de Magíster pueden resumirse como sigue:

- Se desarrolló de manera exitosa un modelo matemático basado en principios fundamentales para describir la cinética de desulfuración de cobre blíster bajo el suministro de burbujas individuales de gas aire inyectadas en el seno del sistema fundido.
- A partir de las predicciones del modelo cinético, se determinó que el valor promedio para la rapidez específica de desulfuración fue de $0.0269 \frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{ s}}$, bajo las condiciones de operación evaluadas. Se identificó, además, que las variables que mayor influencia tuvieron sobre la desulfuración fueron las propiedades de inyección de gas oxidante, (números de Reynolds y Eötvös) y la tasa de generación de área interfacial.
- Las predicciones del modelo cinético concordaron razonablemente, con los datos experimentales obtenidos para todas las condiciones probadas. Se obtuvo un valor promedio para el coeficiente de correlación, r^2 , de 0.979.
- El modelo cinético requiere la especificación de cinco parámetros cinéticos ajustables, identificando los valores que mejor se ajustaron a los datos experimentales para todas las pruebas simuladas: concentración de oxígeno disuelto inicial, C_0^b (0.03% - 0.07% en peso); coeficiente de transferencia de masa de oxígeno, $k_{O_2}^g$, ($3.07 \text{ m/s} - 5.13 \text{ m/s}$); coeficiente de transferencia de masa de SO_2 , $k_{SO_2}^g$, ($2.63 \text{ m/s} - 4.39 \text{ m/s}$); coeficiente de transferencia de masa de azufre, k_S^l , ($2.06 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} - 3.15 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$) y coeficiente de transferencia de masa de oxígeno, k_O^l , ($1.60 \cdot 10^{-3} \text{ m/s} - 2.31 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$).
- De acuerdo con los valores de los coeficientes de transferencia de masa, el transporte de las especies reactivas en la fase fundida controlan mayormente la cinética global de la desulfuración, influenciada por las características de la inyección del gas y por las condiciones fluidodinámicas del sistema.

- De acuerdo con las predicciones del modelo, la eficiencia de consumo de oxígeno no depende de la composición del fundido. El oxígeno suministrado a través de las burbujas fue consumido completamente en posiciones cercanas al punto de inyección.
- El análisis de los resultados calculados por el modelo cinético, sugieren que la desulfuración ocurre en tres etapas cinéticas: I) la primera, una etapa caracterizada por el aumento progresivo en la tasa de desulfuración; II) un periodo que se efectúa bajo una tasa constante de consumo de oxígeno para la eliminación de azufre y III) el periodo más extenso que involucra la desaceleración del proceso de desulfuración.
- Una opción adicional para describir la cinética del proceso de desulfuración es respecto de las resistencias a la transferencia de masa: un primer periodo de resistencias relativamente bajas, seguido por el aumento lineal de la resistencia a la transferencia de masa de las especies reactivas en la fase líquida y un periodo final (el más extenso) caracterizado por el aumento exponencial de la resistencia a la transferencia de masa en la fase fundida.
- El sistema fundido requiere la aplicación de un impulso constante de oxígeno gaseoso para vencer la inercia química y pueda avanzar la eliminación del azufre como $\text{SO}_{2(g)}$. Por este motivo, resulta de suma importancia garantizar la renovación continua y eficiente de la fase gaseosa con altos contenidos de oxígeno.
- Con base en las predicciones del modelo cinético se establece que el tercer periodo de oxidación es la etapa crítica del proceso de desulfuración. En esta etapa, el transporte del azufre disuelto representa el proceso más lento para la reacción química global.
- Basado únicamente en los resultados del modelo cinético no es posible establecer con precisión la forma de inyección de gases que cumpla con los requerimientos de calidad del cobre blíster necesarios para un proceso de conversión continua de cobre. Se requiere establecer un balance entre el consumo de oxígeno para los procesos de desulfuración y conversión, garantizando una agitación del sistema adecuada, pero

evitando la contaminación con azufre del producto metálico. Estas condiciones dependerán de la disposición, diseño y operación de las toberas.

- El modelo matemático fundamental desarrollado en esta Tesis de Magíster representa una herramienta robusta para comprender los fenómenos que ocurren durante la desulfuración de cobre blíster que resultan complejos o prácticamente imposibles de estudiar experimentalmente.
- Las predicciones del modelo matemático fundamental representan un intento para mejorar y fortalecer futuras investigaciones relacionadas al área de la pirometalúrgica del cobre, contribuyendo específicamente al eventual desarrollo de un proceso de conversión continua en baño fundido.

De acuerdo con los resultados obtenidos se proponen las siguientes recomendaciones:

- Realizar un estudio experimental que permita construir y fortalecer aún más las observaciones obtenidas a partir de las predicciones del modelo, al generar curvas cinéticas más estables, logrando ampliar las variables de estudio y añadiendo pequeñas cantidades de metal blanco para considerar su influencia sobre la cinética del sistema.
- Avanzar en el desarrollo de un modelo cinético para la desulfuración de cobre blíster en condiciones no isotérmicas, para lo cual se debe integrar balances de energía y contar con una base de datos termodinámicos bajo esta condición.
- Fortalecer la rigurosidad de las predicciones del modelo cinético incorporando las actividades químicas de las especies disueltas en el fundido, así como, la dependencia de las principales variables con la temperatura.
- Estudiar la dinámica de formación de las burbujas en un fundido de cobre blíster a través de un estudio de dinámica de fluidos computacional (CFD), con el objetivo de obtener información crítica de los cambios en la velocidad, trayectoria y deformación de las burbujas conforme ascienden a través del medio fundido.
- Incorporar al modelo cinético la reacción de oxidación de cobre metálico para representar de manera más realista la dinámica del proceso de desulfuración.

- Estudiar experimentalmente la cinética de sulfuración de una fase de cobre blíster deficiente en azufre al estar en contacto con una fase de Cu_2S , bajo diferentes condiciones de agitación del sistema fundido, para obtener información cinética de la velocidad de sulfuración. Esta información puede ser considerada en futuros modelos cinéticos que integren la conversión y la desulfuración.
- Investigar teórica y experimentalmente los fenómenos que ocurren a nivel de interfase entre dos fases líquidas, como lo es el caso de cobre blíster – metal blanco y metal blanco – escoria, para diferentes condiciones inyección de burbujas.
- Desarrollar un modelo cinético que involucre la dinámica de oxidación de un sistema multifásico, como ocurre en un proceso de conversión continua de cobre donde coexistan las distintas fases fundidas (cobre blíster, metal blanco, gas y escoria de ser posible).

7. Referencias

- [1] LIU, Zhihong a Longgong XIA. The practice of copper matte converting in China. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy*. 2019, **128**(1–2), 117–124. ISSN 2572665X.
- [2] *DTO-28 12-DIC-2013 MINISTERIO DEL MEDIO AMBIENTE - Ley Chile - Biblioteca del Congreso Nacional*.
- [3] DEVIA, Manuel, Roberto PARRA, Claudio QUEIROLO, Mario SÁNCHEZ a Igor WILKOMIRSKY. Copper smelting and converting: past and present Chilean developments. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy: Transactions of the Institute of Mining and Metallurgy*. 2019, **128**(1–2), 108–116. ISSN 2572665X.
- [4] ROA JOFRÉ, Maximiliano Fernando. *Estudio teórico - experimental de la cinética intrínseca de desulfuración de cobre blíster considerando la dinámica de inyección de aire en la forma de burbujas a islas*. B.m., 2019. Universidad de Concepción.
- [5] FUKUNAKA, Y., K. NISHIKAWA, H. S. SOHN a Z. ASAKI. Desulfurization kinetics of molten copper by gas bubbling. *Metallurgical Transactions B*. 1991, **22**(1), 5–11 [vid. 2019-01-06]. ISSN 0360-2141.
- [6] CASTILLO, Emilio a Jorge CANTALLOPTS. Tecnologías en fundiciones de cobre. *Cochilco*. 2015, (Wood Mackenzie.), 1–27.
- [7] VIGNES, Alain. *Extractive metallurgy. 2, Metallurgical reaction processes*. B.m.: ISTE, 2011. ISBN 9781118616932.
- [8] SÁNCHEZ LLANCAN, Felipe. Exportación de concentrados de cobre: caracterización de condiciones comerciales. 2014.
- [9] SCHLESINGER, Mark, Matthew KING, Kathryn SOLE a William DAVENPORT. *Extractive Metallurgy of Copper*. 2011. ISBN 9780080967899.
- [10] SÁNCHEZ MEDINA, Mario A a Iván. IMRIS. *Pirometalurgia del cobre y comportamiento de sistemas fundidos*. 2002. ISBN 9568029389 9789568029388
- [11] DÍAZ MARINOVIC, Julio Ignacio. Cinética de Conversión de mata de cobre y distribución de impurezas en lecho empacado. 2012 [vid. 2018-12-20].
- [12] SCHLESINGER, Mark E., Matthew J. KING, Kathryn C. SOLE a W. G. (William George) DAVENPORT. *Extractive metallurgy of copper*. B.m.: Elsevier, 2011. ISBN 9780080967905.
- [13] PERETTI, E. A. An analysis of the converting of copper matte. *Discussions of the Faraday Society*. 1948, **4**(0), 179 [vid. 2019-01-03]. ISSN 0366-9033.
- [14] VIGNES, Alain. *Extractive metallurgy 1: Basic Thermodynamic and Kinetics*. B.m.: ISTE, 2011. ISBN 9781848211605.
- [15] MARAMBIO DÍAZ, Exequiel Alonso. Modelación termo-fluidodinámica en el proceso de conversión continua Enami de mata de cobre en reactor de lecho empacado. 2014 [vid. 2018-12-20].
- [16] ELLIOTT, John F. Phase relationships in the pyrometallurgy of copper. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1976, **7**(1), 17–33 [vid. 2019-01-03]. ISSN 1073-5615.
- [17] YAZAWA, Akira a Takeshi AZAKAMI. Thermodynamics of removing impurities during copper smelting. *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1969, **8**(3), 257–261 [vid. 2019-01-04]. ISSN 0008-4433.
- [18] VIGNES, Alain. *Extractive Metallurgy 2*. 2011. ISBN 9781848212879.
- [19] SHARMA, R. C. a Y. A. CHANG. A thermodynamic analysis of the copper-sulfur system. *Metallurgical Transactions B*. 1980, **11**(4), 575–583 [vid. 2019-01-08]. ISSN 0360-2141.

- [20] ROUMELIOTIS, Ioannis John. *Desulfurization of INCO Semi-Blister Copper*. 1999 [vid. 2020-09-15].
- [21] MOSKALYK, R. R. a A. M. ALFANTAZI. Review of copper pyrometallurgical practice: Today and tomorrow. *Minerals Engineering*. 2003, **16**(10), 893–919. ISSN 08926875.
- [22] *converter Peirce-Smith | 3D Warehouse*. [vid. 2021-11-13].
- [23] MOYANO, Alex, Carlos CABALLERO, Claudio TORO, Pedro MORALES, Jonkion FONT, Codelco Norte SMELTER, Ciudad Empresarial HUECHURABA, Continuous Converting PROCESS, Teniente CONVERTER a Smith CONVERTER. The Validation of the Codelco-Chile Continuous converting process. *The Materials Society Annual Meeting*. 2009, 349–360.
- [24] CODELCO. *Fundamentos de la Conversión Continua Codelco*. 2012.
- [25] CABALLERO, Carlos, Alex MOYANO, Pedro MORALES, Claudio TORO, Hugo JARA, Leandro GUZMÁN a Rodrigo DÍAZ. A dynamic simulation for the validation tests of the Codelco - Chile continuous converting process. *Structure*. 2009, 263–272.
- [26] FRUEHAN, Richard J. Kinetics of Gas–Liquid and Liquid–Liquid Reactions. *Treatise on Process Metallurgy*. 2014, 143–177 [vid. 2019-01-06].
- [27] SMITH, J. M. (Joseph Mauk). *Ingeniería de la cinética química*. B.m.: CECSA, 1986. ISBN 9682606284.
- [28] BURNS, Ralph A. *Fundamentos de química*. B.m.: Pearson, 2011 [vid. 2018-12-18]. ISBN 9786073206839.
- [29] ATKINS, P. W. (Peter William) a Carlos M. MULLER JEVENOIS. *Química física*. B.m.: Omega, 1999. ISBN 9788428211819.
- [30] COUDURIER, Lucien., Donald W. (Donald Walter) HOPKINS a Igor. WILKOMIRSKY. *Fundamentals of metallurgical processes*. B.m.: Pergamon Press, 1985. ISBN 9780080325361.
- [31] LEVINE, Ira N. *Fisicoquímica*. B.m.: McGraw-Hill, 2003 [vid. 2018-12-18]. ISBN 8448137876.
- [32] OTT, J. Bevan a Juliana. BOERIO-GOATES. *Chemical thermodynamics: principles and applications*. B.m.: Academic Press, 2000 [vid. 2018-12-18]. ISBN 0125309902.
- [33] BIRD, Robert Byron, Warren E. STEWART a Edwin Niblock LIGHTFOOT. Fenómenos de transporte. 2006.
- [34] MCCABE, Warren, Julian SMITH a Peter HARRIOTT. Unit Operations of Chemical Engineering (7th edition)(McGraw Hill Chemical Engineering Series). 2004, 1152.
- [35] CALDERBANK, P. H. The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions: P. H. Calderbank and M. B. Moo-Young, Chem. Engng Sci.16: 39–54, 1961. *Chemical Engineering Science*. 1995, **50**(24), 3919. ISSN 0009-2509.
- [36] BAIRD, M. H.I. a A. E. HAMIELEC. Forced convection transfer around spheres at intermediate reynolds numbers. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1962, **40**(3), 119–121 [vid. 2022-02-06]. ISSN 1939-019X.
- [37] LOCHIEL, A. C. a P. H. CALDERBANK. Mass transfer in the continuous phase around axisymmetric bodies of revolution. *Chemical Engineering Science*. 1964, **19**(7), 471–484. ISSN 0009-2509.
- [38] VASCONCELOS, Jorge M.T., Sandra P. ORVALHO a Sebastião S. ALVES. Gas-liquid mass transfer to single bubbles: Effect of surface contamination. *AIChE Journal*. 2002, **48**(6), 1145–1154. ISSN 00011541.
- [39] HIGBIE, Ralph. *The rate of absorption of a pure gas into still liquid during short periods of exposure*,. 1935.
- [40] GÓMEZ-DÍAZ, Diego, Nelma GOMES, José A. TEIXEIRA a Isabel BELO. Oxygen mass transfer to emulsions in a bubble column contactor. *Chemical Engineering Journal*. 2009,

- 152**(2–3), 354–360. ISSN 13858947.
- [41] FROSSLING a N. Uber die Verdunstung fallender Tropfen. *Beitr. Geophys. Gerlands*. 1938, **52**, 170–216 [vid. 2022-02-06].
- [42] FILLA, M, J F DAVIDSON, J F BATES, A ECCLES a Pembroke STREET. Gas Phase Controlled Mass Transfer. 1976, **31**(iii).
- [43] LOTH, E. Quasi-steady shape and drag of deformable bubbles and drops. *International Journal of Multiphase Flow*. 2008, **34**(6), 523–546 [vid. 2019-01-08]. ISSN 0301-9322.
- [44] H.JALKANEN. Phenomenology of the oxidation kinetics of molten cuprous sulfide and copper. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1981, **10**, 257–262.
- [45] ASAKI, Z., S. ANDO a Y. KONDO. Oxidation of molten copper matte. *Metallurgical Transactions B*. 1988, **19**(1), 47–52 [vid. 2019-01-06]. ISSN 0360-2141.
- [46] AJERSCH, F. a J. M. TOGURI. Oxidation rates of liquid copper and liquid copper sulfide. *Metallurgical Transactions*. 1972, **3**(8), 2187–2193 [vid. 2019-01-06]. ISSN 0360-2133.
- [47] ROSELLÓ, A., J. MARTÍNEZ, P. BARRIOS a F. CARRILLO. Desulfurization Rate during the Copper Blow in a Peirce–Smith Converter. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2008, **39**(1), 16–22 [vid. 2019-01-06]. ISSN 1073-5615.
- [48] ANDREINI, R. J., J. S. FOSTER a R. W. CALLEN. Characterization of gas bubbles injected into molten metals under laminar flow conditions. *Metallurgical Transactions B*. 1977, **8**(3), 625–631 [vid. 2019-01-08]. ISSN 0360-2141.
- [49] ALYASER, A. H. a J. K. BRIMACOMBE. Oxidation kinetics of molten copper sulfide. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1995, **26**(1), 25–40 [vid. 2019-01-06]. ISSN 1073-5615.
- [50] BAEZA FAÚNDEZ, Simón Andrés. *Estudio-Teórico Experimental de la Cinética Intrínseca de la Reacción de Oxidación de Sulfuro de Cobre en Baño Fundido*. B.m., 2018. Universidad de Concepción.
- [51] JARA, P. “ *Estudio experimental del efecto del caudal de soplado y proporción de altura de fases sobre la eficiencia de consumo de oxígeno en fases fundidas relevantes al proceso de conversión de matas de cobre* ”. B.m., 2019. b.n.
- [52] GADDIS, E.S. a A. VOGELPOHL. Bubble formation in quiescent liquids under constant flow conditions. *Chemical Engineering Science*. 1986, **41**(1), 97–105 [vid. 2019-01-08]. ISSN 0009-2509.
- [53] RAMAKRISHNAN, S., R. KUMAR a N.R. KULLOOR. Studies in bubble formation—I bubble formation under constant flow conditions. *Chemical Engineering Science*. 1969, **24**(4), 731–747 [vid. 2019-01-08]. ISSN 0009-2509.
- [54] AND, Amol A. Kulkarni a Jyeshtharaj B. JOSHI*. Bubble Formation and Bubble Rise Velocity in Gas–Liquid Systems: A Review. 2005 [vid. 2019-01-08].
- [55] KUMAR, R. a N.K. KULLOOR. The Formation of Bubbles and Drops. *Advances in Chemical Engineering*. 1970, **8**, 255–368 [vid. 2019-01-08]. ISSN 0065-2377.
- [56] OGUZ, Hasan N. a Andrea PROSPERETTI. Dynamics of bubble growth and detachment from a needle. *Journal of Fluid Mechanics*. 1993, **257**(1), 111 [vid. 2019-01-08]. ISSN 0022-1120.
- [57] IRONS, G. A. a R. I. L. GUTHRIE. Bubble formation at nozzles in pig iron. *Metallurgical Transactions B*. 1978, **9**(1), 101–110 [vid. 2019-01-08]. ISSN 0360-2141.
- [58] CLIFT, R. (Roland), John R. GRACE a Martin E. WEBER. *Bubbles, drops, and particles*. B.m.: Academic Press, 1978. ISBN 0486445801.
- [59] PISTORIUS, P. Chris. Bubbles in Process Metallurgy. *Treatise on Process Metallurgy*. 2014, 179–196 [vid. 2019-01-08].

- [60] RODRIGUE, Denis. A General Correlation for the Rise Velocity of Single Gas Bubbles. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2008, **82**(2), 382–386. ISSN 00084034.
- [61] RODRIGUE, Denis. A simple correlation for gas bubbles rising in power-law fluids. *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2002, **80**(2), 289–292. ISSN 00084034.
- [62] RODRIGUE, D. Generalized correlation for bubble motion. *AIChE Journal*. 2001, **47**(1), 39–44. ISSN 00011541.
- [63] CURSO CINÉTICA DE PROCESO METALÚRGICOS. Cinetica de procesos Metalurgicos. 2008.
- [64] BARI, Sergio Di a Anthony J. ROBINSON. Experimental study of gas injected bubble growth from submerged orifices. *Experimental Thermal and Fluid Science*. 2013, **44**, 124–137 [vid. 2019-01-08]. ISSN 0894-1777.
- [65] RISSO, Frédéric. Agitation, Mixing, and Transfers Induced by Bubbles. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-122316-045003>. 2018, **50**, 25–48 [vid. 2022-02-26]. ISSN 00664189.
- [66] VIGNES, Alain. *Extractive Metallurgy 3 : Processing Operations and Routes*. B.m.: Wiley, 2013. ISBN 9781118617021.
- [67] TREYBAL, Robert Ewald, Amelia GARCÍA RODRÍGUEZ a Francisco José. LOZANO. Operaciones de tranferencia de masa. 1988.
- [68] GARCÍA-MORENO, F., B. SIEGEL, K. HEIM, A.J. MEAGHER a J. BANHART. Sub-mm sized bubbles injected into metallic melts. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015, **473**, 60–67 [vid. 2019-01-08]. ISSN 0927-7757.
- [69] GNYLOSKURENKO, Svyatoslav V. a Takashi NAKAMURA. Wettability Effect on Bubble Formation at Nozzles in Liquid Aluminum. *MATERIALS TRANSACTIONS*. 2003, **44**(11), 2298–2302 [vid. 2019-01-08]. ISSN 1345-9678.

8. Anexos

8.1. Diseño experimental

De acuerdo con el análisis de las variables de estudio en el anterior trabajo [4], se definió un sistema experimental que permitió describir la cinética del proceso de desulfuración de cobre blíster a través del parámetro de rapidez específica de reacción. A continuación, se muestra en la Tabla 9 las condiciones experimentales utilizadas en cada uno de los ensayos de laboratorio para el proceso de desulfuración.

Tabla 9. Condiciones experimentales para las experiencias cinéticas de desulfuración de cobre blíster.

Exp.	d_i , mm*	T, °C	h, cm
1	5 x 3	1220	4.0
2	5 x 3	1220	7.5
3	5 x 3	1270	4.0
4	5 x 3	1270	7.5
5	6 x 4	1220	4.0
6	6 x 4	1220	7.5
7	6 x 4	1270	4.0
8	6 x 4	1270	7.5
9	7 x 5	1220	4.0
10	7 x 5	1220	7.5
11	7 x 5	1270	4.0
12	7 x 5	1270	7.5

En forma adicional, en la Tabla 10 se detallan las condiciones experimentales bajo las cuales se midió la frecuencia de formación de burbujas al momento de desprenderse desde el inyector.

Tabla 10. *Diseño experimental para las experiencias de medición de sonido desde la superficie del baño fundido.*

Exp.	T, °C	h, cm*	Q, L/min
13	1220	4.0 y 7.5	0.160, 0.280, 0.380, 0.460, 0.540, 0.750 y 0.810
14	1250	4.0 y 7.5	0.160, 0.280, 0.380, 0.460, 0.540, 0.750 y 0.810

* Respecto de la superficie del baño fundido.

8.2. Demostración matemática

Concentración de azufre disuelto en el equilibrio

A partir de la ecuación de velocidad (54):

$$k_1^s(C_S^b - C_S^e) = \frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2}^e - p_{SO_2}^b)$$

Reemplazando la presión parcial de SO_2 en el equilibrio de la ecuación (48) en la ecuación (54), se tiene que:

$$k_1^s RT (C_S^b - C_S^e) = k_g^{SO_2} (k_1 C_S^e (C_O^e)^2 - p_{SO_2}^b)$$

Desarrollando la expresión anterior, se obtiene lo siguiente:

$$k_1^s RT C_S^b - k_1^s RT C_S^e = k_g^{SO_2} k_1 C_S^e (C_O^e)^2 - k_g^{SO_2} p_{SO_2}^b$$

Factorizando y despejando la concentración de azufre disuelto en el equilibrio, se obtiene como resultado la ecuación (67).

$$C_S^e = \frac{RT k_1^s C_S^b + k_g^{SO_2} p_{SO_2}^b}{RT k_1^s + k_g^{SO_2} K_1 (C_O^e)^2}$$

Concentración de oxígeno disuelto en el equilibrio

Con base en la ecuación (55) de velocidad:

$$\frac{1}{RT} \left\{ k_g^{O_2} (p_{O_2}^b - p_{O_2}^e) - k_g^{SO_2} (p_{SO_2}^e - p_{SO_2}^b) \right\} = \frac{k_l^O}{2} (C_O^e - C_O^b)$$

Reemplazando las presiones parciales de equilibrio tanto para el SO_2 como para el O_2 , de las expresiones (48) y (49), respectivamente, en la ecuación (55), se tiene lo siguiente:

$$\frac{1}{RT} \left\{ k_g^{O_2} \left(p_{O_2}^b - \frac{(C_O^e)^2}{k_2} \right) - k_g^{SO_2} (k_1 C_S^e (C_O^e)^2 - p_{SO_2}^b) \right\} = \frac{k_l^O}{2} (C_O^e - C_O^b)$$

Desarrollando matemáticamente la expresión anterior.

$$k_g^{O_2} p_{O_2}^b - k_g^{O_2} \frac{(C_O^e)^2}{k_2} - k_g^{SO_2} k_1 C_S^e (C_O^e)^2 - k_g^{SO_2} p_{SO_2}^b = RT \frac{k_l^O}{2} C_O^e - RT \frac{k_l^O}{2} C_O^b$$

Replanteando la concentración de azufre disuelto en el equilibrio de la ecuación (67), se obtiene que:

$$k_g^{O_2} p_{O_2}^b - k_g^{O_2} \frac{(C_0^e)^2}{k_2} - k_g^{SO_2} k_1 (C_0^e)^2 \left(\frac{RTk_1^s c_s^b + k_g^{SO_2} p_{SO_2}^b}{RTk_1^s + k_g^{SO_2} K_1 (C_0^e)^2} \right) - k_g^{SO_2} p_{SO_2}^b - RT \frac{k_1^0}{2} C_0^e + RT \frac{k_1^0}{2} C_0^b = 0$$

Multiplicando la ecuación anterior por el término $RTk_1^s + k_g^{SO_2} K_1 (C_0^e)^2$, se da como resultado lo siguiente:

$$\begin{aligned} k_g^{O_2} p_{O_2}^b (RTk_1^s + k_g^{SO_2} K_1 (C_0^e)^2) - k_g^{O_2} \frac{(C_0^e)^2}{k_2} (RTk_1^s + k_g^{SO_2} K_1 (C_0^e)^2) - k_g^{SO_2} k_1 (C_0^e)^2 (RTk_1^s c_s^b + k_g^{SO_2} p_{SO_2}^b) \\ - k_g^{SO_2} p_{SO_2}^b (RTk_1^s + k_g^{SO_2} K_1 (C_0^e)^2) - RT \frac{k_1^0}{2} C_0^e (RTk_1^s + k_g^{SO_2} K_1 (C_0^e)^2) \\ + RT \frac{k_1^0}{2} C_0^b (RTk_1^s + k_g^{SO_2} K_1 (C_0^e)^2) = 0 \end{aligned}$$

Expandiendo los términos de la expresión resultante, se tiene que:

$$\begin{aligned} RTk_1^s k_g^{O_2} p_{O_2}^b + k_g^{O_2} p_{O_2}^b k_g^{SO_2} K_1 (C_0^e)^2 - k_g^{O_2} \frac{(C_0^e)^2}{k_2} RTk_1^s - k_g^{O_2} \frac{(C_0^e)^4}{k_2} k_g^{SO_2} K_1 - k_g^{SO_2} k_1 (C_0^e)^2 RTk_1^s c_s^b - k_g^{SO_2} k_1 (C_0^e)^2 p_{SO_2}^b \\ - k_g^{SO_2} p_{SO_2}^b RTk_1^s - k_g^{SO_2} p_{SO_2}^b k_g^{SO_2} K_1 (C_0^e)^2 - R^2 T^2 \frac{k_1^0}{2} C_0^e k_1^s - RT \frac{k_1^0}{2} k_g^{SO_2} K_1 (C_0^e)^3 + R^2 T^2 \frac{k_1^0}{2} C_0^b k_1^s \\ + RT \frac{k_1^0}{2} C_0^b k_g^{SO_2} K_1 (C_0^e)^2 = 0 \end{aligned}$$

Agrupando y simplificando términos, se obtiene la expresión (**68**).

$$\begin{aligned} k_g^{O_2} k_g^{SO_2} \frac{K_1}{K_2} (C_0^e)^4 + \frac{1}{2} k_g^{SO_2} k_1^0 K_1 RT (C_0^e)^3 \\ + \left(\frac{k_g^{O_2} k_1^s RT}{2} - k_g^{O_2} k_g^{SO_2} p_{O_2}^b K_1 + k_g^{SO_2} k_1^s K_1 RT c_s^b - \frac{1}{2} k_g^{SO_2} k_1^0 K_1 c_0^b RT \right) (C_0^e)^2 \\ + \frac{1}{2} k_1^0 k_1^s R^2 T^2 (C_0^e) + \left(-\frac{1}{2} k_1^0 k_1^s R^2 T^2 c_0^b - k_g^{O_2} p_{O_2}^b k_1^s RT - k_g^{SO_2} k_1^s p_{SO_2}^b RT \right) = 0 \end{aligned}$$

8.3. Condiciones de simulación

De acuerdo con la metodología de simulación requerida para cada una de las experiencias a nivel de laboratorio se realizaron una serie de procesamientos matemáticos que permitieron ajustar las curvas de desulfuración de cobre blíster bajo diferentes condiciones operacionales. Como se presentó en el documento, el modelo necesitó ajustar 5 parámetros de modelación, siendo la concentración de oxígeno disuelto inicial en el fundido y los coeficientes de transferencia de masa de las especies químicas participantes, los parámetros ajustables.

En primer lugar, se consideró como punto de partida para las modelaciones cinéticas, un valor denominado como central proveniente de correlaciones teóricas para estimar los coeficientes de transferencias de masa. Con ello fue posible ajustar la concentración de oxígeno disuelto inicial a partir de un procedimiento matemático descrito anteriormente, donde a partir de los valores teóricos de coeficientes de transferencia de masa, se obtuvo el valor de composición inicial de oxígeno en el fundido a través de las curvas de generación de SO_2 , resultando un total de 70 modelaciones para tal propósito.

Definida la composición inicial del fundido para la simulación de cada una de las experiencias de laboratorio, se procedió a definir un conjunto de valores de coeficientes de transferencia de masa que fueran entre 10^{-1} y 10 veces el valor central para cada uno de los parámetros difusivos. De esta manera, se determinó una serie de factores a evaluar en el modelo cinético, los cuales corresponden a $1/11, 1/9, 1/7, 1/5, 1/3, 1, 3, 5, 7, 9, 11$ veces el término teórico. En consecuencia, se evaluaron un total de 121 modelaciones por experiencia a nivel experimental.

En términos generales, se realizó un total de 128 modelaciones por experiencia de laboratorio. Sin embargo, dado que el desconocimiento del parámetro de concentración de oxígeno sobre la dinámica del sistema fue necesario realizar un conjunto extraordinario de modelaciones. Para ello, se contempló sólo el uso de tres experiencias de laboratorio donde se evaluaron tres condiciones de composición inicial de oxígeno en el fundido. Por lo tanto, se simuló un total de 2006 experiencias de desulfuración de cobre blíster bajo diferentes condiciones de operación, sin considerar ninguna simulación de carácter exploratorio.

8.4. Predicciones del modelo cinético

Experiencia N° 1

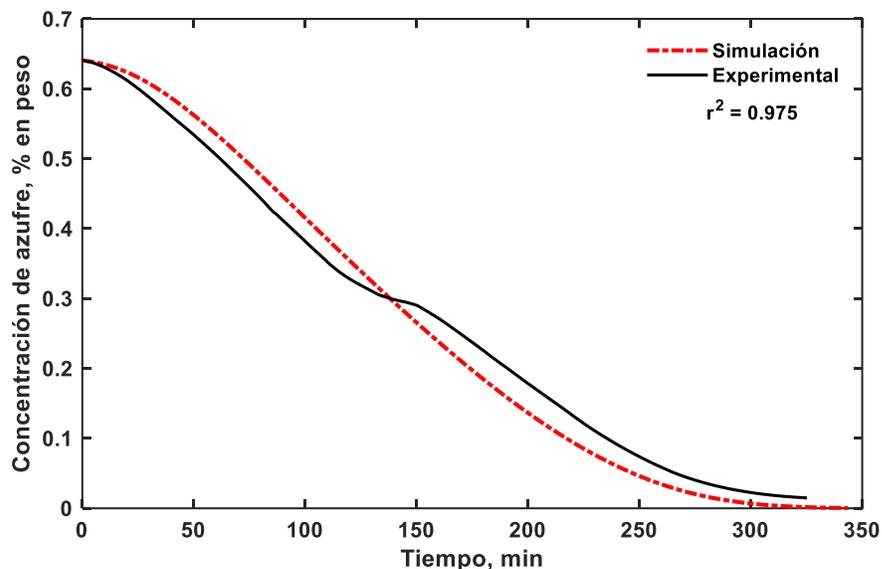


Figura 48. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 1.

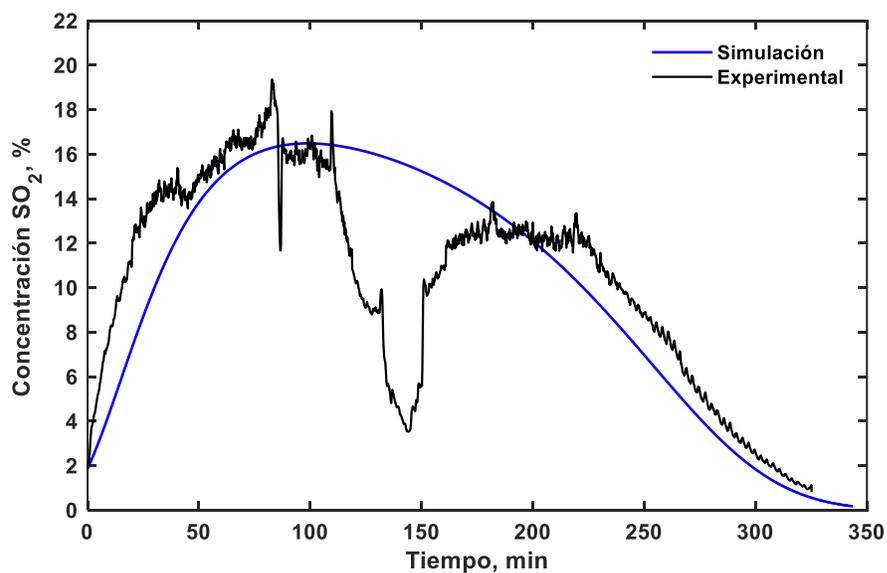


Figura 49. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO_2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 1.

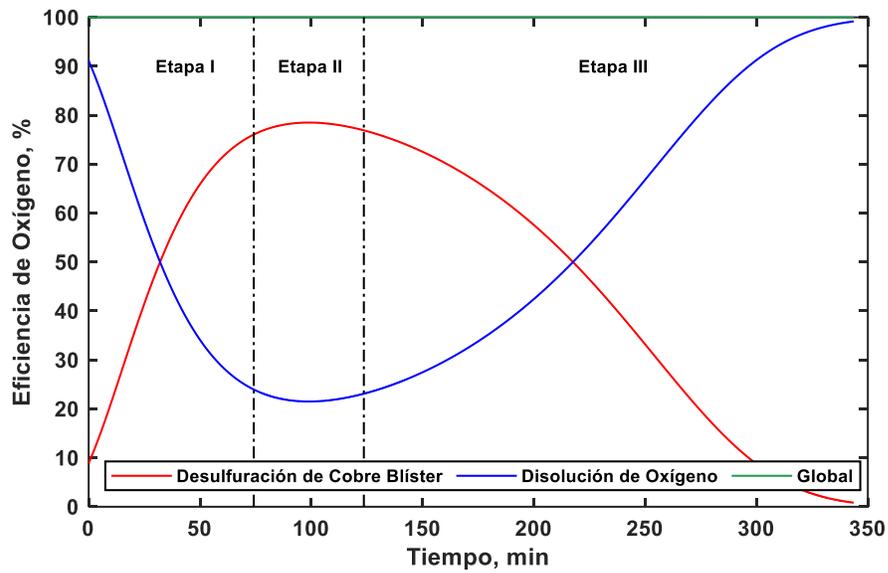


Figura 50. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para las reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 1.

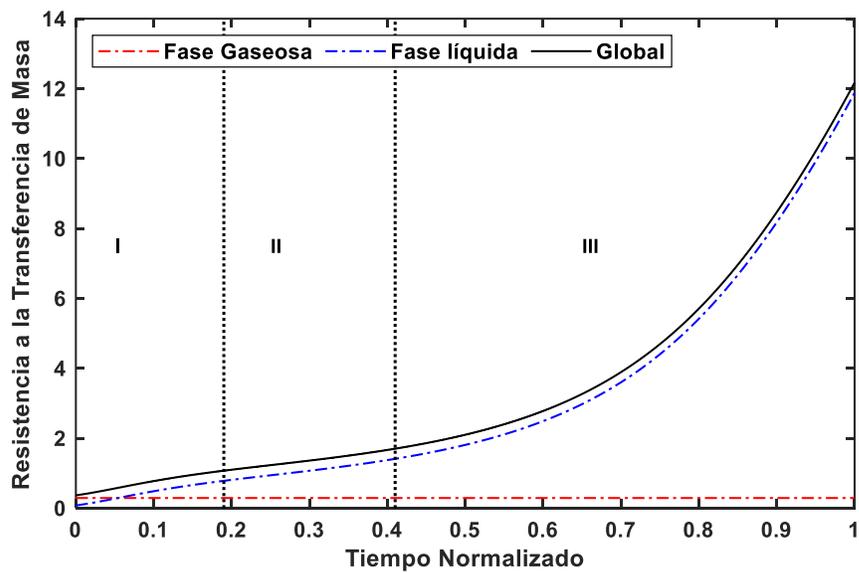


Figura 51. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 1.

Experiencia N° 2

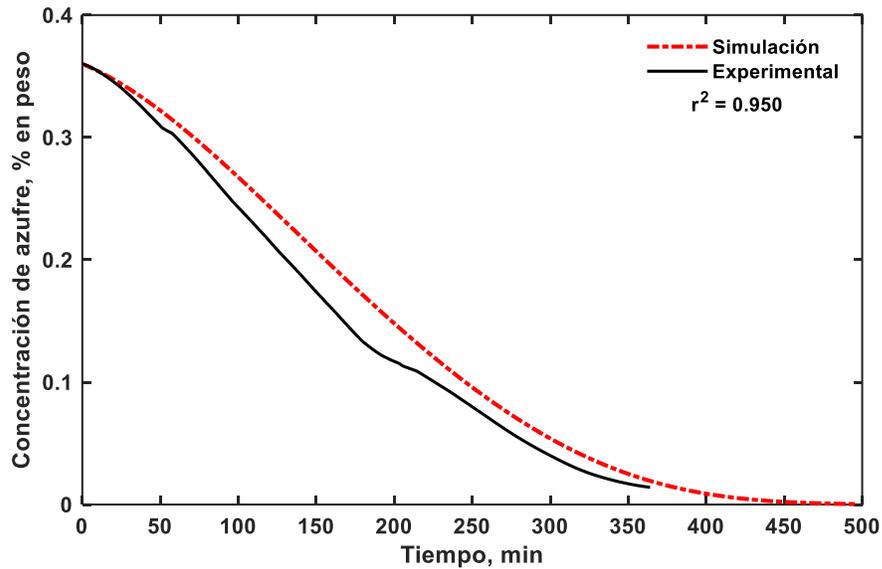


Figura 52. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 2.

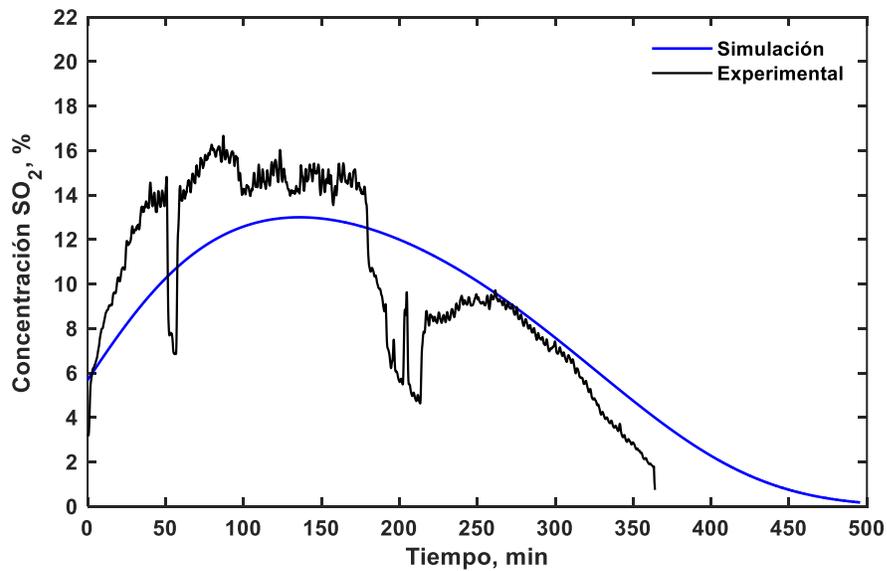


Figura 53. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO_2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 2.

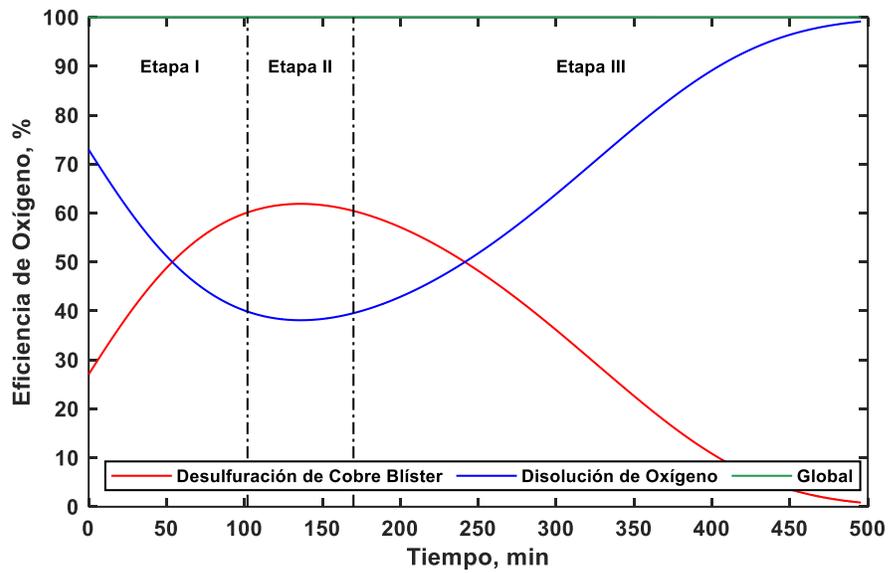


Figura 54. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 2.

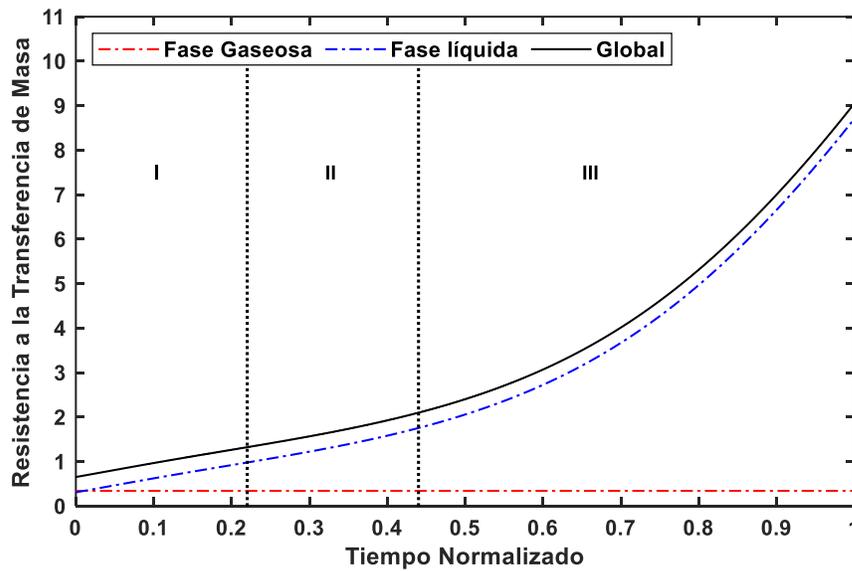


Figura 55. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 2.

Experiencia N° 3

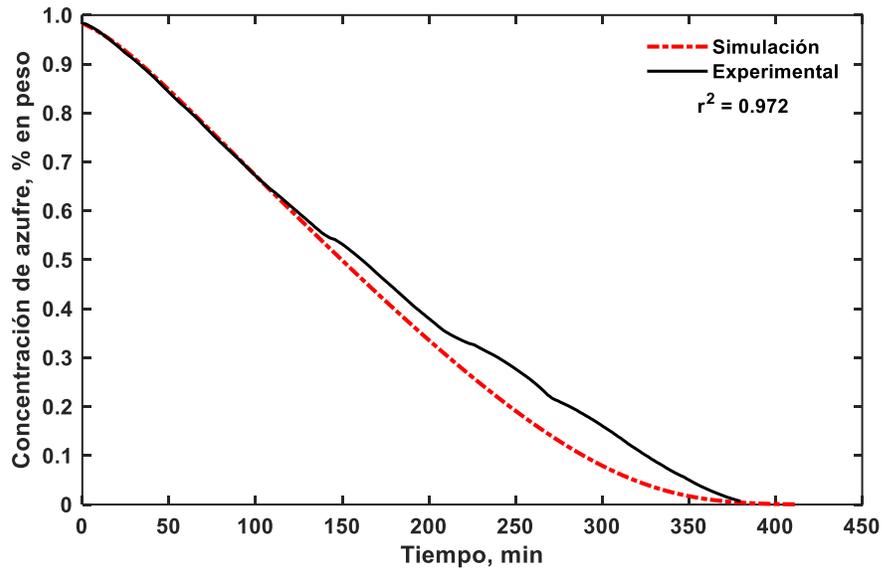


Figura 56. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 3.

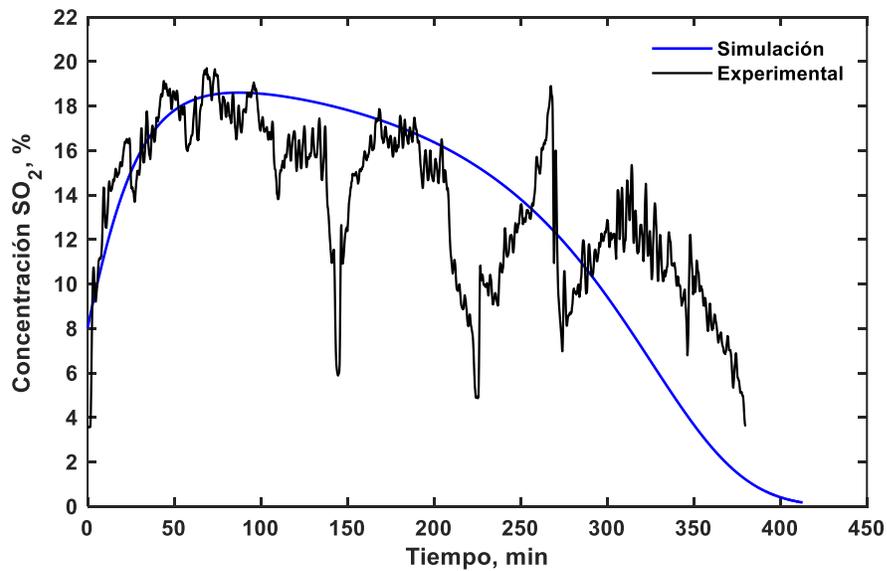


Figura 57. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO_2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 3.

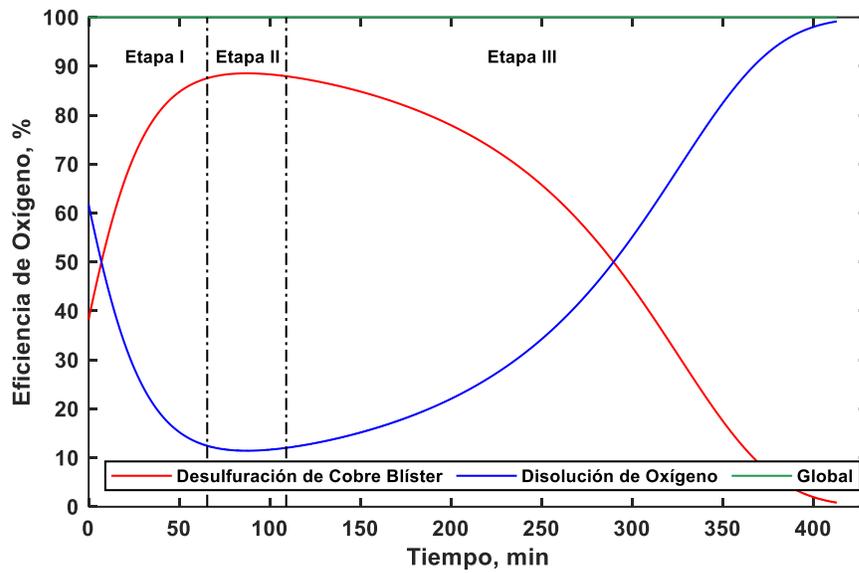


Figura 58. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para las reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 3.

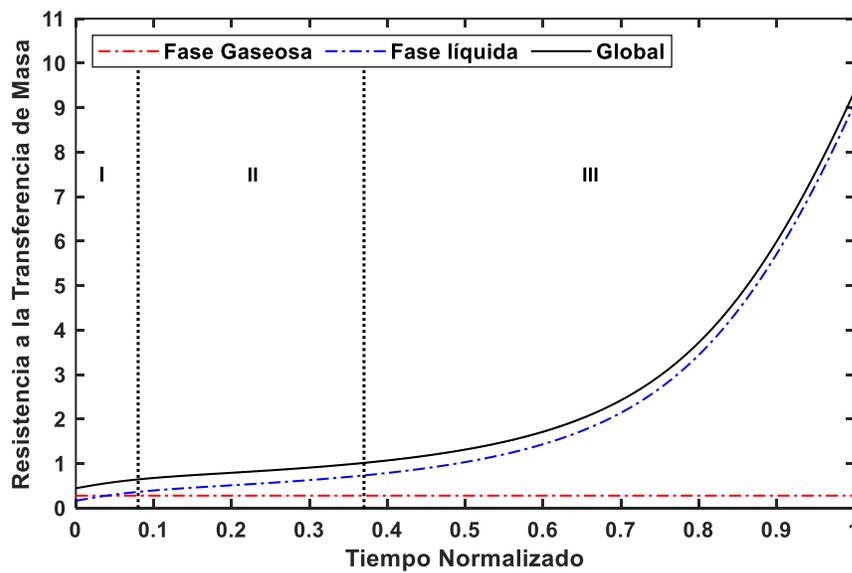


Figura 59. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 3.

Experiencia N° 6

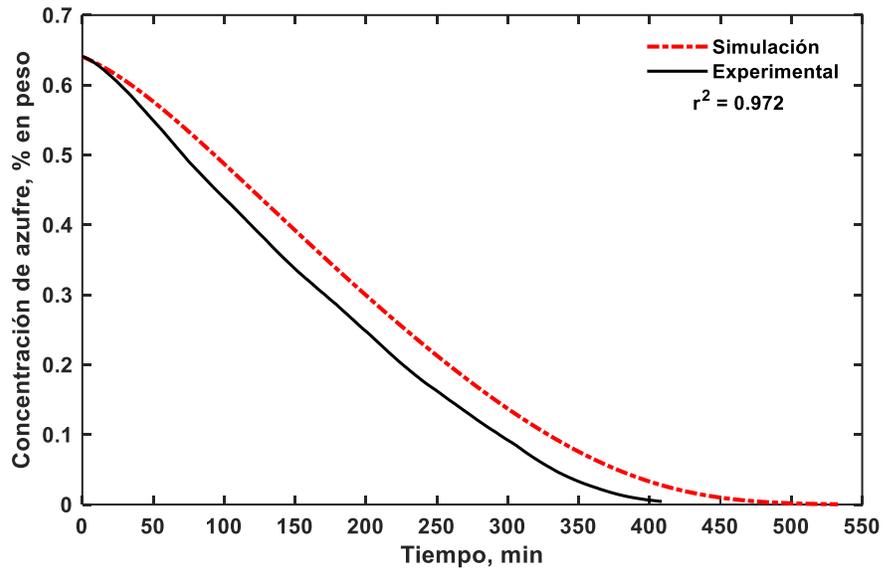


Figura 60. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 6.

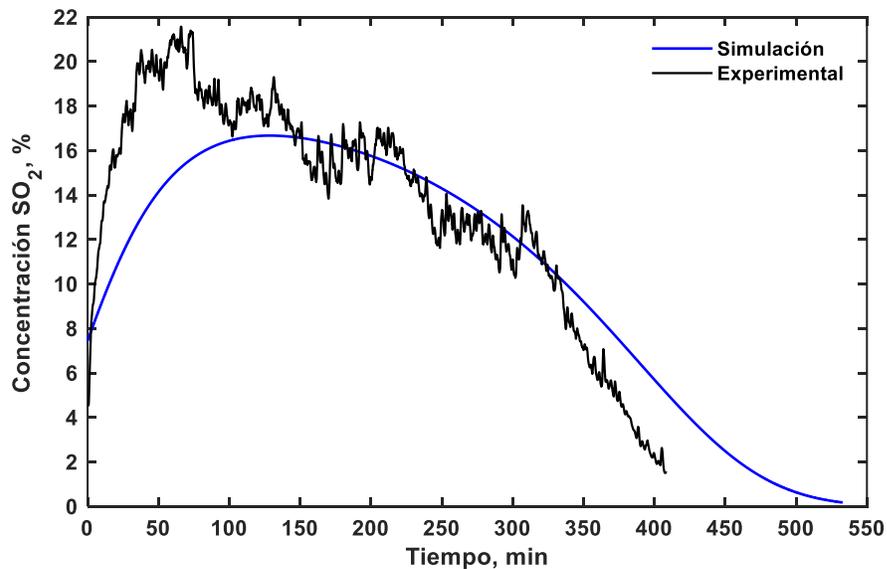


Figura 61. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO_2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 6.

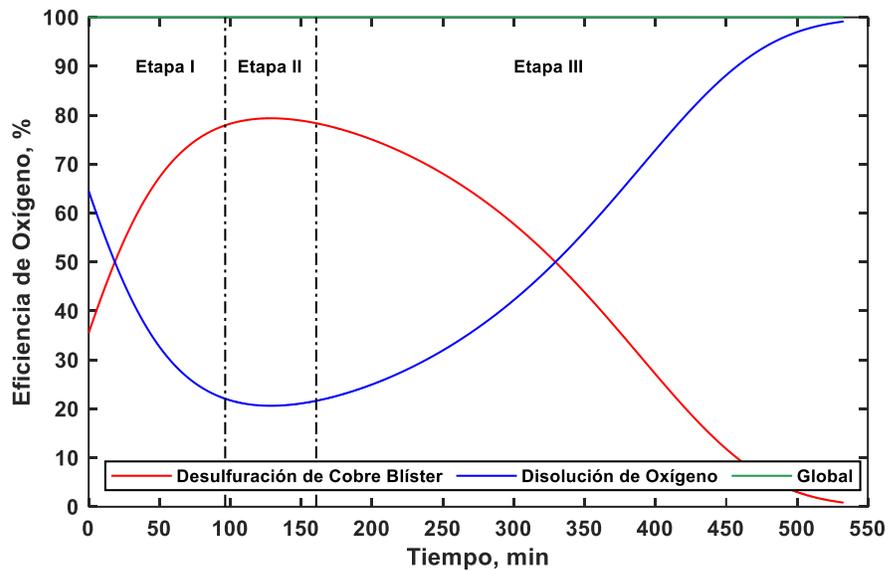


Figura 62. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 6.

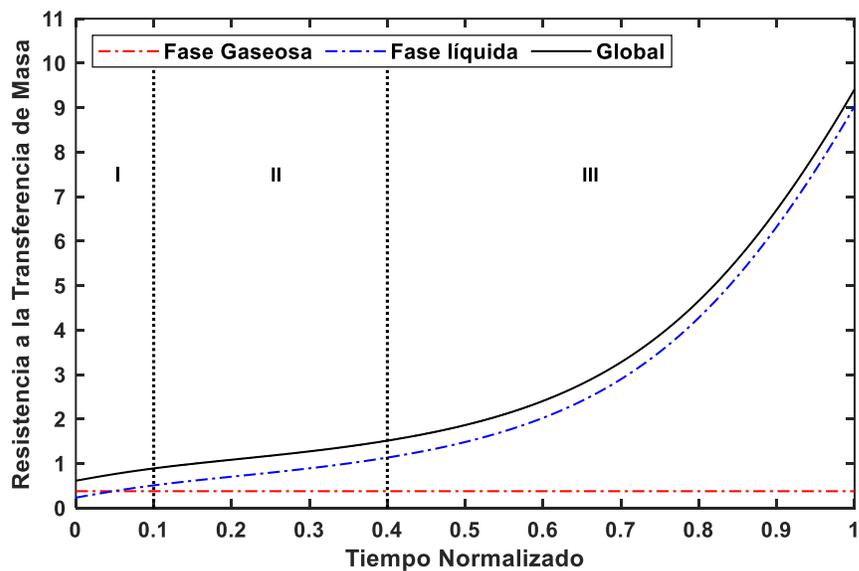


Figura 63. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 6.

Experiencia N° 7

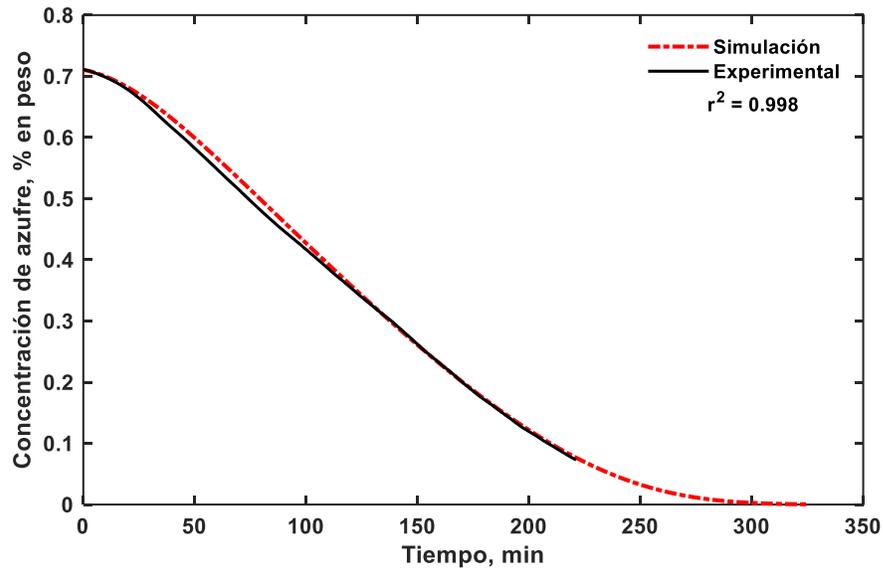


Figura 64. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 7.

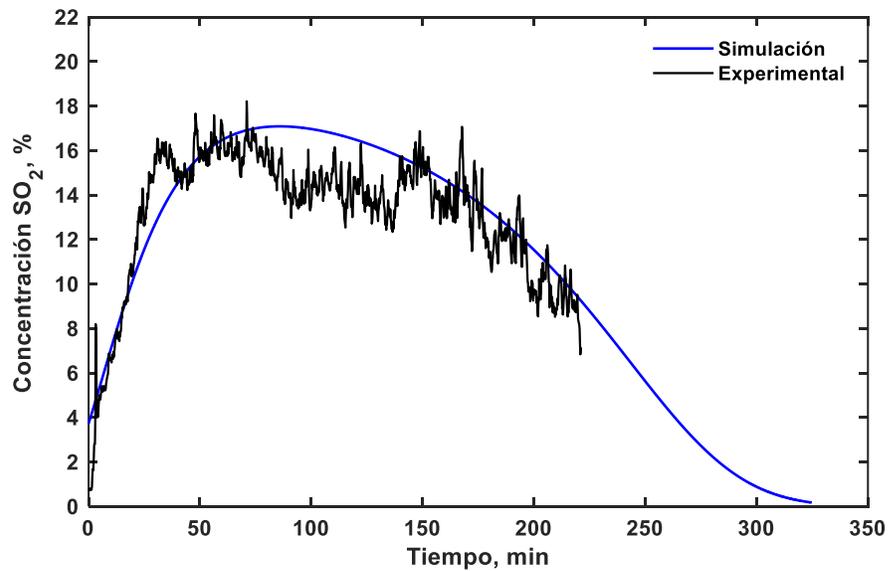


Figura 65. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO_2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 7.

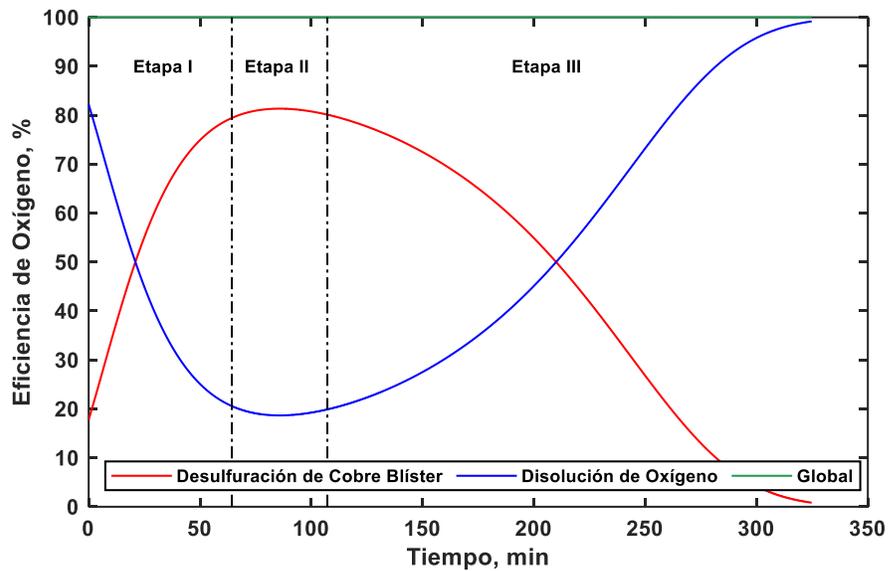


Figura 66. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 7.

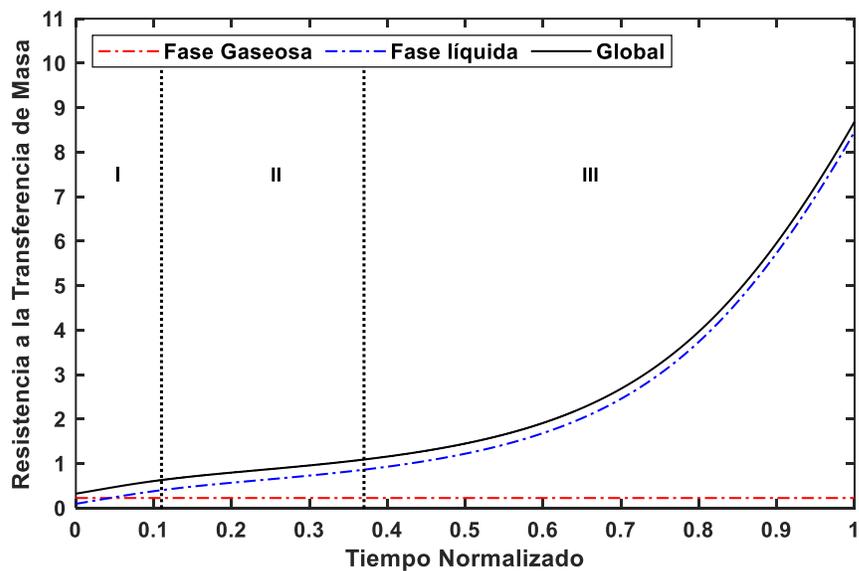


Figura 67. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 7.

Experiencia N° 8

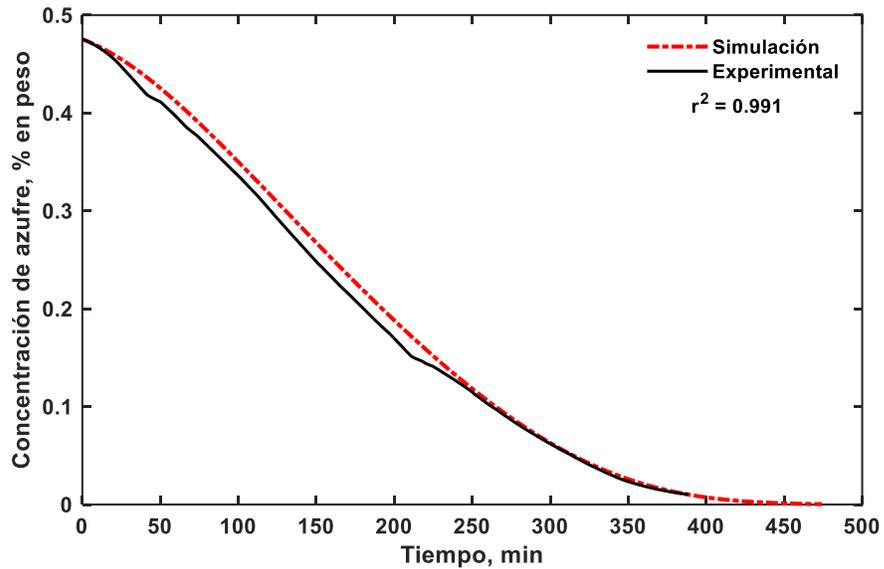


Figura 68. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 8.

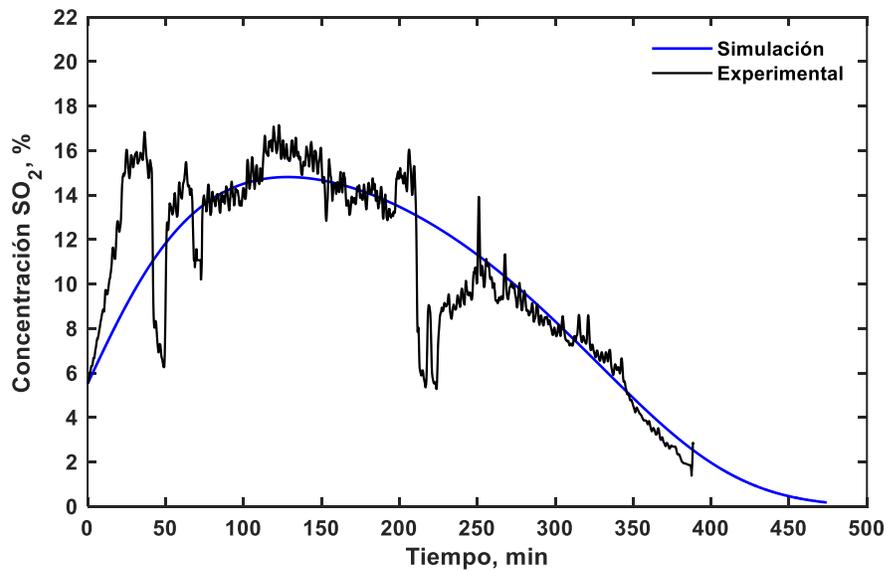


Figura 69. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO_2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 8.

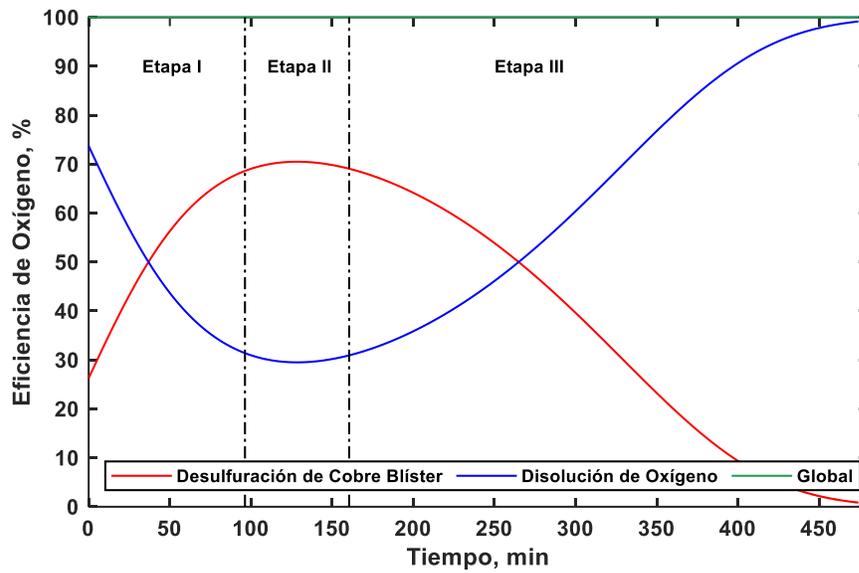


Figura 70. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para las reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 8.

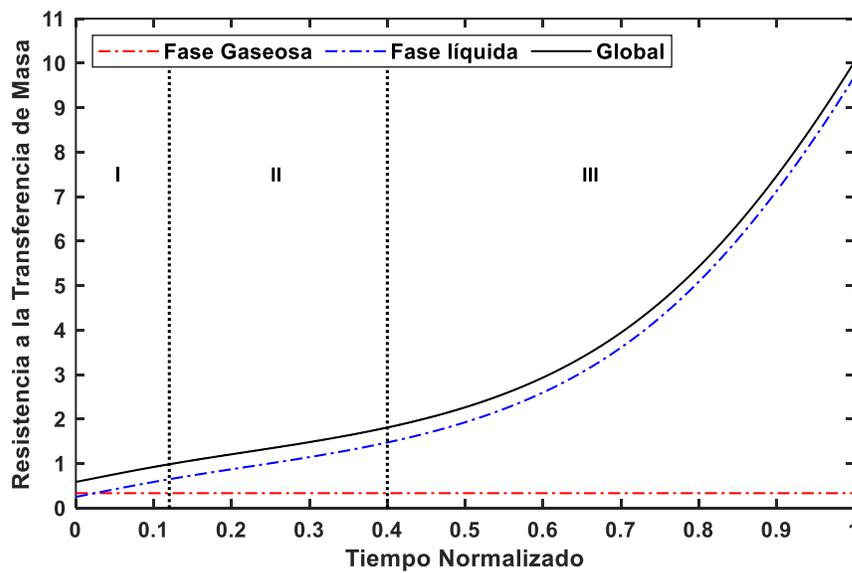


Figura 71. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 8.

Experiencia N° 10

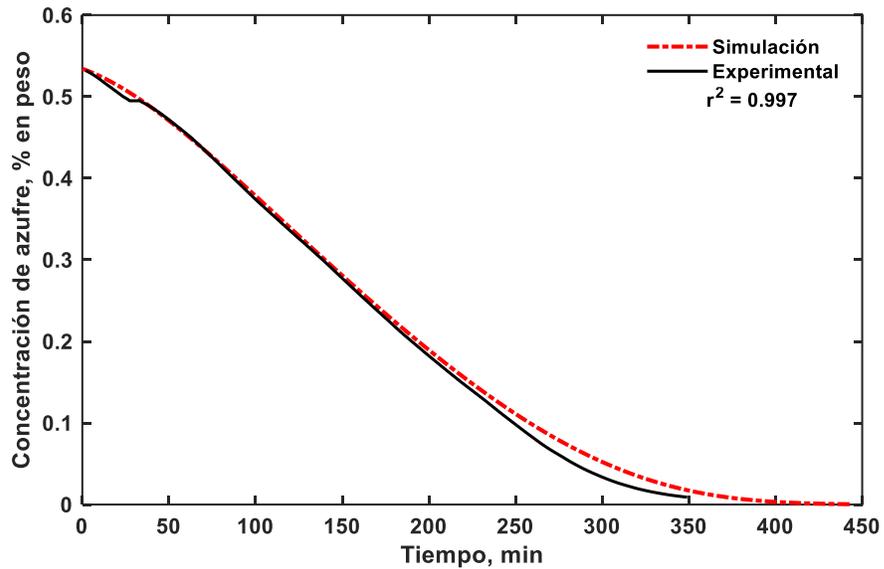


Figura 72. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 10.

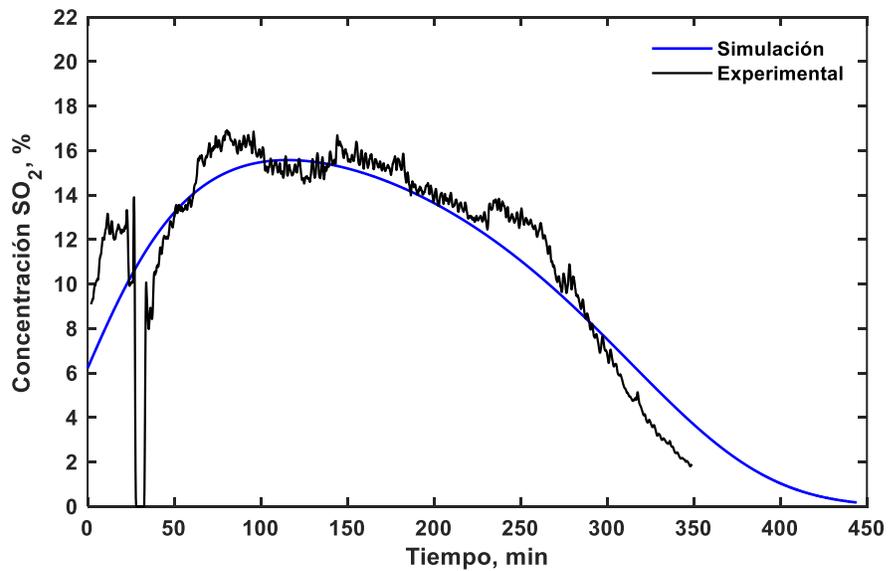


Figura 73. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO_2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 10.

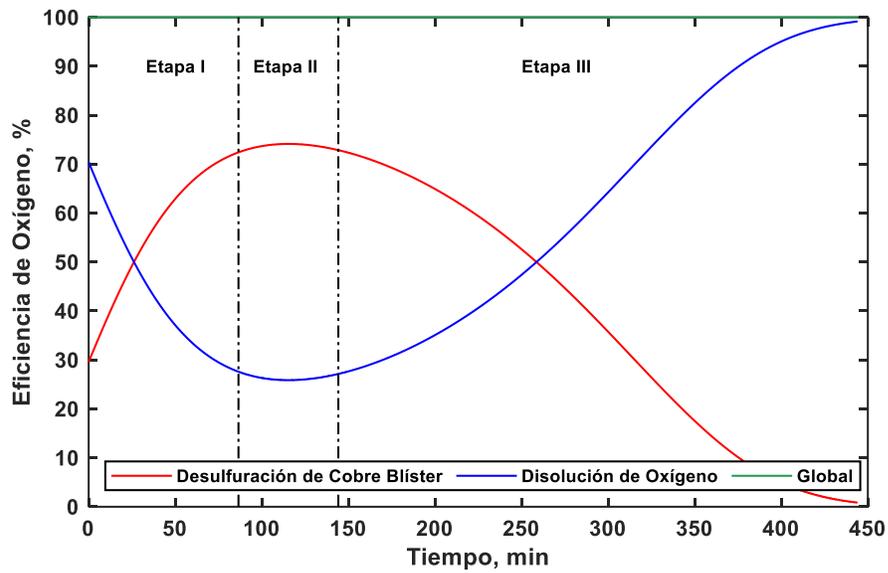


Figura 74. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para la reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 10.

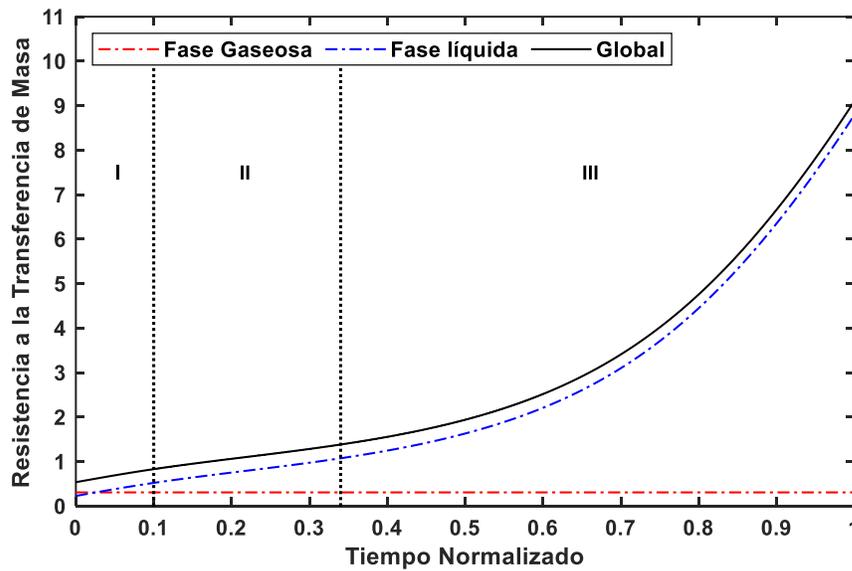


Figura 75. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 10.

Experiencia N° 11

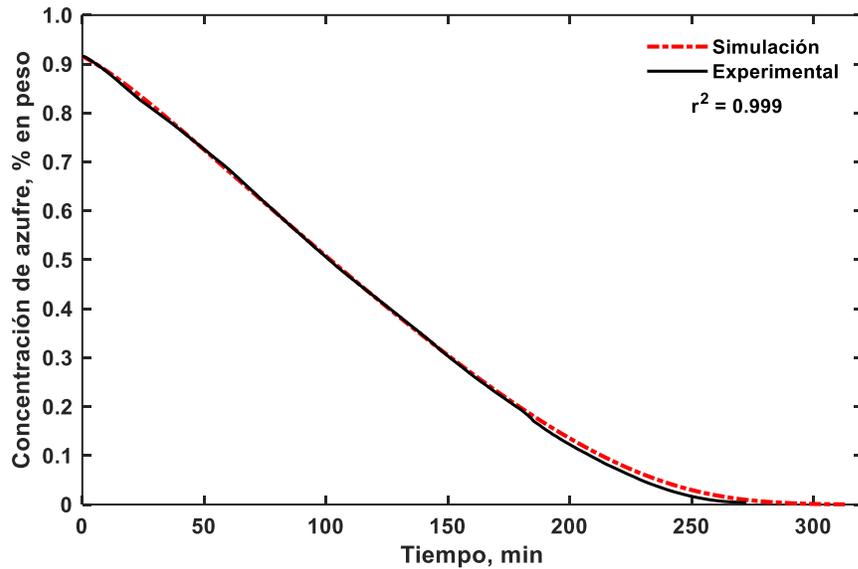


Figura 76. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 11.

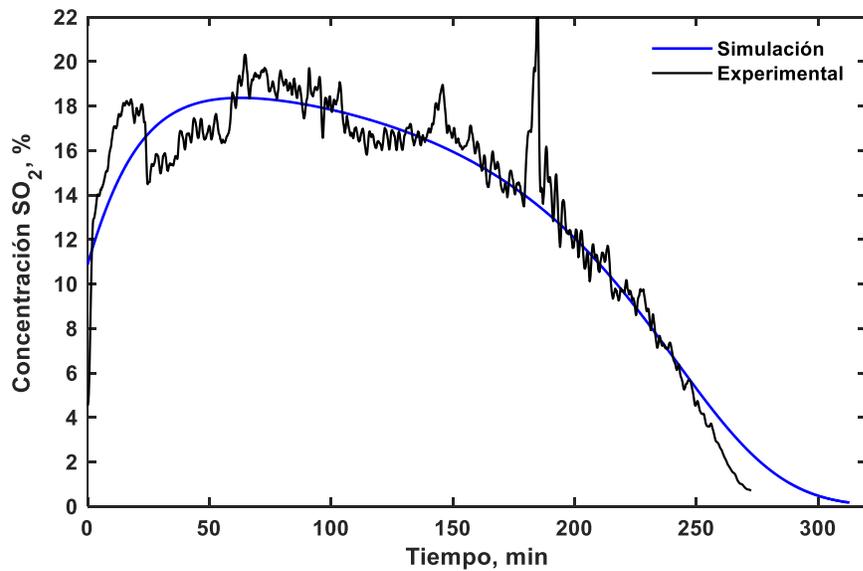


Figura 77. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO_2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 11.

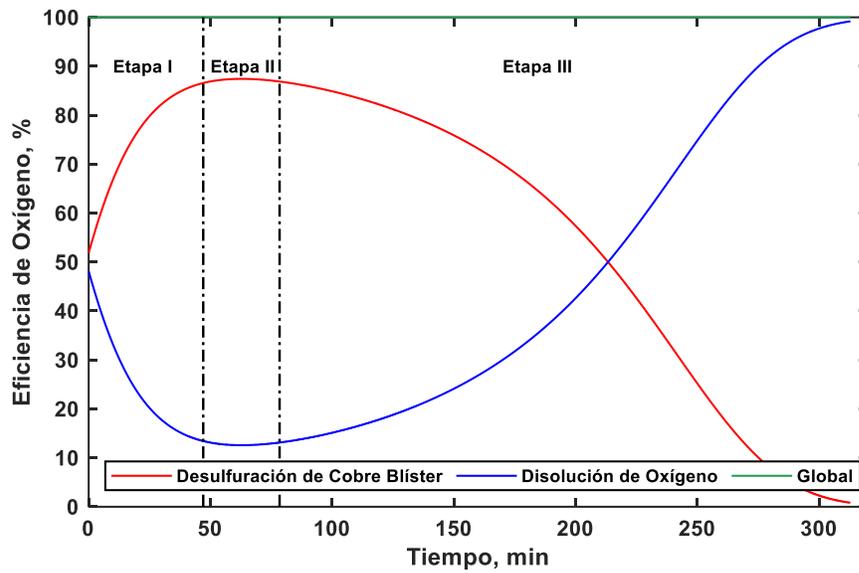


Figura 78. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para las reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 11.

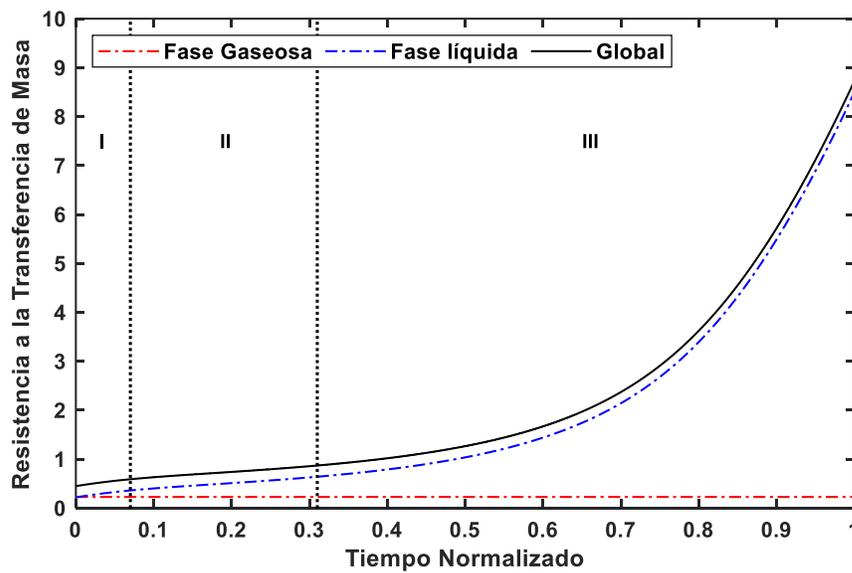


Figura 79. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 11.

Experiencia N° 12

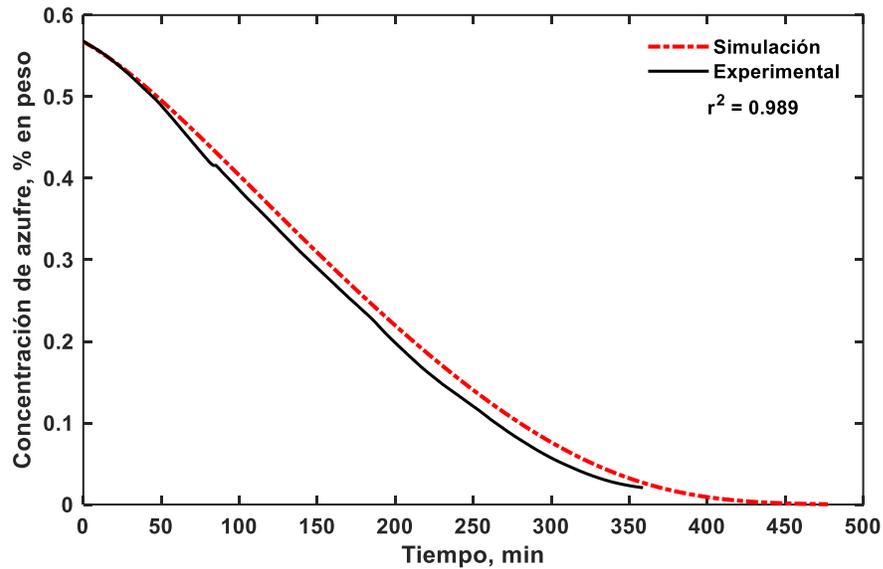


Figura 80. Comparación de la evolución de la concentración de azufre remanente en el cobre blíster fundido de los resultados simulados por el modelo cinético y los datos experimentales para el experimento N° 12.

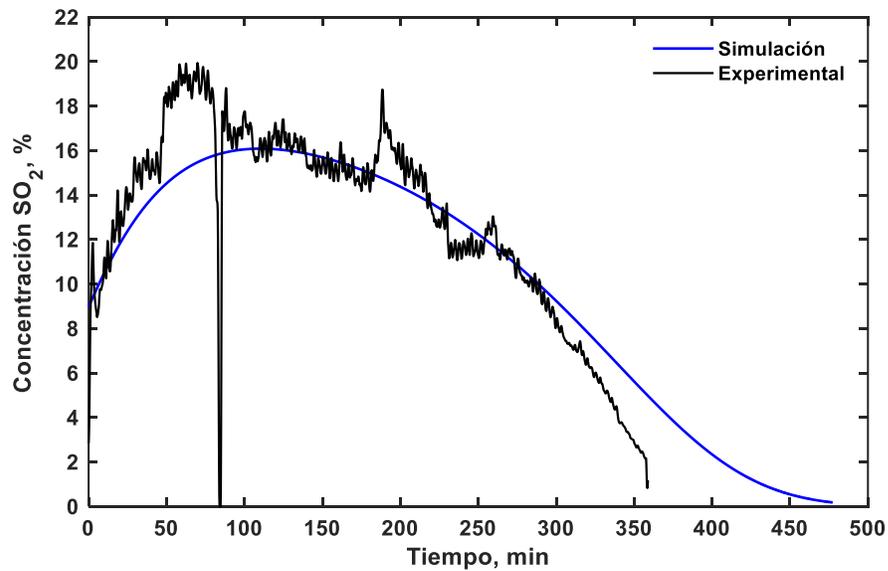


Figura 81. Comparación de la evolución de la tasa de generación de SO_2 de los resultados del modelo cinético y los datos experimentales, para el experimento N° 12.

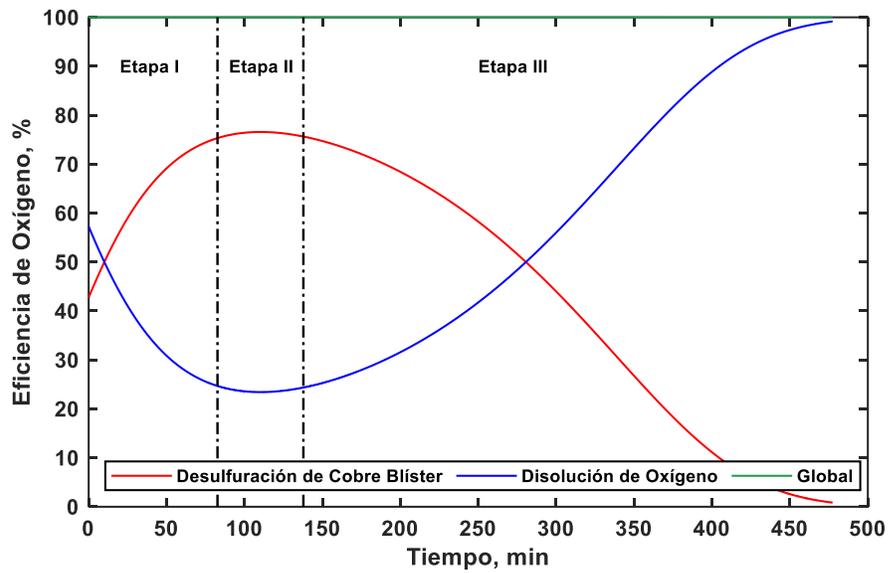


Figura 82. Evolución de la eficiencia de consumo de oxígeno para las reacciones de desulfuración, disolución de oxígeno y el rendimiento global del proceso para el experimento N° 12.

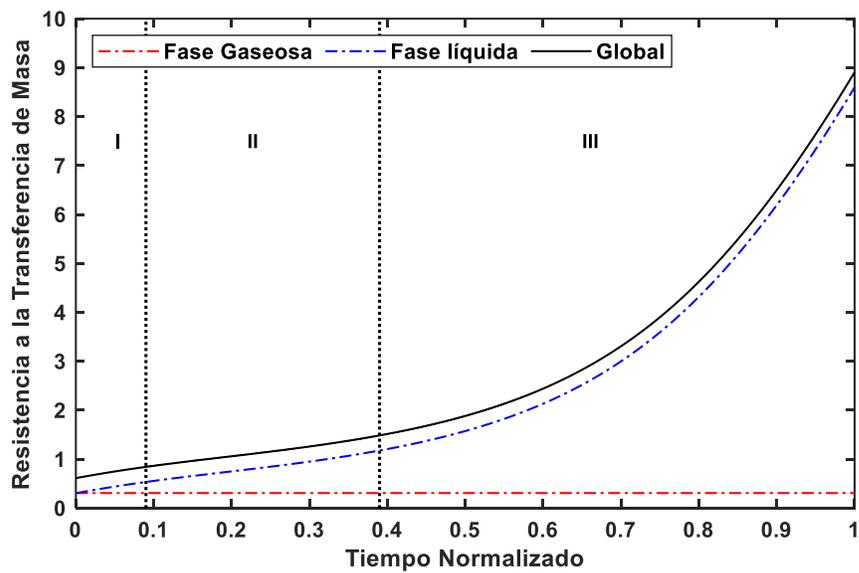


Figura 83. Evolución de las resistencias a la transferencia de masa en las fases líquidas y gaseosa y global para el experimento N° 12.

8.5. Código en Matlab® para el modelo cinético

```
clear
clc

%Datos

Lf_1 = 4.1/100; %Posición inicial de la burbuja respecto de la superficie,
m.
T_1 = 1546; %Temperatura, K.
Q_1 = (0.4546/60000)*T_1/298; %Caudal de gas inyectado, m3/s.
W_1 = 2.500; %Masa de cobre, kg.
f = 7.9433; %Frecuencia de formación de burbujas, 1/s.
db_1 = 2.1138/100; %Diámetro de burbuja, m.
Vb_1 = 4.9451/(100^3); % Volumen de burbuja, m3.
ub_1 = 0.8973; %velocidad de ascenso, m/s.
Ab_1 = 1.7555e-3; %Área de burbuja, m2.
PMs=32.06/1000; % Peso molecular, kg/mol.
PMo=16/1000; % Peso molecular, kg/mol.
R_1 = 8.314; %Constante de los gases, m3 Pa / (K mol).
Po2cte_1 = 21278.25; % Presión de oxígeno inicial, Pa.
rho1 = 7800; %densidad de cobre líquido kg/m3.

K1 = 3.1e6/(rho1^3/(100^3*PMo^2*PMs)); %constante de equilibrio para
reacción de desulfuración homogénea.
K2 = 0.334*(rho1/(100*PMo))^2; %Constante de equilibrio para reacción de
disolución de oxígeno.

% Determinación de Coeficientes de transferencia de masa a partir de
correlaciones teóricas.

ko = (2*(Do_cu/(100^2)*ub_1/(pi*db_1))^0.5); %m/s
ks = (2*(Ds_cu*ub_1/(pi*db_1))^0.5); %m/s
ko2 = 1.77*Do2_n2/db_1*((db_1*ub_1)/Do2_n2)^0.5; %m/s
kso2 = 1.77*Dso2_n2/db_1*((db_1*ub_1)/Dso2_n2)^0.5; %m/s

% Creación de vectores de coeficientes de transferencia de masa.
ko1 = [ko/11 ko/9 ko/7 ko/5 ko/3 ko ko*3 ko*5 ko*7 ko*9 ko*11];
ks1 = [ks/11 ks/9 ks/7 ks/5 ks/3 ks ks*3 ks*5 ks*7 ks*9 ks*11];
ko21 = [ko2/11 ko2/9 ko2/7 ko2/5 ko2/3 ko2 ko2*3 ko2*5 ko2*7 ko2*9
ko2*11];
kso21 = [kso2/11 kso2/9 kso2/7 kso2/5 kso2/3 kso2 kso2*3 kso2*5 kso2*7
kso2*9 kso2*11];

kg = [ko21;kso21];
kl = [ko1;ks1];

A = combvec(kg,kl); %Comando que crea una combinación de vectores.

for k = 1:121; %Cantidad de simulaciones totales.

    ko2_1 = A(1,k);
    kso2_1 = A(2,k);
    ko_1 = A(3,k);
    ks_1 = A(4,k);
```

```

i=1;

    Cs_seno_1(i)= 2228.328; % Condición inicial de concentración de azufre
en el seno del fundido, mol/m3
    Co_seno_1(i) = 300; % Condición inicial de concentración de azufre en
el seno del fundido, mol/m3
    Cs_equil_1(i,1) = Cs_seno_1(i);
    Co_equil_1(i,1) = Co_seno_1(i);

a=1000; % Condición inicial para ciclo while.

while a>100

    pf_1=Lf_1/50; %Ancho del intervalo
    for j=1:Lf_1/pf_1

        Pso2_equil_1(i,j) = K1*Cs_equil_1(i,j)*(Co_equil_1(i,j))^2;
        Po2_equil_1(i,j) = (Co_equil_1(i,j)^2)/K2;

%Resolución de ecuaciones diferencial ordinaria.

        lspan_1=pf_1*[j-1 j];
        yo2_1(i,1) = 21278.25;
        [Lf1_1,Po2_1] = ode45(@(Lf1_1,Po2_1) -Ab_1*ko2_1*(Po2_1 -
Po2_equil_1(i,j))/(ub_1*Vb_1),lspan_1,yo2_1(i,j) ); %y0 -> Lf inicial
        yo2_1(i,j+1)=Po2_1(end);
        Po2_seno_1(i,j)=Po2_1(end);

        yso2_1(i,1)=0;
        [Lf2_1,Pso2_1] = ode45(@(Lf2_1,Pso2_1) Ab_1*kso2_1*(Pso2_equil_1(i,j)-
Pso2_1)/(ub_1*Vb_1),lspan_1,yso2_1(i,j) ); %y0 -> Lf inicial
        yso2_1(i,j+1)=Pso2_1(end);
        Pso2_seno_1(i,j)=Pso2_1(end);

clear Lf1 Lf2 Po2_1 Pso2_1

% Resolución de polinomio de cuarto grado.
%0=a0 + a1*x + a2*x^2 + a3*x^3 + a4*x^4

        a0 =-0.5*ko_1*ks_1*Co_seno_1(i)*(R_1^2)*(T_1^2) -
ko2_1*ks_1*Po2_seno_1(i,j)*R_1*T_1- kso2_1*ks_1*Pso2_seno_1(i,j)*R_1*T_1;
        a1 =0.5*ko_1*ks_1*(R_1^2)*(T_1^2);
        a2 =((ko2_1*ks_1*R_1*T_1)/K2 - ko2_1*kso2_1*K1*Po2_seno_1(i,j) +
kso2_1*ks_1*K1*Cs_seno_1(i)*R_1*T_1 -
0.5*kso2_1*ko_1*K1*Co_seno_1(i)*R_1*T_1);
        a3 = 0.5*kso2_1*ko_1*K1*R_1*T_1;
        a4 = ko2_1*kso2_1*K1/K2;

        coeff = [a4,a3,a2,a1,a0];
        r = roots(real(coeff)); %Raíces del polinomio.
        Co_equil_1(i,j+1)= max(r(imag(r)==0)); %Raíz real y positiva de la
ecuación 5

        Cs_equil_1(i,j+1)= (R_1*T_1*ks_1*Cs_seno_1(i) +
kso2_1*Pso2_seno_1(i,j) )/( R_1*T_1*ks_1 + kso2_1*K1*(Co_equil_1(i,j+1)^2
));

```

```

end

dCs_seno_1(i)= (rho1/W_1)* ( (-Q_1/(R_1*T_1))*Pso2_seno_1(i,end)/f);
dCo_seno_1(i)= (rho1/W_1)* ( ( Q_1/(R_1*T_1)) * (Po2cte_1-
Po2_seno_1(i,end)-Pso2_seno_1(i,end))/f);

Cs_seno_1(i+1) = dCs_seno_1(i) + Cs_seno_1(i);
Co_seno_1(i+1) = dCo_seno_1(i) + Co_seno_1(i);

Co_equil_1(i+1,1)=Co_seno_1(i+1);
Cs_equil_1(i+1,1)=Cs_seno_1(i+1);

a = Cs_seno_1(i+1);

%Generador de gráfica.

plot(Cs_seno_1);
drawnow
pause(0.00000000000000000000000000000001)

i=i+1; % Siguiete iteración.

end

text1 = 'PruebaR';
text2 = '.mat';
s = strcat(text1,num2str(k),text2);
save(s);
n = length(Cs_seno_1);
t = (0:1/f:(n-1)*1/f)/60; % Tiempo, min
load('ajustel')
x = ajustel(t);
Cs_seno_1 = Cs_seno_1*100*Pms/rho1;
r2 = fR2(Cs_seno_1,x');
save(s);

clear Co_equil_1 Co_seno_1 Cs_equil_1 Cs_seno_1 dCo_seno_1 dCs_seno_1 ...
      Po2_equil_1 Po2_seno_1 Pso2_equil_1 Pso2_seno_1 n t x yo2_1 yso2_1 r2

end

```