

**Universidad de Concepción
Escuela de Graduados**

**Departamento de Metalurgia
Facultad de Ingeniería**



**“DESARROLLO Y APLICACIÓN DE MODELOS DE CORROSIÓN
REFRACTARIA PARA UN CONVERTIDOR PEIRCE – SMITH”**

Por: **Christian Alejandro Goñi Alarcón**

Tesis presentada a la Escuela de Graduados de la Universidad de Concepción como requisito parcial para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Metalurgia.

Universidad de Concepción, Diciembre de 2004.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera dejar en evidencia mis más sinceros agradecimientos a todas aquellas personas que de una u otra manera han ayudado al logro de este trabajo. A los siguientes profesores y sin importar el orden, Roberto Parra, Luis Felipe Verdeja, Igor Wilkomirsky, Mario Sánchez, Rafael Padilla, Christian Hecker, y Arturo Barrientos. A la Sra. Teresa Pedreros por su constante preocupación en los detalles. A mis amigos Luis Baltierra y Aldo Quiero, y en general a todas las personas del DIMET de la Universidad de Concepción que apoyaron este trabajo.

Muy especialmente quiero agradecer a mi madre Lilian Goñi Carrasco y mi familia por su constante y desinteresado apoyo.



INDICE

RESUMEN	i
INTRODUCCION GENERAL	ii
PARTE I	CARACTERIZACION DE LAS FASES SÓLIDA Y LIQUIDAS
1. PROPIEDADES TERMOFISICAS DE LOS MATERIALES REFRACTARIOS	
1.1. Densidad y porosidad	3
1.2. Capacidad calorífica de los ladrillos refractarios	6
1.3. Conductividad térmica de los materiales refractarios	7
1.4. Propiedades del ladrillo con infiltración	12
1.5. Emisividad térmica de las superficies refractarias	15
2. PROPIEDADES MECANICAS DE OS LADRILLOS REFRACTARIOS	
2.1. Introducción	17
Módulo de elasticidad en materiales refractarios porosos	
El modulo de ruptura, MOR	20
Expansión térmica	24
3. PROPIEDADES FISICO QUIMCIAS DE LAS FASES LIQUIDAS	
3.1. Densidad	27
3.2. Capacidad calorífica	30
3.3. Viscosidad de las escorias,	31
3.4. Viscosidad de la mata y el blister	39
3.5. Tensión superficial y mojabilidad	40
3.6. Difusividad de materia en fase líquida	44
3.7. Conductividad térmica en fase líquida	46

PARTE II MODELACION TERMICA DEL CONVERTIDOR

4.	TRANSFERENCIA DE MOMENTUM NE LA FASE LIQUIDA	52
4.1.	Ecuaciones de movimiento del fluido y MEF	
4.2.	Condiciones de borde	
4.3.	Propiedades de la fase líquida	54
4.4.	Simulación numérica del campo de velocidades	55
4.5.	Capa límite mecánica	58
4.6.	Fenómenos de movimiento de la fase líquida	61
5.	TRANSPORTE DE CALOR EN EL MANTO REFRACTARIO DEL CONVERTIDOR	
5.1.	Introducción	64
5.2.	Geometría del convertidor	
5.3.	Propiedades de los materiales	67
5.4.	La energía involucrada	69
5.5.	Condiciones de borde	72
5.6.	Perfil térmico del convertidor	80
6.	VALIDACION DEL MODELO FISICO DEL COVNERTIDOR PS	
6.1.	Descripción de la operación de calentamiento	82
6.2.	Instrumentación del calentamiento	83
6.3.	Resultados y validación	86

PARTE III ANÁLISIS Y DESARROLLO DE MODELOS DE CORROSION

7.	TERMODINAMICA E INTERACCION FUNDIDO – REFRACTARIO EN EL CONVERTIDOR PEIRCE – SMITH	89
7.1.	Equilibrios en fase líquida	
7.2.	Equilibrios en fase sólida en el refractario	92
7.3.	Interacción líquido – refractario	99
8.	MODELO DE INFILTRACION	
8.1.	El fenómeno de infiltración en el ladrillo refractario	108
8.2.	Hipótesis del modelo de infiltración poral	109
8.3.	Micro estructura del ladrillo refractario	110
8.4.	Mojabilidad y fuerzas capilares en materiales refractarios	113
8.5.	Balance de fuerzas dinámicas	116
8.6.	Nivel de infiltración del fundido al interior del poro	120
8.7.	Efecto de la viscosidad sobre la velocidad de infiltración	124
8.8.	Efecto del radio poral sobre la velocidad de infiltración	125
8.9.	Efecto de la temperatura sobre la velocidad de infiltración	126
8.10.	Tiempo total de infiltración	127
9.	MODELO DE DISOLUCION DEL REFRACTARIO	
9.1.	Introducción	129
9.2.	Hipótesis del modelo	
9.3.	Derivación del modelo	130
9.4.	Control cinético difusivo	133
9.5.	Control cinético químico	138
9.6.	Control cinético capilar	142
10.	DESGASTE TERMOMECAICO	
10.1.	El problema de la fatiga térmica	143
10.2.	El choque térmico o <i>spalling</i>	145
10.3.	Choque térmico severo en materiales homogéneos	146
10.4.	Choque térmico suave en materiales homogéneos	147
10.5.	Choque térmico para ladrillos y refractarios porosos	149
10.6.	Efecto de la expansión térmica	153

10.7.	Modelo de avance de grieta CPS	154
-------	--------------------------------	-----

11. MODELO DE DESGASTE NODAL

11.1.	Introducción	162
11.2.	Fundamentos del MDN	164
11.3.	Resolución de la ecuación del calor mediante el MEF	172
11.4.	Aplicación del MDN a los convertidores <i>Peirce – Smith</i>	174

PARTE IV MEDICIONES Y RESULTADOS

12. RECOPIACIÓN DE DATOS OPERACIONALES

12.2.	Instrumentación del convertidor	179
12.3.	Mediciones térmicas durante la operación de calentamiento	
12.4.	Mediciones térmicas durante el proceso de conversión	
12.5.	Medición del desgaste del convertidor	182
12.6.	Superficie del ladrillo refractario	185
12.7.	Infiltración del ladrillo refractario	

13. RESULTADOS

13.2.	Corrosión química del refractario	188
13.3.	Fatiga térmica del refractario	191
13.4.	Resultados de perfiles de corrosión	194

PARTE V CONCLUSIONES Y DISCUSIONES

14. CONCLUSIONES Y DISCUSIONES

14.1.	Desgaste global del refractario	
14.2.	Control de la corrosión del ladrillo	201

15. ANEXOS

15.1.	Factor de toberas	203
15.2.	Bibliografía general	211

INTRODUCCIÓN GENERAL



A. OBJETIVO

El presente trabajo tiene como objetivo principal el desarrollar y aplicar modelos que permitan describir el fenómeno de desgaste¹ del revestimiento refractario del convertidor Peirce – Smith², utilizado en los procesos de conversión de ejes de cobre de alta ley provenientes de los hornos de fusión flash. Para poder llevar a cabo este objetivo, se ha tomado en cuenta los fenómenos físico químicos y termo mecánicos que influyen principalmente en la degradación del material refractario constituyente del convertidor. Finalmente, se ha realizado una comparación de los resultados teóricos con los observados de un convertidor real en operación, y se ha procedido a la validación de los modelos desarrollados.

B. EL PROBLEMA DE LA CORROSIÓN DE REFRACTARIOS

La corrosión³ del ladrillo refractario es la degradación de sus constituyentes por acción de un fluido infiltrante y corrosivo. Este es un problema fundamental, y se trata de disminuir en las fundiciones para evitar el desgaste prematuro de los equipos y hornos utilizados en los procesos y operaciones a altas temperaturas. En particular, se centra el interés en los hornos utilizados en el proceso de conversión de eje de cobre, conocidos como convertidores *Peirce – Smith*, CPS. Estos hornos están constituidos principalmente de refractarios básicos de magnesita - cromita. Por ejemplo, en la [Figura B.1.](#), se muestra un detalle de la zona de toberas del Convertidor que ya ha tenido un tiempo apreciable de funcionamiento.



¹ Desgaste. Significa en forma general, cualquier fenómeno de degradación del material refractario ya sea por corrosión química, fatiga térmica o erosión.

² De aquí en adelante, las denominaciones 'convertidor *Peirce – Smith*', 'convertidor PS' y 'CPS' son completamente equivalentes.

³ Corrosión. Es el desgaste del refractario debido exclusivamente a un proceso físico químico de disolución continua del sólido en el fundido.



Figura B.1. Vista interior de la corrosión sufrida por el refractario en la zona de toberas

Se puede observar el agresivo ataque a que ha sido sometida esta zona en particular, el resalte característico del diseño del CPS parte, prácticamente ha desaparecido como consecuencia de la acción corrosiva del medio fundido y las sollicitaciones termomecánicas en la estructura del horno. También puede observarse que las toberas prácticamente no existen ya que se han corroído. En consecuencia, lo que se observa son las agujeros de la pared refractaria en donde el acero de las toberas está formando parte de la estructura del ladrillo como consecuencia de su destrucción y semi fusión por las altas temperaturas que son características en esta zona del convertidor.

En la **Figura B.2.**, se muestra el detalle de la pared y culata del convertidor. Aquí se aprecia la acción corrosiva en profundidad del convertidor la que no ha sido uniforme. Por ejemplo, en la zona superior del convertidor (techo), la pared refractaria no muestra signos de mucho desgaste como si lo exhibe la zona inferior, particularmente la zona de toberas. La pared lateral muestra grados variables de corrosión como también la culata posterior.

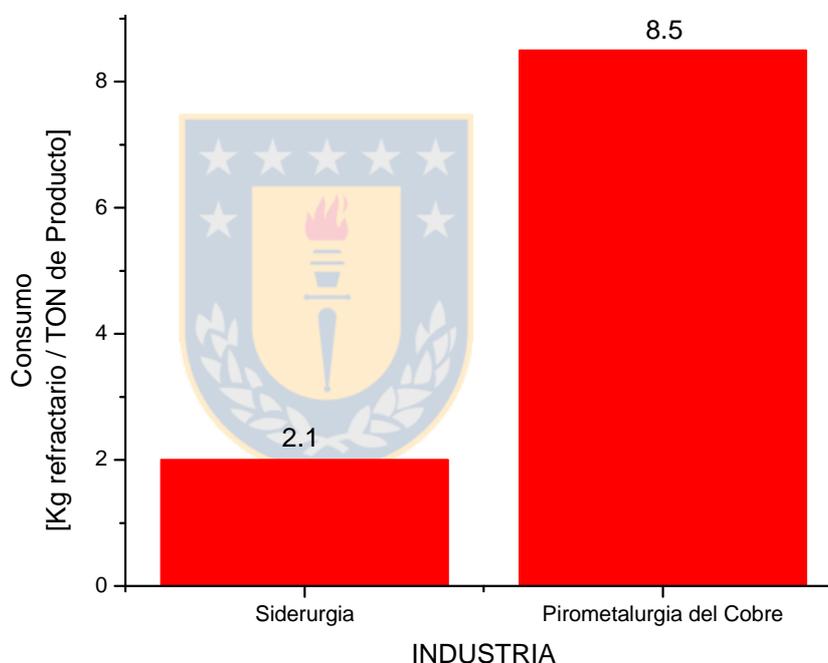


Figura B.2. Vista interna del convertidor de la zona opuesta a la línea de toberas

Esto se debe claramente, a que la superficie interna del convertidor ha sido sometida a la acción corrosiva del fundido sólo en su parte inferior. Aunque algunas veces debido a las acciones de llenado y vaciado del convertidor, la zona superior recibe ataque corrosivo pero es muy inferior comparado a la zona que esta en contacto directo con el fundido, y particularmente la zona de toberas.

Todas estas situaciones descritas permiten dar una idea del problema de la corrosión del refractario del convertidor. La importancia tecnológica que implica el estudio de la corrosión de los refractarios, puede ser graficada comparando los consumos específicos de refractarios por las dos industrias metalúrgicas, principales consumidoras de refractarios en Chile, la Siderurgia y las Fundiciones de Cobre. La industria Siderúrgica Chilena con una producción de 1,3 Mt/año de acero presenta unos consumos específicos de 2,0 kg. de refractario por tonelada de acero obtenido en BOF (convertidor básico con oxígeno) o en Horno Eléctrico. En el caso de la Metalurgia Extractiva del Cobre, se tienen unos niveles de 3,5Mt/año (2,5 Mt. de cobre blister y 1,0Mt de cobre de segunda fusión) de cobre, lo que significa un consumo específico de 8,0 kg por tonelada producida de cobre.

Esta situación descrita, puede verse en la [Figura B.3.](#),



[Figura B.3.](#) Consumos específicos de refractarios en el sector metalúrgico

Considerando un precio medio para el refractario de 1,0\$/ kg., se obtienen unos costos anuales de 2,6M\$/año en la siderurgia y de 28M\$/año para la metalurgia del cobre. La comparación se entrega en la [Figura B.4.](#)

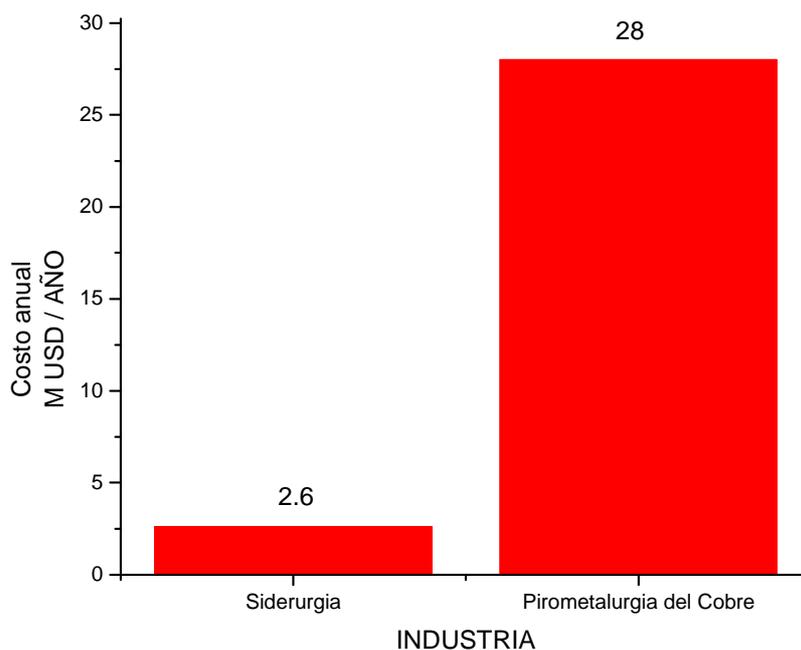


Figura B.4. Costos anuales (MUS\$/año) para el consumo de refractarios

Una circunstancia que puede parecer sorprendente y que es preciso analizarla con más detenimiento desde el punto de vista científico y técnico, es la gran diferencia existente entre el consumo específico de refractario en la industria del acero y del cobre a pesar de que los niveles térmicos promedio de los fundidos siderúrgicos alcanzan temperaturas de 1600°C mientras que en el cobre estarían alrededor de los 1200°C. No obstante, a favor del mayor consumo específico del cobre juega el factor de la temperatura de los eutécticos de los sistemas: Cu-Cu₂O; Cu-Cu₂S; Fe-FeS y Fe-Fe₂O₃, que pueden aparecer e infiltrarse por la porosidad abierta del refractario. Por otro lado, la vida operativa de los CPS viene condicionada por la resistencia a la corrosión de los materiales en las proximidades de las toberas de inyección de aire. La velocidad de desgaste de los refractarios se sitúa ente los 0,33 mm/hora y los 0,24 mm/hora en función del enriquecimiento en oxígeno del aire inyectado. El refractario situado alrededor de las toberas del CPS que pueda producir unas 90 ton. de cobre blister por carga, ha de ser sustituido después de verificarse 250 o 300 procesos de calentamiento - enfriamiento (coladas). El tiempo necesario para realizar la conversión de la mata de cobre (sulfuros de cobre y hierro) o del metal blanco (sulfuro cuproso) a cobre blister se sitúa en torno a las cuatro horas y media, por lo cual, el número de operaciones de carga y colada al día del CPS es de cinco.

El problema del desgaste del refractario del CPS es extremadamente complejo e incierto ya que su cuantificación es impracticable y no se esta seguro de si efectivamente hubo o no desgaste termo mecánico en ciertas zonas del convertidor. Este es un problema que jamás ha sido analizado y no existen teorías que puedan describirlo. En este sentido, una simple teoría general de la corrosión de refractarios y estructuras cerámicos, no existe. La interrelación infiltración⁴ – disolución - porosidad no es suficiente para tomar en cuenta todas las interacciones posibles en el proceso de corrosión química con los muchos parámetros involucrados. Esta complejidad podría proveer la razón para el poco conocimiento actual de la

⁴ Infiltración. Aunque se utiliza en forma indistinta del término "*penetración*", se hace la distinción refiriéndose como infiltración a la capacidad del fundido para una vez dentro de la porosidad abierta del ladrillo, ingresar y moverse a través de los límites de granos del ladrillo refractario. En el trabajo de tesis doctoral presente, se habla mas bien de infiltración la mayoría de las veces por cuanto la penetración es solo un paso inicial del movimiento del fundido en el refractario, luego la red porosa y de límites de granos conforma toda una red vial por la cual el fundido sigue su movimiento, o infiltración

resistencia a la corrosión de los materiales cerámicos y refractarios. Si se considera además, el efecto de la fatiga térmica⁵ el cual es fuertemente influenciado por situaciones aleatorias, es previsible el gran campo de incertidumbre relacionado al tema.

C. ESTADO DEL ARTE Y SUS MAS IMPORTANTES RESULTADOS

En la actualidad, se han reportado pocos trabajos relacionados a la degradación del convertidor PS. Estos trabajos sólo mencionan resultados de análisis post-mortem de los ladrillos atacados. También existe una mayor cantidad de pruebas experimentales exclusivamente de laboratorios. Siendo estas pruebas consistentes en pruebas de corrosión de tipo estáticos y dinámicos⁶. Sin embargo, la fenomenología asociada a este tipo de pruebas difiere considerablemente de la realidad presente en el proceso de conversión, por lo que su validez es cuestionable.

En el campo de la modelación del fenómenos de infiltración y corrosión, son relevantes los estudios realizados por el grupo de investigación, que está constituido por personal del Instituto de Innovación Minero Metalúrgico IM2 en asociación con la División Chuquicamata. Ellos, han logrado realizar varios trabajos sobre infiltración de ladrillos refractarios⁷, y también de simulaciones numéricas sobre un convertidor Teniente⁸. Estos estudios presentados por dichos investigadores, son un importante aporte y referente.

Actualmente, el equipo liderado por el Dr. Luis Felipe Verdeja de la Universidad de Oviedo, España, ha obtenido positivos resultados en la aplicación de metodologías novedosas para predecir la corrosión de refractarios a través del tiempo. Sus estudios han sido aplicados al caso de la fabricación de aceros, tanto en el horno alto como en los convertidores de acero, horno eléctrico y carro torpedo. El desarrollo obtenido por estas investigaciones ha hecho posible su aplicación a nuevas áreas, como la piro metalurgia del cobre. Bajo este interés, se ha conformado un equipo de investigación de la corrosión de ladrillos refractarios de convertidores PS, conformado por el Dr. Luis Felipe Verdeja, el Dr. Roberto Parra de la Universidad de Concepción y el Instituto Argentino de Siderurgia. Estas investigaciones se han llevado a cabo a través de trabajos de doctorado. Particularmente, se está analizando dos líneas de investigación, una referente a la modelación de los fenómenos de corrosión y otra dedicada a la caracterización de los ladrillos refractarios⁹. Este es el único equipo que logra incorporar una mayor cantidad de disciplinas en la investigación de la degradación del convertidor PS.

Debido a que las investigaciones de degradación de refractarios en el CPS son recientes, el estado real del conocimiento indica que no hay ninguna certeza sobre los reales mecanismos que determinan la vida útil de la mampostería. De esta manera, el presente trabajo de tesis es un real aporte al conocimiento y entendimiento del fenómeno de la degradación del refractario del CPS

⁵ Fatiga térmica, esta expresión engloba todos los fenómenos de desgaste del refractario ocasionados por el choque térmico, spalling químico, agrietamiento, inestabilidad de los defectos del refractario y en general cualquier falla del material que sea ocasionada por sollicitaciones termomecánicas y que signifiquen pérdida de material

⁶ R. A. McCauley, "Corrosion of Ceramics", © 1995 Marcel Dekker, Inc.

⁷ P. Ruz, R. Fuentes, A. Moyano (Codelco –Chile), "Mathematical modeling of copper infiltration of a refractory floor", Copper 2003, vol. IV – Pyrometallurgy (Book 2), Santiago, CHILE, 2003. Eds. C. Diaz, C. Landolt, T. Utigard.

⁸ P. Ruz, R. Fuentes, M. Rosales, A. Moyano (Codelco –Chile), "Physical simulation of covnerter refractory wear", Copper 2003, vol. IV – Pyrometallurgy (Book 2), Santiago, CHILE, 2003. Eds. C. Diaz, C. Landolt, T. Utigard.

⁹ V. Bazán, E. Brandaleze, R. Parra, "Interacción de refractarios de MgO-Cr₂O₃ con fases fundidas durante la conversión de matas de cobre", VII Jornadas Argentinas de Tratamiento de minerales. B. A., Argentina, 2004



RESUMEN

Actualmente, el alto consumo de ladrillos refractarios que compone la mampostería de los convertidores Peirce – Smith utilizados en los procesos de conversión de matas de cobre, es un problema tecnológico de relevancia. Este alto consumo es producto de la degradación del ladrillo refractario ocasionado por fenómenos de infiltración, disolución y fatiga térmica durante el tiempo de vida útil en el proceso. Sin embargo, debido al escaso estudio y entendimiento de estos fenómenos, es que en la actualidad no existe un cuerpo teórico unificado que permita describir el comportamiento de la degradación refractaria. En orden a establecer un entendimiento racional que permita desarrollar modelos de corrosión y desgaste como también de proveer una metodología de estimación de la vida útil del material refractario, se ha desarrollado la presente tesis doctoral.

En este trabajo, se han tomado en cuenta los fenómenos de infiltración, disolución química y fatiga térmica como las más relevantes, donde el efecto conjunto de estos fenómenos es el causante de la degradación generalizada del ladrillo. La aplicación de los modelos desarrollados se ha realizado a través del uso y adaptación del modelo de desgaste nodal (MDN). El MDN es una herramienta de modelación de la corrosión nodal de materiales sólidos, y ha sido desarrollado en la Universidad de Oviedo con positivos resultados en el campo de la siderurgia. Como resultado, se obtiene un nuevo perfil desgastado de la superficie interna del convertidor, al cabo de cierto período de su funcionamiento. Al comparar estos resultados con los obtenidos de mediciones de la práctica industrial, se ha comprobado un rango de error del orden de 10% respecto del nivel real de la corrosión. Sin embargo, los modelos logran reproducir la tendencia evidenciada en la práctica, y los errores se deben principalmente a una fuerte componente aleatoria que posee el fenómeno termomecánico de fractura del refractario, como la operación de conversión.

Como resultado del trabajo de tesis, se ha obtenido las ecuaciones cinéticas que describen la corrosión química del ladrillo como los modelos matemáticos que logran predecir los perfiles desgastados del convertidor. Además, se desarrolló un modelo de fractura por fatiga térmica como también una adaptación del MDN al proceso de conversión Peirce – Smith. Todos estos desarrollos forman una nueva metodología de entendimiento y cuantificación racional del desgaste refractario cuyos resultados han sido positivos.

PARTE I

CARACTERIZACION DE LAS FASES SÓLIDA Y LÍQUIDA



INTRODUCCIÓN

La variable más relevante en la formulación de modelos que pueden describir los fenómenos de corrosión del ladrillo refractario de un convertidor PS es la temperatura. Esta variable afecta a las fases sólida (refractario) y líquida (escoria y mata) que participan del proceso de la corrosión a través de influir en sus propiedades. Esto se debe a que la mayoría de las propiedades tanto del ladrillo como de las fases líquidas, son funciones de la temperatura, lo que significa que los modelos deberán tomar en cuenta esta funcionalidad en orden a obtener una mejor representación del proceso corrosivo.

En particular, para poder caracterizar el tipo de ladrillo refractario, se deben conocer sus propiedades termofísicas y mecánicas las que están fuertemente perturbadas debido a la presencia de porosidad. En consecuencia, en los materiales refractarios, la porosidad es una característica microestructural que siempre debe ser considerada al momento de caracterizar sus propiedades.

En el caso de las fases líquidas tales como escorias y matas de cobre, el problema de la caracterización de sus propiedades es aún más complejo, debiéndose esto a la poca información existente. La causa de este vacío se debe en gran parte, a la dificultad de poder medir y observar a elevadas temperaturas las variables conducentes a la determinación de propiedades.

En este [Capítulo 1.](#), se muestra el resultado del análisis del estado del arte sobre las investigaciones experimentales que describen las propiedades de ladrillos refractarios de magnesita – cromita y las escorias y matas de cobre que participan en el proceso de la conversión de eje de cobre en horno PS.



1. PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE LOS MATERIALES REFRACTARIOS

Se entiende por propiedades termo físicas a las termodinámicas (capacidad calorífica C_p , densidad ρ y expansión térmica α), y las de transporte (conductividad térmica k , coeficiente de difusión de materia D , coeficiente de difusión térmico α_{th}). Por su parte, las propiedades mecánicas de interés en este trabajo, son el módulo de elasticidad o módulo de *Young* E , y el módulo de ruptura MOR. Un material refractario es una estructura porosa cuya naturaleza atómica es iónico – covalente (naturaleza no metálica) y que es muy estable en un amplio rango térmico pudiendo soportar elevadas temperaturas además de la acción corrosiva de otras sustancias en contacto, tales como escorias y matas de cobre. Esta clase de materiales es ampliamente utilizado en la construcción de hornos pirometalúrgicos y en el caso de los convertidores *Peirce – Smith* corresponden a ladrillos porosos básicos de *magnesita – cromita* de calidad media.

Como ya se ha hecho mención, la naturaleza porosa de los ladrillos refractarios es el principal factor de perturbación de sus propiedades termo físicas y mecánicas. La porosidad representa el volumen "vacío" (generalmente llenado con aire) en el interior del ladrillo. La porosidad puede estar abierta dando lugar a redes interconectadas de poros en el ladrillo por lo que este es permeable a los fluidos que lo circunden. En el caso de que la porosidad se encuentre cerrada, esta se comporta como una verdadera fase dispersa ocluida en el interior del ladrillo refractario y no hay acceso a este volumen por lo que se dice que el ladrillo es impermeable. En los ladrillos básicos de magnesita del convertidor PS, sobre un 95% de la distribución total de poros es abierta. Se ha podido constatar que los efectos de ambos tipos de porosidad sobre las propiedades termodinámicas de los ladrillos son bastante análogos, no siendo así en el caso de las propiedades de transporte. Esto se debe a que las propiedades de transporte son direccionales y por ello la perturbación que pueda ejercer el tipo de porosidad sobre la micro morfología del refractario poroso es algo que hay que tener en cuenta. En la practica, es muy difícil y a veces imposible acceder a información tan específica y muchas veces no existen investigaciones ni menos aun modelos que describan el comportamiento de las propiedades de transporte con respecto al tipo de porosidad. Por ello y basándose en que en los ladrillos de interés en este trabajo, poseen cerca de un 95% de porosidad abierta, es que se asumirá el efecto de la porosidad cerrada dentro de la porosidad abierta.

1.1. Densidad y porosidad¹

1.1.1. Densidad real y aparente

En los ladrillos refractarios debido a su característica microestructural porosa, se utiliza el concepto de densidad real y aparente. Se entiende por densidad aparente aquella que considera el volumen tanto del sólido como de poros, en cambio la densidad real del ladrillo se refiere sólo a su masa sólida (o granos del refractario). En consecuencia, la densidad aparente resulta algo menor que la densidad real o teórica dependiendo del porcentaje de porosidad que el ladrillo presente. Esta funcionalidad se muestra en la siguiente ecuación (1.1.1)

$$\rho_{ap} = \rho_{teo} \left(1 - \frac{\%P_{total}}{100} \right) \quad (1.1.1)$$

ρ_{ap} densidad aparente o de bulk

¹ J. F. Shackelford, "Introducción a la ciencia de los materiales para ingenieros", (c) 1998 4^o Edición. Prentice Hall.

ρ_{teo} densidad real o teórica
 P_{total} porosidad total

Por su parte, la densidad real o teórica, se determina a partir de las densidades y porcentaje en peso de los constituyentes individuales del ladrillo refractario. En términos matemáticos, el valor de la densidad real esta dado por la siguiente ecuación,

$$\rho_{\text{teo}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \rho_i p_i}{\sum_{i=1}^{i=n} p_i}; \quad i = 1, n \quad (1.1.2)$$

p_i porcentaje en peso del constituyente "i" en el sólido refractario
 ρ_i densidad real del constituyente "i" en el sólido refractario

Se asume que la densidad de cada constituyente individual en la ecuación (1.1.2), corresponde a una densidad real del constituyente denso.

En la practica, la estimación de la densidad aparente mediante la expresión (1.1.1), suele caer en errores aunque no considerables. Esto se debe a que los constituyentes granulares del ladrillos pueden formar fases entre dando lugar a cambios de densidad. Esta formación de fases entre constituyentes es producida durante el proceso de fabricación del ladrillo el cual es sometido a calentamientos y sinterización. Sin embargo, como un primera aproximación, la metodología descrita es aceptable.

1.1.2. Densidad de los ladrillos porosos de magnesita - cromita

Los ladrillos de magnesita cromita poseen una porosidad entre un 14 a 17%. Si consideramos la composición de un ladrillo de calidad convencional que se utiliza en los CPS industriales, cuya composición y densidades se entrega en la [Tabla I.1.1.](#),

Tabla I.1.1 Densidades de bulk de los óxidos refractarios

	MgO	Cr ₂ O ₃	FeO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Densidad real, ρ [kg/m ³]	3580	4200	5040	3340	2300	3600
% Peso, p	61.5	19.3	9.7	1.1	1.5	6.9

,se obtiene un valor ponderado de 3820 [kg/m³] para la densidad real, y de acuerdo a la ecuación(1.1.1), se obtiene una densidad aparente² entre 3280 [kg/m³]. Este cálculo permite visualizar que a medida que aumenta la porosidad del ladrillo refractario disminuirá la densidad aparente de este, ya que está incrementándose el espacio vacío bajo un mismo volumen. En forma mas general, se ha construido el grafico que muestra la [Figura I.1.1.](#), para ladrillos de magnesita – cromita con diferentes tipos de porosidad.

² Este valor ha resultado algo mayor a lo encontrado en las especificaciones de proveedores de ladrillos, 3100 - 3180 [kg/m³], debiéndose esto a las razones dadas en el punto [1.1.1.](#)

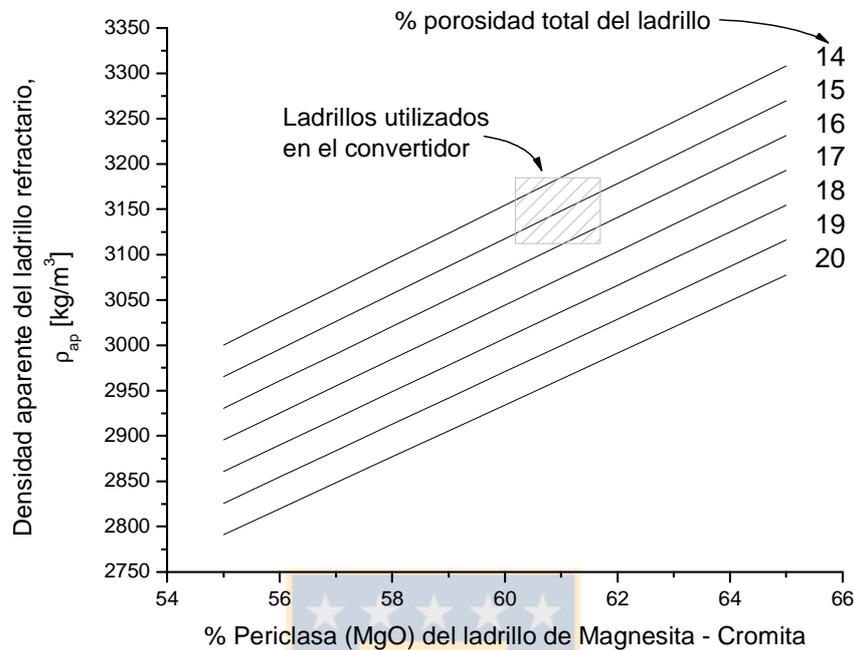


Figura I.1.1. Efecto del contenido de periclasa del ladrillo sobre su densidad aparente determinados mediante la ecuación (1.1.1) y los datos de la Tabla I.1.1

En el caso del ladrillo típico de construcción del CPS, se ha determinado del análisis de varios datos de planillas de proveedores³ de ladrillos refractarios y sus propiedades, que la densidad aparente del puede calcularse con bastante precisión mediante la siguiente correlación,

$$\rho_{ap} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 9883 - 70.506(\% \text{MgO}) - 150.342(\% \text{Cr}_2\text{O}_3) + 83.648(\% \text{Fe}_2\text{O}_3) - \dots \quad (1.1.3)$$

$$\dots - 34.502(\% \text{Al}_2\text{O}_3) - 190.29(\% \text{SiO}_2) - 29.705(\% \text{CaO})$$

La ecuación (1.1.3) se ha determinado mediante el ajuste de la densidad a la composición química de varios tipos de ladrillos dados por los proveedores. El ajuste realizado corresponde a una ecuación lineal multi variable que logra explicar por lo menos el 98% de los datos considerados. También, en pruebas⁴ de laboratorio realizadas con ladrillos de *periclasa – cromita* se ha podido construir el siguiente gráfico,

³ RHI Refractories, Harbison – Walker Refractories, RECSA Refractarios Chile

⁴ Trabajo de tesis de magíster en desarrollo en la Universidad de Oviedo.

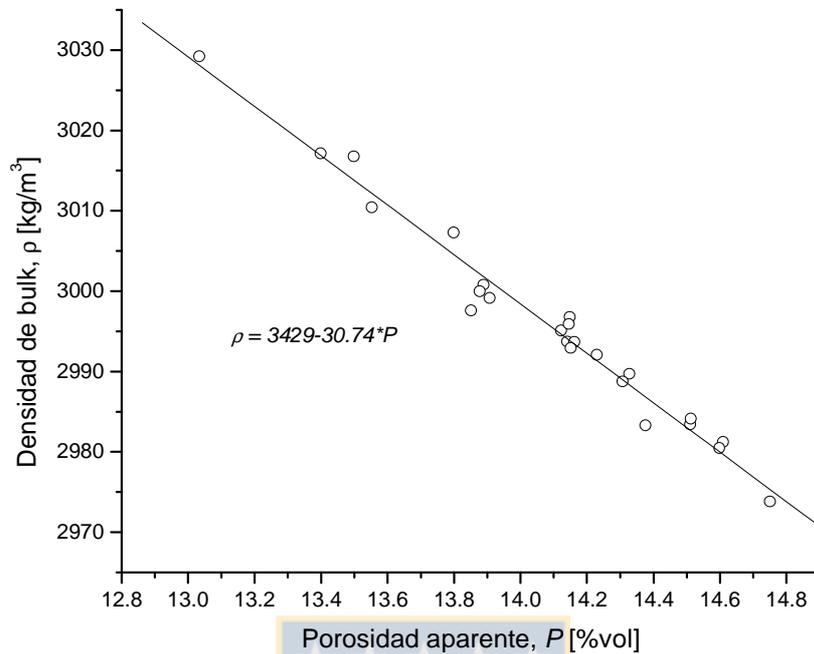


Figura 1.1.2. Efecto de la porosidad sobre la densidad del ladrillo refractario de magnesita – cromita utilizado en el CPS

De la grafica de la Figura 1.1.2., se ha podido correlacionar los datos mediante el ajuste de una recta,

$$\rho_{ap} \left[\frac{kg}{m^3} \right] = 3429 - 30.74 * P \quad (1.1.4)$$

1.2. Capacidad calorífica de los ladrillos refractarios

La capacidad calorífica de los materiales es una propiedad termodinámica que cuantifica la cantidad de calor que una determinada masa de este material puede acumular. Su importancia reside en el hecho de que es junto a la densidad, responsable término acumulación de calor en la ecuación de J. L. Fourier⁵,

$$\underbrace{\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{acumulación de calor en el material}} = \underbrace{\nabla \cdot (k \nabla T)}_{\text{transporte de calor por conducción}} + \underbrace{S_T}_{\text{generación o consumo de calor}} \quad (1.1.5)$$

En los ladrillos refractarios, la capacidad calorífica puede ser determinada mediante la ley de mezclas a través de la siguiente ecuación (1.1.6)

$$\bar{C}_{p,ref} = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{i=n} C_{p_i} (\%Componente_i) \quad (1.1.6)$$

⁵ Joseph Louis Fourier, Teoría Analítica del Calor, París 1822

Para considerar el efecto de la porosidad en la capacidad calorífica, debe evaluarse esta como una fase más en la ecuación(1.1.6). En la [Figura I.1.3.](#), se muestra la capacidad calorífica del ladrillo refractario poroso de magnesita – cromita utilizado en le convertidor PS, según diferentes fuentes de información disponibles.

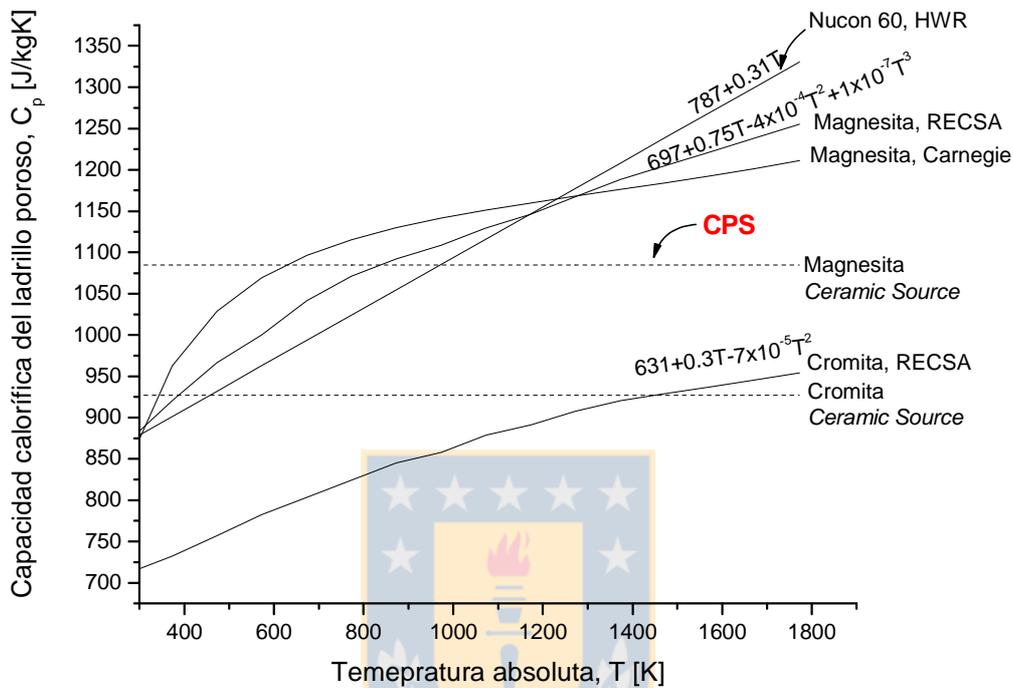


Figura I.1.3. Capacidad calorífica del ladrillo de magnesita – cromita y cromita – magnesita según diferentes proveedores y autores de la bibliografía.

En la [Figura I.1.3.](#), se ha señalado la capacidad calorífica del ladrillo de magnesita – cromita utilizado en el convertidor y su valor es de 1075 [J/kg.K]. Las otras curvas muestran las capacidades caloríficas de ladrillos básicos ricos en magnesita o en cromita según los distintas fuentes de información y proveedores de refractarios.

1.3. Conductividad térmica de los materiales refractarios

La conductividad térmica de un material es una medida de la rapidez a la cual se transfiere calor cuando es sometido a una diferencia de temperatura, considerando condiciones de estado estacionario. Esta propiedad, para los objetivos del presente trabajo, representa el más importante parámetro mediante el cual se caracteriza el comportamiento térmico del ladrillo refractario.

En esencia, la conductividad térmica mide la densidad de flujo calórico estacionario que un material sometido a un gradiente térmico puede transmitir, tal como lo definió *J. L. Fourier* en su trabajo '*Teoría analítica del calor*':

Ley de Fourier:
$$k_x \equiv -\frac{q_x''}{\partial T/\partial x} \quad (1.1.7)$$

- k_x conductividad térmica del material en la dirección x.
 q_x'' densidad de flujo de calor en la dirección x
 $\partial T/\partial x$ gradiente térmico en la dirección x y por lo tanto perpendicular al plano yz

En los ladrillos refractarios, la conductividad térmica se ve fuertemente influenciada por la microestructura de este. La porosidad, orientación cristalina y tipo grano ejercen una fuerte acción sobre el comportamiento térmico del ladrillo. En general, los materiales refractarios se componen de varias fases por lo que la determinación de la conductividad térmica debe realizarse a partir del conocimiento de las propiedades de cada una de las fases constituyentes del refractario. Una manera práctica ampliamente extendida debido a que entrega excelentes resultados, es la de diferenciar la fase continua llamada matriz de la otra fase dispersa del refractario, a su vez la fase continua puede estar constituida por varias otras fases pero siempre formando un conjunto continuo. Con estas definiciones se pueden aplicar variados modelos para determinar las propiedades de la matriz primeramente y enseguida al refractario considerando la fase dispersa que puede ser la porosidad del refractario.

1.3.1. Conductividad térmica de la periclasa

La periclasa es el grano denso de óxido de magnesio puro MgO, y se utiliza para fabricar los ladrillos refractarios comerciales de magnesita - cromita. En la [Figura I.1.4.](#), se muestra el efecto de la temperatura sobre la conductividad térmica de la periclasa.

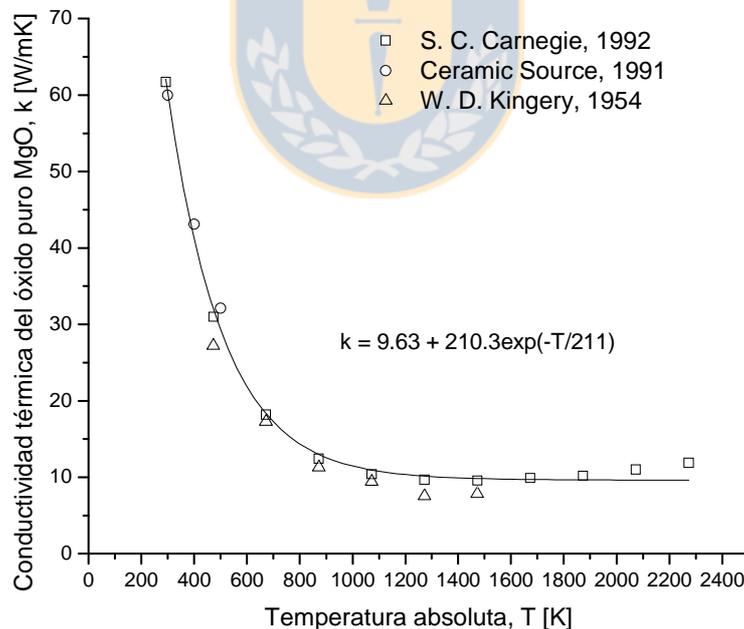


Figura I.1.4. Conductividad térmica del MgO (periclasa) puro

Como se puede apreciar de la [Figura I.1.4.](#), la conductividad térmica es muy elevada respecto de los ladrillos porosos de magnesita - cromita que generalmente posee un valor de 2.5 - 3.5 [W/m].

Es incluso mayor que la de un acero corriente, 45 [W/m], entre la temperatura ambiente y a los 400°C. Pero decrece ostensiblemente a medida que se calienta, ya que el desorden atómico aumenta con la temperatura y producto de ello es la aparición de defectos cristalinos lo cual representa una resistencia térmica considerable.

1.3.2. Conductividad térmica en ladrillos refractarios porosos⁶

Existen dos factores que afectan fuertemente la conductividad térmica de un ladrillo refractario, estos son,

- Composición química
- Microestructura del ladrillo

El efecto que ejerce la porosidad sobre la transmisión del calor en un ladrillo refractario es el hecho de que aporta nuevos mecanismos de transferencia de calor. En un sólido, el calor se transfiere por conducción lo cual es descrito mediante las leyes del calor de *J. L. Fourier*. Sin embargo, la presencia de porosidad significa un contenido de fase fluida al interior del ladrillo, y los fluidos transmiten calor principalmente por convección. Por otra parte, la presencia de poros se traduce en una gran superficie de radiación en el interior del ladrillo, o sea, se tiene además, un flujo radiativo de calor.

Bajo esta problemática, la determinación de la conductividad térmica de un ladrillo refractario es un problema complejo que todavía no ha sido resuelto en forma cabal. Se han adoptado procedimientos de cálculo como la utilización de la "regla de mezclas" aplicada a todas las fases del ladrillo (incluyendo la porosidad), pero la mayoría de las veces se obtiene valores erróneos por lo que ha sido abandonada por los especialistas en refractarios. La no aplicabilidad de la "ley de mezclas" a las propiedades de transporte de los ladrillos se debe a que estas además de depender de las fracciones sólidas y vacías (f_s y f_v), dependen de como está subdividido el material, micro grietas, cavidades, fisuras, y tipos de bordes de los granos del refractario. Para solucionar esta deficiencia, han aparecido una gran variedad de expresiones empíricas del tipo "(1-2P)", "(1-3P)", etc. pero todas ellas colapsan cuando la porosidad supera el orden del 33 ó 50%. Este comportamiento anómalo recientemente descrito ha sido corroborado hasta hoy en día, y también se ha comprobado que dentro de límites razonables (porosidades no mayor a 50%) las propiedades del sólido que dependen de la porosidad, no dependen del diámetro del poro.

En el caso de los ladrillos refractarios de magnesita – cromita utilizados en el CPS, se ha desarrollado un procedimiento para la determinación de la conductividad térmica. Esta se describe a continuación.

Procedimiento de cálculo. Consideramos un ladrillo poroso conformado de una fase matriz densa constituida por varios tipos de granos conformando una sola fase. A esta fase la denominamos fase continua o matriz y posee una conductividad térmica dada por la ley de mezclas⁷:

⁶ Stephen C. Carniglia, Gordon L. Barna., "Handbook of industrial refractories technology – Pples., types, properties and Applications", ISBN 0-8155-1304-6, © 1992, Noyes Publications

⁷ Aunque se han desarrollado varias expresiones modificadas de la ley de mezclas para determinar propiedades de bulk, todas ellas incluyen coeficientes empíricos. Sin embargo, para este tipo de refractarios esa información no está disponible, por lo que sólo se aplica la ley de mezclas en su versión más corriente.

$$k_{FD} = \sum_{i=1}^{i=n} f_i k_i ; \quad \text{donde:} \quad \sum_{i=1}^{i=n} f_i = 1 \quad \text{y} \quad f_i = \frac{\left(\frac{\rho_i}{\rho_i}\right)}{\sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\rho_i}{\rho_i}\right)} \quad (1.1.8)$$

- k_{FD} conductividad térmica de la fase continua
 k_i conductividad térmica del grano de la fase i
 f_i fracción en volumen de la fase i en el refractario
 ρ_i densidad de la fase i
 ρ_i porcentaje en peso de la fase i en el refractario

De la información obtenida de la bibliografía⁸, se tiene que la conductividad térmica para el ladrillo denso de magnesita – cromita (60% de magnesita), la siguiente [Tabla I.1.2.](#),

[Tabla I.1.2.](#) Conductividad térmica del ladrillo denso⁹

T [K]	k denso [W/mK]	k aire [W/mK]
773	3.68	0.059
873	3.49	0.064
973	3.33	0.069
1073	3.15	0.076
1173	2.99	0.082
1273	2.89	0.089
1373	2.8	0.096
1473	2.78	0.104
1573	2.75	0.112
1673	2.73	0.121

Una vez realizada la determinación de k_{FD} , para el ladrillo denso, se procede a calcular la "conductividad térmica efectiva" del ladrillo poroso mediante la ecuación de *Maxwell* y adaptada posteriormente por *Eucken*¹⁰,

$$k_{eff} = k_{FC} \frac{1 + 2f_D \left(1 - \frac{k_{FC}}{k_{FD}}\right) \left(1 + 2 \frac{k_{FC}}{k_{FD}}\right)}{1 - f_D \left(1 - \frac{k_{FC}}{k_{FD}}\right) \left(1 + \frac{k_{FC}}{k_{FD}}\right)} \quad (1.1.9)$$

- k_{FC} Conductividad térmica del ladrillo denso (matriz)

⁸ RECSA Refractarios Chilenos S. A., Manual Técnico .

⁹ Los valores para k del ladrillo denso esta dado por el proveedor RECSA para un contenido de 60% de magnesita.

¹⁰ W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann. "Introduction to ceramics", 2º Edition 1976 by John Wiley & Sons, Inc.

- k_{FD} Conductividad térmica de la fase dispersa (porosidad con aire). Su valor ajustado para aire seco normal es de $k_{FD}(T) = 6.674 \times 10^{-5} T + 6.03 \times 10^{-3}$ [W/mK]
- k_{eff} Conductividad térmica del ladrillo poroso
- f_D Fracción en volumen de la fase dispersa (porosidad).

Los resultados se muestran en la siguiente [Figura I.1.5.](#),

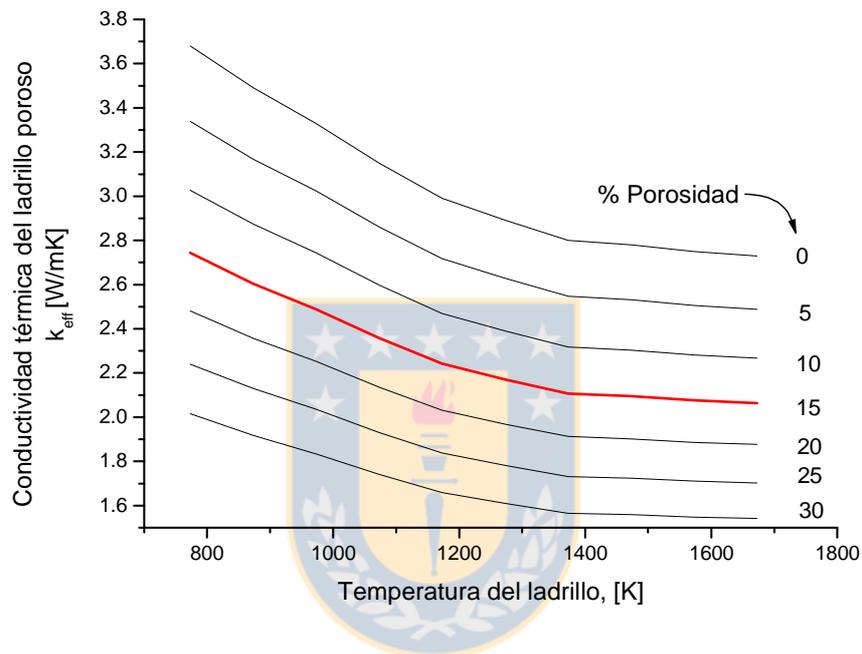


Figura I.1.5. Efecto teórico de la temperatura y porosidad sobre la conductividad térmica de los ladrillos básicos porosos utilizados en el CPS.

La curva en rojo destaca una porosidad de 15% en el ladrillo, y es esta curva la que mejor representa la conductividad térmica del ladrillo refractario utilizado en el convertidor. Esta curva posee una conductividad térmica ajustada dada por la siguiente expresión,

$$k_{eff} = 4.61 - 3.15 \times 10^{-3} T + 9.76 \times 10^{-7} T^2; \left[\frac{W}{m \cdot K} \right] \quad (1.1.10)$$

El valor promedio de la conductividad es de 2.56 [W/mK].

Para validar este modelo teórico de conductividad térmica del ladrillo poroso, se ha realizado un estado del arte de resultados experimentales de la conductividad térmica del ladrillo. Estos son resumados en las curvas mostradas en la [Figura I.1.6.](#)

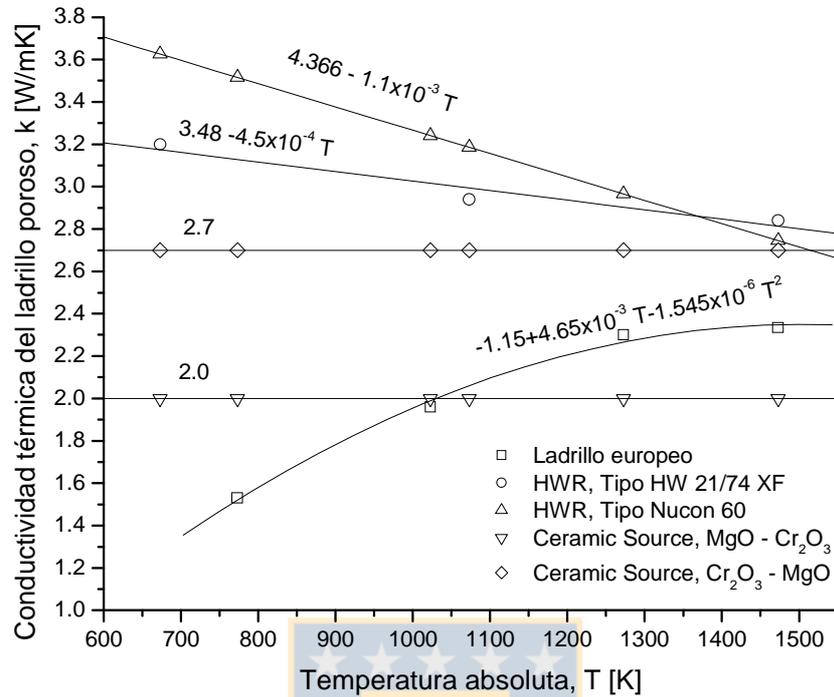


Figura I.1.6. Compilación de la información disponible sobre la k de ladrillos porosos industriales de utilizados en la construcción del convertidor PS.

Como se puede apreciar de la Figura I.1.6., los valores predichos por la ecuación (1.1.10) son bastante razonables de acuerdo a los registros dados por las curvas. De esta manera, se trabajará con la ecuación (1.1.10) para representar al ladrillo poroso (14% porosidad) del convertidor PS.

1.4. Propiedades del ladrillo con infiltración

Durante el proceso de conversión, el ladrillo refractario va siendo infiltrado a través de su porosidad abierta, por las fases líquidas que lo circundan. En consecuencia, el espesor de ladrillo infiltrado modificara sus propiedades debido el efecto de infiltración.

Para determinar las propiedades del ladrillo cuando ha sido infiltrado, se considera que la porosidad infiltrada representa una fase dispersa dentro de una matriz refractaria. De esta manera, utilizando la formulación desarrollada por *Mawell* y *Eucken*, se estima las propiedades del espesor infiltrado¹¹.

1.4.1. Densidad y capacidad calorífica del ladrillo infiltrado

En el caso de la densidad y la capacidad calorífica, por ser estas propiedades independientes de la orientación cristalina, puede aplicarse regla de las mezclas para determinar el valor de la propiedad del espesor infiltrado.

¹¹ W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann. "Introduction to ceramics", 2^o Edition 1976 by John Wiley & Sons, Inc.

1.4.2. Conductividad térmica del ladrillo infiltrado

La conductividad térmica del espesor de ladrillo infiltrado es más complejo de determinar que en el caso de la densidad y capacidad calorífica. Esto se debe a que la conductividad térmica es una propiedad de transporte y por lo tanto direccional, dependiendo de la orientación cristalina de las fases sólidas que la componen. Otra complicación que se presenta, es el hecho de que la porosidad no posee un orden regular, y se deben realizar ciertas aproximaciones de la forma en que esta distribuida la porosidad.

En orden a obtener un valor de la conductividad térmica del espesor infiltrado, se ha considerado el desarrollo realizado por *Maxwell – Eucken*. Si suponemos que el espesor infiltrado se compone de un arreglo de constituido de material sólido porosidad infiltrada, entonces existen dos casos límites en el que el flujo de calor proveniente del fundido puede difundir en este arreglo: en serie y paralelo. Esto se muestra en la [Figura I.1.7](#). Como en la realidad no se sabe efectivamente en cual de los dos arreglos se encuentra el sistema poros infiltrado – sólido, entonces se ha calculado los límites entre los cuales puede fluctuar el posible valor de la conductividad térmica,

Arreglo en paralelo al flujo de calor:
$$\frac{1}{k_{inf,\parallel}} = \frac{(1-f_v)}{k_{lad}} + \frac{f_v}{k_{liq}} \quad (1.1.11)$$

Arreglo en serie al flujo de calor:
$$k_{inf,\perp} = k_{lad}(1-f_v) + k_{liq}f_v \quad (1.1.12)$$

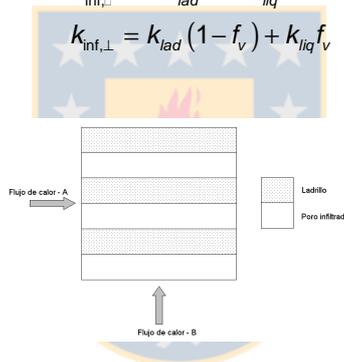


Figura I.1.7. Casos límites del flujo de calor en el arreglo poro infiltrado – ladrillo refractario

A su vez, el líquido infiltrado puede estar compuesto de escorias, matas o blister. Si embargo, en orden a simplificar el análisis, se asume regla de mezclas para la determinación de la conductividad de la fase líquida infiltrada, o sea,

$$k_{liq} = k_{esc}f_{esc} + k_{mata}f_{mata} + k_{blister}(1-f_{blister}) \quad (1.1.13)$$

De esta manera, las ecuaciones (1.1.11), (1.1.12) y (1.1.13) nos permiten estimar la *k* del ladrillo infiltrado a partir de la porosidad total, conductividad térmica del ladrillo sin infiltrar y la conductividad térmica de la fase líquida. Se debe considerar además, que la fase líquida puede estar compuesta a su vez de una parte de escoria y el resto de mata de cobre. Por otro lado, las ecuaciones (1.1.11) y (1.1.12) representan condiciones límites dentro de los cuales se puede presentar el flujo de calor a través del arreglo mostrado en la [Figura I.1.7](#). Luego, se ha considerado el promedio de ambas situaciones para el caso de infiltración del ladrillo utilizado en el convertidor PS bajo estudio. Los resultados se muestran en la siguiente [Figura I.1.8.](#),

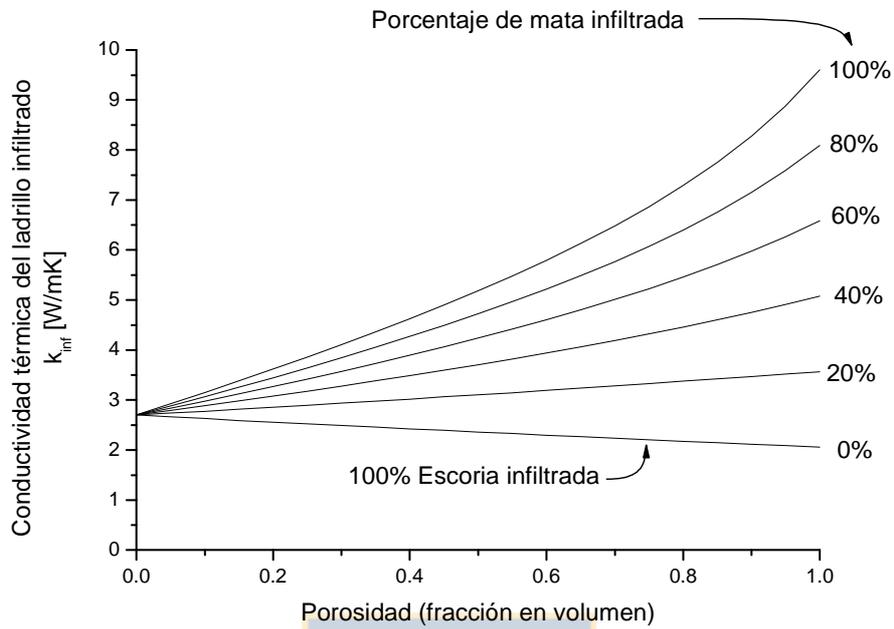


Figura I.1.8. Conductividad térmica del ladrillo infiltrado para varias condiciones de porosidad e infiltración de escoria – mata, en el ladrillo.

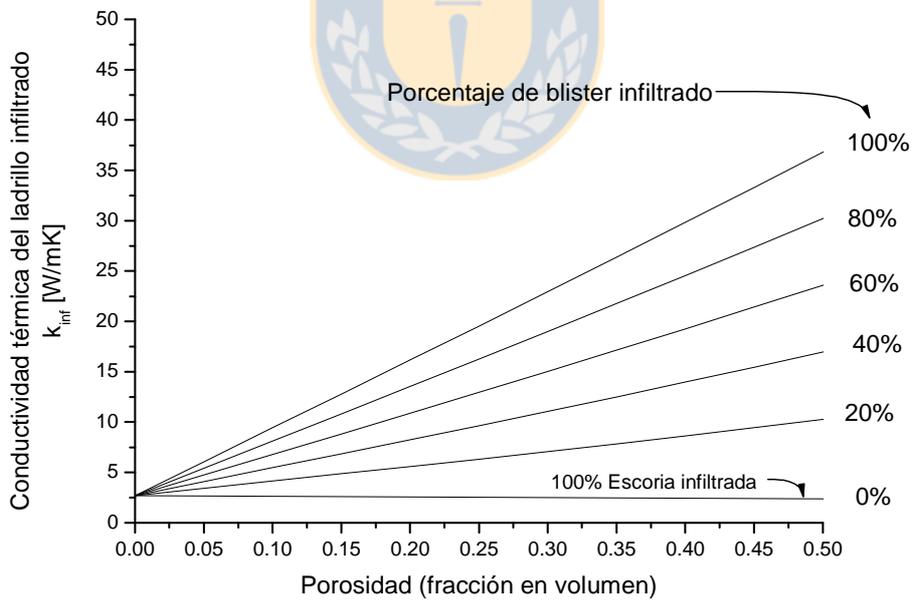


Figura I.1.9. Conductividad térmica del ladrillo infiltrado para varias condiciones de porosidad e infiltración de escoria – blister, en el ladrillo.

1.5. Emisividad térmica de las superficies refractarias

La mayoría de los materiales cerámicos y refractarios que se utilizan a elevadas temperaturas son relativamente claros en colores y poseen una baja emisividad. El espectro de emisión es por supuesto, mas bajo que las emisividades totales. En la siguiente [Figura I.1.10.](#), se muestran algunos valores de emisividades de los materiales refractarios de MgO – Cr₂O₃ utilizados en la construcción del convertidor PS.

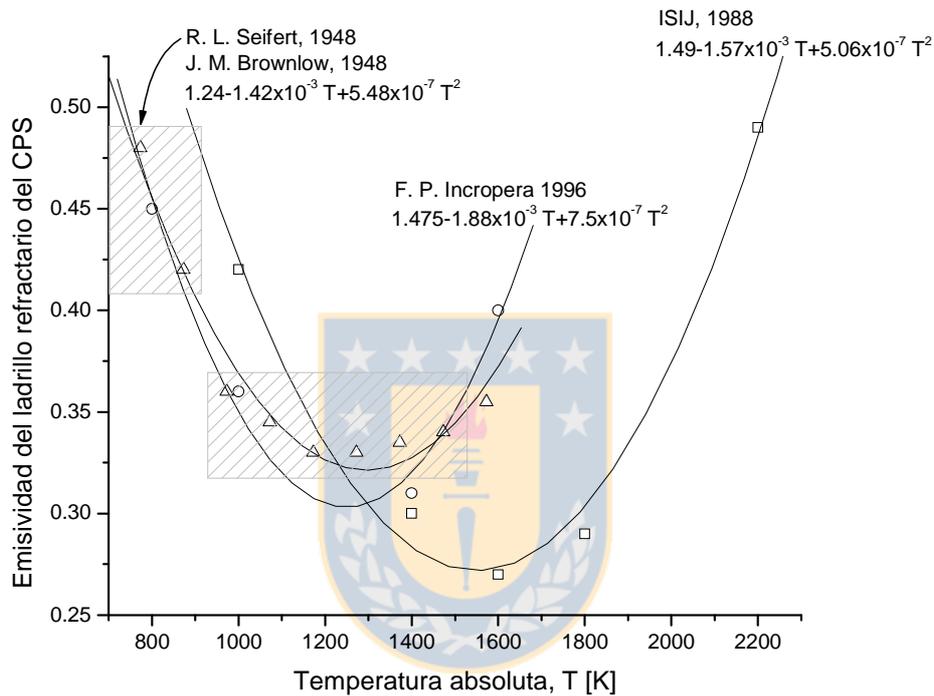


Figura I.1.10. Emisividad térmica de las superficies refractarias de los ladrillos de magnesita – cromita utilizados en la construcción de los CPS.

Como se puede apreciar de la [Figura I.1.10](#), la diferencia de valores de la emisividad de los ladrillos refractarios es bastante. Esto se debe a que la emisividad térmica es una propiedad termo física que depende, en gran medida, de la superficie del ladrillo refractario. La superficie de un ladrillo refractario es muy difícil de describir puesto que se trata de una superficie porosa altamente irregular y cuya orientación cristalina (de los múltiples granos que la constituyen), es heterogénea y ordenada al azar. En consecuencia, no existe una metodología actual para poder estimar la emisividad de una superficie tan heterogénea como la de un material refractario. En el caso de este trabajo, se ha considerado la curva dada por *F. P. Incropera*,

$$\epsilon = 1.475 - 1.88 \times 10^{-3} T + 7.5 \times 10^{-7} T^2 \tag{1.1.14}$$

2. PROPIEDADES MECANICAS DE LOS LADRILLOS REFRACTARIOS¹²

2.1. Introducción

A diferencia de los metales, los materiales cerámicos y refractarios no exhiben deformación plástica y sólo se deforman elásticamente cumpliendo con la ley de *Hooke* incluso a elevadas temperaturas. En consecuencia, este comportamiento hace que los materiales refractarios y cerámicos sean susceptibles de sufrir fracturas concentradas en algún punto del material o por esfuerzos de debilitamiento ubicados en su propia micro estructura debido a la presencia de defectos. Los defectos que pueda presentar un ladrillo refractario es un conjunto de anomalías como por ejemplo: poros, micro grietas, bordes débiles, granos grandes, granos sueltos e inclusiones, y en los ladrillos refractarios de magnesita – cromita poseen un tamaño característico de 20 µm. Este tipo de defectos condiciona enormemente el comportamiento mecánico del material refractario por lo que su respuesta a las sollicitaciones termomecánicas está íntimamente relacionada con la presencia de defectos de los cuales la porosidad es la mas relevante.

2.2. Módulo de elasticidad en materiales refractarios porosos

Conocido también como módulo de *Young*, representa la constante de proporcionalidad del material entre el esfuerzo aplicado y la deformación elástica la cual se debe al crecimiento de los espaciados interatómicos producto del esfuerzo aplicado. Los materiales refractarios al ser sometidos a sollicitaciones termomecánicas, se deforman dando lugar a expansiones lineales muy pequeños que por lo general no sobrepasan el 2% de su longitud lineal característica en los casos mas críticos. Sin embargo, al ser retirada la sollicitación estos recuperan casi íntegramente su forma inicial cumpliendo con la ley de *Hooke*,

$$\sigma = E\varepsilon \quad (1.2.1)$$

En la ecuación (1.2.1), σ representa el esfuerzo de deformación, ε la deformación elástica en la dirección del esfuerzo aplicado definida por:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (1.2.2)$$

,y E representa el módulo de elasticidad de *Young*.

2.2.1. Influencia de la porosidad sobre E

Debido a que el sólido refractario no es un material homogéneo como un metal, si no más bien es un cuerpo poroso, es que la ecuación (1.2.1) debe ser modificada en orden a representar mejor el fenómeno de la deformación elástica. Se han propuestos muchos modelos y correlaciones para

¹² David W. Richerson, " Modern Ceramic Engineering – Properties, processing and use in design", © 1982 Marcel Dekker

predecir correcciones al módulo de Young E debido a la presencia de poros, y de estas relaciones la más aceptada es la ecuación de J. K. MacKenzie:

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (1.2.3)$$

Esta ecuación (1.2.3), corrige el módulo de Young E_0 correspondiente al material homogéneo a un valor E (del material poroso) a través de una relación con la porosidad P (% en volumen de poros). En la siguiente Figura I.2.1., se muestra tal funcionalidad

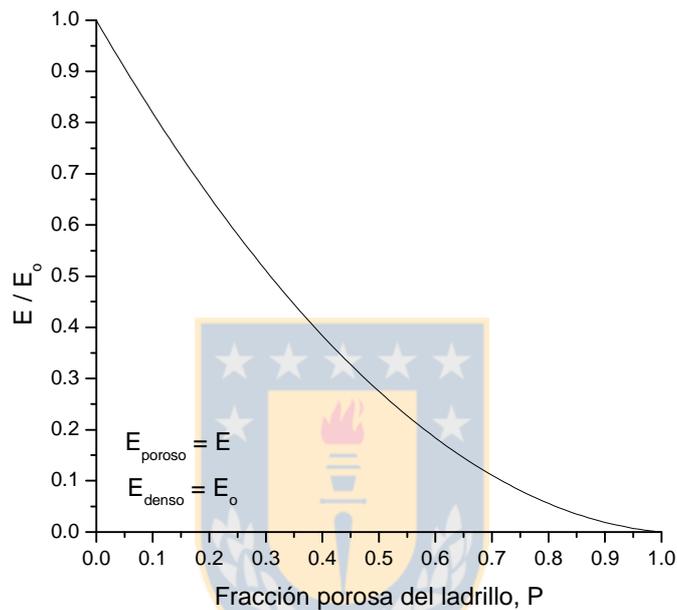


Figura I.2.1 Efecto de la porosidad sobre el módulo de Elasticidad de Young de un material refractario

En el caso de los refractarios utilizados en el CPS, el módulo de elasticidad de Young del ladrillo poroso (14% = P) corresponde al 75% del ladrillo denso (sin porosidad),

$$\frac{E}{E_0} = (1 - 1.9P + 0.9P^2) \Big|_{P=0.14} = .7516 \approx 75\% \quad (1.2.4)$$

2.2.2. Influencia de la temperatura sobre E

En la Figura I.2.2, se puede apreciar el efecto de la temperatura sobre el módulo de elasticidad (E , módulo de Young) del ladrillo refractario de MgO – FeO.Cr₂O₃ utilizado en los convertidores PS.

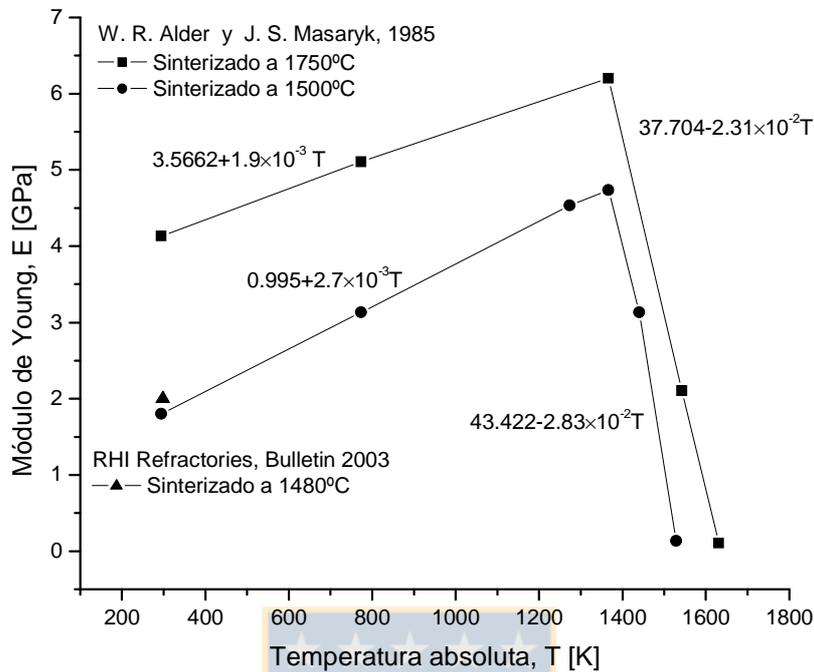


Figura 1.2.2 Módulo de elasticidad del ladrillo refractario de magnesita cromita utilizado en el CPS.

Dependiendo del proceso de fabricación del ladrillo, es posible variar sus propiedades mecánicas, así por ejemplo la Figura 1.2.2., muestra dos situaciones de sinterización del ladrillo una a 1500°C y la otra a 1750°C entregando un salto de diferencias bastante considerable, pero sin embargo, el comportamiento genérico se mantiene (forma de la curva). Esto representa un inconveniente al momento de seleccionar el material puesto que, en general, no existe una metodología estándar de fabricación de los ladrillos refractarios. Esta situación puede obviarse considerando el menor valor de los módulos de elasticidad, ya que esto representaría la situación mas crítica al análisis de la estabilidad mecánica del ladrillo durante su operación. De esta manera, y correlacionando las rectas de la Figura 1.2.2, para el caso del ladrillo sinterizado a 1500°C, se obtienen los siguientes módulos de elasticidad en términos de la temperatura:

$$\begin{aligned}
 E(T) &= 0.995 + 2.7 \times 10^{-3} T; \quad [GPa]; \quad 298 \leq T[K] \leq 1366 \\
 E(T) &= 43.422 - 2.83 \times 10^{-2} T; \quad [GPa]; \quad 1366 \leq T[K] \leq 1530
 \end{aligned}
 \tag{1.2.5}$$

En las correlaciones (1.2.5), se se ha obviado el fenómeno de "knee" que se genera a una cierta temperatura con las propiedades del ladrillo. Este fenómeno es típico en los materiales policristalinos y consiste en la caída de las propiedades mecánicas (*MOR*, *E*) cuando se alcanza cierta temperatura. Luego en un corto rango térmico 100 – 200°, las propiedades disminuyen notablemente, y mas allá de este rango térmico el material sólo retiene una pequeña fracción de sus propiedades originales. En el caso del ladrillo de magnesita – cromita utilizado en el convertidor PS, esto sucede cuando se alcanzan los 1366K, tal como se muestra en la Figura 1.2.2.

Los datos mostrados por la Figura 1.2.2, son de un ladrillo típico de magnesita cromita los cuales poseen un contenido de porosidad que bordea el 14%, entonces es posible determinar la expresión del módulo de *Young* para el caso de un ladrillo exento de porosidad y sinterizado a 1500°C, en virtud de la formula(1.2.4), luego:

$$E_0(T) = 1.3238 + 3.59 \times 10^{-3} T; \text{ [MPSI]; } 298 \leq T \leq 1366$$

$$E_0(T) = 59.77 - 3.765 \times 10^{-2} T; \text{ [MPSI]; } 1366 \leq T \leq 1530 \quad (1.2.6)$$

Finalmente, se ha escogido en este trabajo las correlaciones (1.2.5) para representar el módulo de Young del ladrillo de magnesita – cromita utilizado en el convertidor PS.

2.3. El módulo de ruptura, MOR

El módulo de ruptura (*MOR*), es el esfuerzo requerido para causar la fractura de un sólido, es por ello un parámetro característico de cada tipo de material. Específicamente, constituye un importante parámetro de selección de los materiales refractarios ya que generalmente se prefiere ladrillos refractarios con altos valores del módulo de ruptura. Sobre este módulo, ejercen gran influencia la composición, porosidad y temperaturas del ladrillo.

2.3.1. Influencia de la composición sobre el módulo de ruptura

El caso de la composición se ve reflejado en la [Figura I.2.3](#) representado como la calidad del ladrillo (contenido de MgO, *periclasa*),

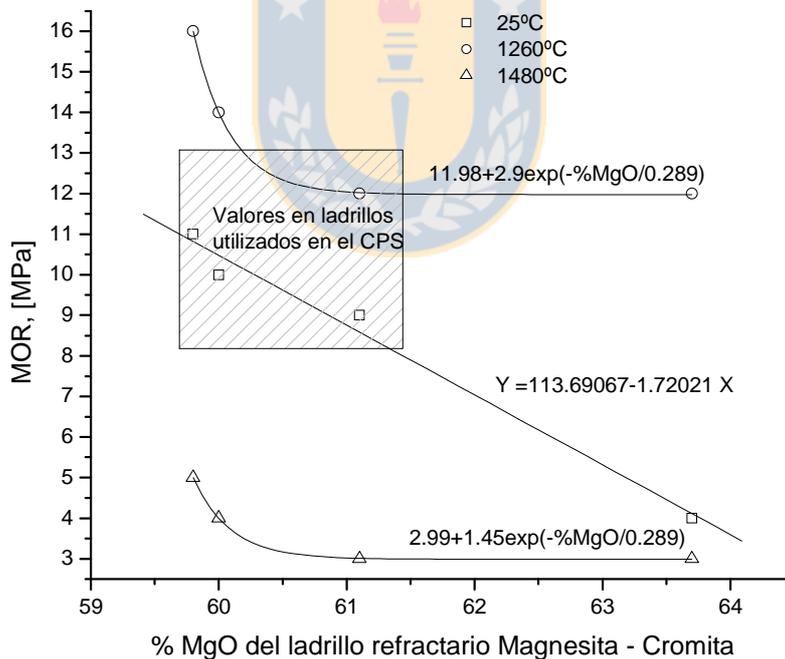


Figura I.2.3 Efecto de la composición del ladrillo refractario sobre el módulo de ruptura del ladrillo refractario del CPS¹³.

¹³ Ceramic Source, vol. 7, (c) 1991 ACERS

Por otra parte, se analizaron varias planillas de datos de proveedores¹⁴ de ladrillos refractarios básicos de magnesita cromita utilizados en la construcción de hornos pirometalúrgicos, y sus características. De ello se pudo construir una correlación multivariable que relaciona la composición del ladrillo con el módulo de ruptura en frío del ladrillo poroso,

$$MOR[MPa] = -1793.74 + 18.99(\%MgO) + 38.43(\%Cr_2O_3) - 4.905(\%Fe_2O_3) \quad (1.2.7)$$

Esta correlación predice valores con un error máximo de un 8% del valor real. El caso del MOR en caliente aunque es más complejo por cuanto incide la formación de nuevas fases debido a la sinterización de los granos y aparición de *eutéticos*, se disponía de mucha más información por lo que la construcción de la correlación permitía un mejor ajuste,

$$MOR[MPa] = 322.31 - 3.33(\%MgO) - 7.19(\%Cr_2O_3) + 1.37(\%Fe_2O_3) \quad (1.2.8)$$

Esta correlación (1.2.8), predice el MOR en caliente de los ladrillos básicos de magnesita cromita porosos con un error máximo de 7%.

2.3.2. Influencia de la temperatura sobre el MOR

Debe observarse que en la Figura 1.2.4, se ha dejado fuera de rango los puntos encerrados en la elipse para poder ajustar una recta a los puntos ya que la operación de la conversión nunca sobrepasa (cuando mucho) los 1600K.

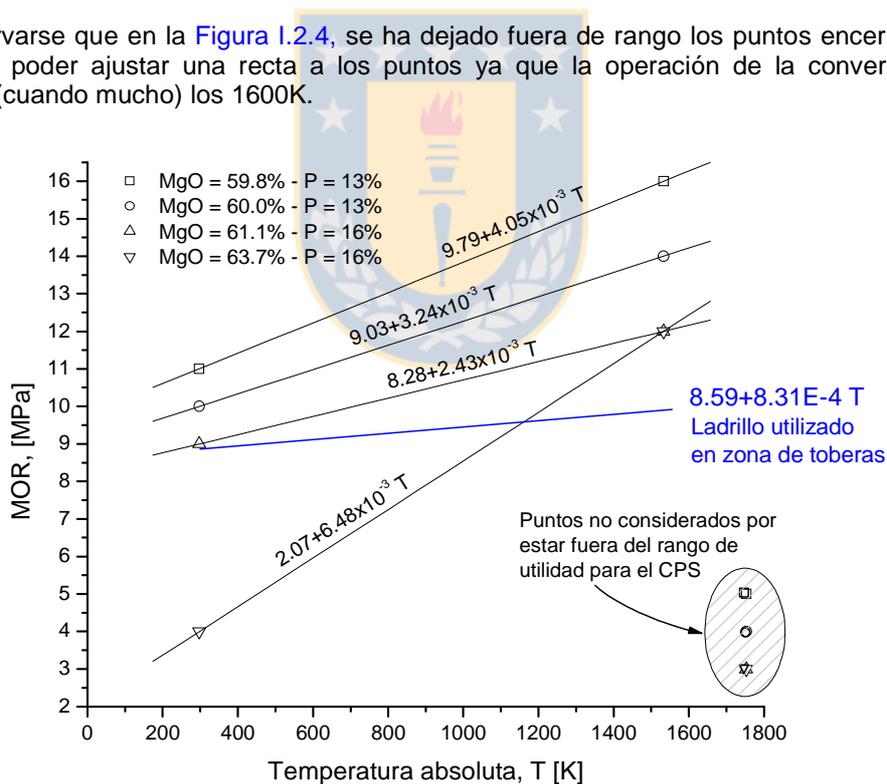


Figura 1.2.4. Efecto de la temperatura sobre el MOR del ladrillo refractario del CPS¹⁵

¹⁴ HWR: Harbison – Walker Refractories, RECSA (Refractarios Chile S.A.), A. Green

¹⁵ Ceramic Source, vol. 7, (c) 1991 ACERS

En la [Figura I.2.4.](#), se muestra en una recta azul el valor de modulo de ruptura en términos de la temperatura utilizado en este trabajo.

2.3.3. Influencia de la porosidad sobre el módulo de ruptura¹⁶

Por otro lado, cuando un material refractario es sometido a un esfuerzo normal en tracción, los poros presentes disminuyen su área seccional sobre la cual es aplicada la carga, y actuarán como concentradores de esfuerzos. De las muchas correlaciones y modelos propuestos para describir el efecto empírico de la porosidad sobre el módulo de ruptura, la ecuación propuesta en forma independiente primeramente por *Ryskewitsvh* y *Duckworth*¹⁷ y después por *J. F. Lynch, C. G. Ruderer, and W. H. Duckworth*¹⁸, ha probado su buena aproximación:

$$MOR = MOR_0 \exp(-nP) \quad (1.2.9)$$

MOR	módulo de ruptura que puede soportar el material refractario poroso
MOR_0	módulo de ruptura que puede soportar el refractario sin poros
n	Parámetro empírico
P	Porcentaje de volumen poroso del material refractario

Donde n es un número que fluctúa entre 4 – 7 según el autor, pero que ha probado ser bastante mas variable que este rango. En esta relación (1.2.9), vemos como es disminuido el valor del esfuerzo requerido para la fractura del material refractario sin poros MOR_0 a la de un material con P fracción porosa, MOR . A continuación, se representa gráficamente esta situación,

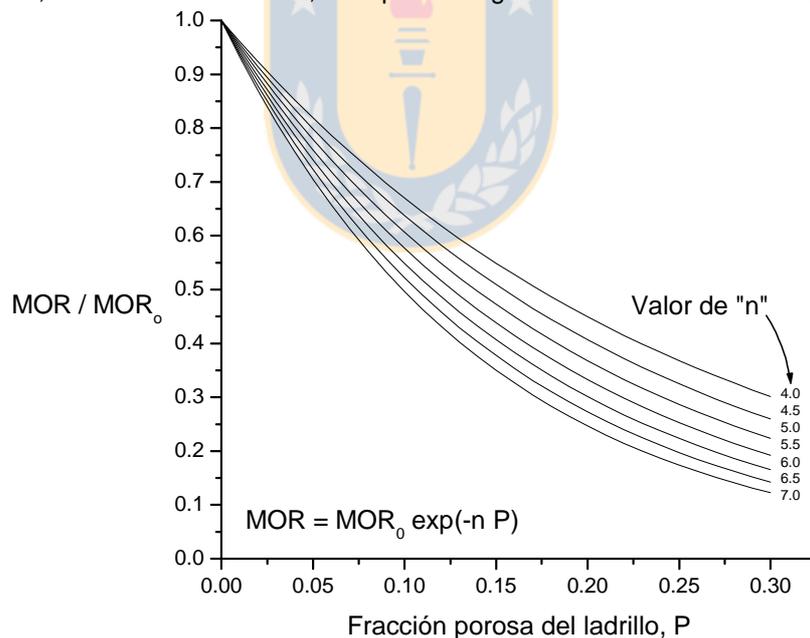


Figura I.2.5 Efecto de la porosidad sobre el módulo de ruptura en un material refractario.

¹⁶ J. E. Hove, W. C. Riley, "Modern –Ceramics Pples. and Concepts", (c) 1965 John Wiley & Sons., Inc.

¹⁷ W. Duckworth, J. Am. Ceram. Soc., 36, 68 (1953).

¹⁸ J. F. Lynch, C. G. Ruderer, and W. H. Duckworth, "Engineering Properties of Ceramics," BHI Report AFHL-TR-66-52 (1966), Battelle Memorial Institute, Columbus. OH

El valor de "n" es empírico y sólo puede ser determinado por comparación de datos de esfuerzos de fractura con la porosidad del ladrillo, o directamente de pruebas dirigidas en laboratorios. El porcentaje de porosidad o fracción porosa P de un material puede no ser el único factor relevante al momento de caracterizar la porosidad. La forma de los poros como su distribución de tamaños probablemente tienen importancia, sin embargo esta información es casi imposible de medir y estos factores sólo se cuantifican mediante números generales.

2.3.4. Influencia del tamaño de grano sobre el MOR¹⁹

El tamaño de grano es un importante factor en la determinación de los campos de esfuerzos de fractura frágil en los materiales cerámicos y refractarios. Esto ha sido investigado por *Petch*, el cual propone una ecuación entre el campo de esfuerzo requerido para fractura y el tamaño de grano,

$$\sigma_f = \sigma_i + \frac{B}{\sqrt{d}} \quad (1.2.10)$$

σ_f	Esfuerzo de fractura frágil
σ_i	Esfuerzo de fricción
B	Constante empírica del material específico
d	Tamaño de grano del material específico

El esfuerzo de fricción es una medida de la resistencia de la malla cristalina del material a la deformación por el esfuerzo o sollicitación aplicada. Esta sollicitación corresponde para nuestros propósitos, al choque térmico. Por otra parte si se asume que la longitud de las bandas de deslizamiento²⁰ son proporcionales al tamaño de grano d , entonces el esfuerzo de fractura puede ser estimado de la siguiente manera análoga a la ecuación de *Petch*,

$$\sigma_f = \sigma_0 + \frac{k_1}{\sqrt{d}} \quad (1.2.11)$$

Donde,

$$k_1 = \sqrt{\frac{3\pi\gamma E}{(1-\nu)(1+\nu)}} \quad \text{es un parámetro de depende de las propiedades mecánicas del material sólido} \quad (1.2.12)$$

E	Módulo de elasticidades de <i>Young</i>
ν	Módulo de <i>Poisson</i>
γ	Energía interfacial al crearse un defecto superficial

De esta manera, se puede concluir que el esfuerzo debería incrementarse con la disminución del tamaño de grano de un material policristalino.

¹⁹ J. E. Hove, W. C. Riley, "Modern –Ceramics Pples. and Concepts", (c) 1965 John Wiley & Sons., Inc.

²⁰ Bandas de deslizamiento, corresponde a un plano cristalino que desliza en una dirección cristalina de la malla cristalina que compone el material sólido.

En el caso de que los defectos iniciales en el material refractario, se encuentren limitados por los granos (en el caso de fractura frágil), el esfuerzo debería variar con el tamaño de grano de acuerdo a la fórmula de *Orowan*,

$$\sigma_f = \frac{k_2}{\sqrt{d}} \quad (1.2.13)$$

Finalmente, *Knudsen*²¹ ha sugerido la combinación de los efectos de la porosidad con los de tamaños de grano puede generalizarse mediante la siguiente relación,

$$\sigma_{p,d} = \left(\sigma_0 + \frac{K}{d^a} \right) e^{-bP} \quad (1.2.14)$$

2.4. Expansión térmica

La expansión térmica es una variable termodinámica que cuantifica el incremento de volumen o de alguna dimensión característica de una sustancia cristalina al aumentar su temperatura. En general, los coeficientes de expansión térmicos de los materiales refractarios no son muy elevados como es el caso de los metales. Esto se debe en gran medida al hecho de que los metales son estructuras cristalinas de gran uniformidad luego, las contribuciones de dilatación térmica sufrida en cada enlace de la red se van sumando unas con otras hasta llegar a constituir una expansión final coherente. En el caso de los materiales refractarios, en cambio, estos poseen estructuras que son frecuentemente policristalinas, luego las expansiones sufridas en cada grano no son coherentes entre si dando lugar a choques mutuos disminuyendo algunas veces y aumentando en otras, al final se obtiene una menor expansión que si el material se expandiera en forma homogénea a nivel micro estructural.

2.4.1. Expansión térmica de los materiales óxidos densos

En general, los valores de la expansión térmica son dependientes de la temperatura del sólido y se informa a través de un polinomio cúbico sobre la temperatura cuyos coeficientes se muestran en la **Tabla I.2.1.**,

Tabla I.2.1. Expansión térmica²²

Óxido	A	B	C	D
MgO	-0.326	10.400	25.810	-28.340
Cr ₂ O ₃	-0.280	10.380	-31.220	106.200
MgCr ₂ O ₄ ^{**}	-0.176	5.8220	+5.580	+23.360
MgFe ₂ O ₄ ^{****}	-0.218	6.0030	52.560	-94.040
MgAl ₂ O ₄ ^{****}	-0.183	5.4560	28.060	-41.810

^{*}Periclasa, ^{**}aparece a elevadas temperaturas

^{***}Magensiwüstita, ^{****}Espínela

La ecuación se da a continuación,

$$\alpha(T) = A + B(10^{-4}T) + C(10^{-4}T)^2 + D(10^{-4}T)^3 \quad (1.2.15)$$

²¹ F. P. Knudsen, J. Am. Ceram. Soc., 42, 376 (1959).

²² S. C. Carnegie, G. L. Barna, "Handbook of industrial refractories technology. Pples. Types, Props. & Appls.", (c) 1992 Noyes Publications.

donde,

$$\alpha(T) = \frac{L_T - L_{20^\circ\text{C}}}{L_{20^\circ\text{C}}} \quad (1.2.16)$$

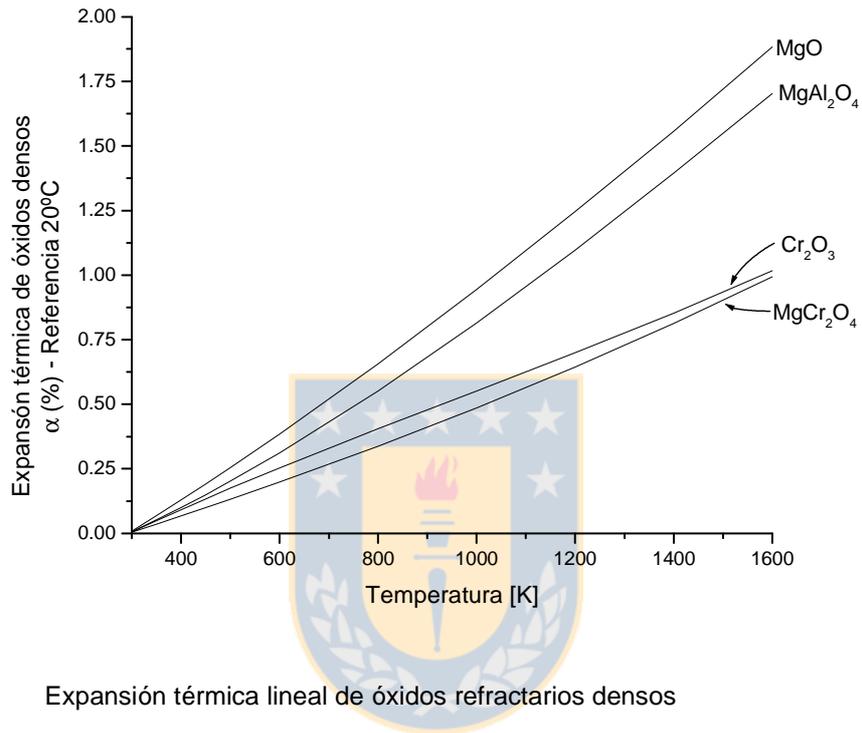


Figura I.2.6 Expansión térmica lineal de óxidos refractarios densos

2.4.2. Expansión térmica de los materiales refractarios porosos²³

Finalmente, la ecuación mostrada en la Figura I.2.7., es la utilizada en este trabajo para representar la expansión térmica del ladrillo refractario que compone el convertidor PS.

²³ S. C. Carnegie, G. L. Barna, "Handbook of industrial refractories technology. Pples. Types, Props. & Appls.", (c) 1992 Noyes Publications

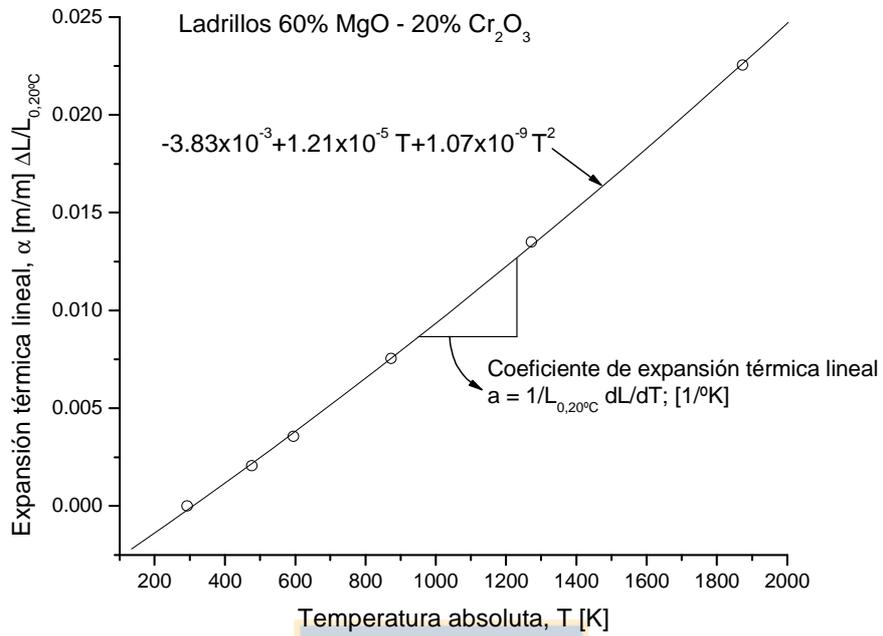


Figura I.2.7
Smith.

Expansión térmica lineal de los ladrillos de MgO – Cr₂O₃ del convertidor Peirce –



3. PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS FASES LÍQUIDAS

Las fases líquidas son las escorias y matas de cobre que toman parte en el proceso de conversión. Las escorias son mezclas complejas de óxidos que en el caso del proceso de conversión PS corresponden a las de tipo fallalítico. Por su parte, las matas de cobre son mezclas de sulfuros metálicos de hierro y cobre en estado líquido. La caracterización de las propiedades de las fases líquidas es mucho mas complejo y difícil que el caso de los materiales refractarios. Esto se debe a la propia naturaleza líquida como a las elevadas temperaturas a las cuales existen estas fases, todo lo cual dificulta en gran medida la toma de datos experimentales. En consecuencia, existe en algunos aspectos un vacío de información acerca de las propiedades de escorias y matas, aunque en otros aspectos se ha encontrado mas información pero dispersa.

En este [Capítulo 3](#), se presenta el análisis del estado del arte de los resultados experimentales mas relevantes conducentes a entregar información sobre las propiedades termofísicas de las fases líquidas. Debe destacarse el hecho de que este es un tema en desarrollo y no existe un cuerpo fenomenológico sólido ampliamente aceptado que pueda predecir las propiedades de escorias y matas de cobre a partir de las condiciones intensivas en las cuáles se encuentra. Esto es particularmente patente en el caso de las escorias.

3.1. Densidad

Escorias

En las escorias líquidas la densidad se ve influenciada por la composición química la cual puede variar bastante en su contenido de sílice y óxidos de hierro. En los trabajos experimentales que fueron analizados y recopilados se pudo observar lo siguiente:

- La densidad de las escorias disminuye linealmente con la temperatura
- El FeO tiende a aumentar significativamente la densidad
- La sílice, SiO₂ disminuye la densidad

En la [Figura I.3.1.](#), se muestra el efecto de la cantidad de sílice en la densidad de la escoria fallalítica. Aquí, se puede apreciar el efecto negativo que tiene sobre la densidad de la escoria su contenido en sílice según varios autores.

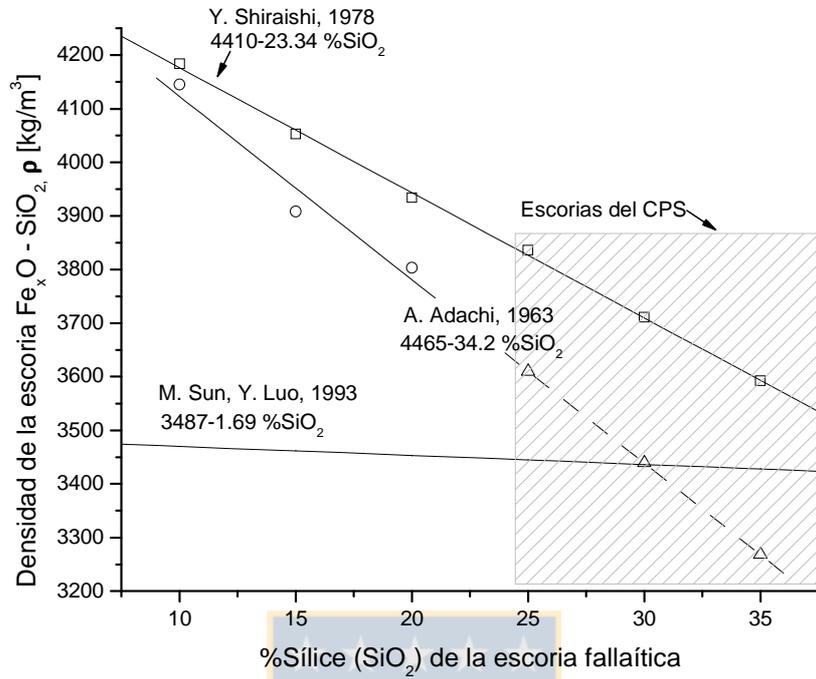


Figura I.3.1 Efecto del contenido de sílice sobre la densidad de la escoria falláica a 1400°C.

El efecto de la temperatura es más complejo, puesto que aunque siempre tiende a disminuir la densidad, las pendientes de este decrecimiento dependerán de la composición de la escoria. Los resultados experimentales se resumen en la Figura I.3.2.,

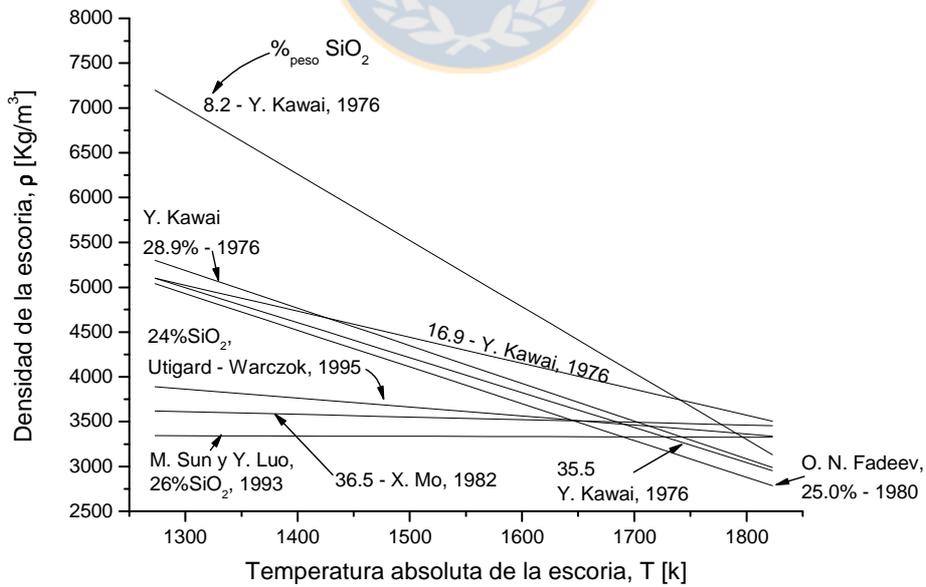


Figura I.3.2²⁴ Efecto de la temperatura y el contenido de sílice de una escorias falláica

²⁴ Int. Mat. Reviews, vol. 32, nº 1 – 2, 1987.

Todos estos efectos se pueden resumir combinando las distintas especies que conforman la escoria y la temperatura, mediante un modelo lineal multivariable. Una ecuación recurrente para determinar la densidad de la escoria en términos de la temperatura y composición química posee la siguiente forma:

$$\rho_s([C]_i, T) = \rho_{T_0} - (A_0 + A_i [C]_i)(T - T_0) \quad (1.3.1)$$

i	número de sustancias que componen la escoria, $i = 1, \dots, n$
T	Temperatura de la escoria, [K]
T_0	Temperatura de referencia, generalmente 298.16 K
$[C]_i$	Porcentaje en peso de la sustancia i en la escoria
A_0, A_i	Constantes experimentales
ρ_{es}	densidad de la escoria
ρ_{T_0}	densidad de la escoria a la temperatura de referencia
T_{es}	Temperatura de la escoria, [K]
$[FeO]_{es}$	Porcentaje en peso de FeO en la escoria
$[SiO_2]_{es}$	Porcentaje en peso de SiO ₂ en la escoria

En la actualidad se cuenta con bastante información acerca de la densidad de las escorias del tipo $Fe_xO - Fe_2O_3 - SiO_2$ utilizadas en los procesos de fabricación de cobre. Sin embargo, para el caso de las escorias típicas de los procesos de conversión de ejes de cobre de alta ley, se ha considerado la relación dada por *M. Sun y Y. Luo*²⁵,

$$\rho(T_{es}, [\%i]) = 3297 + 128.5 [FeO]_{es} - 0.115 T_{es} [SiO_2]_{es} \quad (1.3.2)$$

Eje de cobre

Análogamente, se ha podido establecer en el caso de los fundidos sulfurados de matas de cobre, lo siguiente:

- La densidad del mata aumenta conforme aumenta su grado en cobre y disminuye con el aumento de contenido en azufre.
- La densidad del mata disminuye linealmente con la temperatura
- La composición en cobre y azufre afecta mucho mas que la temperatura a la densidad de este.

A continuación se muestra en la [Figura I.3.3](#), las correlaciones encontradas en la bibliografía especializada,

²⁵ M. Sun y Y. Luo, “Nonferrous Metals”, 1993, vol.45 (3), pp. 53 – 59:

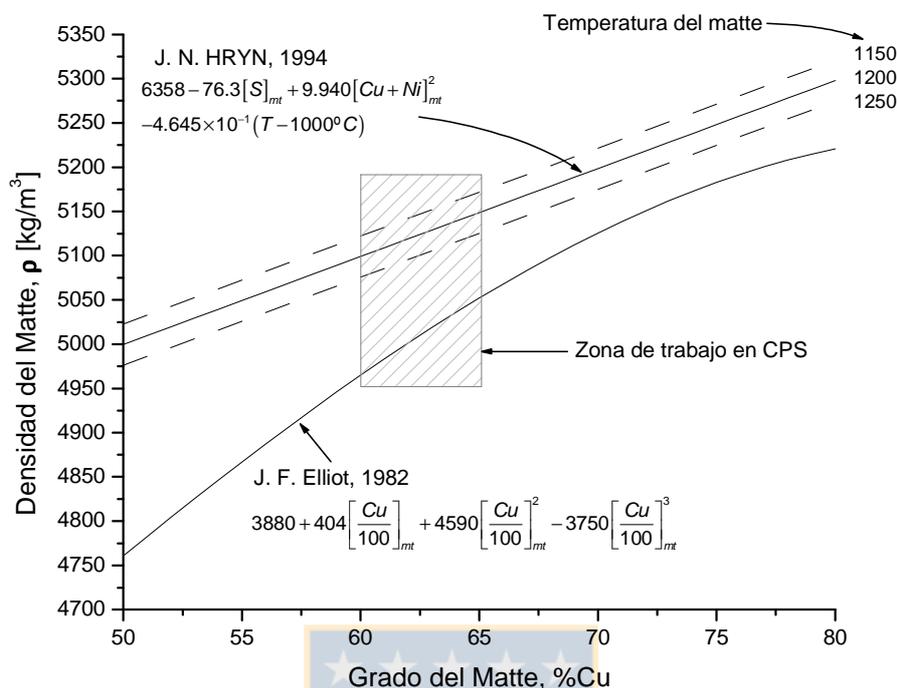


Figura I.3.3 Efecto del grado del eje sobre la densidad.

A diferencia de las investigaciones experimentales encontradas para las escorias, en el caso de las fases líquidas sulfuradas de hierro y cobre no se ha encontrado la misma proporción de información. Sin embargo, la relación dada por J. N. Hryn²⁶ se ha desarrollado para las matas de cobre en los convertidores PS y será considerada en este trabajo.

3.2. Capacidad calorífica, C_p

La capacidad calorífica es la propiedad termodinámica que poseen las sustancias de absorber una determinada cantidad de calor. En particular, el término "pC_p" representa la cantidad de calor que la sustancia acumula cuando es calentado desde una temperatura de referencia hasta una temperatura final. Para el caso de las fases líquidas que toman parte durante el proceso de la conversión de eje de cobre, la mayoría poseen valores constantes dentro del rango de temperaturas 1000 – 1300°C. En la siguiente Tabla I.3.1., se entregan los valores de capacidad calorífica de las fases líquidas mencionadas.

Tabla I.3.1. Capacidades caloríficas de los fluidos. [J/Kg.K]

Componentes líquidos de la fase mata y blister, 1073.16 < T < 1673.16 K					
	(Cu ₂ S)	(FeS)	(Cu)		
	563	711.6	517		
Componentes líquidos y sólidos de la fase escoria, 1073.16 < T < 1673.16 K					
(2FeO*SiO ₂)	(SiO ₂)	(FeO)	(Fe ₃ O ₄)	<Fe ₃ O ₄ >	(Cu ₂ O)
744+0.1836 T	1428	776.3	923.5	1462-0.914T+3x10 ⁻⁴ T ²	698.3

²⁶ J. N. Hryn, J. M. Toguri, R. T. C. Choo, N. M. Stubina, Densities of molten copper – nickel matas between 1100 and 1300°C, Can. Met. Q., vol. 35, n°2, pp. 123 – 132, 1996.

3.3. Viscosidad de las escorias, μ

La viscosidad es una propiedad de mucha relevancia ya que afecta fuertemente el comportamiento cinético de la corrosión, al ser la responsable de la fuerza inercial en el fenómeno de infiltración en poros. Valores muy elevados de la viscosidad del fundido podrían hacer que este no pudiera infiltrarse en los poros y límites de granos del ladrillo refractario, o por lo menos retardar su movimiento intrusivo. La viscosidad también afecta la velocidad de disolución del refractario ya que incide en el transporte molecular a través de la capa límite de concentración. La variable más gravitante que afecta la viscosidad es la temperatura y la mayoría de los autores e investigadores dedicados a estudiar las propiedades físicas de escorias en general dan cuenta de un comportamiento que sigue la ley de *Arrhenius* de la viscosidad con la temperatura,

$$\mu(T) = A \exp \frac{E_{\mu}}{RT} \quad (1.3.3)$$

Donde E_m es la energía de activación y A el factor pre exponencial. Estos parámetros A y E. son ajustables mediante la medición de datos experimentales.

Las escorias falla líticas $Fe_xO - Fe_2O_3 - SiO_2$ son las típicas en los procesos de fabricación de cobre y sobre las cuales, se ha podido comprobar algunos hechos empíricos:

- El aumento del contenido de SiO_2 en el rango 0% a 30% aumenta la viscosidad y la disminuye entre 30 – 40% para volverla a aumentar por sobre el 40% de SiO_2 .
- El contenido de Fe_xO y Al_2O_3 disminuye la viscosidad
- El aumento en el contenido de CaO aumenta la viscosidad
- El aumento en la basicidad de la escoria disminuye la viscosidad²⁷
- La temperatura disminuye la viscosidad²⁸

Estas observaciones se han llevado a cabo a través de innumerables pruebas de laboratorio y de datos de plantas. Una compilación de los resultados obtenidos se muestra en la [Figura I.3.4.](#)

²⁷ Baldwin, B. G., J. Iron Steel Inst., 186 (1957), 394.

²⁸ Kaiura, G. H., Toguri, J. M., Marchant, G., Can. Met. Q., 16(1977),156

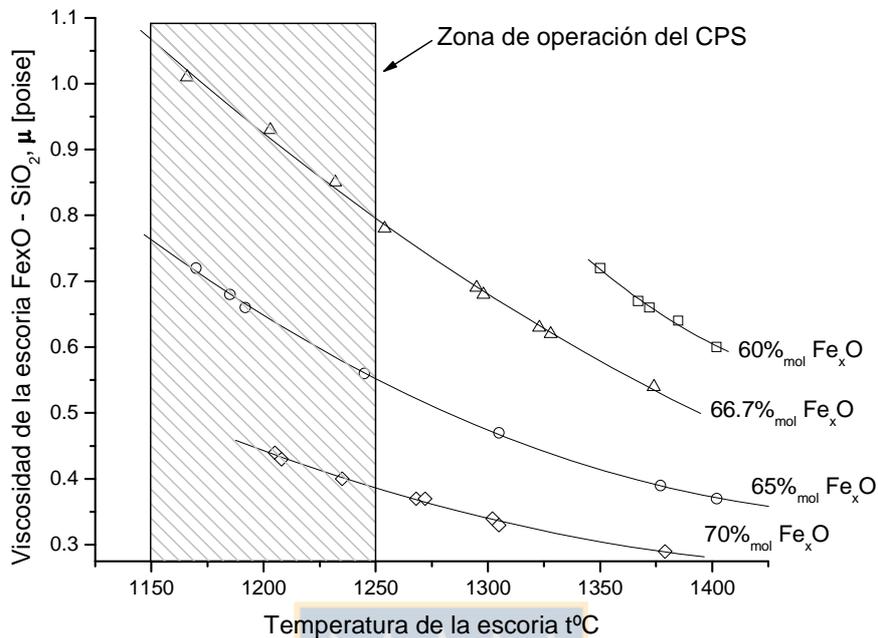


Figura I.3.4. Efecto de la temperatura y contenido de Fe_xO en la escoria sobre la viscosidad de la escoria

Actualmente, se ha sugerido que una versión modificada de la ecuación tipo *Arrhenius*, conocida como la ecuación de *Frenkel* (o *Weymann*) expresa mejor los datos de viscosidad de la escoria con la temperatura:

$$\mu_{escoria}(T) = AT \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad (1.3.4)$$

Donde los parámetros A y B estarán fijados por la composición de la escoria. Esta ecuación, ha sido utilizada por varios modelos propuestos independientemente, que a continuación se detallan.

Modelo de Ribaud

Clasifica las escorias en 5 distintas categorías de acuerdo a la composición química mediante las fracciones molares equivalentes:

$$\begin{aligned} X_{SiO_2-eq} &= X_{SiO_2} + X_{P_2O_5} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2} \\ X_{CaO-eq} &= X_{CaO} + X_{MgO} + X_{FeO} + X_{Fe_2O_3} + X_{MnO} + X_{B_2O_3} \\ X_{Al_2O_3} & \\ X_{CaF_2} & \\ X_{Na_2O-eq} &= X_{Na_2O} + X_{K_2O} \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

Luego, los parámetros A y B de la ecuación de *Frenkel* (1.3.4) se determinan de acuerdo a lo siguiente:

$$A = \exp(-19.81 + 1.73x_{CaO} + 5.82x_{CaF_2} + 7.02x_{Na_2O} - 33.76x_{Al_2O_3})$$

$$B = 31140 - 23896x_{CaO} - 46356x_{CaF_2} - 39159x_{Na_2O} + 68833x_{Al_2O_3} \quad (1.3.6)$$

Modelo de Urbain

Trabaja en forma parecida al modelo de *Riboud*, pero la clasificación de la composición química de las escorias se realiza considerando el comportamiento de formador de fase vidriosa, modificadores o atmosféricos de los componentes de la escoria:

$$X_G = X_{SiO_2} + X_{P_2O_5}$$

$$X_M = X_{CaO} + X_{MgO} + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + 3X_{CaF_2} + X_{FeO} + X_{MnO} + 2X_{TiO_2} + 2X_{ZrO_2} \quad (1.3.7)$$

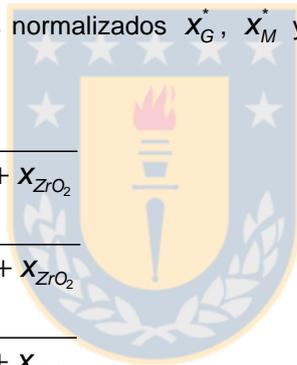
$$X_A = X_{Al_2O_3} + X_{Fe_2O_3} + X_{B_2O_3}$$

Luego, el modelo utiliza los valores normalizados X_G^* , X_M^* y X_A^* que se obtienen mediante la siguiente forma:

$$X_G^* = \frac{X_G}{1 + 2X_{CaF_2} + \frac{1}{2}X_{Fe_2O_3} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2}}$$

$$X_M^* = \frac{X_M}{1 + 2X_{CaF_2} + \frac{1}{2}X_{Fe_2O_3} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2}}$$

$$X_A^* = \frac{X_A}{1 + 2X_{CaF_2} + \frac{1}{2}X_{Fe_2O_3} + X_{TiO_2} + X_{ZrO_2}}$$



Urbain propone en su modelo que el parámetro B fuera influenciado por los parámetros

$$\alpha = \frac{X_M^*}{X_M^* + X_A^*} \quad \text{y} \quad X_G^*$$

El parámetro B puede ser expresado de la siguiente forma:

$$B = B_0 + B_1(X_G^*) + B_2(X_G^*)^2 + B_3(X_G^*)^3 \quad (1.3.8)$$

$$B_i = a_i + b_i\alpha + c_i\alpha^2 \quad (1.3.9)$$

Donde las constantes a_i , b_i y c_i se listan a continuación:

Tabla I.3.2. Parámetros de Urbain

B_i	α^0	α^1	α^2
B_0	13.8	39.9355	-44.049
B_1	30.481	-117.1505	129.9978
B_2	-40.9429	234.0486	-300.04
B_3	60.7619	-153.9276	211.1616

Por su parte el parámetro A puede determinarse mediante la siguiente relación a partir del valor encontrado del parámetro B según lo recién detallado,

$$-\ln A = 0.2693B + 11.6725 \quad (1.3.10)$$

Finalmente, la viscosidad según el modelo de *Urbain* utiliza la ecuación de *Frenkel* de la siguiente manera:

$$\mu = 0.1AT \exp\left(\frac{1000B}{T}\right) \quad (1.3.11)$$

En trabajos recientes *Urbain*, ha propuesto modificar su modelo proponiendo calcular valores separados para diferentes modificadores CaO, MgO y MnO. El valor de un B global para una escoria conteniendo todos estos tres óxidos puede ser determinado mediante:

$$B_{global} = \frac{x_{CaO}B_{CaO} + x_{MgO}B_{MgO} + x_{MnO}B_{MnO}}{x_{CaO} + x_{MgO} + x_{MnO}} \quad (1.3.12)$$

Los modelos de *Ribaud* y *Urbain* han sido descartados en la aplicación a este trabajo debido a que se aplican al caso de escorias básicas, lo cual no corresponde al caso de las escorias fallalíticas en el convertidor PS.

Modelo de Kucharsky²⁹

Kucharsky, publicó una útil correlación de viscosidad de escorias fallalíticas en la cual toma en cuenta la composición y la temperatura. La expresión es la siguiente,

$$\mu \left[\frac{kg}{m.s} \right] = 2.06e - 3 \exp\left(-0.714 \frac{[Fe]_s}{[SiO_2]_s} + \frac{9380}{T}\right) \quad (1.3.13)$$

En la [Figura I.3.5.](#), se ha representado la correlación de *Kucharsky* para varias condiciones de composición química de la escoria.

²⁹ M. Kucharsky, N. M. Stubina, J. M. Toguri., "CAN. MET. Q.", 1989, v. 28, 7 – 11.

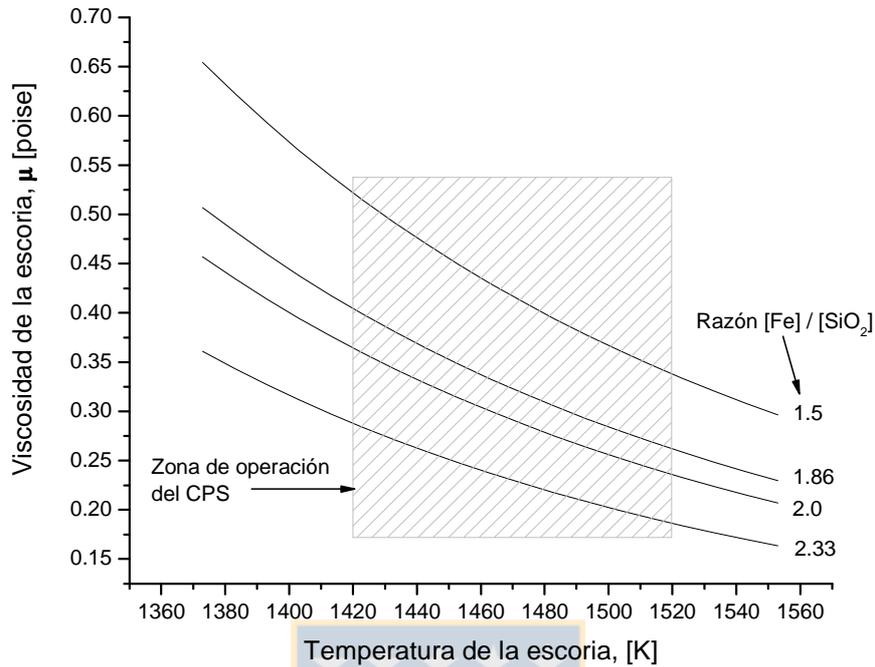


Figura I.3.5. Modelo de Kucharski.

Modelo de Hasegawa³⁰

En la última década, aparece un modelo de correlación de la viscosidad que ha sido desarrollado a partir de datos de escorias fallalíticas ácidas (como las utilizadas en el convertidor PS), recogidos del proceso Mitsubishi. Este modelo es presentado por *N. Hasegawa* y *F. Tanaka* y se basa en un parámetro análogo al índice de basicidad, K_v :

$$K_v = \frac{\%FeO + \%Fe_3O_4 + \%CaO + \%MgO}{\%SiO_2 + \%Al_2O_3} \quad (1.3.14)$$

Este parámetro K_v , nos permite visualizar la variación de la viscosidad con la composición de la escoria falla lítica. Esto se grafica en la [Figura I.3.6.](#),

³⁰ Nozomu Hasegawa, Fumito Tanaka., "Viscosity of the copper smelting slag in the mitsubishi process"., Mitsubishi Materials Corp. Central Research Inst., Japan.

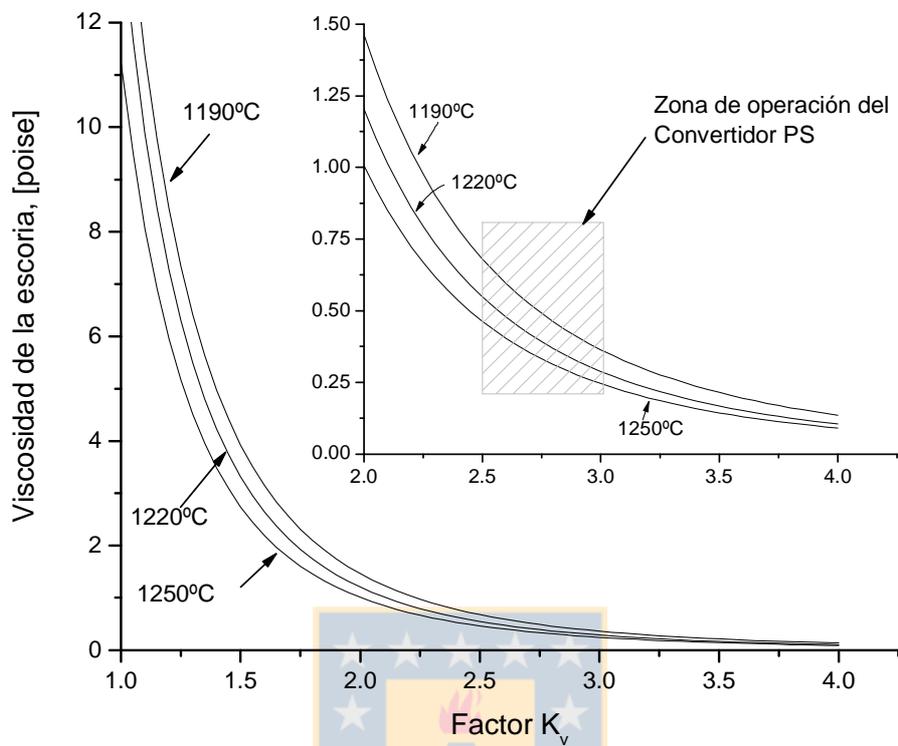


Figura I.3.6. Efecto del factor K_v sobre la viscosidad de la escoria a distintas temperaturas

En este modelo se puede apreciar el efecto conjunto de la temperatura y la composición (a través de K_v) sobre la viscosidad de la escoria, esto se muestra en la Figura I.3.7.,

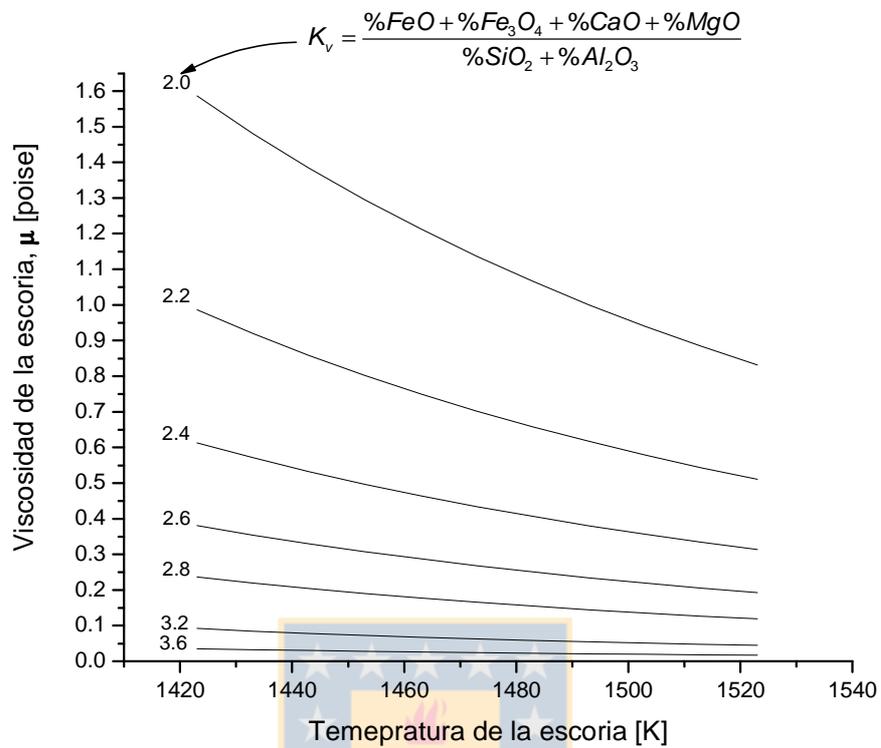


Figura I.3.7. Modelo de viscosidad de Hasegawa.

Para resumir estos resultados, se presenta en la Figura I.3.8., una comparación de los modelos de viscosidad discutidos hasta el momento.

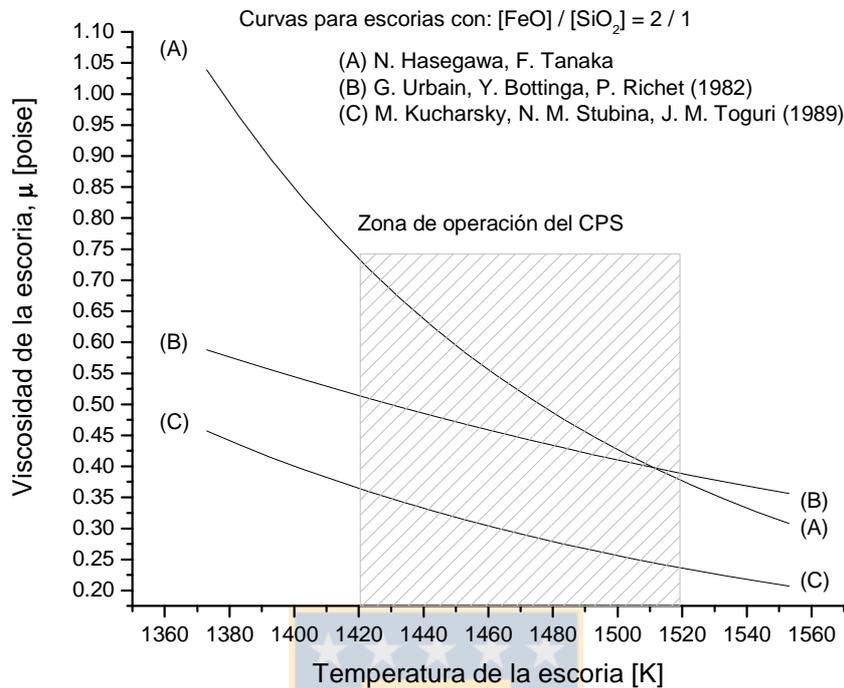


Figura I.3.8. Comparación entre los distintos modelos propuestos

Modelo de Utigard - Warczok³¹

Este modelo es presentado por T. A. Utigard y A. Warczok y se basa en un parámetro V_R determinado a partir de la composición de la escoria,

$$V_R = \frac{A}{B} \quad (1.3.15)$$

$$A = \%SiO_2 + 1.5\%Cr_2O_3 + 1.2\%ZrO_2 + 1.8\%Al_2O_3 \quad (1.3.16)$$

$$B = 1.2 * \%FeO + 0.5 * (\%Fe_2O_3 + \%PbO) + 0.8 * \%MgO + 0.7 * CaO + \dots \quad (1.3.17)$$

$$\dots 2.3 * (\%Na_2O + \%K_2O) + 0.7 * \%Cu_2O + 1.6 * \%CaF_2$$

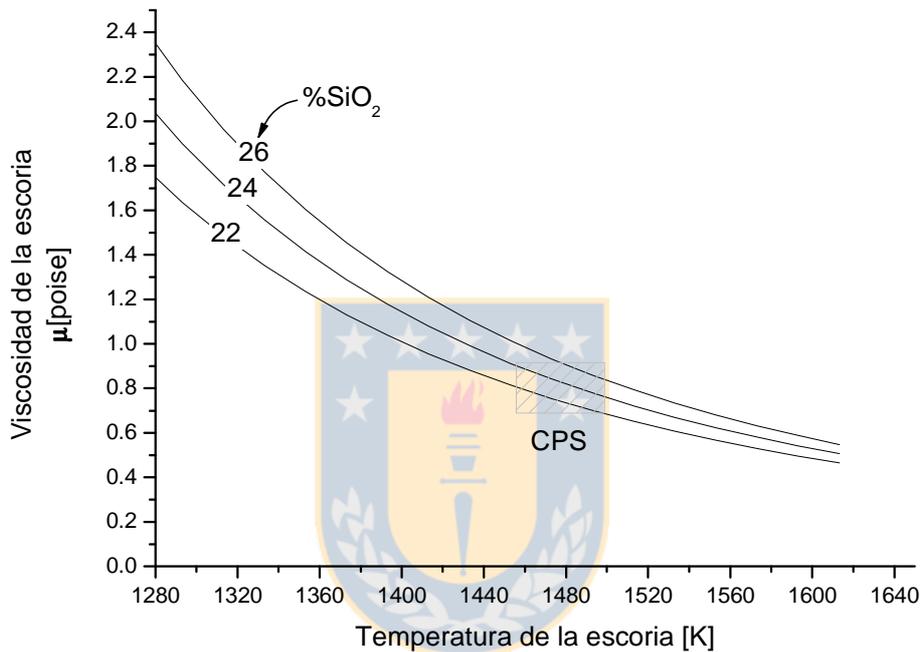
En el trabajo, los autores correlacionan el parámetro V_R con datos de viscosidades de escorias ácidas típicas de los procesos de fusión, conversión de la pirometalurgia del cobre. Para considerar el efecto de la temperatura en la viscosidad, los autores realizan estimaciones de la energía de

³¹ T. A. Utigard, A. Warczok, "Density and viscosity of copper/nickel sulphide smelting and converting slags"; proceedings of the copper '95 international conference, vol IV: Pyrometallurgy of Copper, pp. 423, November 26 - 29, 1995, STGO. CHILE.

activación involucrada. De esta forma, obtuvieron una correlación que cubre un amplio rango de composiciones de escorias ácidas fallalíticas,

$$\log(\mu[\text{Pas}]) = -0.49 - 5.1\sqrt{V_R} + \frac{-3660 + 12080 * \sqrt{V_R}}{T[\text{K}]} \quad (1.3.18)$$

El resultado de la viscosidad de la correlación (1.3.18) para las escorias del convertidor, se entrega a continuación.



Los modelos de viscosidad para las escorias fallalíticas desarrollados en este capítulo, muestran una fuerte dispersión en sus resultados. Por ejemplo, *Kucharsky* y *Hasegawa* muestran resultados algo menores que lo esperado según los datos experimentales obtenidos de la bibliografía. En especial el modelo de *Kucharsky* trata fundamentalmente de escorias de fusión. En el caso del modelo de *Hasegawa*, este se aproxima mejor, aunque se trata de escorias del proceso Mitsubishi. En el caso del modelo de *Utigard* y *Warczok*, se obtienen valores algo mayores que los otros modelos, pero considera datos de viscosidad de escorias de convertidor.

Finalmente, se ha escogido el modelo de *Utigard* y *Warczok*, en orden a representar las escorias del convertidor PS. Esto se ha hecho debido a que este modelo presenta una metodología de cálculo de la viscosidad mas simple mostrando el efecto tanto de la composición como la temperatura. Además, tiene la virtud de considerar datos de viscosidad de los convertidores PS.

3.4. Viscosidad de la mata y el blister

A diferencia de la información mostrada para la viscosidad de las escorias, en el caso de las matas de cobre no existe tanta información. Sin embargo, al igual que el comportamiento mostrado por la escoria, la mata disminuye su viscosidad conforme aumenta su temperatura. En la [Figura 1.3.9.](#), se muestra una compilación de datos de viscosidad de matas de cobre.

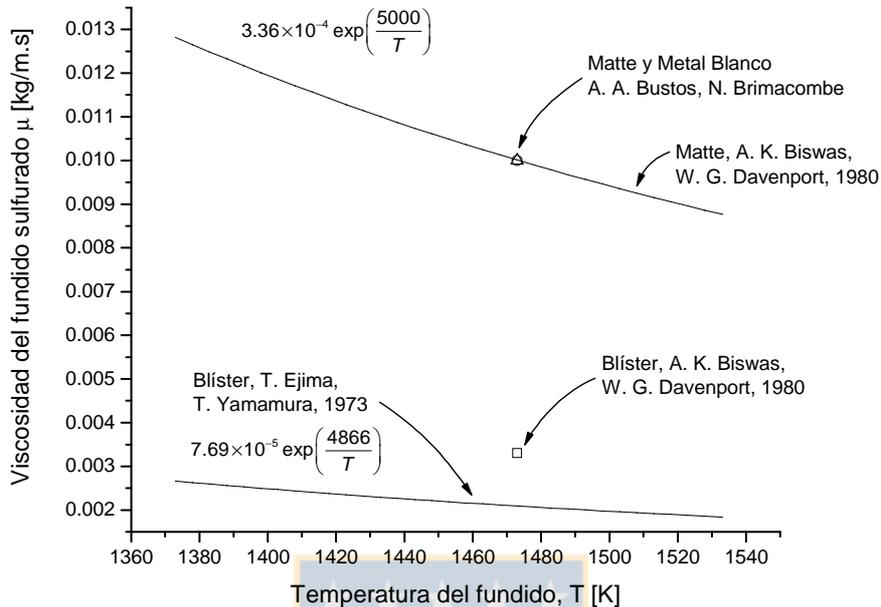


Figura I.3.9. Viscosidad de matas de cobre

Puede apreciarse de la Figura I.3.9., que la viscosidad de un mata de cobre es aproximadamente tres veces mayor que la viscosidad del cobre blíster. Estos resultados han sido considerados para el desarrollo de este trabajo debido a que son medidos para el proceso de conversión PS.

3.5. Tensión superficial y mojabilidad

La tensión superficial es el resultado del desbalance entre las fuerzas intermoleculares de un fluido, en donde, la superficie libre del fluido se encuentra en un estado de tensión y cuya capa superficial se comporta como si esta fuera una membrana elástica. De esta manera, la tensión superficial de un fluido es una medida de la fuerza intermolecular actuando en la superficie y puede ser definido como la fuerza actuando normalmente a través de una unidad de longitud en la superficie libre. Se la mide en [N/m] en el sistema internacional SI, y [dinas/cm] en sistema CGS.

Los términos tensión superficial y tensión interfacial son mutuamente intercambiables, pero se acepta la designación de tensión superficial cuando una de las dos fases es un gas y tensión interfacial cuando las superficies son exclusivamente líquidas y/o sólidas.

Escorias

En las escorias falla líticas (o sea, del tipo $Fe_xO - Fe_2O_3 - SiO_2$), los contenidos de Fe_2O_3 y SiO_2 disminuyen la tensión superficial. Este efecto se puede apreciar en la Figuras I.3.10,

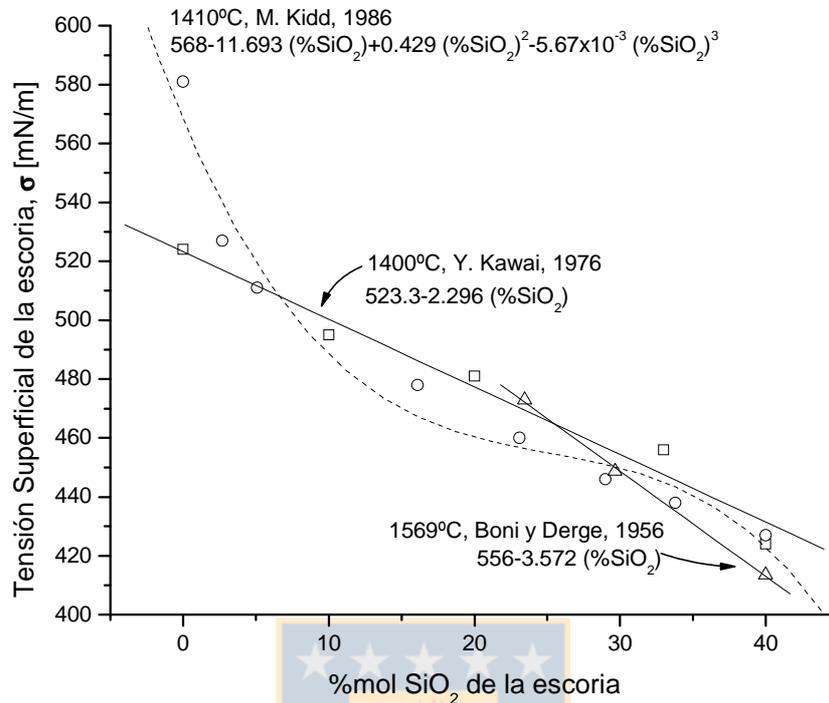


Figura I.3.10. Efecto del contenido de sílice sobre la tensión superficial de las escorias fallíticas³².

De la información mostrada en esta Figura I.3.10., se desprende que casi todas las curvas coinciden cuando se tiene un contenido de sílice que corresponde aproximadamente a la composición fallítica, 30% peso. Esta composición de la escoria arroja un valor promedio de 450 [mN/m] para la tensión superficial de la escoria sobre el refractario, y será el valor escogido para representar a la escoria en este trabajo.

Sulfuros líquidos

Para las matas líquidas y cobre blister líquido no se dispone de la suficiente información acerca de la tensión superficial, a diferencia que para el caso de las escorias fallíticas. Sin embargo, de la revisión de datos encontrados en la bibliografía, se ha podido comprobar algunos hechos experimentales que a continuación se describen.

- La temperatura no es una variable que incida apreciablemente sobre la tensión superficial del fundido. En cambio la composición de éste la modifica mayormente.
- Una vez que el fundido establece su mojabilidad, ésta no se ve influenciada mayormente por factores como la temperatura y la composición.

Los resultados de los trabajos experimentales llevados a cabo por varios autores, muestran el efecto de la temperatura y contenido de cobre metálico sobre el valor de la tensión superficial. Los resultados de estos trabajos, se resumen en las Figuras I.3.11., y Figura I.3.12.

³² "Handbook of physico – chemical properties at high temperature", ISIJ, Eds. Y. Kawai, Y. Shiraishi, (c) 1988 ISIJ.

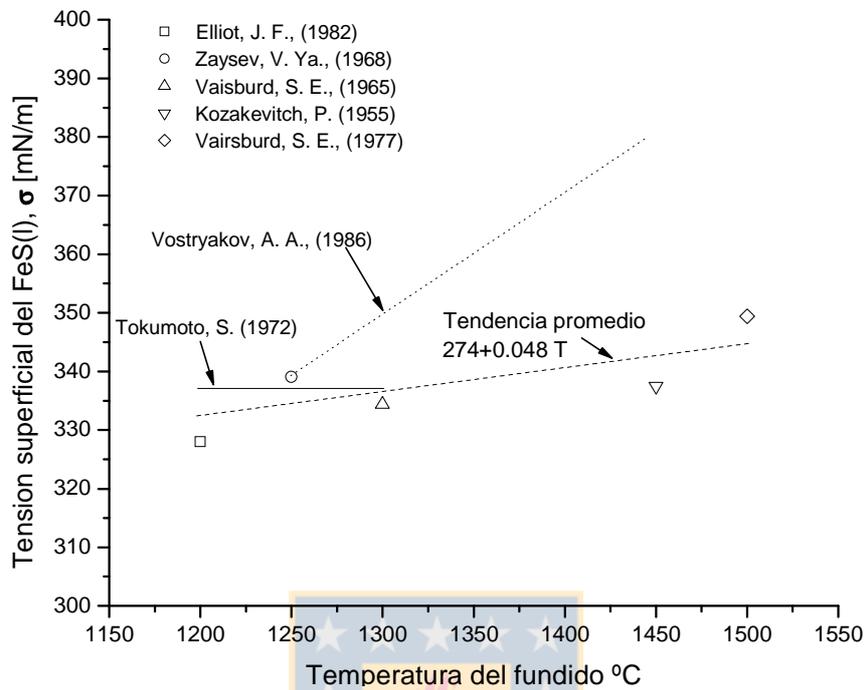


Figura I.3.11. Tensión superficial del FeS(l) según varios autores³³.

³³ SLAG ATLAS, (c) Vaisburd, S. E., Surface Phenomena in Metallurgical Processes, Ed. A. I. Belyaev, Pub.: Consultants Bureau, NY, 1965, 138.(d) Kozakevitch, P., Chatel, S., Urbain, G., Sage, S.: Rev. Metall. 52 (1955), 139. (a) Elliot, J. F., Mounier, M., Can. Met. Q. 21, 4, 1982, 415.

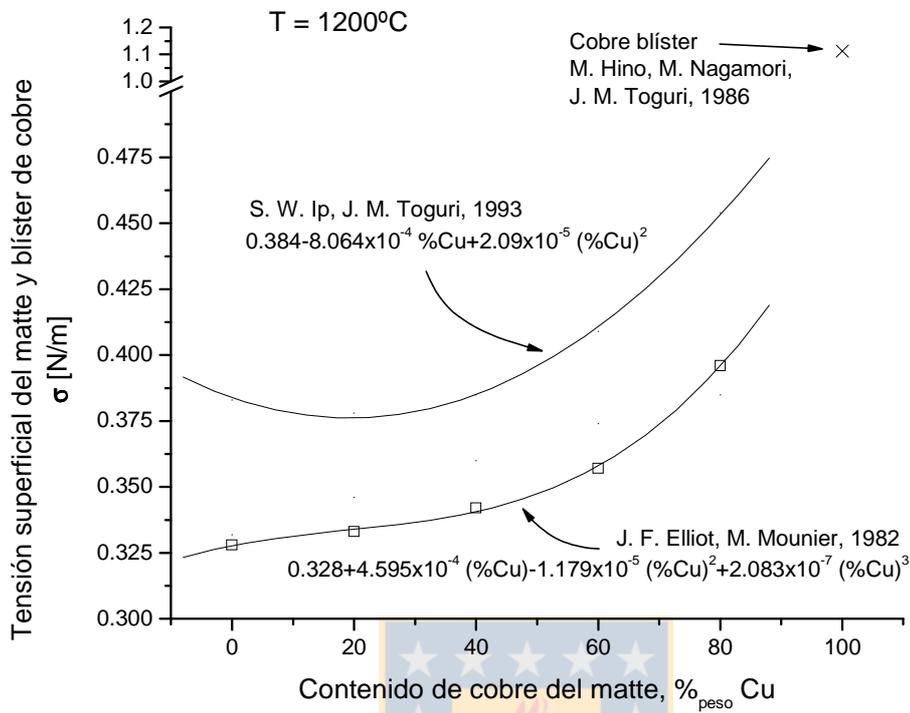


Figura I.3.12. Tensión superficial del mata de cobre $Cu_2S - FeS$ sobre sustratos de periclasa

En recientes experiencias realizadas en el LTPCM³⁴, se ha medido el ángulo de contacto de mata de cobre líquido sobre una superficie de periclasa. Estas experiencias arrojaron los siguientes resultados:

³⁴ R. Parra F., N. Eustathopoulos, Kolstov

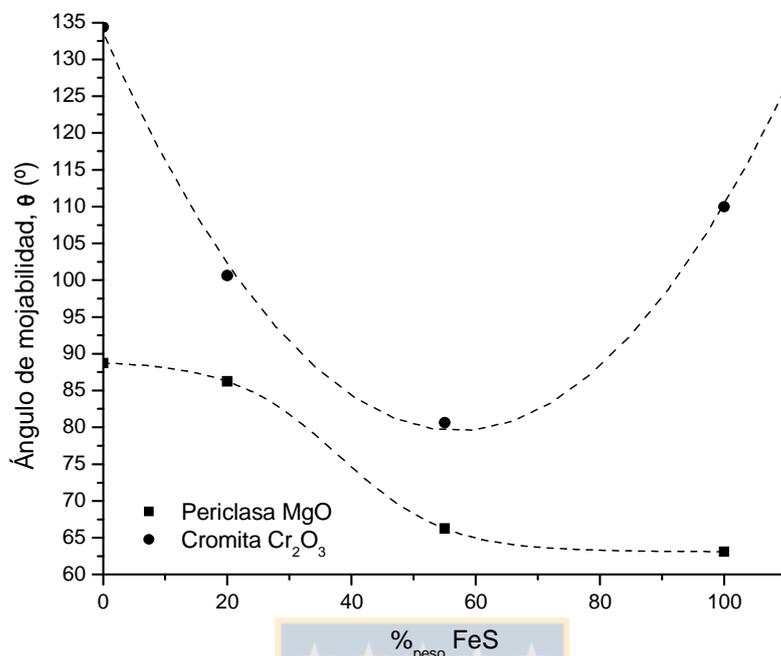


Figura I.3.13. Ángulo de mojabilidad de mata de cobre sobre distintos sustratos

Los valores de la tensión superficial se dan a continuación,

Tabla I.3.4. Tensión superficial de mata sobre periclase

Sustrato	Fundido	Tensión superficial, σ [mN/m]
Periclase (MgO, policristalina)	100% Cu ₂ S	385
Periclase (MgO, policristalina)	100% FeS	332

Para efectos de cálculo en este trabajo, si se considera que la mata posee una ley de cobre de 61% en peso, entonces se tiene que la tensión superficial, en virtud de la Figura I.3.12., un valor de 0.355 [mN/m] según la ecuación de *Elliot y Mounier*. Además, el ángulo de mojabilidad vale 85° según la Figura I.3.13., aunque el sustrato no es un ladrillo poroso, sin embargo no se dispone de otra información al respecto.

3.6. Difusividad de materia en fase líquida

La difusión es el movimiento de un constituyente del fundido desde un punto a otro en este. Es por lo tanto, un mecanismo de transporte de materia. En el proceso de conversión, es la difusión de tipo químico la relevante, la cual corresponde al movimiento de una especie del fundido en respuesta a un gradiente de potencial químico generado por gradientes de concentración o temperaturas (efecto *Soret*). Esto también se conoce como difusión molecular, y ocurre en una dirección tal que se anule el gradiente de concentración causante del movimiento molecular de las

especies difusoras. Las ecuaciones fenomenológicas que describen la difusión son las leyes de Fick³⁵,

- Primera ley de Fick (definición de flujo de materia): $J_c = -D\nabla C$ (1.3.19)

- Segunda ley de Fick (Transporte de materia): $\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla^2(D\nabla C)$ (1.3.20)

El parámetro que cuantifica la difusión de materia, es entonces el coeficiente de difusión D que aparece en ambas ecuaciones, (1.3.19) y (1.3.20). Este parámetro es muy difícil de medir en la práctica, y generalmente se recurre a expresiones deducidas para su estimación, como por ejemplo la ecuación de Stokes – Einstein³⁶,

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu R} \quad (1.3.21)$$

Donde,
k = constante de Boltzmann
μ = viscosidad molecular
R = Radio de la especie difusora
π = constante numérica universal, 3.14159265
D = Difusividad iónica de la especie difusora

La expresión (1.3.21), se ha comprobado que no funciona muy bien para el caso de escorias principalmente porque esta asume que la difusividad de las especies es muy grande mientras que en la practica los cationes son pequeños comparados con los aniones silicatos de las escorias fallalíticas. En su reemplazo, se prefiere utilizar la ecuación de Eyring,

$$D = \frac{kT}{\mu\lambda} \quad (1.3.22)$$

Donde, λ = espaciado interatómico promedio (2R)

Esta ecuación (1.3.22), ha sido exitosamente utilizada por varios autores aunque se deben utilizar valores de λ ligeramente mayores que 2R, su valor teórico.

En la Figura 1.3.13., se muestra algunas ecuaciones de la difusividad iónica de Fe²⁺ en escoria fallalítica líquida y Cu²⁺ en mata de cobre líquido. Todas las curvas presentan una funcionalidad con la temperatura correspondiente a la ley de Arrhenius.

³⁵ Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. Fenómenos de transporte. 1º Ed. Reverté (1964).

³⁶ E. T. Turkdogan, "Physical Chemistry of high temperature technology", (c) 1980, Academic Press, Inc. 1º Edición.

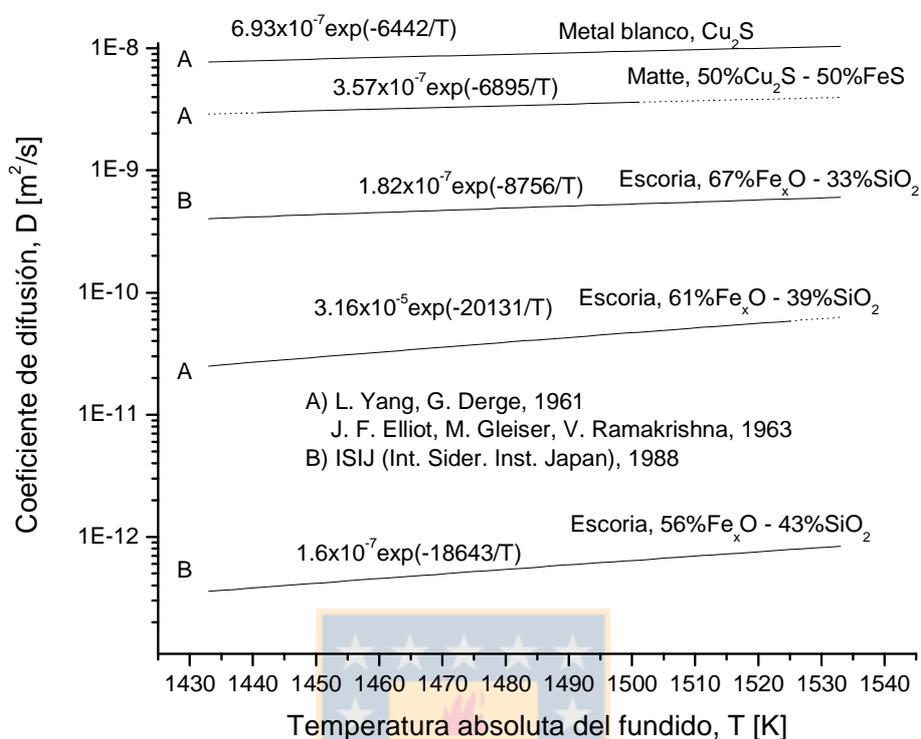


Figura I.3.13. Coeficientes de difusión de materia para los fundidos de interés

Puede apreciarse en la Figura I.3.13., que los contenidos de sílice disminuyen apreciablemente el coeficiente de difusión en las escorias. También puede verse que los matas y blister poseen difusividades mayores que las exhibidas por las escorias falla líticas.

3.7. Conductividad térmica en fase líquida, k

Actualmente, el conocimiento de las conductividades y difusividades térmicas que toman en las fases líquidas durante el proceso de conversión, esta lejos de conocerse y particularmente su entendimiento todavía no posee un cuerpo teórico sólido, a diferencia del conocimiento que se tiene de la difusividad térmica y de masa en los materiales sólidos. Esto se debe a las complejas dificultades experimentales y a poder diferenciar los distintos mecanismos de transporte de calor en el fundido. En consecuencia, sólo un pequeño rango de composiciones y temperaturas ha sido estudiado con algún detalle, y la información de que se dispone es por lo mismo muy escasa.

Por otra parte, los métodos de láser flash (*FLM*, Parker³⁷, 1961) han sido recientemente bien reconocidos como una versátil técnica para medir difusividades térmicas de varios materiales en ambos estados sólido y líquido. Particularmente, el FLM acoplado con el método del contenedor de cuarzo (Método de la célula de tres capas, N. Araki³⁸) ha sido implementado exitosamente en la

³⁷ W. J. Parker, W. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity", 1961, J. Appl. Phys. 32 (1961), 1679 - 1684

³⁸ N. Araki, Y. Tozawa, D. W. Tang, Y. Hayakawa, "Measuring method of thermal diffusivity of high temperature melts" (method of enclosing the specimen in a quartz container).

medición de las propiedades de transporte térmico y termodinámicas de los óxidos fundidos a elevadas temperaturas.

En los siguientes puntos se muestra un resumen de los resultados más importantes encontrados y calculados de la bibliografía existente, para el caso de interés en el proceso de conversión PS.

Conductividad térmica de las escorias falla líticas

El conocimiento de los complejos mecanismos de transferencia de calor en los sistemas de escorias líquidas requiere una interpretación de cada uno de ellos. En este sentido, es un hecho aceptado que las escorias se consideran como medios semi transparentes y esto permite una interpretación de los datos experimentales de conductividad térmica. Información de este tipo es requerida para a) aproximar valores de la conductividad térmica a través de la escoria en procesos a elevadas temperaturas, b) los datos reportados de la conductividad térmica pueden ser analizados en orden a determinar la magnitud de las contribuciones individuales al transporte de calor.

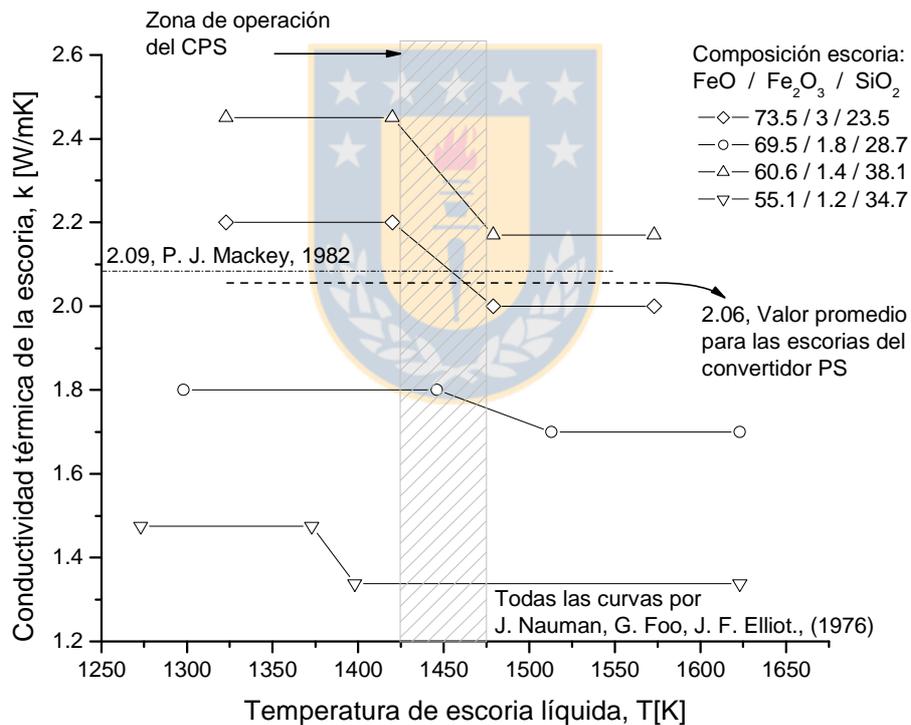


Figura I.3.14. Conductividad térmica de las escorias falla líticas³⁹.

³⁹ "INT. MATERIALS REVIEWS", p. 98., J. Nauman, G. Foo, J. F. Elliot., "Extractive Metallurgy of Copper", Eds. Yannopoulos, J. C. Agarwall., vol. I, 237 – 258, 1976; N. Y., Met. Soc. of AIME.

Conductividad térmica del mata y el blister de cobre

Desafortunadamente, el caso de las matas líquidas de cobre, la situación es mucho más incierta que las escorias líquidas. Esto por cuanto prácticamente no se encuentra información de las propiedades de transporte térmico de estos sistemas.

Una manera empleada de estimar la conductividad térmica de las matas líquidas de cobre, es aprovechando las analogías existentes con el transporte electrónico del mismo sistema, esto es, la conductividad eléctrica κ . Por ejemplo, una expresión empírica sugerida por *Smith y Palmer*⁴⁰ para calcular la conductividad térmica de aleaciones de cobre se basa en las mediciones de la conductividad eléctrica,

$$k = L\kappa T + a \quad (1.3.23)$$

k conductividad térmica
 κ conductividad eléctrica
 T Temperatura
 L, a parámetros

Esta relación se aplica a la conductancia electrónica de materiales como fundidos de cobre sulfurados. *F. D. Richardson*⁴¹ ha reportado que la conductancia específica de mezclas de FeS y Cu₂S permanece electrónica a todos los niveles de composición. Los cálculos aparecen publicados en el artículo de *A. A. Bustos*⁴² y *K. Brimacombe* y se muestran en la [Figura 1.3.15.](#), junto con otros resultados publicados en el *ISIJ*⁴³.



⁴⁰ A. A. Bustos, K. Brimacombe, (1988), *Can. Met. Q.*, v. 27 (1), p. 12.

⁴¹ F. D. Richardson, *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*, vol. 1, Academic Press London 1974.

⁴² A. A. Bustos, K. Brimacombe, *Accretions in a Peirce – Smith Converter*, *Can. Met. Q.*, vol. 27 (1), pp. 7 – 21, 1988

⁴³ *ISIJ*, *Inst. Sider. Ind. Japan*

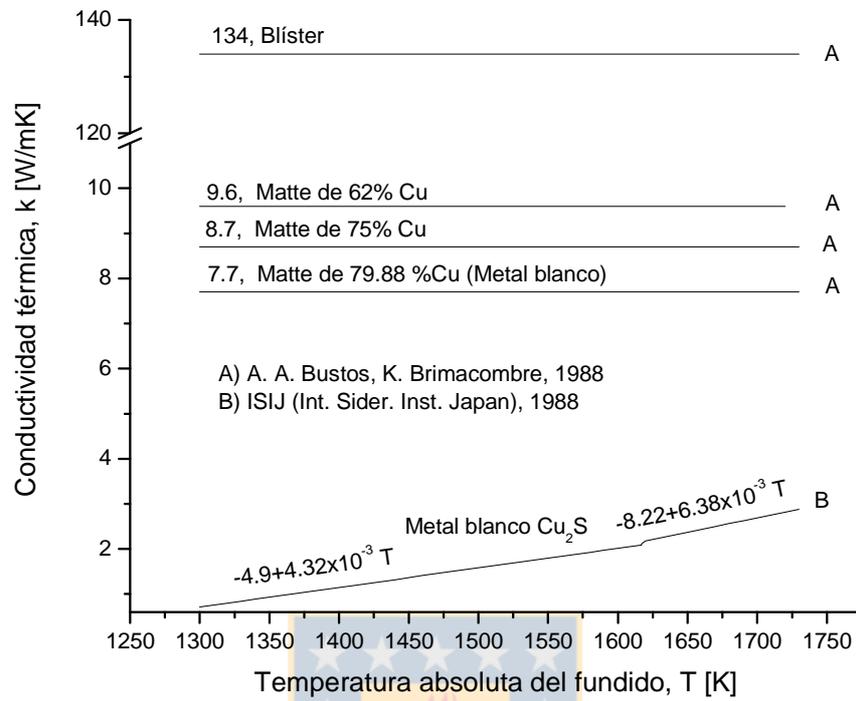


Figura I.3.15. Conductividad térmica de matas de cobre y blister líquidos.

Puede observarse de la [Figura I.3.15.](#), que la conductividad térmica del cobre blister es muy superior a la de la mata y metal blanco.

PARTE II

MODELACION TÉRMICA DEL CONVERTIDOR



INTRODUCCIÓN

El objetivo general de realizar la modelación térmica del convertidor, es obtener la distribución de temperaturas en el ladrillo refractario, en orden a poder evaluar los modelos de corrosión que más adelante se desarrollan. En este sentido, el interés de la modelación está centrado en estudiar la transferencia de calor en el ladrillo poroso y no en la fase líquida. Sin embargo, esta última es la causante de transmitir calor a la superficie interna del manto refractario, y por ello es en gran medida la responsable de la distribución térmica en el manto. Esto se conoce como el problema térmico. Para llevar a cabo la representación del problema térmico, se debe tomar en cuenta las condiciones de borde interna y externa que definen la transferencia de calor. Internamente, en el convertidor, la principal fuente de calor la constituye la fase líquida en contacto con la superficie interna refractaria. Externamente, el convertidor está en contacto con una fase gaseosa que corresponde al aire ambiental. De esta forma, se puede entender el problema térmico como la pérdida de calor desde la fase líquida interna hacia el ambiente externo, lo cual ocurre a través del revestimiento del convertidor.

Para poder evaluar la condición de borde interna, es que se requiere un análisis previo de la fluodinámica de la fase líquida en contacto con el refractario del convertidor. De esta manera, el objetivo principal del estudio de la fluodinámica de la fase líquida es obtener información de los patrones de flujo de velocidades en orden a poder inferir una mejor información acerca del fenómeno de transferencia de calor hacia el revestimiento refractario. Sin embargo, existen complejidades en comprender el movimiento del flujo de fluido (la fase líquida), como la presencia de burbujas ascendentes, choque de fases fluidas inmiscibles, existencia de una superficie libre, etc. Como consecuencia de la complejidad de los fenómenos mencionados, es que en la actualidad no existen modelos fluodinámicos computacionales¹ que puedan describir de forma fehaciente la dinámica del fluido inherente al proceso. En general, el estado actual de la simulación numérica de flujos de fluidos en régimen altamente turbulento con superficies libres, fenómenos de interfases, formación de burbujas y geometrías irregulares no está bien entendido y sigue en desarrollo. A pesar de las dificultades recién descritas, es posible determinar el orden de magnitud de las velocidades que pudieran presentarse en el movimiento de seno de fluido en el convertidor bajo ciertas suposiciones que se más adelante se detallan.

Para poder determinar la distribución de temperaturas en el revestimiento refractario del convertidor, se aplica la ecuación del calor. La ventaja que presenta la ausencia de fuentes de calor y flujo convectivo de calor en el sólido refractario, hacen que la resolución de esta parte del problema térmico, sea bastante directa. Sin embargo, la complejidad se presenta en la definición de las condiciones de borde, las que siempre requieren una aproximación fluodinámica previa en orden a obtener representativos coeficientes de transporte de calor en la intercara sólido – líquido. Finalmente, los resultados obtenidos fueron validados mediante las mediciones de temperaturas entregadas por las termocuplas en el convertidor.

¹ Modelos CFD (Abreviación del inglés Computation Fluid Dynamics. En español, se acepta la denominación fluodinámica computacional que también se abrevia por CFD.)

4. TRANSFERENCIA DE MOMENTO EN LA FASE LÍQUIDA

Equation Chapter 2 Section 4

4.1. Ecuaciones de movimiento del fluido y MEF

La descripción del movimiento de la fase líquida está dada por las ecuaciones de Navier – Stokes² que corresponden a la conservación de la cantidad de movimiento y masa.

$$\text{Conservación de momento: } \rho \frac{\partial \underline{u}}{\partial t} - \nabla \cdot \left[\mu \left(\nabla \underline{u} + (\nabla \underline{u})^T \right) \right] + \rho (\underline{u} \cdot \nabla) \underline{u} + \nabla p = -\rho \underline{g} \quad (2.4.1)$$

$$\text{Continuidad}^3: \quad \nabla \cdot \underline{u} = 0 \quad (2.4.2)$$

Debido a la gran complejidad que representa la resolución de estos sistemas de ecuaciones en derivadas parciales con términos no lineales, es que se hace necesaria la aplicación de métodos numéricos. En este trabajo se consideró la utilización del software FEMLAB, que aplica el método de los elementos finitos (MEF) para geometrías bidimensionales. El punto de partida del MEF es la partición de la geometría a modelar en pequeñas unidades de formas simples que en el caso del convertidor PS corresponden a elementos triangulares pequeños. De esta manera, la partición corresponde a la malla del modelo geométrico del convertidor, la cual es en consecuencia, una aproximación de la geometría real del convertidor.

La resolución de las ecuaciones de movimiento de fluido (2.4.1) y (2.4.2), requiere la definición de condiciones de borde y conocer las propiedades del fluido involucrado. En los siguientes puntos se describe el procedimiento realizado en orden a obtener una simulación del movimiento de la fase líquida.

4.2. Condiciones de borde

Las condiciones de borde son las responsables de definir el tipo de problema a resolver, y en el caso del proceso de conversión PS, se consideran los siguientes tipos de borde:

- a) fundido – refractario,
- b) fundido – tobera y
- c) fundido – gases.

Un problema que se presenta es el hecho de que el jet gaseoso se mezcla con la fase líquida lo que implica un problema bifásico⁴ complejo. Debido a que el software⁵ disponible no proporciona herramientas para tratar este tipo de problemas y también al hecho de que no se han desarrollado algoritmos para abordar estos casos⁶ en donde se posee un jet de aire chocando con un fundido bifásico altamente denso, es que se asumió que todo contenido del convertidor era exclusivamente un fundido monofásico. Ciertamente, el problema real y su estudio más aproximado corresponden a otro trabajo de tesis doctoral⁷ cuyo objetivo sea el

² R. B. Bird, W. E. Stewart, E. N. Lightfoot, "Fenómenos de transporte", 1º Edición Editorial Reverté, 1998.

³ Ecuación de continuidad o de conservación de la materia.

⁴ Problema bifásico, son aquellos en los que toma lugar los bordes libres debido a la interacción de dos fases fluidas.

⁵ Los paquetes de software de simulación numérica basados en el MEF, no están enfocados a la interacción de fluidos para ello se requiere otro tipo software como CFX, FLOW3D o Fluent los cuales se basan en el MEF mas adecuado para tratar con fluidos y sus interacciones.

⁶ Se requieren algoritmos para fluidos tan disímiles como aire frío chocando con un fundido.

⁷ En la mayoría de las Universidades europeas y norteamericanas, se desarrollan series completas de tesis doctorales dedicadas sólo y exclusivamente a un tipo de problema de interacción de fluidos y fenómenos de pared. Esto se debe a la gran complejidad del tema y que aun hoy en día los fenómenos de borde libre,

descrito. Sin embargo, en este trabajo se está interesado en lo que ocurre en el refractario y no en la líquida, sólo se desarrolla este [Capítulo 4](#) en orden a obtener una mejor estimación de los coeficientes de transferencia de calor desde la fase líquida hacia el refractario.

4.2.1. Condición de borde fundido – refractario

Se ha considerado como condición de borde para el caso a), la condición de no deslizamiento (no-slip) la cual significa que las primeras capas de fluido que están en contacto con la pared sólida del refractario, poseen velocidad nula, o sea:

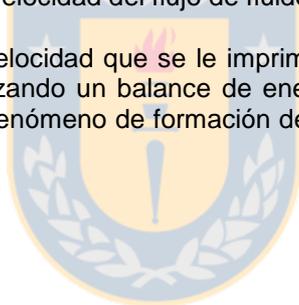
$$\underline{u} = \underline{0} \Leftrightarrow u = 0 \wedge v = 0 \quad (2.4.3)$$

En términos físicos, el fluido permanece ‘pegado a la pared’ debido a su no deslizamiento, conformándose una distribución de velocidades desde la superficie de la pared hasta el grosor de la capa límite mecánica. Esta zona de velocidad es lo que se conoce como capa límite y su concepto y análisis fue dado a conocer por *L. Prandtl*⁸, en 1904.

4.2.2. Condición de borde fundido – tobera^{9,10,11,12,13}

En el caso del borde fundido tobera, se considera las velocidades de entrada y choque entre el jet gaseoso y la fase líquida seno. Este es un problema delicado puesto que no se conoce de mediciones directas el valor de la velocidad del flujo de fluido gaseoso en el seno de fundido.

Una aproximación al valor de la velocidad que se le imprime al fundido justo en la zona de la tobera, se puede determinar realizando un balance de energía suponiendo despreciables las pérdidas por tensión superficial y fenómeno de formación de burbujas, y transporte viscoso. Se obtiene el siguiente resultado,



interacción de fluidos, cambios de fases, formación y dinámica de burbujas, etc. son altamente complejos y no está maduro el desarrollo.

⁸ Ludwig Prandtl en 1904, Göttingen Alemania, PhD Thesis.

⁹ D. E. Rosner, “Transport Processes in Chemically Reacting Flow Systems”, (c) 2000 Butterworth – Heinemann.

¹⁰ M. Devia, R. H. Fuentes, F. J. Guevara, “Gaseous injection phenomenology in Peirce – Smith converters”, Proceedings of COPPER 95 Int. Conf., Vol. IV – Pyrometallurgy of Copper. Eds. W. J. Chen, C. Díaz, A. Luraschi and P. J. Mackey. The Metallurgical Society of CIM.

¹¹ E. O. Hoefele – J. K. Brimacombe, Metallurgical Transactions B, v.10B, Dec. 1979, p. 640.

¹² D. W. Ashman, J. W. McKelliget and J. K. Brimacombe. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 20 n°4, pp. 387 – 395, (1981).

¹³ G. G. Richards, J. K. Brimacombe, A. A. Bustos. “Injection phenomena in Peirce – Smith Converters” Short Course. TMS – AIME Annual Meeting, February 17, 1991, New Orleans, USA.

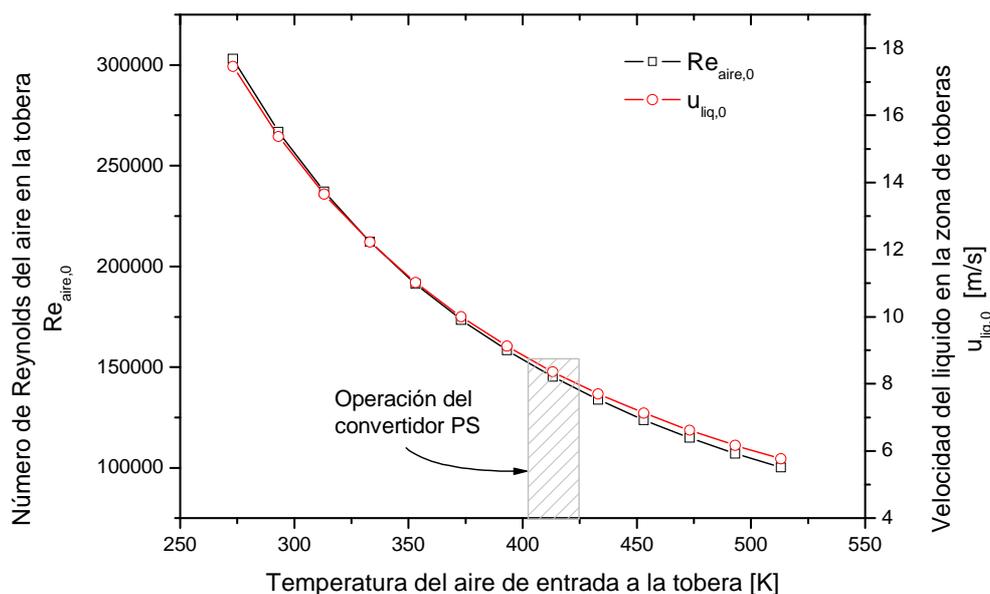


Figura II.4.1. Número de *Reynolds* del aire en tobera

La forma decreciente de la curva mostrada en la Figura II.4.1., se debe a que la densidad disminuye fuertemente con el aumento de temperatura, en consecuencia, disminuye la capacidad del gas de transmitir momento al líquido.

4.2.3. Condición de borde fundido – gas¹⁴

Para el caso c) de condición de borde, el problema es más complejo por cuanto se trata de un borde libre. El borde libre se genera debido a que dos fases fluidas inmiscibles están en contacto: fundido – gas. En consecuencia, este borde posee una geometría que puede modificarse durante la evolución del soplado. Sin embargo, para simplificar el análisis, se ha supuesto una geometría constante la cual corresponde a la más probable de acuerdo a lo observado¹⁵.

En este caso, debe considerarse las ecuaciones (2.4.1) y (2.4.2) de movimiento de la fase líquida. Se debe notar que se requiere tomar en cuenta la fuerza de gravedad “*g*” en la ecuación de transporte de momento(2.4.1), ya que justamente es la gravedad junto con la presión externa la que actúan sobre el borde libre. En consecuencia, no se debe imponer una velocidad en este borde, sólo se debe especificar la presión y considerar en efecto de la gravedad.

4.3. Propiedades de la fase líquida

Los materiales involucrados en este desarrollo, incluyen a la fase líquida y el gas. A su vez, la fase líquida se considera compuesta por dos tipos de fluidos: mata y escoria. Para poder hacer la distinción entre ambas fases, se ha considerado cierto nivel de altura para la mata y otro para la escoria. De esta manera, la diferenciación de ambas fases se hace mediante el salto de propiedades entre cada fase, a través de una función sigmoïdal, tal como sigue:

¹⁴ O. Pironneau, “Finite elements methods for fluids”, John Wiley & Sons, © 1989.

¹⁵ La forma adoptada para el borde libre ha sido sugerida desde la observación en la práctica de la conversión.

$$\varphi_{\text{fundido}}(y) = \varphi_{\text{escoria}} + (\varphi_{\text{escoria}} - \varphi_{\text{mata}}) \left(\frac{1}{1 + e^{\alpha y - \beta}} \right) \quad (2.4.4)$$

Esta función es la adecuada para representar la condición de salto de propiedades, por cuanto es continua de clase C^2 y además presenta una elevada tasa de cambio justo en la vecindad del punto de cambio de material o salto de propiedad Mata \rightarrow Escoria. En la [Tabla II.4.1.](#), se muestra los parámetros calculados de la ecuación (2.4.4), en orden a obtener la función salto de propiedades de la fase líquida.

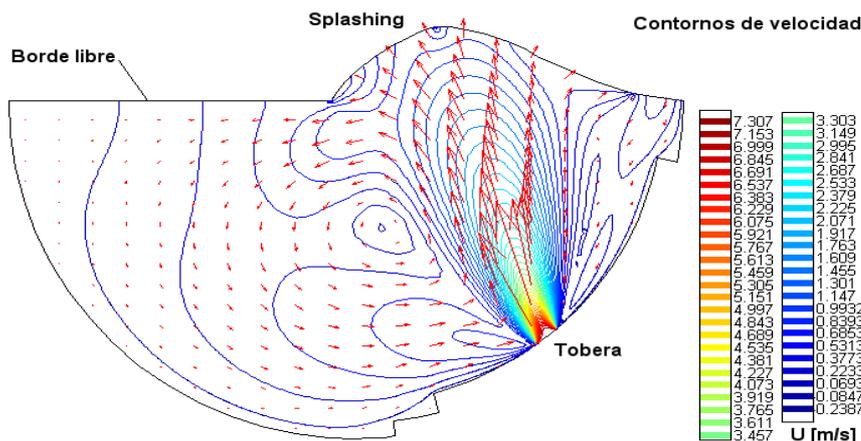
[Tabla II.4.1.](#)

Nivel de la escoria [m]	α	β
-0.2	481	96
-0.3	96	76

La función (2.4.4) fue aplicada al caso de la densidad y viscosidad de la mata y la escoria en orden a simular su comportamiento dinámico en el convertidor.

4.4. Simulación numérica del campo de velocidades

El principal resultado de interés en este capítulo es el campo de velocidades de la fase líquida. El conocimiento de estas velocidades permitirán determinar otras variables que se requieren para describir el problema térmico del convertidor. A continuación, en la [Figura II.4.2.](#), se muestra la gráfica correspondiente con los resultados simulados,



[Figura II.4.2.](#) Simulación numérica del flujo de fluido en la fase líquida del convertidor.

¹⁶ Función de clase C^2 significa que es continua hasta su segunda derivada.

Puede observarse de la [Figura II.4.2.](#), que se establecen dos importantes recirculaciones en torno al jet de gas de la tobera que son las responsables en gran medida de la renovación de fundido a ser procesado por el oxígeno transportado a través de las burbujas generadas. Estas recirculaciones son las responsables del continuo movimiento del seno de fluido que no está próximo a las toberas.

4.4.1. Números de Reynolds

De mucha importancia en la descripción del fenómeno de flujo de fluido, es el conocimiento del número de *Reynolds*¹⁷, el cual permite describir el tipo de régimen de flujo de fluido. El conocimiento del régimen de flujo, permite determinar las ecuaciones en orden a determinar parámetros como capa límite y el tipo de correlación para el intercambio de calor desde la fase líquida a la superficie del refractario del convertidor. En este trabajo se ha construido un modelo que permite determinar los números de *Reynolds* en la fase líquida. El resultado se muestra en la [Figura II.4.3.](#),

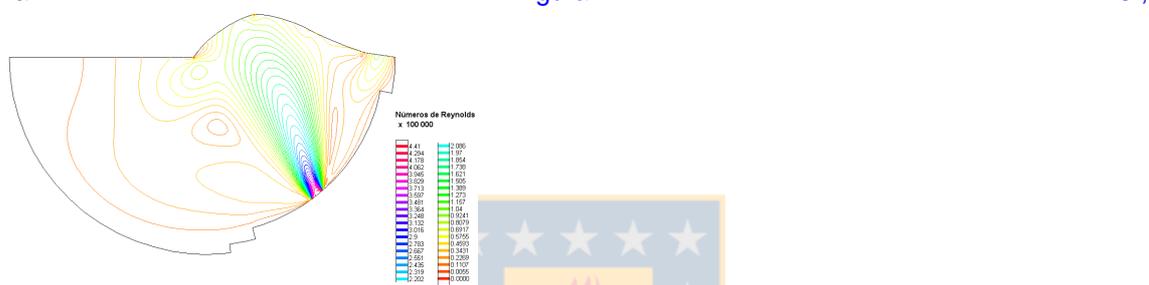


Figura II.4.3., Números de Reynolds en la fase líquida

De los resultados obtenidos mediante la simulación numérica que se han presentado en las [Figuras II.4.2. II.4.3.](#), es posible obtener valiosa información acerca de las fluctuaciones de la velocidad de la fase líquida en la zona aledaña a la superficie del ladrillo refractario. De estos valores numéricos de campos de velocidad, nos interesa responder a dos objetivos:

- La velocidad de seno de fluido fundido en términos de la posición
- La velocidad de la fase líquida en las cercanías de la superficie refractaria

El primer objetivo mencionado, se debe a que se requiere tener una idea de los patrones de velocidad a los cuales se mueve la fase líquida, de esta manera se podría aproximar el movimiento ascendente de las burbujas generadas en las toberas.

El conocimiento del campo de velocidades en las cercanías de la superficie nos da cuenta de las dimensiones de las capas límites mecánica y térmica que se establecen. Esta información es crucial ya que permite determinar con mayor aproximación los valores de coeficientes de transferencia de calor y materia. En especial, estamos interesados en determinar los coeficientes de transferencia de calor en las cercanías de la superficie refractaria de la zona de toberas del convertidor PS. En la siguiente [Figura II.4.4.](#), se presentan los resultados requeridos para los objetivos planteados.

¹⁷ **Osborne Reynolds** (1842 – 1912), físico de origen irlandés que propuso a través de su famoso experimento (tubo de Reynolds) la diferencia entre un fluido laminar y turbulento mientras estudiaba en la Universidad de Manchester. Debido a la importancia de su trabajo, este experimento se sigue aun hoy en día realizando en la mayoría de las Universidades dedicadas al tema de la mecánica de fluidos.

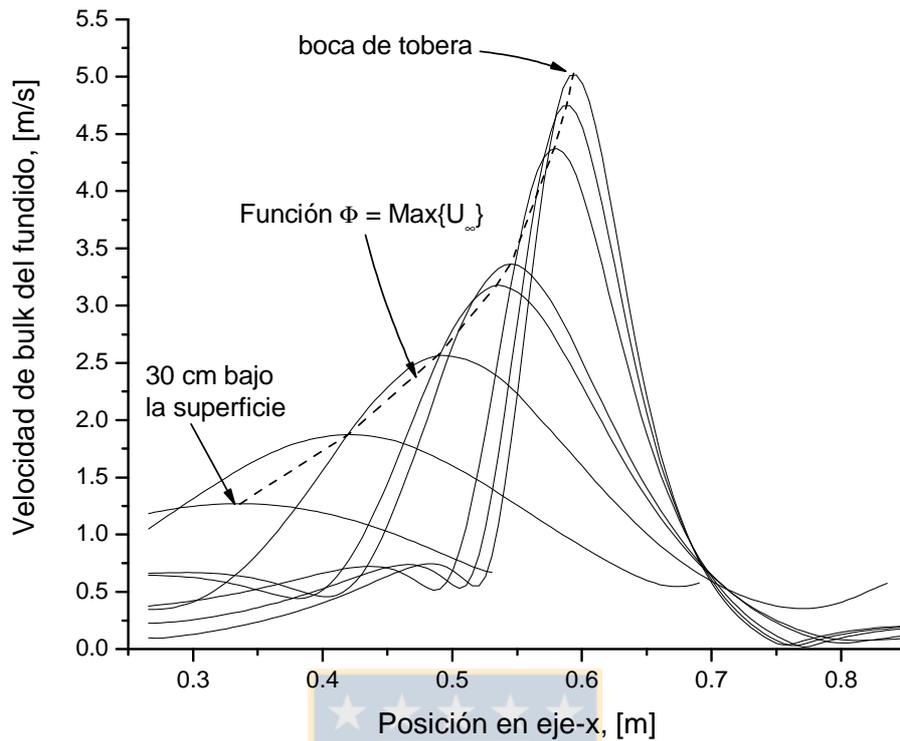


Figura II.4.4. Perfiles de velocidad a distintos radios desde el centro del convertidor, en la zona de toberas. Se muestra el detalle de la función Φ .

En la Figura II.4.4., se muestra como varía la velocidad del seno de fundido a medida que se va alejando de la superficie del ladrillo refractario, las curvas han sido trazadas de acuerdo a distintos radios trazados en la zona de toberas. Luego, cada curva representa un arco que varía desde el máximo (arco que prácticamente coincide con la zona de toberas), hasta un arco cuyo radio es de 0.3 [m], ubicado casi en la superficie de la fase líquida. De acuerdo a este gráfico, se puede ver que la máximas velocidades de seno se alcanzan mientras mas cerca se este de la zona de tobera, sin embargo, esta situación es a la inversa en todo el resto del convertidor ya que en el resto de la superficie interna del convertidor prevalece la condición de contorno de no deslizamiento.

Además, en la Figura II.4.4., se muestra la función Φ que da cuenta de la máxima velocidad de seno de fluido en el perfil. Se ve como decrece desde la boca de la toberas hasta el perfil calculado 30 [cm] bajo la superficie de la fase líquida. Esta variación de la velocidad máxima sobre la misma línea de corriente que une la boca de tobera con la superficie de la fase líquida, se muestra en la grafica de la Figura II.4.5.,

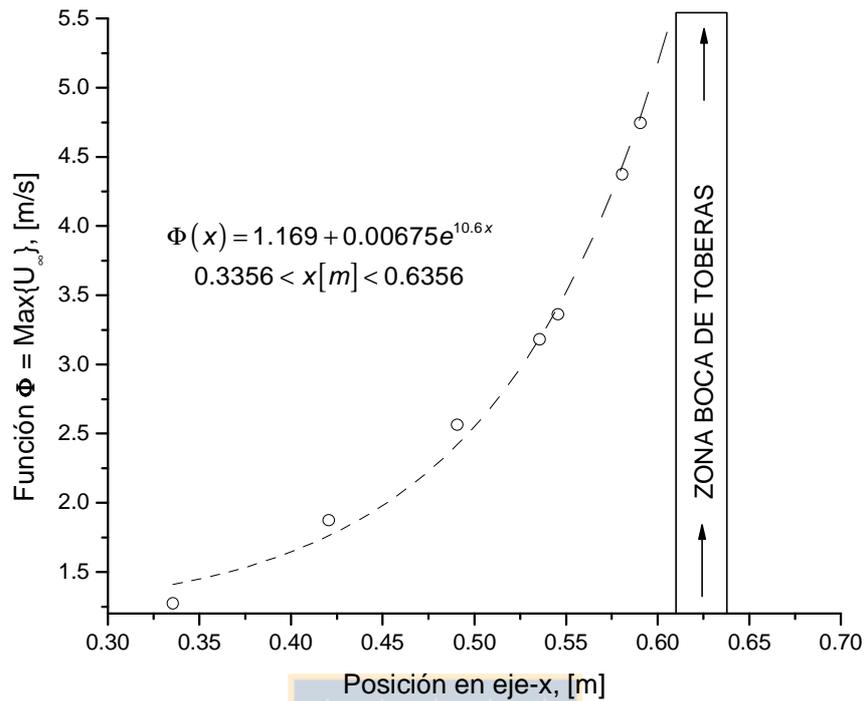


Figura II.4.5. La función Φ de máxima velocidad de seno, respecto a la zona de toberas.

$$\Phi(x) = 1.169 + 0.00675e^{10.6x}; \quad 0.3356 < x[m] < 0.6356 \quad (2.4.5)$$

La función Φ nos permitirá determinar el número de *Reynolds* en la línea de corriente del jet emergente proveniente de la tobera. Esta función entonces, determina un patrón de flujo importante que se relaciona directamente con la trayectoria seguida por las burbujas nacientes desde la boca de las toberas.

4.5. Capa límite mecánica

El espesor de la capa límite mecánica corresponde a aquella región del fluido aledaña a la pared sólida refractaria, dentro de la cual se establece un gradiente de velocidades desde valores nulos de velocidades en la superficie de la pared refractaria hasta valores del seno de fluido. Dependiendo de las características físicas de la pared como su rugosidad por ejemplo, este espesor puede ser variable y en el caso del convertidor además existe una distribución térmica que influye sobre las propiedades del fluido lo que se ve reflejado en el número de *Prandtl*¹⁸. Además, la inyección por toberas perturba fuertemente el régimen de flujo de fluido y con ello el número de *Reynolds* tal como se ha calculado anteriormente.

El espesor de la capa límite es en general muy pequeño en comparación a las dimensiones del cuerpo en contacto con el fluido. En términos prácticos, el espesor de la capa límite δ de velocidades se acepta hasta cuando la se alcanza un 99% de la velocidad de fluido libre o seno, o sea,

$$\delta = 0.99U_{\infty} \quad (2.4.6)$$

¹⁸ L. Prandtl (1875 – 1953), científico alemán que planteó y desarrollo el concepto de capa límite en un artículo publicado en 1904 cuando desarrollaba su tesis doctoral en la Universidad de Göttingen, Alemania.

Mediante análisis dimensional es posible demostrar que la capa límite de velocidades, esta relacionada con la velocidad de seno del fluido, propiedades de este y una longitud característica,

$$\delta = \delta(U_{\infty}, \rho, \mu, x) \quad (2.4.7)$$

Donde x representa la longitud a lo largo de la superficie, ρ , μ la densidad y viscosidad dinámica del fluido, respectivamente. Estas cinco variables definen un grupo adimensional conocido como el número de *Reynolds*:

$$Re_x \equiv \frac{\rho U_{\infty} x}{\mu} = \frac{U_{\infty} x}{\nu} \quad (2.4.8)$$

El término ν representa la viscosidad dinámica. En el caso del convertidor, debido a la distribución de velocidades y propiedades del fluido los números de *Reynolds* serán variables a lo largo del arco de la zona de tobera.

- *Capa límite laminar.* En el caso de flujo de fluido en régimen laminar, la formulación realizada por *H. H. Blasius* y sus posteriores modificaciones permiten calcular la capa límite mediante la siguiente relación,

$$\frac{\delta}{L} = \frac{a}{\sqrt{Re_L}} \quad (2.4.9)$$

Donde a es una constante que depende de la geometría, en el caso de la paredes planas es de 4.92 según las soluciones de *H. H. Blasius* y en la bibliografía se la aproxima a 5. En el caso del convertidor depende de la posición relativa y se determina mediante,

$$L = \frac{1}{2} R_x = \frac{1}{2} \sqrt{x^2 + y^2} \quad (2.4.10)$$

En general, el valor de L es casi constante puesto que corresponde a la mitad del radio del convertidor, pero en la zona de toberas la geometría escalonada del refractario hace variar este valor.

- *Capa límite turbulenta.* En el caso de flujo de fluido en régimen turbulento se tiene la siguiente expresión de capa límite variable,

$$\frac{\delta(x)}{x} = \frac{a'}{\sqrt[3]{Re_x}} \quad (2.4.11)$$

Si se integra sobre el dominio de x , se obtiene

$$\delta = \frac{28}{325} \frac{L^2}{\sqrt[3]{Re_L}} \quad (2.4.12)$$

que es la expresión a utilizar.

Ahora la desventaja que se presenta es conocer que valores de U_{∞} o velocidad de campo de fluidos ingresar a las formulas anteriores. En realidad corresponde a la velocidad de *seno*, pero para determinar estos valores se siguió el siguiente algoritmo,

- i) Calcular los números de Reynolds. Para ello, darse un valor de velocidad de partida para el comienzo de la capa límite dado por

$$u = 1\% * U_{\infty} \quad (2.4.13)$$

- ii) Calcular las capas límites según las formulaciones anteriores

Laminar:
$$\frac{\delta}{L} = \frac{a}{\sqrt{Re_L}} \quad (2.4.14)$$

Turbulenta:
$$\delta = \frac{28}{325} \frac{L^2}{\sqrt[3]{Re_L}} \quad (2.4.15)$$

- iii) Evaluar el Reynolds. Se traza la curva correspondiente al lugar geométrico de todas las capas límites calculadas en ii), a lo largo de la superficie interna el convertidor. Sobre esta curva, se evalúan las velocidades obtenidas por simulación numérica y se calculan los números de Reynolds, si los resultados corresponden a los números de Reynolds obtenidos mediante las ecuaciones (2.4.14) y (2.4.15), entonces el problema está determinado. En caso contrario, debe volver a estimarse la velocidad de seno de partida según (2.4.13), en forma iterativa.

El resultado se muestra a continuación,

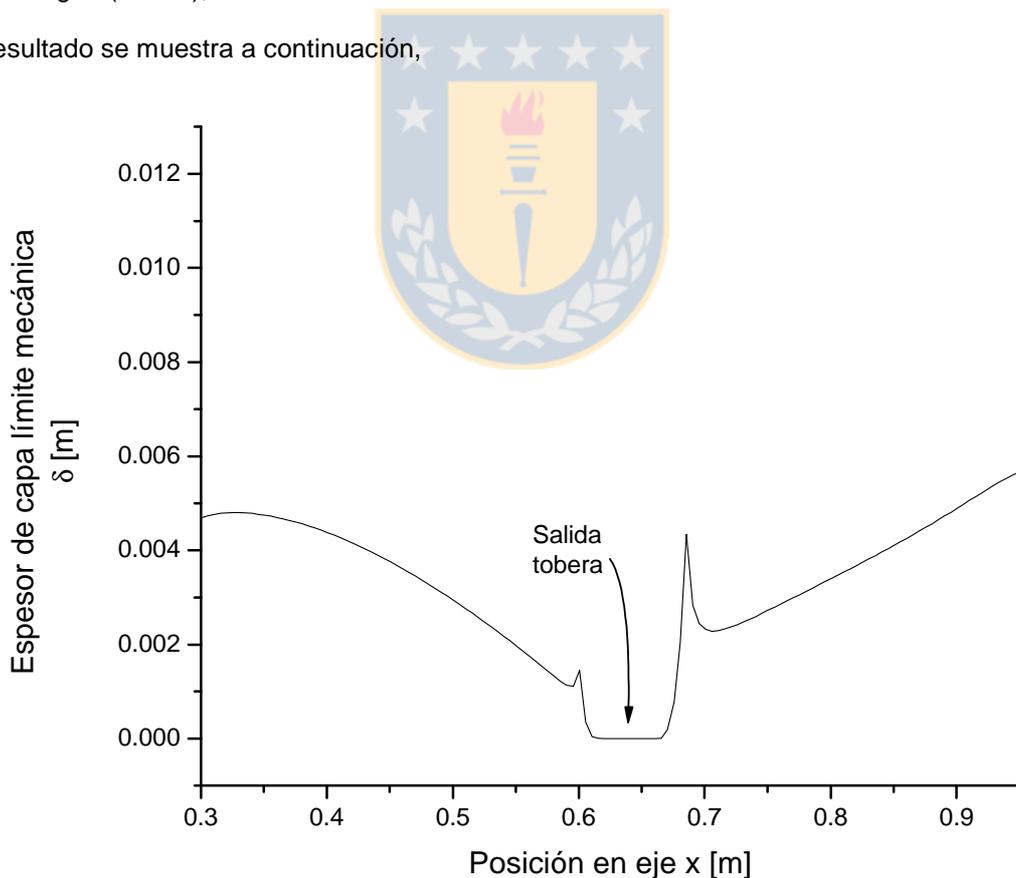


Figura II.4.6. Capas límites mecánicas en la zona de toberas del CPS

Estos valores mostrados por la Figura II.4.6., son razonables para el tipo de proceso que se lleva a cabo. Por ejemplo, en las acerías los convertidores arrojan capas límites del orden del

centímetro^{19,20,21} y en el cálculo presentado se ven valores máximos de 5 ó 6 [mm]. Lo más probable es que el porcentaje de error se encuentre en el tipo de longitud característica escogida lo cual siempre es un punto difícil de determinar y muchas veces un parámetro ajustable. Sin embargo, los valores guardan entre la relación esperada de capas límites por lo que el error se asocia en forma uniforme a todo el cálculo, por ello si se considera que el gráfico de la [Figura II.4.6.](#), muestra valores con 25% de error entonces se recalcula aplicando la corrección de 25% a todos los valores por igual.

4.6. Fenómenos de movimiento de la fase líquida

Un aspecto relevante sobre el comportamiento mecánico de la fase líquida, es la potencia desarrollada en su movimiento de *seno*. El interés se centra en determinar cuanta energía por unidad de tiempo se desarrolla debido a la inyección de aire por toberas. Para ello se debe cuantificar la distribución de la energía desarrollada en cada fenómeno de movimiento de la fase líquida.

4.6.1. Penetración del jet gaseoso en el líquido^{22,23}

La penetración del jet gaseoso es posible sólo hasta una cierta distancia horizontal en el convertidor. Mas allá de esta distancia, el jet gaseoso se vuelve muy inestable y el gas se transforma en una gran cantidad de burbujas que coalescen rápidamente formando burbujas grandes que son las responsables en definitiva, del proceso de reacción química. En este punto, interesa saber sólo el nivel de penetración del jet en orden a estimar si puede o no influir en desgaste del refractario por efecto erosivo de la superficie del convertidor.

La estimación de la penetración del jet, se realiza mediante el análisis desarrollado por *Hoefele y Brimacombe*,

$$\frac{l}{d_0} = 10.7 (Fr')^{0.46} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right)^{0.35} \quad (2.4.16)$$

l distancia de penetración horizontal del jet en el líquido
 d_0 diámetro interno de la tobera
 ρ_g, ρ_l densidades del gas y el líquido, respectivamente.

, donde:

$$Fr' = \frac{\rho_g U_0^2}{g d_0 (\rho_l - \rho_g)} \quad (2.4.17)$$

g aceleración de gravedad
 U_0 velocidad de entrada del gas en la tobera

El término Fr' es el numero de *Froude* modificado que caracteriza las interacciones líquido – gas que. Los resultados se muestran en la [Figura II.4.7.](#),

¹⁹ **Verdeja L.F.**;González R.; Ordoñez A., "Using FEM to determine temperature distribution in a blast furnace crucible", Journal of Metals (JOM) Vol. 52. No. 2. (2000), pags. 74-77

²⁰ L. F. Verdeja; R. Parra; J. P. Sancho; J. Bullón: "Corrosion mechanism and wear prediction on the sole of an electric arc furnace". ISIJ-Int.,43 [2] 192-200 (2003).

²¹ L. F. Verdeja; R. González; A. Alfonso; M^a. F. Barbés: "Nodal wear model: corrosion in carbon blast furnace hearths". Rev. Metal. Madrid, 39 [3] 183-192 (2003).

²² A. Valencia, R. Paredes, M. Rosales, E. Godoy, J. Ortega, "Fluid dynamics of submerged gas injection into liquid in a model of copper converter", Int. Comm. Heat Mass Transfer, vol. 31 (1), pp. 21 – 30, 2004.

²³ **E. O. Hoefele, J. K. Brimacombe**, "Flow regimes in submerged gas injection", Met. Trans. B, vol. 10B, Dec. 1979, pp. 631 – 648.

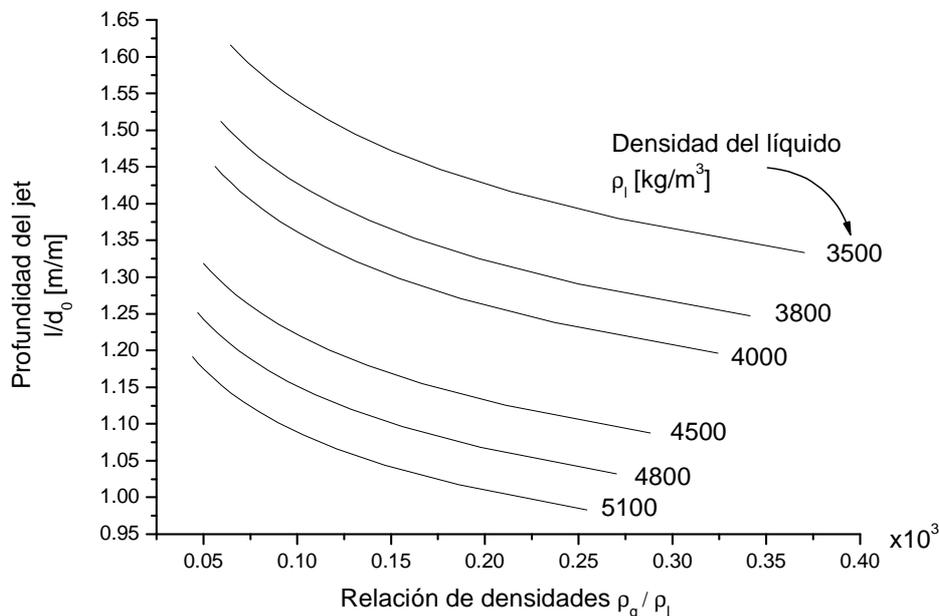


Figura II.4.7. Penetración del jet gaseoso en el líquido

Como se aprecia de las curvas mostradas en la Figura II.4.7., la penetración del jet no es muy alta, debiéndose esta situación a bajas velocidades de inyección y/o muy alta diferencia entre la densidad del líquido y el gas. Por ejemplo, en el convertidor, si se considera que el gas ingresa a 400K, y la mata posee una densidad del orden de 5100 [Kg/m³], entonces el jet habrá penetrado 1.1 veces el diámetro de la tobera; luego, la penetración es de 5 ó 6 cm en el nivel de la tobera. En consecuencia, el jet se volverá inestable muy cerca de la zona de toberas lo que genera esfuerzos de corte locales sobre la superficie refractaria e la tobera, y en consecuencia se acerca el desgaste por erosión del ladrillo refractario.

4.6.2. Movimiento de la burbuja

En los trabajos de *Brimacombe y Ashman*²⁴, es posible encontrar un modelo de la dinámica de las burbujas formadas por la inyección de aire mediante toberas sumergidas. El modelo desarrollado establece el siguiente mecanismo formación y ascenso:

- El aire al ingresar al convertidor sufre un fenómeno físico de rompimiento debido a dos razones: i) fenómenos de tensión superficial, ii) La fuerte diferencia entre las viscosidades dinámicas (μ/ρ) del aire y la fase líquida. Esto hace que el jet continuo de gas entre en inestabilidad y se desintegre inmediatamente dando lugar a la formación de burbujas que coalescen inmediatamente formando una mas grande.
- Una vez formada la burbuja en la boca de la tobera, esta ascenderá en un movimiento vertical hacia la superficie del líquido a velocidad constante
- Las burbujas toman la forma de una semi – esfera, y su volumen fluctúa entre la de una semi – esfera (modelo de *Davidson*) o de una esfera completa dependiendo de las condiciones fluodinámicas y las propiedades de los fluidos involucrados. En cualquier caso, el espacio volumétrico de la esfera estará dado por:

²⁴ D. W. Ashman, J. W. McKelliget and J. K. Brimacombe. "Mathematical model of bubble formation at the tuyeres of a copper converter", Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 20 n^o4, pp. 387 – 395, (1981)

$$V_b = 1.378Q^{2/3}g^{-1/3} \quad (2.4.18)$$

- En la boca de las toberas existe un flujo de generación de burbujas que estará dado por el flujo de entrada de aire y el diámetro de la tobera según la relación siguiente:

$$f_b = \gamma Q^{-1/3} \quad (2.4.19)$$

Con estas premisas, y si suponemos que la burbuja es una semi esfera de radio r_b y esfericidad volumétrica ϕ , entonces:

$$1.378Q^{2/3}g^{-1/3} = \frac{2}{3}\pi r_b^3 \phi \Rightarrow r_b = 0.551Q^{2/3}\phi^{-1/3} \Big|_{\phi=1} \Rightarrow d_b \propto Q^{0.4} \quad (2.4.20)$$

En el caso del CPS se tiene un caudal volumétrico de aire insuflado por tobera de $Q = 0.150 \text{ m}^3/\text{s}$, luego el diámetro promedio de la burbuja será:

$$d_b = Q^{0.4} = 0.150^{0.4} = 0.468[m] \quad (2.4.21)$$

Por otra parte, la burbuja una vez generada, comienza su movimiento en ascenso a través del líquido hasta emerger a la superficie libre del baño fundido. La velocidad²⁵ de esta burbuja se ha determinado como sigue,

$$u_b = 1.02\sqrt{\frac{d_b g}{2}} = 1.55 \left[\frac{m}{s} \right] \quad (2.4.22)$$

Este resultado significa, que la burbuja demorará .52 [s] en emerger a la superficie del convertidor.



²⁵ R. M. Davies, G. I. Taylor, Proc. Royal Soc. (London), A200, 375 (1950).

5. TRANSPORTE DE CALOR EN EL MANTO REFRACTARIO DEL CONVERTIDOR PS

Equation Chapter 2 Section 5

5.1. Introducción

El objetivo de este capítulo es estimar la distribución de temperaturas en el manto refractario del convertidor. Para lograr este objetivo, se ha de resolver la ecuación del calor en materiales sólidos compuestos en todo el manto refractario, considerando las condiciones de borde, como también las propiedades termo físicas de los materiales involucrados. Este objetivo requiere la aplicación de alguna herramienta de cálculo numérico debido a la gran complejidad de las ecuaciones a resolver para el modelo físico propuesto. En este trabajo, se ha recurrido al método de los elementos finitos (MEF), cuya aplicación se realiza mediante un software conocido como FEMLAB²⁶, el cual soporta la plataforma MATLAB²⁷. La estrategia utilizada en la aplicación de los elementos finitos al problema térmico del CPS, se divide en varias etapas de acuerdo al desarrollo del modelo:

- Definición de la geometría del problema
- Discretización de la geometría (mallado)
- Aplicación de las propiedades a los materiales
- Definición de las condiciones de borde e iniciales del problema
- Programación del solver
- Definición del vector con la solución de partida

Cada una de estas se describen en el desarrollo de este capítulo.

5.2. Geometría del convertidor

La geometría del convertidor es básicamente cilíndrica, tal como lo muestra la [Figura II.5](#). Esta geometría se compone de un manto cilíndrico cerrado y hueco compuesto de ladrillos de Magnesita – Cromita, una capa de aislamiento, una carcaza externa y dos tapas o culatas laterales. Las perturbaciones a esta geometría son causadas por la presencia de una perforación en la parte superior del cilindro (conocida como boca) y también por una línea de toberas cilíndricas rectas y enfiladas paralelamente al eje central del convertidor.

²⁶ FEMLAB 2.3b y FEMLAB 3.0, COMSOL, Inc. 2001, 2003. Portal: www.comsol.com

²⁷ MATLAB 6.5, MATHWORKS, Inc. 2002. Portal: www.mathworks.com

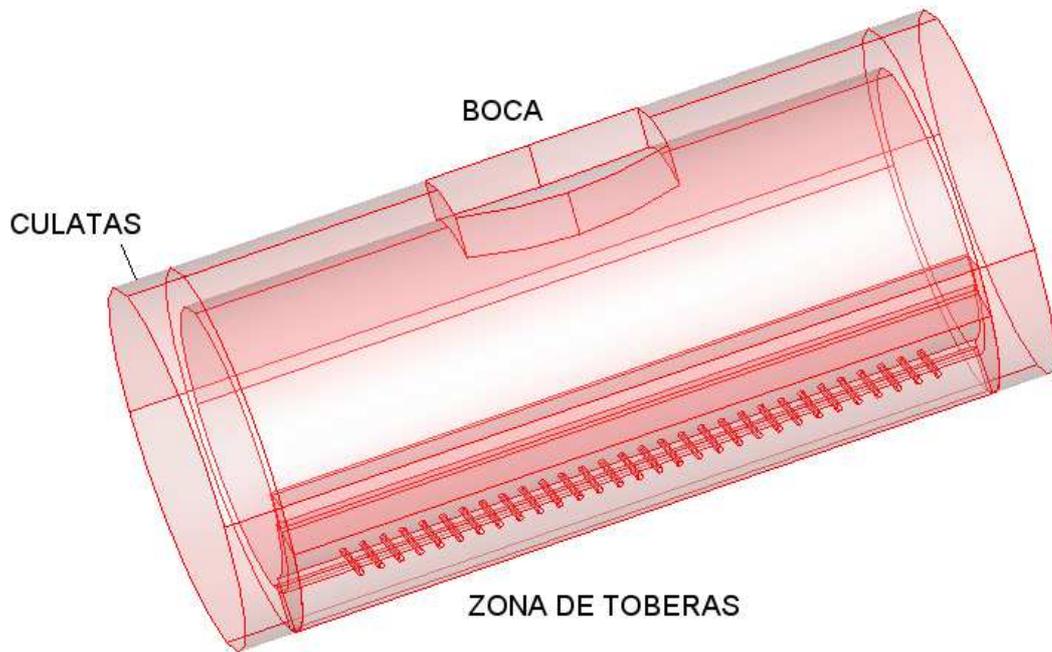


Figura II.5.1. Modelo 3D del convertidor PS.

Se supone axisimetría a lo largo del CPS debido fundamentalmente a que la distorsión producida en el flujo de fluido no es tan drástica como podría esperarse de un convertidor cuyo largo fuera al menos 4 veces o más el diámetro interno, en nuestro caso, esta relación es $2^{1/5}$. Las dimensiones del convertidor son un largo de 6.55 [m] por un diámetro de 3 [m].

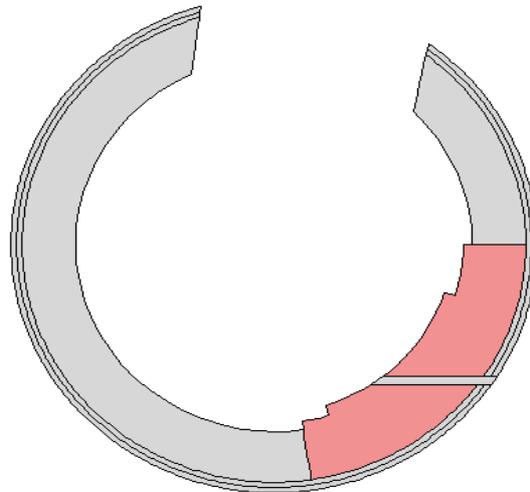


Figura II.5.2. Vista en sección transversal con boca abierta.

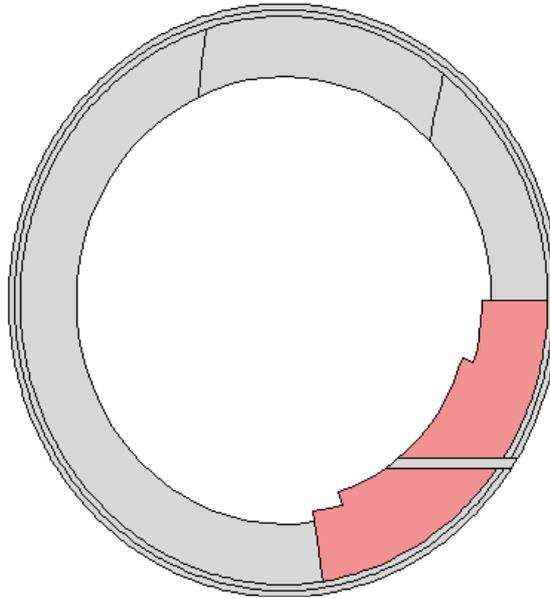


Figura II.5.3. Vista en sección transversal con boca cerrada.

Por otra parte, la vista en sección mostrada en la Figura II.5.2., es la escogida para nuestro estudio del problema térmico. Esto se ha hecho así debido a las siguientes circunstancias:

- *Axisimetría del convertidor.* El fenómeno de la transferencia de calor en cada sección transversal de toberas es el mismo, por lo que la solución al problema térmico en 3d puede obtenerse por proyección axial de la solución obtenida en el problema térmico en 2d.
- *Un corte en sección transversal (Figura II.5.2. y II.5.3.)* representa mucho mejor las soluciones térmicas requeridas que un corte en sección longitudinal. Esto es porque nos interesa estudiar la corrosión del espesor del ladrillo más que la corrosión a lo largo del convertidor.
- *Capacidad computacional disponible.* Aunque la licencia del software FEMLAB que trabaja en ambiente WINDOWS, es uno de las mas poderosos en cuanto a FEM existe hoy en el mercado, se requiere un sistema operativo diseñado para el cálculo matemático para lo cual Windows de Microsoft no es la alternativa más adecuada cuando se trata sistemas demasiado complejos como el analizado.

La zona de interés de estudio corresponde a la línea de toberas por cuanto es aquí donde ocurre la mayor corrosión del convertidor. Esta zona se muestra en la Figura II.5.4 en detalle.

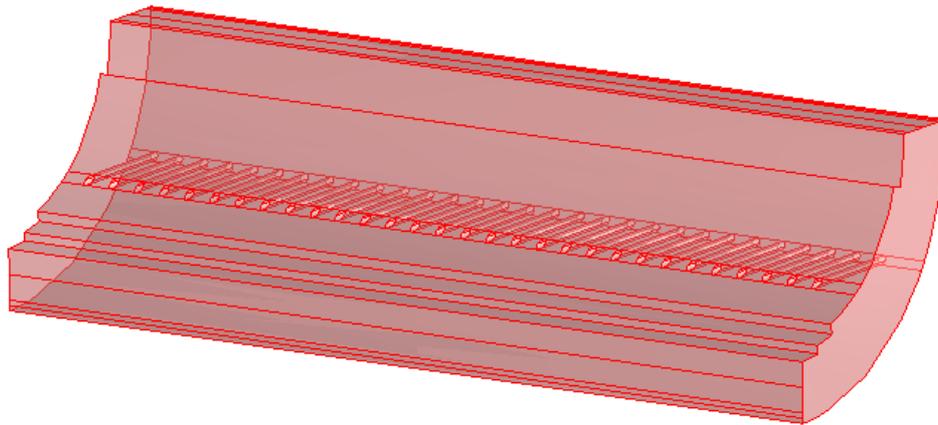


Figura II.5.4. Detalle de la zona de toberas del convertidor

Como argumento adicional a la geometría escogida, puede decirse que las partes del convertidor más sensibles a la corrosión, han sido observadas en la zona de toberas que correspondientes a la posición central del convertidor. Estas toberas presentan la mayor profundidad de corrosión que las del resto, y realizar el estudio térmico en sección en esta zona es una manera mejor de acotar el objetivo principal de este trabajo.

5.3. Propiedades de los materiales

La funcionalidad térmica de los materiales es un requisito previo de la modelación física del convertidor. Específicamente, se deben conocer las siguientes propiedades:

Propiedades termo físicas

Termodinámicas

- | | |
|----------------------------------|----------|
| - Densidad | ρ |
| - Capacidad calorífica | C_p |
| - Expansión térmica | α |
| - Coeficiente de compresibilidad | β |

Transporte

- | | |
|-------------------------|-------|
| - Conductividad térmica | k |
| - Viscosidad | μ |

Una desventaja de la simulación numérica mediante el MEF, es que están en juego materiales tan disímiles en sus propiedades como en su comportamiento tales como gases (aire, gases), fundidos (mata y escorias) y sólidos (refractarios, chapas de carcasas externas y espesores de aislamiento). Esto significa una gran discontinuidad en las propiedades al saltar de un tipo de material a otro. En consecuencia, este quiebre de continuidad hace que los cálculos iterativos de las isotermas en una región rápidamente deban variar, con el consiguiente problema de la convergencia de los métodos numéricos de cálculo. Debido a que las fronteras entre los materiales disímiles no son bordes de la geometría ya que existen dominios antes y después de dicha frontera, se les denomina “condición de salto” y en las simulaciones numéricas de materiales sólidos compuestos es un problema bastante frecuente y generalmente se puede resolver si se tiene los elementos de cálculos adecuados (capacidad computacional, y software apropiado).

5.3.1. Función suavizadora Sigmoidal de Böltzmann

La necesidad de definir condiciones de borde convectivas a lo largo de la superficie del convertidor, implica el conocimiento de las propiedades del fluido en la intercara fluido – sólido, o sea, conocer el numero de *Prandtl*. Sin embargo, esto se vuelve un problema de convergencia numérica en la resolución de las ecuaciones debido a que en la superficie interna del convertidor existen saltos muy bruscos de propiedades como escoria – gases. Esto se esquematiza en la [Figura II.5.5.](#),

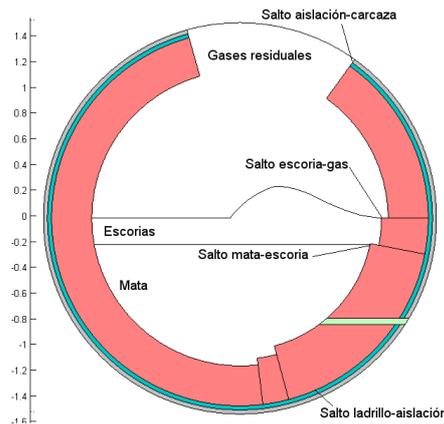


Figura II.5.5. Saltos de propiedades

Para resolver el problema de la condición de salto abrupta en los fluidos, se ha empleado la función suavizadora de tipo sigmoidal de *Böltzmann*. Esta función se ha introducido como fichero de MATLAB 6.5 ya que el software de elementos finitos FEMLAB contienen un lenguaje de programación compatible. De esta manera, es posible realizar llamadas desde FEMLAB a las rutinas escritas en MATLAB durante el tiempo de cálculo y se ha utilizado en el caso de los materiales fluidos y sólidos con bastante éxito ya que es una función de al menos clase C^2 y no presenta errores por inflexión polinomial como es el caso de la función *Heaviside* incorporada en MATLAB. La estructura de la función se da a continuación:

$$\phi = \phi_1 + \frac{\phi_2 - \phi_1}{1 + \exp(\beta y)}; \quad \beta = \beta_0 (-1)^n \quad (2.5.1)$$

- n Numero cardinal del material a saltar
- β Factor exponencial ajustable
- β_0 Coeficiente numérico que pondera la suavización del salto, ajustable
- ϕ Propiedad resultante a utilizar en los dos materiales disímiles
- ϕ_1 Propiedad del material desde el cual se realiza el salto
- ϕ_2 Propiedad del material al cual se va a saltar
- y Coordenada sobre la cual se mueve el salto de propiedad

Por ejemplo, para el caso de la densidad de los fluidos el problema significa pasar de una densidad de 3800 de la escoria aun valor de 0.5 kg/m³ de los gases residuales, resulta la gráfica siguiente:

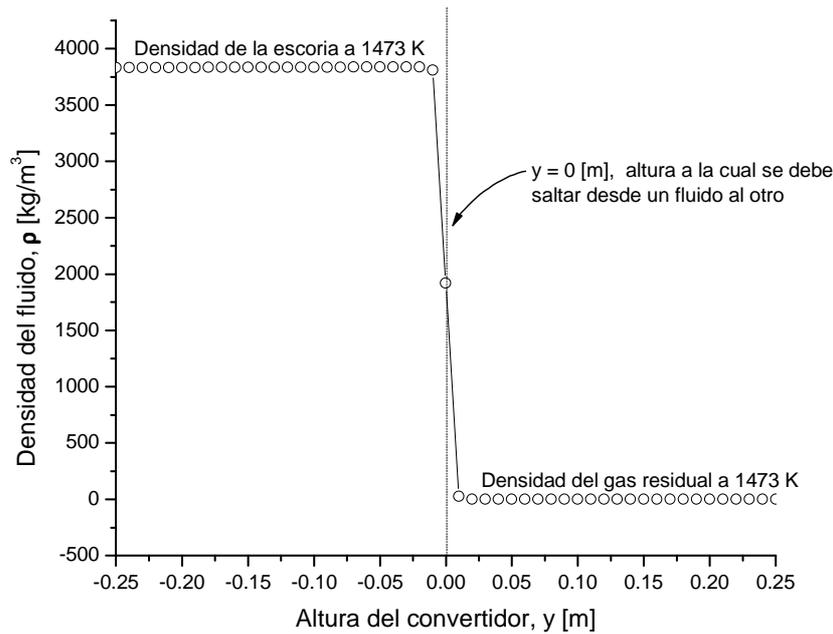


Figura II.5.6. Función sigmoide de salto de densidad

La función utilizada en este caso, es:

$$\rho(x, z, T) = \frac{353}{T} + \frac{2720 + 1118e^{0.0198z} - \frac{353}{T}}{1 + e^{500x}} \quad (2.5.2)$$

$\rho(x, y, T)$ densidad de la fase fluida al interior del convertidor. Depende de su posición y la temperatura.

En el caso de programar la densidad de los fluidos, se debe considerar que la fase líquida se compone de dos fases: Mata y escorias, por lo que la densidad tendrá dos saltos de fase: Mata → Escoria y Escoria → Gases residuales. La función salto de propiedad desarrollada en este trabajo (2.5.2), interpreta la propiedad en la interfase como el promedio aritmético de las propiedades de las fases individuales. Esto significa que el punto de inflexión de la curva sigmoide de la función salto de propiedad, corresponde a la posición de la interfase.

5.4. La energía involucrada

5.4.1. El problema de la pérdida de calor a través del convertidor

Se puede entender que el problema térmico consiste en la pérdida de calor neto desde la fase líquida hacia el ambiente a través de las estructuras del convertidor. Este calor neto proviene de la generación de las reacciones exotérmicas menos el consumo de entalpía por las reacciones endotérmicas y fenómenos físicos en la fase líquida. En general, la cantidad de calor generado por las reacciones de oxidación en la fase líquida son tan elevadas que las pérdidas en el mismo fundido debido a reacciones endotérmicas y fenómenos físicos que requieran de energía (tales como movimiento, burbujas, infiltración, etc.) son completamente marginales. Para hacernos una idea, del calor total que se genera por las reacciones de oxidación, no más allá de un 8 a 12% se pierde por las paredes, boca, gases y estructura general del convertidor, y las pérdidas por radiación y convección desde la boca del convertidor no pasan del 3– 4%, la Figura II.5.7. siguiente muestra esta situación:

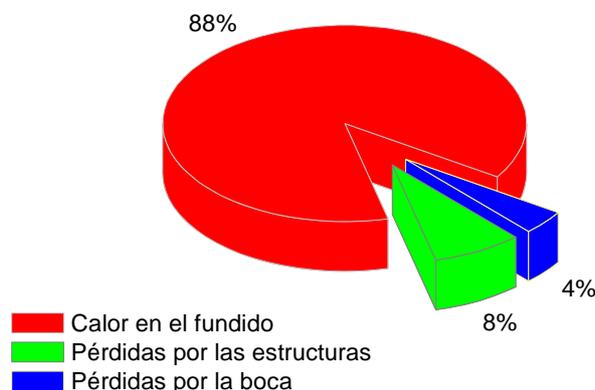


Figura II.5.7. Distribución promedio del contenido de entalpía en un CPS²⁸

Por otra parte, si se considera que los periodos de conversión duran por lo general 3 horas, entonces se puede dar como un hecho que la fase líquida no varía su temperatura ya que se requerirían tiempos del orden de 36 horas para que al menos la fase líquida disminuyera 50 °C su temperatura, si es que se ha dejado de soplar y por lo tanto no hay reacción que provea calor. Es decir, la entalpía disponible para mantener sobre los 1200°C la fase líquida siempre existe para los tiempos de proceso considerados en la práctica.

Con objeto de ilustrar este hecho, se ha realizado un cálculo de la evolución térmica de un punto de prueba ubicado en la intercara fundido – refractario. Para realizar este cálculo, se ha considerado que la fase líquida permanece sin soplado durante 3 horas (10800 segundos), y el resultado se muestra en la Figura II.5.8. Es importante destacar que este punto de prueba no considera cargas de eje ni detenciones y soplados durante el proceso, de esta manera, sólo se estudia la variación de la temperatura del punto de prueba a partir de la entalpía contenida en la fase líquida a 1200°C. Por ello, es un resultado bastante indicativo del hecho de que la variación de la temperatura de la fase líquida es prácticamente nula. En la Figura II.5.8., se muestra que la variación de la temperatura al cabo de 3 horas del punto de prueba (en las condiciones descritas), y esta variación resulta de ser a lo más de 18°C, lo cual es despreciable.

²⁸ Este cálculo estimativo, se ha realizado a partir de un balance de masa global del CPS utilizado en la Fundición Chagres de Anglo American.

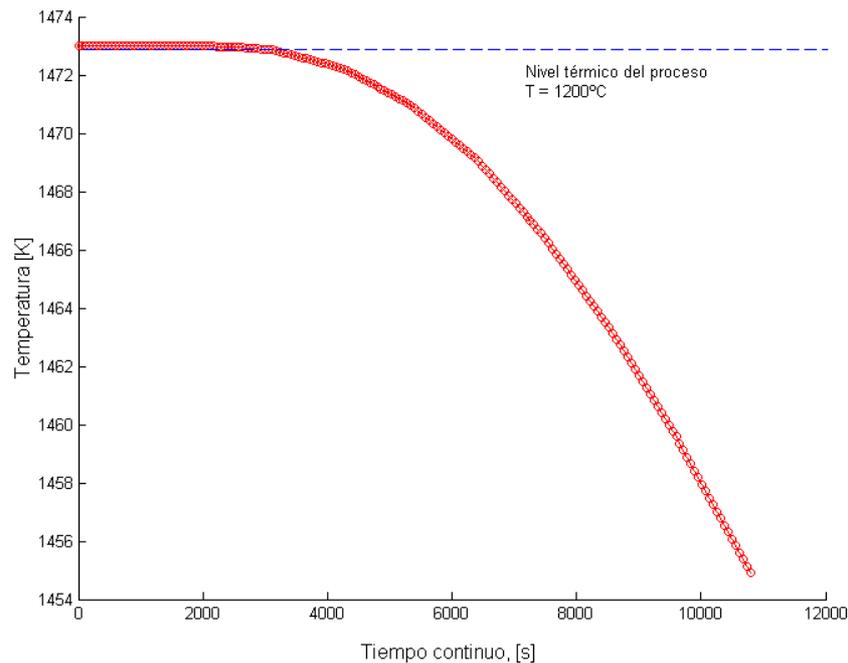


Figura II.5.8. Evolución térmica de la fase líquida durante 3 horas.

5.4.2. La ecuación del calor de J. L. Fourier²⁹

La ecuación que describe el transporte de calor en los materiales sólidos es conocida como la segunda ley de J. L. Fourier la cual posee la siguiente forma,

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (k \nabla T) + S_T \quad (2.5.3)$$

ρ , C_p , k propiedades termo físicas del material refractario sólido
 t Tiempo de calentamiento
 T Temperatura del material refractario sólido.

En esta ecuación (2.5.3), se puede distinguir tres términos que la componen:

- $\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t}$ Variación (o acumulación / consumo), que representa la cantidad de calor que hay en un instante dado en el material sólido.
- $\nabla \cdot (k \nabla T)$ Difusión, que representa el calor que se transfiere por conducción en el sólido
- S_T Generación / consumo de calor

No se consideran términos de flujo convectivo de transporte de calor en el convertidor tales como $\underline{q}_u = \nabla \cdot (\rho C_p T \underline{u})$, puesto que se trata de un campo sólido de materiales.

²⁹ J. B. J. Fourier, *Théorie analytique de la chaleur* («Teoría analítica del calor»), Paris, 1822.

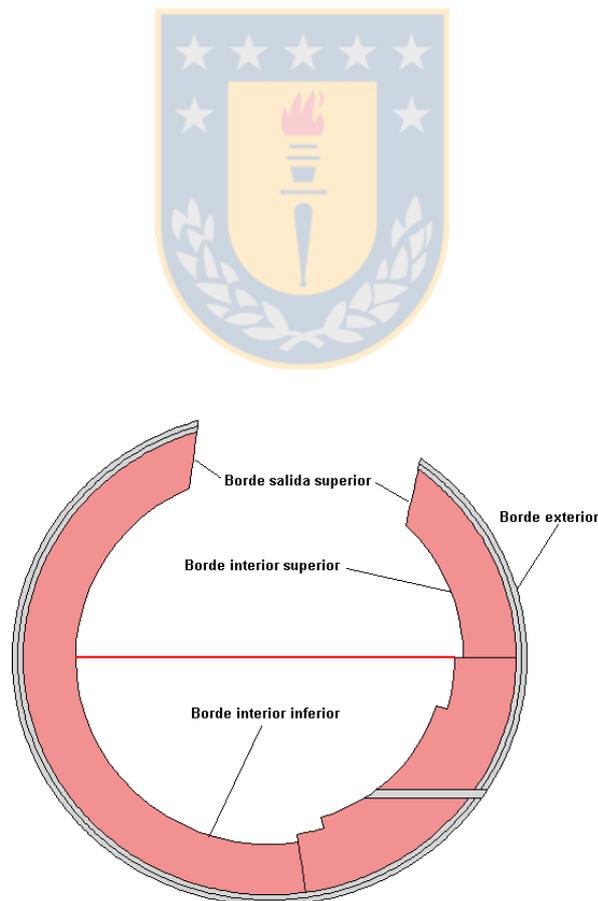
5.4.3. Generación de calor en el convertidor

La generación de calor en el convertidor es debida a las reacciones exotérmicas que toman parte en el sólido refractario. En el manto refractario claramente no existen términos convectivos por cuanto no hay fluidos involucrados en el fenómeno del transporte de calor. Los fluidos sólo afectan al borde del convertidor y por ello ecuaciones de flujo convectivo de calor son incluidos como condiciones de borde para la resolución de la ecuación del calor de *Fourier*. Además, no hay resistencias, calefactores ni reacciones químicas importantes que pudieran ser incluidas en S_T .

La posibilidad de generación de calor en el refractario podría estar dada por reacciones al estado sólido entre los constituyentes del ladrillo. Esta situación, es completamente marginal y por ello no se ha considerado en el problema de la transferencia de calor.

5.5. Condiciones de borde

Las condiciones de borde delimitan la frontera física del modelo al cual se le aplica la ecuación del calor. También las condiciones de borde proveen información acerca del estado térmico de la frontera, lo cual condiciona el campo de temperaturas en el interior del dominio del modelo físico considerado. Para el caso del convertidor PS, los bordes se muestran en la [Figura II.5.10.](#),



[Figura II.5.10.](#) Tipos de borde considerados en el modelo geométrico del convertidor PS.

En el caso de la condición de borde interior correspondiente a la superficie interna del convertidor, el problema es mucho más complejo puesto que esta superficie esta sometida al

fuerte intercambio de calor con los fundidos en la parte inferior del convertidor, y con los gases residuales en la parte superior. En concreto, el borde interior del convertidor puede ser dividido en dos zonas, tal como se mostró en la [Figura II.5.10](#):

- Borde interior inferior: Zona del refractario en contacto con los fundidos en régimen de flujo interno turbulento bajo convección forzada
- Borde interior superior: Zona del refractario en contacto con los gases residuales del convertidor.

Cada borde a su vez, presenta variaciones locales de temperaturas y por lo tanto se debe determinar expresiones distribuidas para los coeficientes de transferencia de calor convectivos y radiativos.

5.5.1. Borde exterior

Este borde corresponde a la superficie externa de la carcaza del horno, la cual se encuentra abierta al ambiente y por ello estará sometida a convección natural del aire atmosférico y al intercambio de energía por radiación con las superficies exteriores. La carcaza externa esta compuesta mayoritariamente de acero y pequeños espesores de aislante y pintura exterior. Como esta superficie externa del convertidor esta en contacto con el aire ambiental, entonces el calor finalmente es evacuado al ambiente por convección y radiación de la chapa de acero.

El aporte convectivo se caracteriza mediante los parámetros h_a y T_a , correspondientes al coeficiente de transferencia de calor convectivo local y a la temperatura de seno ambiental. Se utiliza un coeficiente convectivo local debido a que la temperatura de la superficie de la carcaza no es homogénea y presenta toda una distribución que debe ser determinada. Por esta razón, los valores que resultan para la temperatura promedio de film³⁰ de aire son variables. Por su parte, el coeficiente de convección se determina mediante una correlación debida a *Churchill* y *Chu*³¹ que es válida para un amplio margen de números de *Rayleigh* para determinar el coeficiente de convectivo de transporte de calor h_a :

$$Nu_D = \left[0.60 + \frac{0.387 Ra_D^{1/6}}{\left[1 + \left(\frac{0.59}{Pr} \right)^{9/16} \right]^{8/27}} \right]^2 \quad (2.5.4)$$

$Nu_D \equiv \frac{h_a D}{k}$ Número de *Nusselt* con longitud característica D , conductividad térmica del fluido k , y coeficiente de transferencia de calor convectivo h_a .

$Ra_D \equiv \frac{\rho^2 D^3 C_p \beta \Delta T}{k}$ Numero de *Rayleigh* con longitud característica D

$Pr \equiv \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)_{T_f}$ Numero de *Prandtl*

³⁰ Se utiliza el concepto de temperatura de film debido a que en los cálculos convectivos se requiere de correlaciones que a su vez se basan en la determinación de temperaturas de film.

³¹ Churchill, S. W., y H. H. S. Chu., "Correlating Equations for laminar and turbulent free convection from a horizontal cylinder"., *Int. J. Heat Mass Transfer.*, 18, 1049, (1975).

Estimando los números de Ra_D y Pr del aire ambiental a la temperatura del film exterior (promedio aritmético de la temperatura externa de pared y la del aire ambiental igual a $\sim 300K$) y luego ajustando a un polinomio, se obtiene:

$$h_a(T_f) = 1.85 + 0.02316T_f - 1.047 \times 10^{-5} T_f^2 \quad (2.5.5)$$

$$T_f = \frac{T_a + T_{cse}}{2} = \text{Temperatura del film exterior} \quad (2.5.6)$$

$h_a(T_f)$ Coeficiente de transferencia de calor convectivo
 T_f Temperatura del film de fluido
 T_{cse} Temperatura externa de la carcaza del convertidor
 T_a Temperatura del aire exterior

El coeficiente de transferencia de calor convectivo determina la densidad de flujo de calor por convección desde la carcaza del convertidor hacia el ambiente mediante la siguiente expresión:

$$q_{conv} = h_a(T_f)(T_{cse} - T_a) \quad (2.5.7)$$

Efecto de la radiación. El aporte radiativo de la carcaza, se obtiene considerando el aire como un gas transparente. En estas condiciones, la densidad de flujo de calor neto radiativo entre la superficie exterior del convertidor y el aire ambiental esta dado por:

$$q_{rad} = \epsilon_{cse} \sigma (T_{cse}^4 - T_a^4) \quad (2.5.8)$$

q_{rad} Densidad de flujo de calor radiativo
 ϵ_{cse} Emisividad de la superficie exterior
 σ Constante de *Stefan*
 T_{cse} Temperatura absoluta de la superficie exterior
 T_a Temperatura absoluta del aire exterior
 T_f Temperatura del film de fluido exterior

De esta manera, la densidad de flujo de calor neto total que se establece en la superficie de la carcaza del convertidor estará dada por la siguiente expresión:

$$q_{neto} = q_{conv} + q_{rad} = h_a(T_f)(T_{cse} - T_a) + \epsilon_{cse} \sigma (T_{cse}^4 - T_a^4) \quad (2.5.9)$$

5.5.2. Borde interior inferior

Para este borde, se considera aporte neto convectivo y radiativo de calor por parte de la fase líquida hacia el refractario. Para poder determinar el coeficiente de transferencia de calor convectivo La correlación requerida en primer término se aplica a flujo interno en ductos circulares y bajo régimen de flujo turbulento. También, se toma en cuenta las elevadas temperaturas del seno de fluido lo que modifica sus propiedades punto a punto. Aunque ya tiene muchas décadas, la correlación de *Sieder y Tate*³², es la que mejor se ajusta a esta situación,

³² E. N. Sieder, C. E. Tate., Heat Transfer and Pressure Drop in liquids in Tubes, Ind. Eng. Chem., vol. 28, p. 1429, (1936)

$$Nu_D = 0.027 Re_D^{0.8} Pr^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} \right)^{0.14} \quad (2.5.10)$$

μ_b Viscosidad de la fase líquida evaluada a la temperatura de seno (1473.16 K).

μ_s Viscosidad de la fase líquida evaluada a 273.16 K

Esta expresión indica que se requiere determinar previamente los números de *Reynolds* en condiciones de flujo turbulento forzado. El estudio y simulación numérica computacional de la fluido dinámica ha sido desarrollado en el [capítulo 4 previo](#), y en este [capítulo 5](#), sólo se tomarán los resultados obtenidos.

Aunque su aplicación se realiza sobre flujos desarrollados, el valor del numero de *Nusselt*³³ promedio predicho por la correlación (2.5.10) resultó estar bastante cerca de lo esperado³⁴, aunque en ciertas secciones del convertidor claramente se alejaba apreciablemente, si se consideraba la transferencia global de calor en el convertidor. Sin embargo, nos interesa conocer un coeficiente local de transferencia de calor por convección h_x . Este coeficiente local dependerá de la posición del punto de intercambio de calor de interés. También se debe tener en cuenta que si la temperatura superficial del horno fuera homogénea entonces el valor del coeficiente sería constante puesto que depende del radio y esta es prácticamente el mismo en la superficie interna. Sin embargo, la variación del coeficiente se debe a dos factores:

- Las pequeñas variaciones radiales que tiene la mampostería refractaria
- Las distintas temperaturas que toma la superficie del refractario.

Para llevar a cabo el calculo del coeficiente de transferencia de calor convectivo local, se procedió a deducir la expresión, de la siguiente manera.

$$Nu_D = \lim_{x \rightarrow D} \left\{ \frac{1}{x} \int_0^x Nu_x dx \right\}; \quad \text{y sea:} \quad Nu_x = A Re_x^{0.8} Pr^{1/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} \right)^{0.14}$$

Pero: $Re_x = \frac{\rho_b U x}{\mu_b}$

Re_x Numero de *Reynolds* local, evaluado a la longitud característica x

U Velocidad del fluido

ρ_b Densidad del fluido evaluado a la temperatura de seno

$$\Rightarrow Nu_x = A \left(\frac{\rho_b U x}{\mu_b} \right)^{0.8} Pr^{1/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} \right)^{0.14} = A \left(\frac{\rho_b U}{\mu_b} \right)^{0.8} Pr^{1/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} \right)^{0.14} x^{0.8}$$

³³ Ernest Kraft Wilhelm Nusselt (1882-1957), Munich – Germany.

³⁴ El orden de magnitud de los números de Nusselt y en consecuencia, de los coeficientes de transferencia de calor h , puede ser comparado de valores que han sido determinado de trabajos previos en el campo de la Siderurgia: **i)** Verdeja, L.F.; Alfonso, A.; Barbés, M^a F.; De la Fuente, S. La corrosión de la taza cerámica y las condiciones de operación de un alto horno. RDM N° 19 y 20; pp. 183-186 (2000). **ii)** Verdeja, L.F.; Alfonso, A.; González, R.; Barbés, M^a F. El desgaste de los crisoles carbonosos en los altos hornos. RDM N° 19 y 20; pp. 187-194 (2000). La inexistencia de trabajos sobre el convertidor PS pone de manifiesto una gran desventaja en realizar investigaciones sobre transporte de calor y momento en la zona de toberas, pero al mismo tiempo refleja la relevancia del presente trabajo de tesis doctoral.

Por lo tanto,

$$0.027 \text{Re}_D^{0.8} \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} \right)^{0.14} = \frac{1}{D} \int_0^D A \left(\frac{\rho_b U}{\mu_b} \right)^{0.8} \text{Pr}^{1/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} \right)^{0.14} x^{0.8} dx$$

$$0.027 \left(\frac{\rho_b U D}{\mu_b} \right)^{0.8} \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} \right)^{0.14} = \frac{1}{D} A \left(\frac{\rho_b U D}{\mu_b} \right)^{0.8} \text{Pr}^{1/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} \right)^{0.14} \frac{D}{1.8}$$

$$\Rightarrow A = 0.0486$$

Finalmente,

$$Nu_x = 0.0486 \text{Re}_x^{0.8} \text{Pr}^{1/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} \right)^{0.14} \quad (2.5.11)$$

Este último resultado para el número de *Nusselt* local (2.5.11), es el requerido para los cálculos en el convertidor. La aplicación en la superficie interna del convertidor arroja resultados para el coeficiente de transferencia de calor que permiten calcular temperaturas bastante cercanas a las medidas con termocuplas. Sin embargo, en otros sectores de la superficie interna del convertidor, los valores de *Nusselt* locales arrojan temperaturas alejadas de la realidad.

Este problema se explica por el hecho de que justo en las zonas donde la correlación del *Nusselt* local fallaba, era que la geometría del convertidor presentaba irregularidades a la forma cilíndrica, como lo es las zonas aledañas a la tobera y las zonas de la interfase mata – escorias. Además, la correlación de *Sieder – Tate* se aplica a flujos turbulentos completamente desarrollados lo que equivale a decir que la relación $L/D > 10$, y en nuestro caso del convertidor la relación largo / diámetro es de 2.25 veces, luego se debe mejorar la correlación por geometría. Para mejorar esta situación, se recurrió en tercer término, a corregir por geometría mediante la correlación de *Molki y Sparrow*³⁵,

$$\frac{Nu_x^*}{Nu_x} = 1 + a \left(\frac{L}{x} \right)^b \quad (2.5.12)$$

, donde:

$$a = \frac{24}{\text{Re}_x^{0.23}}; \quad b = 2.08 \times 10^{-6} \text{Re}_x - 0.815; \quad (2.5.13)$$

Nu_x : Numero de *Nusselt* para flujo desarrollado (dado por ec.(2.5.11))

Nu_x^* : Numero de *Nusselt* para flujo corregido sin desarrollar

De esta manera, la ecuación final que se debió programar en MATLAB para poder determinar los valores de *Nusselt* local, fue la siguiente:

$$Nu_x^* = \left[0.0486 \text{Re}_x^{0.8} \text{Pr}^{1/3} \left(\frac{\mu_b}{\mu_s} \right)^{0.14} \right] \left[1 + \frac{24}{\text{Re}_x^{0.23}} \left(\frac{L}{x} \right)^{2.08 \times 10^{-6} \text{Re}_x - 0.815} \right] \quad (2.5.14)$$

³⁵ E. M. Sparrow, M. Molki, An empirical correlation for the average heat transfer coefficient in circular tubes, J. Heat Transfer, vol. 108, pp. 482 – 484, (1986)

Los cálculos fueron realizados mediante elementos finitos (MEF) aplicados a la región de fundidos. El número de *Nusselt* descrito en la correlación(2.5.14), nos permite obtener el coeficiente de transferencia de calor local por convección, h_x , en la superficie interna del convertidor tomando en cuenta todos los efectos de variación de propiedades termo físicas de la fase líquida (véase capítulo 3), a través de la temperatura local, la posición en donde se requiere calcular el coeficiente de transporte y la geometría del convertidor. El valor del coeficiente de transporte de calor por convección se determina de la definición de Numero de *Nusselt*,

$$h_x = \frac{k}{L_{c,x}} Nu_x \quad (2.5.15)$$

$L_{c,x}$ Longitud característica en la posición x.

La temperatura de seno de la fase líquida, T_∞ , se ha considerado según los datos de la siguiente [Tabla II.5.1.](#),

Tabla II.5.1. Temperaturas durante la conversión

Etapa de la conversión	Temperatura típica en °C
Cargado del mata	1150
Escoriado	1220
Cobre blíster final	1200

5.5.3. El coeficiente de transferencia de calor convectivo, h

Este coeficiente de transferencia de calor convectivo es una invención matemática en la cual guardamos todos aquellos efectos que no podemos visualizar. En general, la h depende de tan variados factores como la geometría, propiedades de los materiales, temperaturas, rugosidad, estado de la superficie sólida, velocidad del fluido, etc. Por ello su determinación es exclusivo de la experimentación y práctica operacional, es por ello que sólo se dan correlaciones para su determinación, y es lo que se ha presentado en los desarrollos anteriores.

En el caso del CPS, se dispone de medidas de planta para su estimación. Sin embargo, hay que tener en cuenta que en la realidad hay un pequeño lapso de tiempo inicial (al comienzo de un ciclo o carrera) durante el cual y debido a las grandes diferencias de temperatura entre la fase líquida y el ladrillo, es que el intercambio de calor es bastante brusco y acentuado por lo que los valores de h son muy elevados (del orden de 100 a 1000) pero van cayendo rápidamente en forma exponencial y asintótica a valores del orden de 10 a 100 cuando ya entramos al rango estacionario que es el que domina la mayor parte del tiempo. En la [Figura II.5.11.](#), se muestra los resultados obtenidos de la variación del coeficiente de transferencia de calor local en la superficie interna del convertidor.

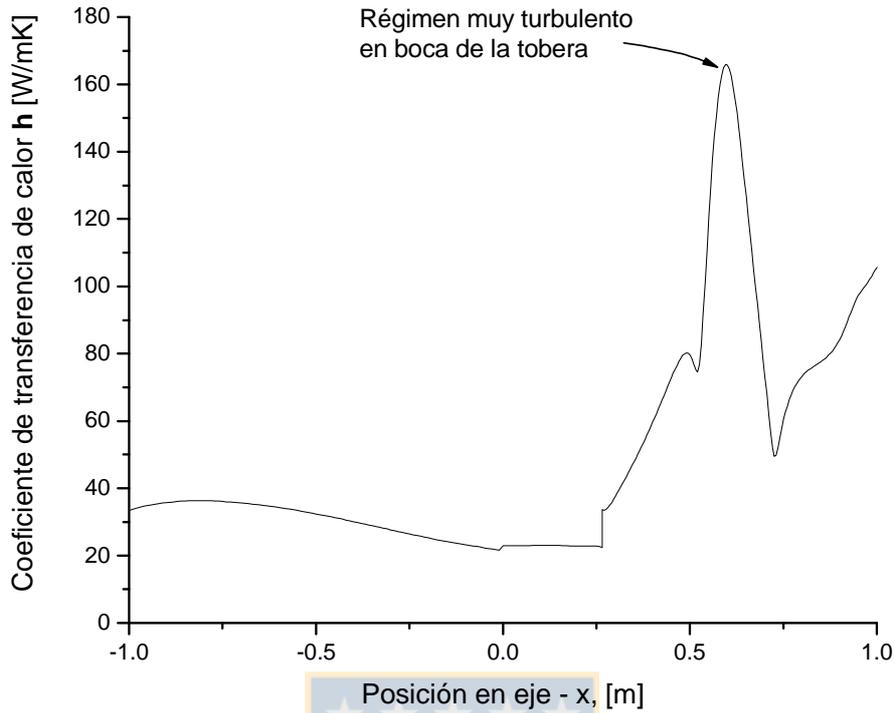


Figura II.5.11. Variación del número de Nusselt local en la superficie interna inferior del convertidor.

Si se requiere el valor promedio del coeficiente de transporte convectivo, se puede utilizar directamente la ecuación (2.5.10), o bien por integración en el dominio de x, de la ecuación(2.5.15), o sea,

$$\bar{h} = \frac{1}{D} \int_0^D h_x dx \quad (2.5.16)$$

Observación. El valor de L_c corresponde a la longitud característica escogida. Sin embargo, debido a la geometría considerada como a los patrones de flujo de fluido, es que un reemplazo de L_c no es directo y debe ser recalculado para cada valor de h . En este trabajo, se probaron distintas configuraciones de longitudes características y por lo tanto se obtuvieron distintos perfiles de números de Nusselt y por lo tanto de coeficientes de transferencia de calor convectivos. El criterio utilizado para escoger la longitud característica más conveniente, se basó en la realimentación de datos de temperaturas medidos mediante un set de termocuplas en el convertidor.

De esta manera, se pudo comprobar que algunas longitudes características que tienen relación con el diámetro del convertidor, entregaban valores muy bajos de los coeficientes de transferencia, en cambio otros valores de longitudes características que se relacionaban con el largo del convertidor arrojaban valores aun más pequeños. Entonces, esto llevo a cuestionar el hecho de relacionar directamente la geometría global del convertidor con alguna dimensión característica requerida en la correlación (2.5.10). Por lo tanto, se optó por considerar una dimensión característica variable según sea la posición en la cual se quiera determinar algún valor de h .

Siguiendo la misma lógica que para el borde exterior, este coeficiente de transferencia de calor convectivo determina la densidad de flujo de calor por convección desde la fase líquida hacia la superficie interna del refractario del convertidor mediante la siguiente expresión:

$$q_{conv} = h_x(T_f)(T_{fund} - T_{ref}) \quad (2.5.17)$$

El aporte radiativo neto entre la fase líquida y la superficie interna del convertidor, se obtiene mediante la siguiente relación:

$$q_{rad} = \epsilon_{cse} \sigma (T_{cse}^4 - T_a^4) \quad (2.5.18)$$

De esta manera, la densidad de flujo de calor neto que se establece en la superficie de la carcaza del convertidor estará dada por la siguiente expresión:

$$q_{neto} = q_{conv} + q_{rad} = h_a(T_f)(T_{cse} - T_a) + \epsilon_{cse} \sigma (T_{cse}^4 - T_a^4) \quad (2.5.19)$$

Para la implementación de la condición de borde interna inferior del convertidor, se aplica este último resultado (2.5.19).

5.5.4. Borde interno superior

En el caso del borde interno superior (zona de los gases del convertidor), para definir la condición de borde, se puede utilizar directamente las correlaciones desarrolladas para convección natural, puesto que este estado se aproxima bastante a las condiciones de flujo de fluido en la zona superior del convertidor. En estas condiciones, se ha encontrado la siguiente correlación en la literatura³⁶,

$$Nu_L = 0.55 Ra^{0.25}$$

Par obtener la expresión local, se procede de la siguiente manera:

$$\text{Sea: } h_x = ax^b \quad \Rightarrow \quad h_L = \frac{1}{L} \int_0^L ax^b dx = \frac{a}{L} \frac{1}{1+b} L^{1+b}$$

$$Nu_L \equiv \frac{h_L L}{k} = \frac{a}{k} \frac{1}{1+b} L^b = 0.55 Ra^{0.25} \quad \Rightarrow \quad b = -0.25; \quad a = \frac{33}{80} k \left[\frac{g\beta(T_w - T_i)}{\nu\alpha} \right]^{0.25}$$

$$\text{Finalmente, } Nux = \frac{33}{80} Ra^{0.25} \quad \Rightarrow \quad h_x = \frac{33k}{80} \left[\frac{g\beta x^3 (T_w - T_i)}{\nu\alpha} \right]^{0.25} \quad (2.5.20)$$

El rango de aplicación de la expresión (2.5.20), es el siguiente:

$$0.75 < \frac{L}{D} < 2; \quad 6 \times 10^5 \leq GrPr \leq 6 \times 10^9$$

Boca del convertidor. Para la parte de la boca del convertidor, se ha considerado la siguiente correlación³⁷:

³⁶ W. M. Rohsenow, J. P. Hartnett, E. N. Ganic; "Handbook of Heat Transfer Fundamentals", 2º Edición 1985 McGraw Hill.

³⁷ Churchill, Thelen. en el texto de Churchill, S.W.: Free convection around immersed bodies. Chapter 2.5.7 of Heat Exchanger Design Handbook, Hemisphere (1983).

$$Nu_D = 0.6 + \left[\frac{\frac{Gr_D Pr}{300}}{\left(1 + \left(\frac{0.5}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right)^{\frac{16}{9}}} \right]^{\frac{1}{4}} \left[\frac{Gr_D Pr}{300} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.5.21)$$

Donde los rangos de aplicación son: $10^{-4} \leq GrPr \leq 4 \times 10^{14}$; $0.022 \leq Pr \leq 7640$;

En la actualidad, no se han desarrollado correlaciones específicamente para el convertidor Peirce –Smith. Debido a esta falencia de información, se ha optado por expresiones que mas asemejan la geometría y condiciones de transferencia de calor que toman lugar en el proceso de conversión. La correlación (2.5.21), refleja con buena aproximación las condiciones de la boca del convertidor.

5.6. Perfil térmico del convertidor

Una vez realizado todos los pasos previos discutidos hasta el momento, se procedió a ejecutar los cálculos en FEMLAB, y el resultado obtenido del perfil térmico del convertidor, se muestra en la siguiente [Figura II.5.12.](#),

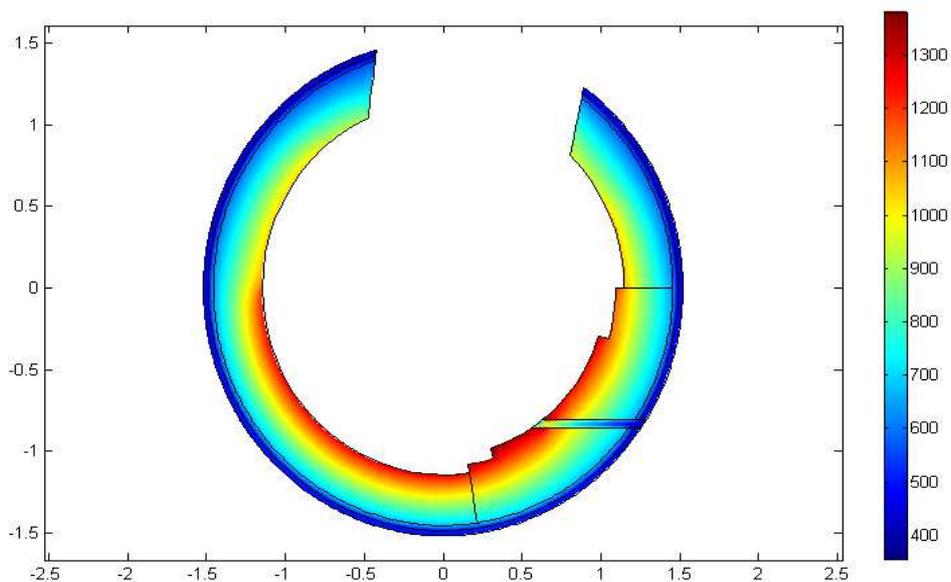


Figura II.5.12. Perfil térmico del revestimiento del convertidor en el estado estacionario

Del resultado mostrado en esta [Figura II.5.12.](#), es posible observar los siguientes resultados.

- Las isotermas se ordenan en forma regular, aproximadamente. Esto se debe a la geometría axi – simétrica del convertidor. En la siguiente [Figura II.5.13.](#) se muestra un detalle de la zona de toberas,

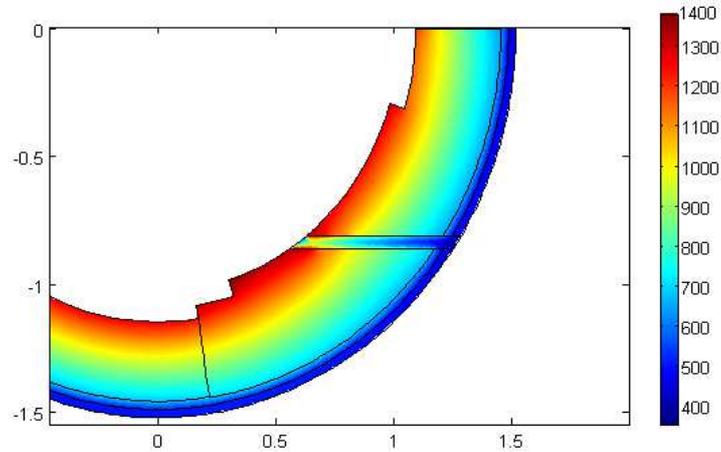


Figura II.5.13. Detalle de la superficie térmica del revestimiento del convertidor, en la zona de toberas. Los valores de temperatura están representados en escala absoluta [K].

- Se puede apreciar una leve disminución de la temperatura en la zona de las toberas. Esto se debe a que la simulación considera un corte transversal del convertidor justo en una tobera. En consecuencia, existirá un efecto enfriante debido al aire inyectado por la tobera el cual nunca entra por sobre los 200°C.

6. VALIDACIÓN DEL MODELO FÍSICO DEL CONVERTIDOR PS

El presente título tiene como objetivo mostrar la validez del modelo físico construido para el convertidor. Para llevar a cabo este objetivo, se realiza una comparación con datos de temperaturas medidos directamente de la operación el calentamiento del convertidor.

La etapa de calentamiento, sirve al proceso para dejar óptimas condiciones la estructural general del horno antes de cargar los fundidos y comenzar a soplar. Durante el período de calentamiento, se ha podido monitorear la evolución de las temperaturas del manto refractario mediante el registros de termocuplas apostadas en distintos puntos de la estructura.

El hecho de poder haber realizado esta validación, marca una gran diferencia con una cantidad de trabajos realizados en la misma línea ya que no han validado sus resultados mediante datos y mediciones reales del proceso de conversión.

6.1. Descripción de la operación de calentamiento

El calentamiento del convertidor consiste en elevar la temperatura de la estructura general del horno mediante inyección de aire precalentado. Esta operación se realiza como una etapa previa al proceso de conversión para evitar el fuerte choque térmico que recibirían los ladrillos refractarios y estructura del horno debido al brusco calentamiento con los fundidos alimentados al convertidor. También, el calentamiento sirve para eliminar los residuos de humedad del horno como también ayudar al ajuste entre los ladrillos debido a la expansión térmica.

Esta operación de calentamiento, se debe realizar por ciclos térmicos moderados debido a que la dilatación de los ladrillos debe ser lo mas suave posible para no dejar tensiones residuales debido a bruscos cambios de temperaturas lo cual podría ocasionar fracturas, esto es lo que se muestra en la [Figura II.6.1](#).

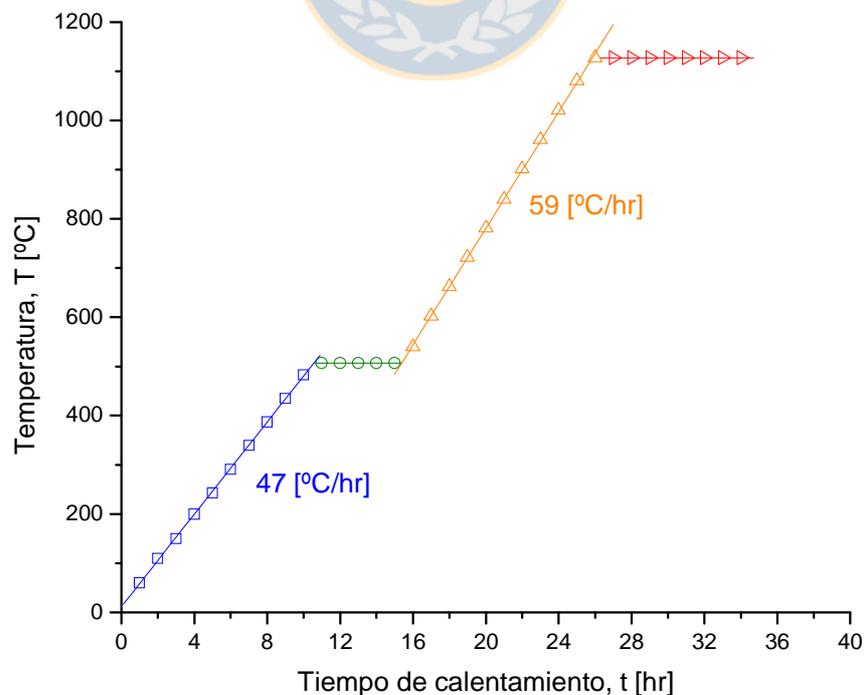
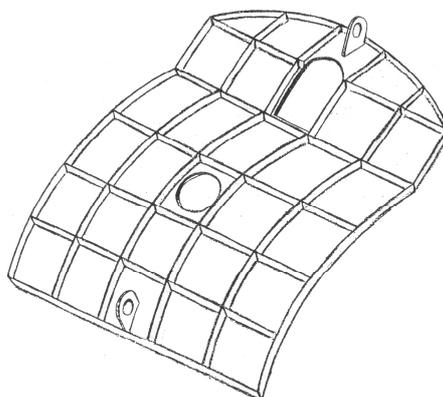


Figura II.6.1. Ciclos de calentamiento del convertidor PS

Para realizar el calentamiento, se procede a la inyección de aire precalentado a través de un orificio circular ubicado en la tapa de la boca del convertidor tal como lo muestra la [Figura II.6.2](#). Una bomba impulsa aire flujo de 2850 m³/h a 0.92 atm de presión el cual llega a una cámara de calentamiento ubicado justa antes de la entrada a la boca del convertidor. En esta cámara de calentamiento se inyecta gas natural en combustión, lográndose así el calentamiento del aire.



[Figura II.6.2](#). Esquema de la tapa de la boca del convertidor.

La operación del calentamiento fue monitoreada completamente, mediante la ubicación de termocuplas en el manto refractario y toberas del convertidor. Mediante la información obtenida se pudo realizar la validación del modelo físico del convertidor desarrollado en el [Capítulo 5](#) del presente trabajo.

6.2. Instrumentación del calentamiento

Para realizar el monitoreo térmico del convertidor (CPS #1), este fue implementado con 15 termocuplas distribuidas en el interior del mismo las cuales se detallan en la [Figura II.6.3](#). La disposición de las termocuplas se hizo en tres cortes paralelos en sección transversal los cuales se han representado mediante las barras rojas. Cada corte posee 5 termocuplas numeradas como se indica a continuación,

- En el corte 1 se tiene las termocuplas 1 – 2 – 3 – 4 – 5
- En el corte 2 se tiene las termocuplas 6 – 7 – 8 – 9 – 10
- En el corte 3 se tiene las termocuplas 11 – 12 – 13 – 14 – 15

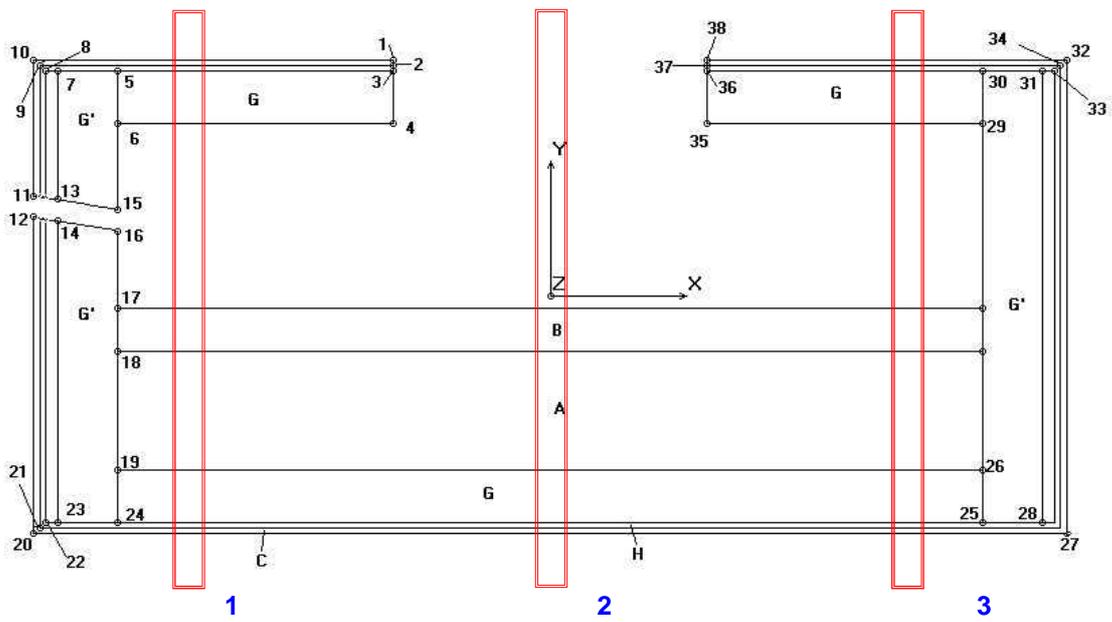


Figura II.6.3. Vista lateral de la posición de las termocuplas apostadas en el convertidor PS.

A su vez, las cinco termocuplas de cada corte se muestran como una vista en desarrollo en la siguiente Figura II.6.4.,

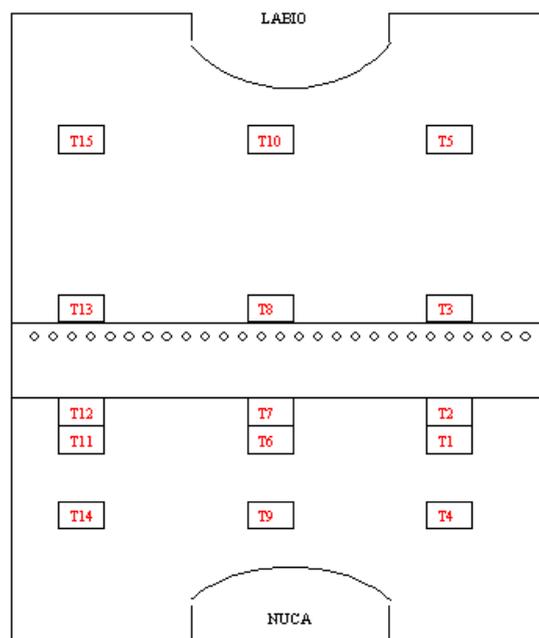


Figura II.6.4. Vista en desarrollo de las termocuplas apostadas en el convertidor.

En cuanto a la posición radial de las termocuplas, estas fueron insertadas a distintas profundidades al como se lista a continuación:

- Termocuplas 1, 6 y 11 a 15" de profundidad
- Termocuplas 2, 7 y 12 a 9½" de profundidad
- Termocuplas 3, 8 y 13 a 9½" de profundidad
- Termocuplas 4, 9 y 14 a 10" de profundidad
- Termocuplas 5, 10 y 15 a 9" de profundidad

La siguiente Figura II.6.5., muestra en corte transversal, la posición relativa de las termocuplas en el revestimiento refractario del convertidor.

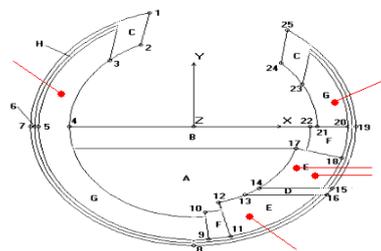


Figura II.6.5. Disposición radial de las termocuplas

Las termocuplas para el monitoreo son tipo K³⁸, que se usan típicamente en fundición y hornos a altas temperaturas, cada una de ellas está conectada por medio de cables que llevan la señal a un medidor colocado en el gabinete de control de los convertidores N° 1 y N° 2, el cual registra las entradas de cada señal en una tarjeta digital que tiene una determinada capacidad de almacenamiento según sea el tiempo de intervalo de medición. En el caso del convertidor PS, el intervalo de tiempo escogido fue de 1 [s]. Los datos son posteriormente extraíbles en una computadora usando el software FLASHPATH³⁹.

6.3. Resultados y validación

Como resultado, se obtiene las temperaturas graficadas en la Figura II.6.6. En este gráfico se muestra la evolución de la temperatura local del refractario y del gas caliente en la boca de la tobera indicada, puede notarse el salto de temperaturas entre las termocuplas 1,3,4,6,7,8,9,10,11 y 12 las medidas térmicas del gas justo en la boca de las toberas.

³⁸ La termocupla Tipo K se la conoce también como la termocupla Chromel-Alumel (marcas registradas de Hoskins Manufacturing Co., EE.UU.). El Chromel es una aleación de aproximadamente 90% de níquel y 10% de cromo, el Alumel es una aleación de 95% de níquel, más aluminio, silicio y manganeso, razón por la que la norma IEC la especifica NiCr - Ni. La Tipo K es la termocupla que más se utiliza en la industria, debido a su capacidad de resistir mayores temperaturas 1000°C – 1300°C. Las termocuplas Tipo K pueden utilizarse en forma continua en atmósferas oxidantes e inertes hasta 1.260° C y constituyen el tipo más satisfactorio de termocupla para uso en atmósferas reductoras o sulfurosas o en vacío.

³⁹ FLASHPATH, es el nombre comercial de un software que permite almacenar gran cantidad de datos provenientes de una fuente análoga, guardándolos en formato digital en unidades de disco extraíbles para su posterior utilización en computadoras para usuarios.

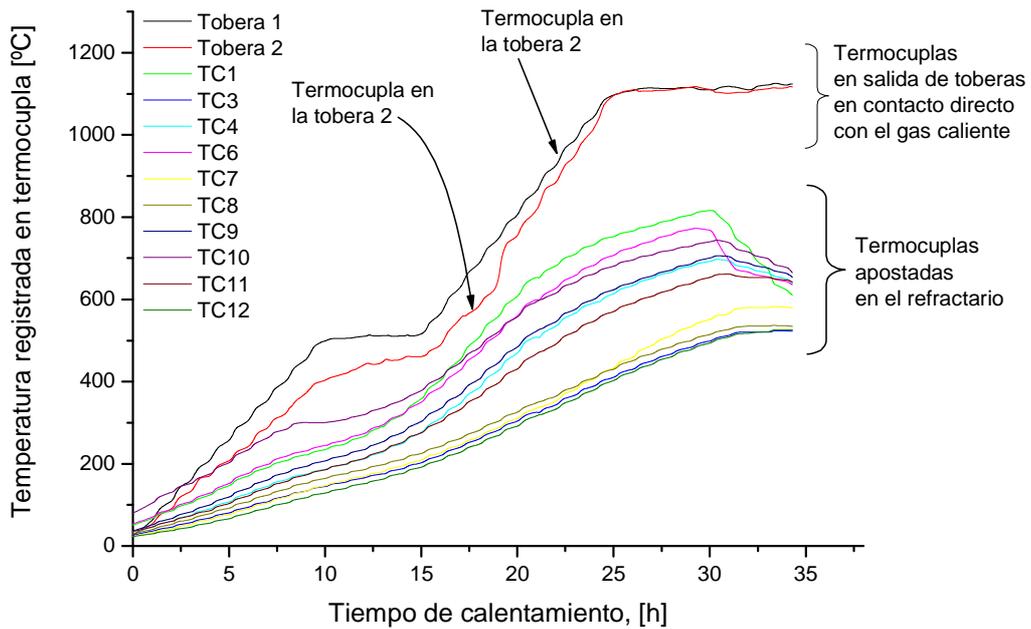


Figura II.6.6. Mediciones de las temperaturas de calentamiento en el convertidor.

6.3.1. Validación

A continuación se muestra un gráfico en el cual se ha colocado la evolución de los resultados simulados para la termocupla TC6 (ver posición en la Figura II.5.17. y Figura II.5.18.),

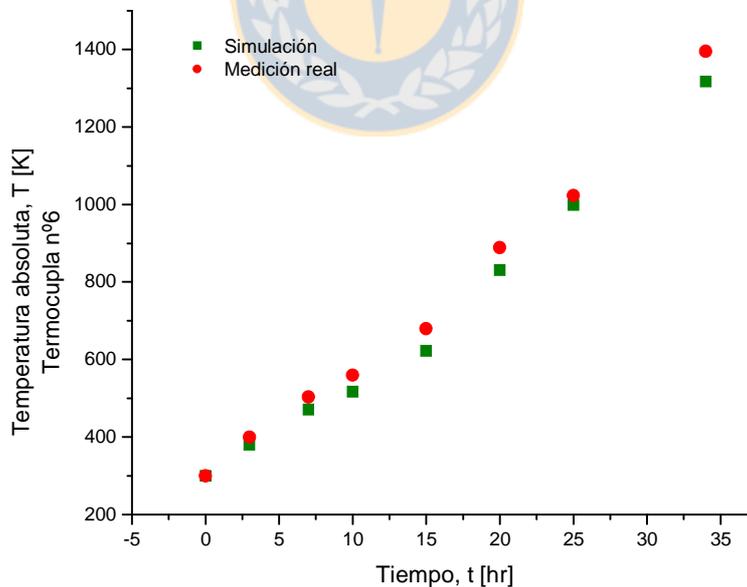


Figura II.6.7. Temperaturas en el refractario. i) Medición real = Temperatura obtenida mediante registros de la termocupla n°6, ii) Simulación = temperatura simulada por el modelo físico

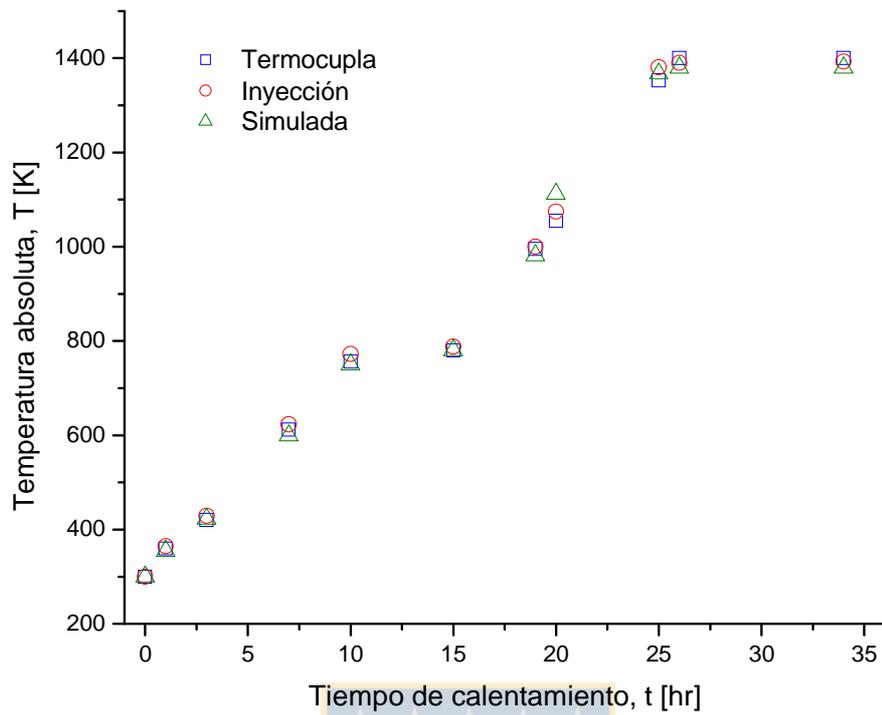


Figura II.6.8. Temperaturas en la tobera. i) Termocupla = Temperatura registrada por la termocupla, ii) Inyección = Temperatura del gas caliente que ingresa al CPS, iii) Simulada = temperatura obtenida mediante simulación del modelo físico.

Como se puede apreciar, el valor simulado corresponde sin gran dispersión a la temperatura medida en la práctica. Puede notarse que a medida que progresa el calentamiento, la diferencia entre ambos valores crece (t = 20 hrs) y vuelve a estabilizarse.

PARTE III

ANÁLISIS Y DESARROLLO DE MODELOS DE CORROSIÓN



7. TERMODINAMICA E INTERACCION LÍQUIDO – REFRACTARIO EN EL CONVERTIDOR PEIRCE – SMITH

7.1. Equilibrios en fase líquida

El proceso de conversión, consiste en la oxidación del hierro y el azufre contenidos en el eje para obtener un producto final conocido como cobre blister. Esta oxidación se efectúa soplando en forma continua aire enriquecido en oxígeno a través de toberas. Sin embargo, debido a que el eje es una mezcla de sulfuros de hierro y cobre ($\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}$), la operación debe ser efectuada en dos etapas que se denominan como,

- Etapla I. Soplado a hierro (escorificación)
Etapla II. Soplado a cobre (blister)

Cada etapa puede ser descrita globalmente mediante una reacción química que da como resultado las fases líquidas durante el proceso. Estas fases siempre están en contacto con el ladrillo refractario del convertidor lo cual posibilita la infiltración de los líquidos por la porosidad abierta. Como consecuencia, la estabilidad termoquímica del refractario es perturbada y toma lugar la corrosión del ladrillo refractario.

En el proceso de conversión, los principales equilibrios en fase líquida son los que toman lugar entre la mata, escoria y el blister. Entre estas fases se establecerá un determinado estado de equilibrio de acuerdo a las variables intensivas como temperatura, presión y relación molar del sistema.

7.1.1. Soplado a hierro

Esta etapa corresponde a la primera del proceso de conversión y consiste en la eliminación del hierro contenido en el eje mediante oxígeno el cual es proveído a través toberas que insuflan aire u aire enriquecido en oxígeno. Como consecuencia, el FeS(l) es oxidado mayoritariamente a FeO(l) mediante la siguiente reacción,



El FeO(l) sin embargo, es un compuesto que tiene un alto punto de fusión ($\sim 1380^\circ\text{C}$), luego si bien su formación es posible según la reacción química (3.7.1), su presencia líquida no estaría garantizada a temperaturas inferiores a 1380°C . La solución de este problema se logra mediante el uso de la sílice como fundente, que “acompleja” al FeO para formar fallalita, compuesto de menor punto de fusión. El diagrama de fases que muestra este hecho se visualiza en la [Figura III.7.1.](#),

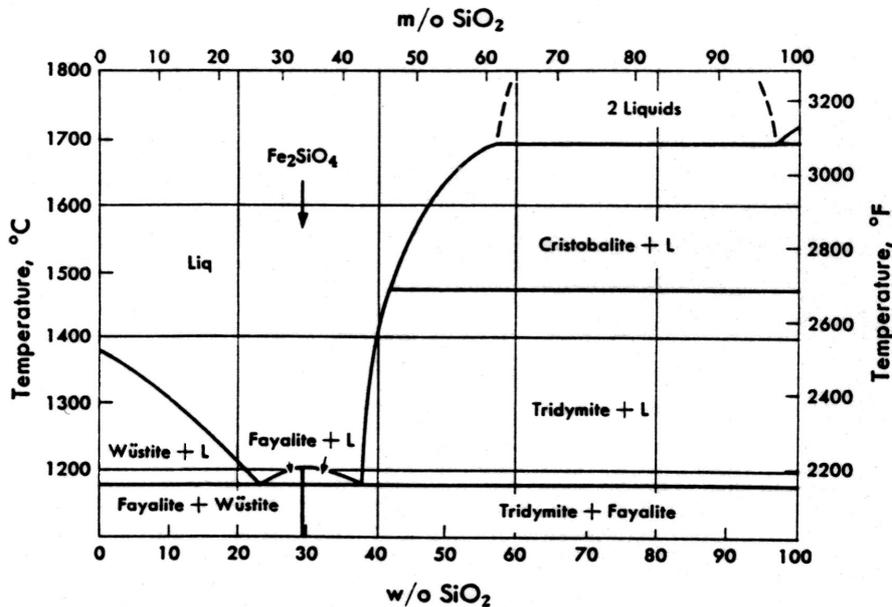
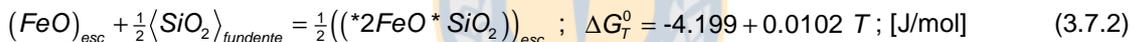


Figura III.7.1. Diagrama Binario FeO – SiO₂

El FeO(l) formado se une al fundente SiO₂ y da como resultado la escoria del convertidor mediante la siguiente reacción:



La Figura III.7.1., muestra que el punto de fusión de la fallalita es de 1200°C correspondiente a un 30% de SiO₂ según la estequiometría de formación. Al aumentar la cantidad de sílice, se obtienen menores puntos de fusión según varía la curva de *liquidus* hasta aproximadamente un 35% SiO₂. La misma situación ocurre entre un 25 a 30% de SiO₂, y en consecuencia, el proceso de escorificación se efectúa preferencialmente entre un 25 a 35% de SiO₂. La acción del SiO₂ como fundente permite disminuir las temperaturas de fusión de los óxidos, y forma una matriz captadora de óxidos.

Por otra parte, la evolución del soplado permite disminuir la cantidad de FeS en el eje a concentraciones del orden del 1% en peso. Mas abajo de este nivel, se corre el riesgo de sobreoxidar el Cu₂S generándose óxido cuproso, Cu₂O. Termodinámicamente, cualquier cantidad de Cu₂O que pudiera ser generado por oxidación de la mata, es inmediatamente reducido por el FeS presente. Esto se debe a que el óxido cuproso generado en la etapa de escorificación es completamente inestable en presencia de FeS, pasando a reducirse a sulfuro de cobre Cu₂S mediante la siguiente reacción química:



Esta reacción (3.7.3) permite fijar un criterio de término de la etapa de escoriado cuando se llega a un 1% en peso de FeS.

7.1.2. Soplado a blister

Al finalizar la primera etapa de la conversión, se obtiene una fase líquida de sulfuro de cobre (Cu_2S) principalmente, lo que es denominado metal blanco. El metal blanco pasa a una segunda etapa de conversión, en donde mediante la misma operación de soplado, es oxidado a cobre blister eliminándose el azufre gaseoso a través de las siguientes reacciones,



Si se considera el proceso global,



La **Figura III.7.2.**, muestra la ruta seguida durante la segunda etapa de conversión. El punto **a** de partida corresponde a una fase líquida Cu_2S o metal blanco, enseguida y a medida que aumenta el enriquecimiento en cobre, se llega al punto **d** que es la fase cobre líquido.

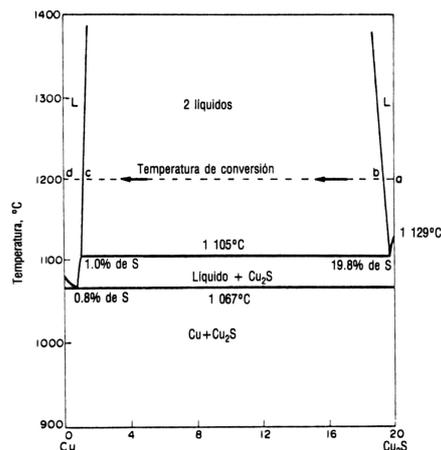


Figura III.7.2¹. Etapa de soplado a blister y su ruta

¹ A. K. Biswas, W. G. Davenport, "El Cobre, Metalurgia Extractiva", (c) 1993, Editorial LIMUSA, S.A. 1º Edición.

Debido a la oxidación progresiva del metal blanco, y en virtud de la reacción (3.7.4), se obtiene óxido cuproso Cu_2O líquido. Sin embargo, debido al alto contenido de metal blanco, el óxido cuproso es inmediatamente reducido a favor de la producción de cobre líquido de acuerdo a la reacción (3.7.5). Esto significa que mientras exista una cantidad suficiente de Cu_2S ², siempre será posible obtener cobre blister a partir de metal blanco. En caso contrario, cuando el sistema se encuentra deficiente en metal blanco, puede ocurrir la generación de óxido cuproso hecho que se conoce como sobre oxidación.

7.2. Equilibrio de fases sólidas en el refractario

Los ladrillos refractarios utilizados en el convertidor corresponden a los de tipo básico de magnesita y cromita. Estos ladrillos pueden resistir temperaturas que bordean los 1700°C en condiciones oxidantes y en contacto con escorias corrosivas, ya que en contacto con aire o fundidos poco activos pueden soportar temperaturas cercanas a los 1900°C.

A elevadas temperaturas, los constituyentes sólidos del ladrillo pueden interactuar entre si dando lugar a nuevos compuestos sólidos. Estas reacciones al estado sólido se caracterizan por ser controladas cinéticamente por difusión, puesto que no existe una fase líquida que aporte un mecanismo convectivo de transporte de materia entre los constituyentes del ladrillo. Si las temperaturas son aún más altas, es posible que los bordes de los granos del ladrillo comiencen un proceso de fusión a micro escala dando lugar a una nueva fase de menor punto de fusión que las fases madres.

7.2.1. Composición y fases presentes en el ladrillo refractario³

La magnesita es el término mineralógico con el cual se describe al óxido de magnesio impuro MgO derivado de los minerales naturales de *magnesita* (MgCO_3) o brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) por calcinación a alta temperatura, además la *magnesita* siempre viene asociada a un porcentaje de CaO entre 3 a 17% y en menor cantidad con SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Cuando la magnesita es sometida a un proceso de sinterización para obtener el óxido de magnesio, entonces el producto se le denomina periclusa la cual posee un grano cristalino denso y una elevada cantidad de MgO. El porcentaje de periclusa define la calidad del ladrillo, ya que este componente posee las propiedades refractarias necesarias para los procesos de fundición, conversión y refinación a altas temperaturas en la fabricación de cobre. Por su parte, *cromita* es la denominación mineralógica *sensu stricto* de la espinela $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ el cual es el mineral más abundante de cromo debido a su elevada refractareidad a altas temperaturas como por permanecer inerte químicamente. En la naturaleza, la cromita se encuentra asociada a otros óxidos refractarios por lo que suele designarse como cromita a una variedad de especies complejas del tipo $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+}) \cdot (\text{Cr}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3$. Para el caso de los ladrillos del convertidor PS, la composición química mineralógica se muestra en la [Tabla III.7.1](#).

Tabla III.7.1.

	% peso	% moles
MgO	61.5	79.40
Cr_2O_3	19.3	6.32
SiO_2	1.3	2.04
CaO	0.5	1.05

² Este hecho, marca un criterio de finalización de la segunda etapa de conversión.

³ J. H. Chesters, "Refractories, Production and Properties", (c) 1973, The Metals Society - London

En la práctica de la conversión, los constituyentes descritos pueden en determinadas condiciones, interactuar dando lugar a otros óxidos complejos tales como espinelas, sulfatos u otro tipo de productos. La principal causa de la interacción entre las fases sólidas constituyentes del ladrillo, es el aumento de la temperatura durante el proceso de conversión. En el laboratorio, mediante ensayos de difracción de rayos x^4 (DRX), ha sido posible identificar los tipos de compuestos que pueden que conforman el ladrillo y los que pueden aparecer cuando este ha sido calentado. La lista se da a continuación en la [Tabla III.7.2](#).

Tabla III.7.2. Compuestos observados mediante DRX en ladrillos del CPS

Compuesto	Nombre	Presencia	Origen
MgO	Periclasa	Muy alta	Ladrillo
FeCr ₂ O ₄	Cromita	Muy alta	Ladrillo
MgCr ₂ O ₄	magnesio - cromita	Alta	Ladrillo
Fe ₃ O ₄	Magnetita	Muy alta	Escorias y ladrillo
Fe ₂ O ₃	Hematita	muy baja	Escorias y ladrillo
Cr ₂ O ₃	Cromia	Muy alta	Ladrillo
Cr ₅ O ₁₂	Pentóxido crómico	Muy baja	Ladrillo
CrO	óxido cromoso	Muy alta	Ladrillo
Cu ₂ O	cuprita	Muy alta	infiltración de escorias
Cu	Cobre blister	Muy baja	infiltración de blister
CuO	Tenorita	Muy baja	Oxidación de escoria infiltrada de Cu ₂ O
Cu ₂ S	Clacosina	muy baja o nula	Infiltración de mata

En casi la mayoría de las observaciones microscópicas se ha podido establecer que el material refractario poroso del ladrillo magnesita – cromita esta formado por las siguientes fases⁵,

- Fase dispersa. Formada por dos tipos de granos, unos grandes de tono gris claro y de forma ovalada eventualmente con geometría poligonal, e individuales correspondiente a la magnesio – cromita.
- Fase periclasa. Tipo de grano de tono gris oscuro, pequeño y de forma regular que se agrupa en forma compacta.
- Fase matriz. Se presenta como zonas de color gris claro que se ha detectado constituida por fosterita Mg₂SiO₄.
- Intrusiones. Además de las fases propias del ladrillo refractario, se presentan otras llamadas intrusiones que están formadas fundamentalmente por especies cúpricas producto de la infiltración del ladrillo. La intrusión más común corresponde a cobre metálico (blister) en sus partes mas rojizas y blancas, y en tonalidades marrones corresponde a tenorita u óxido cúprico CuO. Las intrusiones de tonos azulados esta compuesta también por óxidos de cobre y en otras ocasiones por mezclas complejas de Mg,Cr,Fe,Cu-O difíciles de identificar.
- Fase porosa. De fácil identificación y puede estar repartida homogéneamente como concentrada siendo la mayoría de las veces una fase de distribución aproximadamente homogénea. Esta se presenta en manchas negras de variadas formas.

⁴ M. A. Fernández G., "Consideraciones sobre el mecanismo de desgaste refractario en los convertidores Peirce-Smith", Universidad de Oviedo, Febrero 2002, Proyecto Fin de Carrera Ing. Qco.

⁵ V. Bazán B., "Caracterización del desgaste de refractarios durante la operación de conversión en CPS", Tesis Doctoral no publicada, Univ. de Concepción, CHILE.

Las fases descritas se presentan en la [Figura III.7.3](#) y [Figura III.7.4](#),

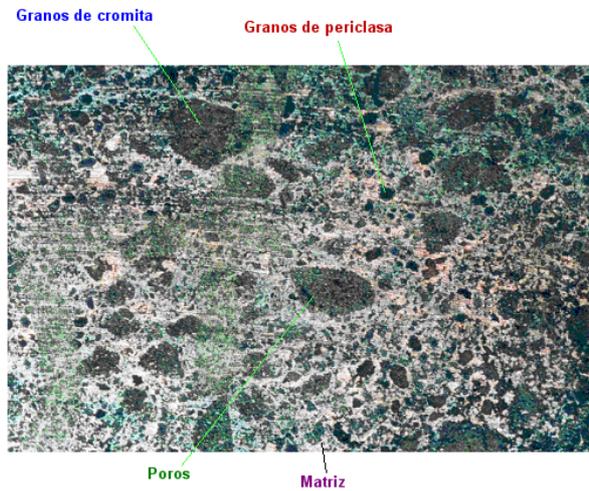


Figura III.7.3. Micrografía del ladrillo refractario de magnesita – cromita utilizado en la zona de toberas del convertidor PS.

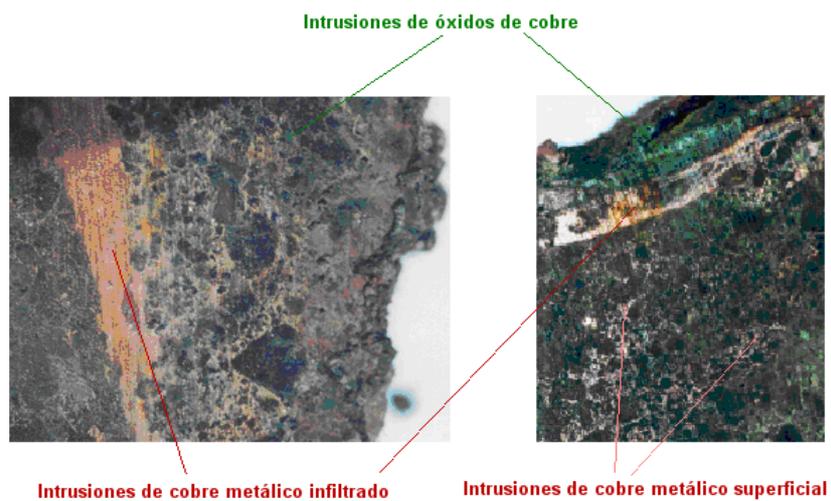


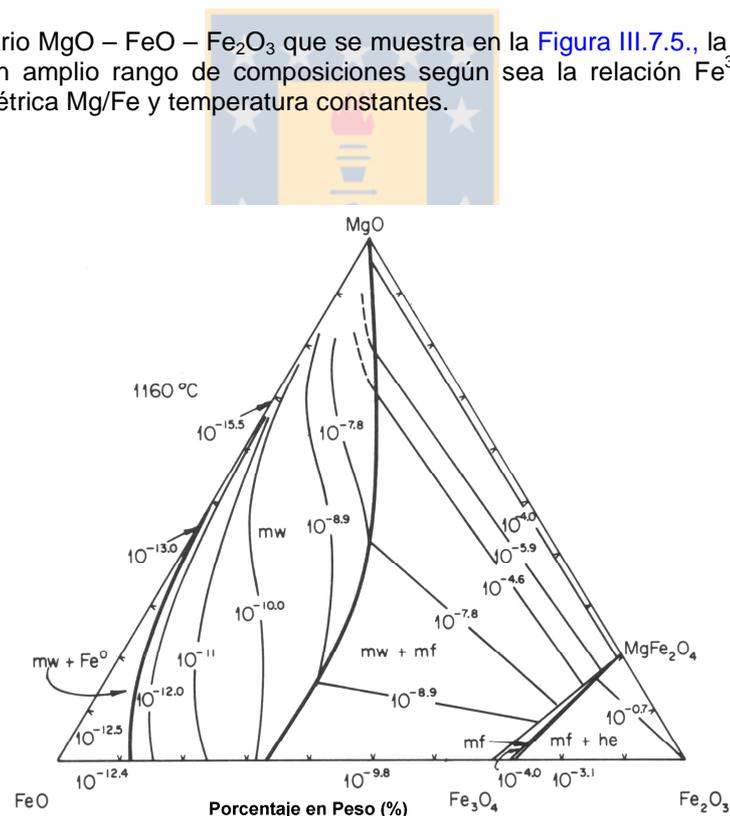
Figura III.7.4. Micrografía de las intrusiones en el ladrillo refractario de magnesita – cromita utilizado en la zona de toberas del convertidor PS.

Se debe destacar el hecho que dependiendo del procedimiento de fabricación del ladrillo refractario, es posible cambiar la configuración de las fases dispersas y continua en el material refractario. De hecho, si el ladrillo posee algo de sílice y es calentado a muy elevada temperatura, es posible que la sílice funda pasando a rellenar los intersticios granulares del ladrillo y de esta manera transformarse en la fase continua. Un hecho parecido puede ocurrir con la porosidad del ladrillo, la cual si se encuentra suficientemente interconectada y distribuida en el volumen del ladrillo, entonces constituirá la fase continua. Sin embargo, todas estas situaciones son muy difíciles de evaluar.

7.2.2. Formación de magnesio wüstita

Durante el proceso de conversión, el ladrillo refractario es calentado continuamente a elevadas temperaturas. En particular, la presencia de periclasa y óxido ferroso dentro de la micro estructura del ladrillo refractario, posibilita la formación de nuevas fases al estado sólido debido a la adicción de calor. En consecuencia, es posible que el óxido de magnesio y óxido ferroso reaccionen para formar una solución sólida conocida como magnesio wüstita⁶.

En el sistema ternario MgO – FeO – Fe₂O₃ que se muestra en la Figura III.7.5., la magnesio wüstita puede variar en un amplio rango de composiciones según sea la relación Fe³⁺/Fe²⁺, para una relación estequiométrica Mg/Fe y temperatura constantes.



⁶ Magnesio wüstita MgO-FeO, Estequioméricamente, la magnesio wüstita no es estrictamente una solución binaria, puesto que una apreciable cantidad de hierro se encuentra presente al estado trivalente cuando el sistema esta en contacto con hierro metálico. sin embargo, la presencia de hierro metálico elimina un grado de libertad del sistema y define la cantidad de Fe³⁺ que esta presente a una temperatura en particular.

La magnetita sólida estará como una fase en equilibrio cuando la presión parcial del sistema sea mayor a 10^{-9} atm ó 10^{-8} atm en el caso de saturación en sílice. Si se considera que la presión parcial de oxígeno en el gas residual del proceso, posee un valor 0.1 [atm], entonces habrá suficiente oxígeno como para mantener estable la magnetita sólida. Esto ocurre preferentemente en la interfase escoria – gases residuales, lo que es observado frecuentemente durante la práctica de la conversión.

La situación descrita puede verse directamente del diagrama ternario FeO – Fe₂O₃ – SiO₂ mostrado en la [Figura III.7.7.](#), en el cual se ha encerrado en líneas rojas la zona donde la fallalita está completamente líquida. En los bordes de este cuadrado coexisten las demás fases en equilibrio, en particular se ha indicado en letras azules la zona de saturación de la magnetita.



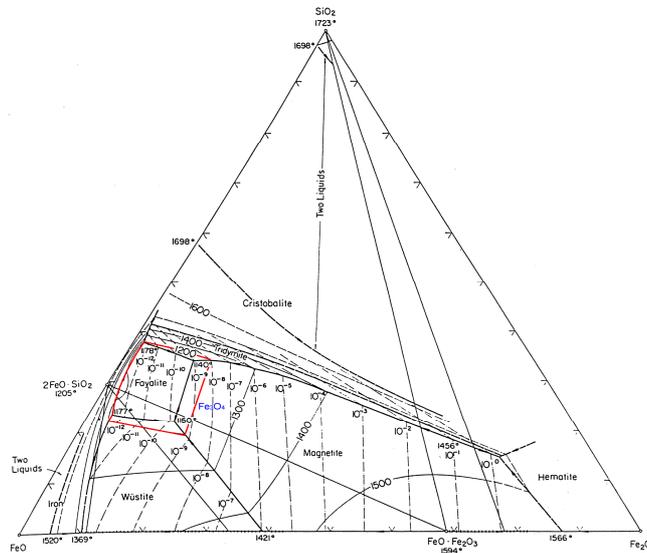


Figura III.7.7. Diagrama ternario del sistema FeO – Fe₂O₃ – SiO₂

El peligro de la presencia de la magnetita en el convertidor, es la posible combinación con los óxidos que conforman el ladrillo, particularmente el Cr₂O₃. De esta manera, se generan sólidos de densidades intermedias entre la de la escoria y la mata, o sea, entre 3500 – 5100 [kg/m³]. En consecuencia, resultan unas capas intermedias entre el fundido y el refractario que se desprenden ocasionando la subsiguiente pérdida de material refractario del ladrillo.

Esta situación es particularmente importante cuando se está finalizando la primera etapa de soplado de conversión, ya que los niveles de sulfuro de hierro FeS han disminuido notablemente desde la mata, la cual pasa a transformarse en metal blanco Cu₂S. Luego, no habrá suficiente FeS como para reducir la magnetita generada en el proceso, mediante la siguiente reacción:



De esta reacción (3.7.9), puede observarse que a medida que aumenta la temperatura del sistema se tiene una disminución del contenido de la magnetita debido a su reducción mediante la presencia de sulfuro de hierro fundido. Entonces, se origina óxido de hierro residual que pasa a formar parte de la escoria y gas de dióxido de azufre que pasa a formar parte de la fase gaseosa. Por otra parte, el efecto que ejerce el contenido de sílice y la presión parcial del sistema sobre la estabilidad de la magnetita formada, puede ilustrarse claramente en las curvas de la Figura III.7.8.,

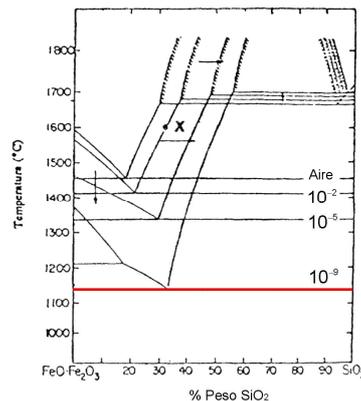


Figura III.7.8. Efecto de la presión parcial y contenido de sílice sobre la formación de magnetita⁸

A medida que disminuye la presión parcial del sistema, se va ejerciendo un efecto fundente sobre la magnetita pudiendo esta licuarse a 1140°C cuando se tiene un nivel de 10⁻⁹ atm de oxígeno. Este equilibrio se establece entre la escoria y la atmósfera gaseosa. La sílice también ejerce un efecto fundente sobre la magnetita. Sin embargo, cuando la magnetita está en contacto con aire, se requiere temperaturas del orden de 1450°C para fundirse en contacto con sílice.

El problema del control de la magnetita se deriva del hecho de que no es posible controlar la cantidad de sulfuro de hierro en el fundido más que cuando se está al final de la etapa de escorificación, donde la aparición de magnetita es un indicador de que los niveles de sulfuro de hierro ha descendido a valores del orden de 1% en peso. Por otro lado, pareciera ser una solución más factible el hecho de que el refractario se encuentre lo más caliente posible en orden a favorecer la reacción (3.7.9) y de esta manera reducir la magnetita. Sin embargo, esto no es posible por cuanto al aumentar la temperatura del refractario se activa aun más los mecanismos de corrosión por infiltración y disolución química como los termomecánicos, por lo que esta solución no es viable.

En la práctica podría tenerse en cuenta a la magnetita como parte de la solución del problema de corrosión del refractario. Por ejemplo, al inicio de las operaciones de conversión, es práctica común que se forme una costra interna de magnetita en orden a proteger el refractario del convertidor. Sin embargo, esta capa de magnetita frecuentemente se cae debido a razones de inestabilidad mecánica y termoquímica.

7.2.4. Formación de óxidos de cobre⁹

Un fenómeno relevante en el desgaste del ladrillo refractario se debe a la infiltración de cobre metálico por su porosidad abierta. El cobre metálico infiltrado solidifica dentro del ladrillo debido a

⁸ A. Muan, E. F. Osborn, "Phase equilibria among oxides in steelmaking", Ed. Addison – Weley Publ. Com. Inc., and Pergamon Press Ltd. 1965.

⁹ RHI Bulletin, D. Gregurek, Ch. Majcenovic, "The Journal of Refractory Innovations", 1 (2003).

la distribución térmica interna en este, originándose así una fuente cobre sólido metálico. El cobre metálico solidificado dentro del ladrillo puede estar expuesto a altas presiones parciales de oxígeno lo que hace posible la formación de óxido cuproso y óxido cúprico, de acuerdo a los niveles de oxígeno presente. Esta secuencia de transformaciones, se presenta a continuación,



Al cambiar el volumen molar debido a la sucesiva transformación de cobre a óxido, el metal sólido aumenta su volumen en un mismo espacio correspondiente al poro del ladrillo. Esto significa que el nuevo sólido naciente debe crecer a expensas del espacio disponible lo que trae como consecuencia que se generan muchos esfuerzos internos. Finalmente, esto se visualiza como zona de intensa formación de grietas. En la [Tabla III.7.3.](#), se muestran los valores comparados en esta situación.

Tabla III.7.3. Cambio volumen

	Cu	½ Cu ₂ O	CuO
Densidad, r [kg/m ³]	8.96	6.31	6.00
Peso Mol. [kg/kmol]	63.546	143.091	79.545
Volumen molar	7.092	11.34	13.26
% Aumento volumen		60%	87%

7.3. Interacción líquido – refractario

Desde una perspectiva fundamental, el problema de la corrosión de los refractarios se debe a si el material sólido es termodinámicamente estable o no, ya que si este mantiene su integridad al contacto con el líquido entonces no ocurrirá la corrosión. Sin embargo, en la realidad conseguir este objetivo es imposible debido a que siempre se establece una diferencia de energía libre entre los constituyentes del refractario y del líquido, por ello siempre habrá energía libre disponible para que el sistema pueda cambiar su configuración. Entonces, en virtud de la segunda ley de la termodinámica, el sistema refractario – líquido siempre tenderá a disminuir esta energía libre para alcanzar el equilibrio termodinámico a expensas del orden atómico-molecular de las fases en contacto, o sea, la degradación del ladrillo y la saturación del líquido.

En el caso particular de los ladrillos de interés *magnesita – cromita*, es necesario estudiar la respuesta del refractario cuando está en contacto con dos tipos de sistemas fundidos, sulfuros y óxidos:

- Escorias fallíticas: Fe_xO – Fe₂O₃ – SiO₂ – Impurezas (Al₂O₃, CaO, MgO)
- Matas y blister de cobre: Cu₂S – FeS – Cu – Impurezas (SiO₂, Fe₃O₄, FeO)

Aunque la causa más común de corrosión en el convertidor PS es por efecto de las escorias ácidas ricas en hierro¹⁰, también es posible observar la acción de líquidos con contenidos de cobre como la mata y el blister.

7.3.1. Termodinámica de la disolución del refractario

¹⁰ P. den Hoed, "An anatomy of furnace refractory erosion: evidence from a pilot scale – facility", 2000, 58^o Electric Furnace Conference Proceedings: 361 – 378; Iron & Steel Society.

La fuerza impulsora del proceso de disolución del ladrillo refractario es la baja actividad de los componentes óxidos refractarios en el líquido, lo cual implica que se establecerá una diferencia de potencial químico entre estos componentes y los presentes en el refractario; y en consecuencia, toma lugar la disolución del refractario en el líquido.

En un sistema cerrado, el proceso de disolución podría continuar hasta que el líquido alcanza la saturación. En la práctica, sin embargo, debido a que la composición del líquido es mantenido constante¹¹, el punto de saturación de este nunca se alcanza y el proceso de disolución del refractario continúa hasta que es consumido enteramente. En la [Figura III.7.9.](#), se muestra en forma esquemática como procede la disolución del refractario.

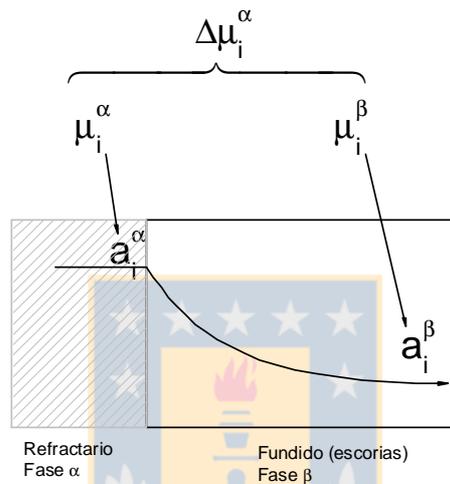


Figura III.7.9. Esquema de la interacción refractario – fundido

En la [Figura III.7.9.](#), se muestra como ejemplo un constituyente “i” que posee una actividad a_i^α en la fase α (el refractario) está en contacto con el mismo constituyente “i” que posee una actividad a_i^β pero que está en la fase β (el líquido). Luego, el potencial químico que se establece estará dado por la siguiente expresión:

$$\Delta\bar{G}_i = (\mu_i^\alpha)_{\text{Refractario}} = (\mu_{FeO}^\beta)_{\text{Líquido}} \quad (3.7.11)$$

De esta manera, para poder lograr el equilibrio termodinámico entre ambas fases debe darse la condición siguiente,

$$\Delta\bar{G}_i = 0 \Rightarrow (\mu_i^\alpha)_{\text{Refractario}} = (\mu_{FeO}^\beta)_{\text{Líquido}} \quad (3.7.12)$$

De la definición de potencial químico, se tiene

$$\begin{aligned} \mu_i^\alpha &= \mu_i^{\alpha 0} + RT \ln a_i^\alpha \\ \mu_i^\beta &= \mu_i^{\beta 0} + RT \ln a_i^\beta \end{aligned} \quad (3.7.13)$$

¹¹ La composición del líquido es un parámetro del proceso que es regulado mediante la adición de fundentes y cargas frías.

Las actividades termodinámicas están dadas por las siguientes expresiones,

$$\begin{aligned} a_i^\alpha &= X_i^\alpha \gamma_i^\alpha \\ a_i^\beta &= X_i^\beta \gamma_i^\beta \end{aligned} \quad (3.7.14)$$

Rescribiendo la expresión (3.7.12) y reordenándola, se obtiene

$$\left. \frac{X_i^\beta}{X_i^\alpha} \right|_{\text{equilibrio}} = \exp \left\{ \frac{\mu_i^{\alpha 0} - \mu_i^{\beta 0}}{RT} \right\} \exp \left\{ - \ln \frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha} \right\} \quad (3.7.15)$$

$g_1(T)$ $g_2(T, n_j)_{j=1, \dots, N}$

Si se asume que el segundo factor exponencial de la ecuación (3.7.15) sólo depende de la temperatura¹², entonces se obtiene:

$$\left. \frac{X_i^\beta}{X_i^\alpha} \right|_{\text{equilibrio}} = f(T) \quad (3.7.16)$$

Este resultado (3.7.16), indica que la relación molar del constituyente “i” en ambas fases en equilibrio esta dada por la temperatura del sistema. En consecuencia, a una temperatura dada, las fases varían su composición en orden a establecer la relación molar de equilibrio dada por la ecuación (3.7.16).

Desde una perspectiva termodinámica cuantitativa, no existe una medida de referencia absoluta del potencia químico. Por ello, se asigna al estado sólido una actividad unitaria definiendo de esta manera una fase pura y separada del resto, no así la escoria líquida que aun no se encuentra saturada en sus impurezas pudiendo de esta manera variar sus fracciones molares lo que implica una variación de la actividad de cada uno de sus constituyentes. Si consideramos esta definición, entonces la expresión (3.7.15) puede ser reescrita como,

$$X_i^\beta = \frac{1}{\gamma_i^\beta} \exp \left(\frac{\mu_i^{\alpha 0} - \mu_i^{\beta 0}}{RT} \right) \quad (3.7.17)$$

Este último resultado (3.7.17) implica que si el coeficiente de actividad del constituyente “i” en el líquido no depende de la composición, entonces la fracción molar de este constituyente estará dada exclusivamente por la temperatura del sistema.

En el caso de los ladrillos básicos del convertidor PS, estos poseen constituyentes tales como MgO, SiO₂, Cr₂O₃, FeO, Al₂O₃ y otros en menores cantidades, todos los cuales también están presentes pero en pequeñas cantidades, en los líquidos que entran en contacto con el ladrillo. En la [Figura III.7.10.](#), se muestra una simulación de posibles composiciones de líquidos en equilibrio con el ladrillo refractario,

¹² Esto es equivalente a asumir que los coeficientes de actividad no dependen de la composición de la fase líquida, y sólo son función de la temperatura. En el caso más complejo dado por la expresión general (3.7.15), además de la temperatura debe conocerse la composición de todos los constituyentes de las fases. Esto se debe a que los coeficientes de actividad γ son funciones experimentales que generalmente dependen de la composición y temperatura del sistema.

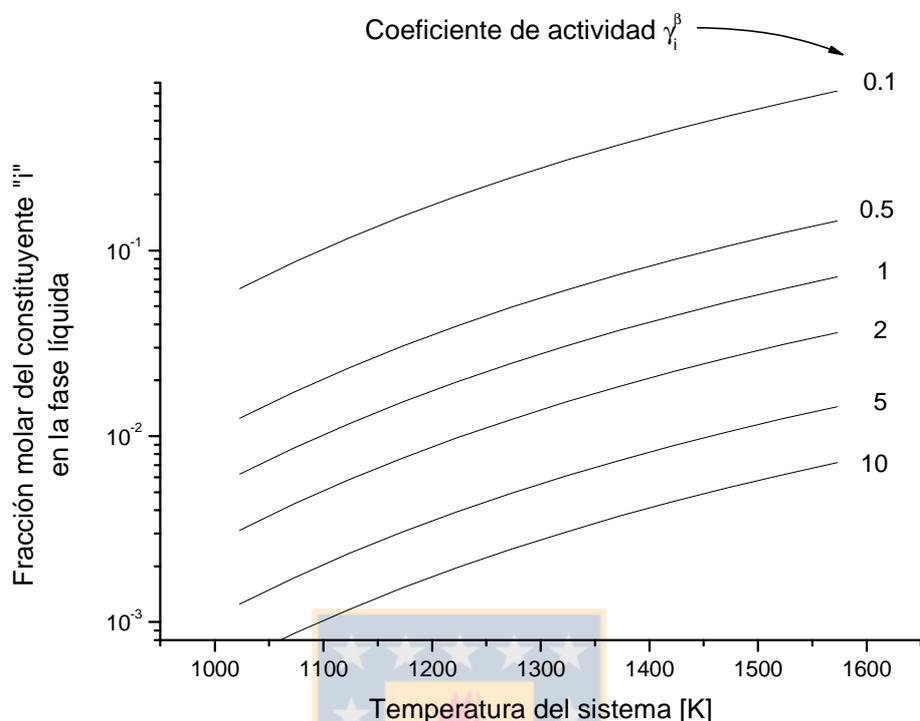


Figura III.7.10. Fracción molar del constituyente "i" en el líquido en equilibrio con el refractario.

De la evidencia experimental, obtenida de la bibliografía¹³, los contenidos en peso de óxido de magnesio disuelto en la escoria generalmente no sobrepasa el 5% para las condiciones de proceso. Considerando esta composición de la escoria, se obtiene que la fracción molar de MgO en la escoria líquida puede variar entre 0.08 a 0.09 y de la Figura III.7.10., se infiere que en el equilibrio, el coeficiente de actividad del MgO tiene un valor entre 0.6 a 0.65, dependiendo de la composición de una escoria típica.

7.3.2. Temperaturas de solidificación de líquidos infiltrados

La temperatura de solidificación corresponde a la mínima temperatura a la cual el líquido puede permanecer como tal. En los líquidos infiltrados, es un factor de bastante relevancia debido a que define el nivel máximo de infiltración que puede darse en el ladrillo refractario. Esto significa que si el ladrillo refractario es atravesado por una isoterma que corresponde a una temperatura igual o menor que la temperatura de solidificación del líquido infiltración, entonces este líquido comienza su solidificación deteniéndose el proceso de infiltración.

En la práctica, los líquidos infiltrados corresponden a una mezcla de varios componentes al estado fundido y por lo tanto la determinación del punto de solidificación es un problema complejo. Sin embargo, es posible realizar ciertas aproximaciones en orden a obtener valores prácticos de puntos de solidificación, y una manera científica de realizar esto es a través de la interpretación de los diagramas de fases. A continuación, se describen los sistemas de líquidos más comunes en el proceso de conversión y la determinación del punto de solidificación más adecuado a cada sistema.

¹³ P. den Hoed, "An anatomy of furnace refractory erosion: evidence from pilot- scale facility", 2000.

La propiedad termodinámica más relevante por la cual se utiliza los materiales refractarios en los convertidores PS, es su elevado punto de fusión. Algunas especies típicas de en los ladrillos del convertidor y con temperatura de fusión muy elevada se muestran en la [Tabla III.7.4.](#),

Tabla III.7.4. Puntos de fusión de los óxidos refractarios de interés

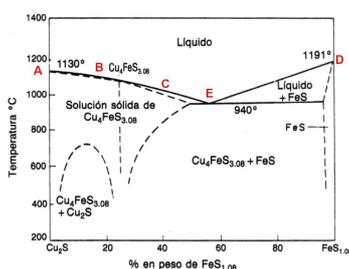
Especie	Formula	T°C de fusión	T°C Tammann
<i>Periclasa</i>	MgO	2852	2070
<i>Cromia</i>	Cr ₂ O ₃	2330	1680
<i>Hematita</i>	Fe ₂ O ₃	1565	
<i>Óxido ferroso</i>	FeO	1369	
<i>Alumina</i>	Al ₂ O ₃	2054	1470 alfa
<i>Sílice</i>	SiO ₂	1723	1230 cristobalita
<i>Cal</i>	CaO	2927	
<i>Espinela</i>	MgAl ₂ O ₄	2135	1530
<i>Magnesio Cromita</i>	MgCr ₂ O ₄	1950	1400
<i>Cromita</i>	FeCr ₂ O ₄	1700	1210
<i>Fosterita</i>	Mg ₂ SiO ₄	1910	1370
<i>Mulita</i>	Al ₆ Si ₂ O ₁₃	1920	1380

De la [Tabla III.7.4.](#), se observa que la *periclasa* posee un punto de fusión en extremo elevado a igual que la *cromia*, y esto hace de los ladrillos de *periclasa* – *cromita* muy recomendable para ser utilizado en la construcción de hornos donde las temperaturas máximas fluctuarán entre 1250 – 1300°C como es el caso del convertidor *Peirce – Smith*. En la práctica, los ladrillos básicos del CPS están formados por mezclas de los constituyentes mostrados en la [Tabla III.7.4.](#), y el ladrillo resultante puede resistir temperaturas que bordean los 1700°C en condiciones oxidantes y en contacto con escorias corrosivas, y en contacto con aire o fundidos poco activos pueden soportar temperaturas cercanas a los 1900°C. Sin embargo, estos constituyentes pueden ser afectados fuertemente en su punto de fusión cuando poseen ciertas cantidades de óxidos fundentes tales como *óxido ferroso* FeO, *cal* CaO, *sílice* SiO₂ u *óxidos reactivos* Na₂O y K₂O. Esto se traduce en que en el ladrillo, las temperaturas de fusión de granos de periclasa MgO y cromitas FeO.Cr₂O₃ muy elevados, pueden bajar bruscamente varios cientos de grados.

i) Efecto de los sulfuros infiltrados

La infiltración de mata de cobre en el ladrillo infiltrado puede constituir una causa importante de ataque termoquímico del ladrillo refractario. En el caso de la infiltración de mata de cobre, se posible la formación de sulfatos a partir del oxígeno presente. Las consecuencias de la formación de sulfatos es la densificación del ladrillo refractario lo que se traduce en la formación de grietas preferentemente en forma paralela a la superficie en contacto con la fase líquida de la mata. Sin embargo, esta situación nunca ha sido observada en el caso del convertidor PS estudiado, por lo que sólo se analizara la solidificación de la mata.

En este caso, la situación puede ser indicada mediante el diagrama de fases del sistema binario $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}_{1.08}$ que se muestra en la [Figura III.7.11.](#),



[Figura III.7.11.](#) Diagrama de fases binario ¹⁴ $\text{Cu}_2\text{S} - \text{FeS}_{1.08}$

Como se puede apreciar en esta [Figura III.7.11.](#), se han trazado letras en rojo y mayúsculas para indicar algunos puntos de interés en el diagrama de fases. En el punto A, se tiene exclusivamente sulfuro de cobre líquido (Cu_2S) cuyo punto de solidificación es de 1130°C . Si se disminuye la cantidad de sulfuro de cobre hasta un 80% aproximadamente el punto de solidificación ha caído a 1100°C . De igual forma, la mata presenta un eutéctico a 940°C correspondiente a una composición de 57% en peso de sulfuro de hierro.

En el convertidor, se trabaja con mata de 60 – 63% aproximadamente, por lo que se ha indicado en C el punto de solidificación de la mata, con un valor de 1000°C , aproximadamente. Es claro que a medida que varía la composición de la mata en el convertidor, esta presenta puntos de solidificación de acuerdo a como se vayan moviendo sobre la curva de liquidus AE y ED. Sin embargo, en todos los casos, el punto de solidificación no supera los 1191°C . Específicamente, es posible observar la temperatura eutéctica en torno a un valor de 940°C .

Por otra parte, el caso de la infiltración de metal blanco y cobre blister se puede describir mediante el diagrama de fases $\text{Cu} - \text{S}$, que se muestra en la [Figura III.7.12.](#),

¹⁴ Schlegel – Scüller, 1952.

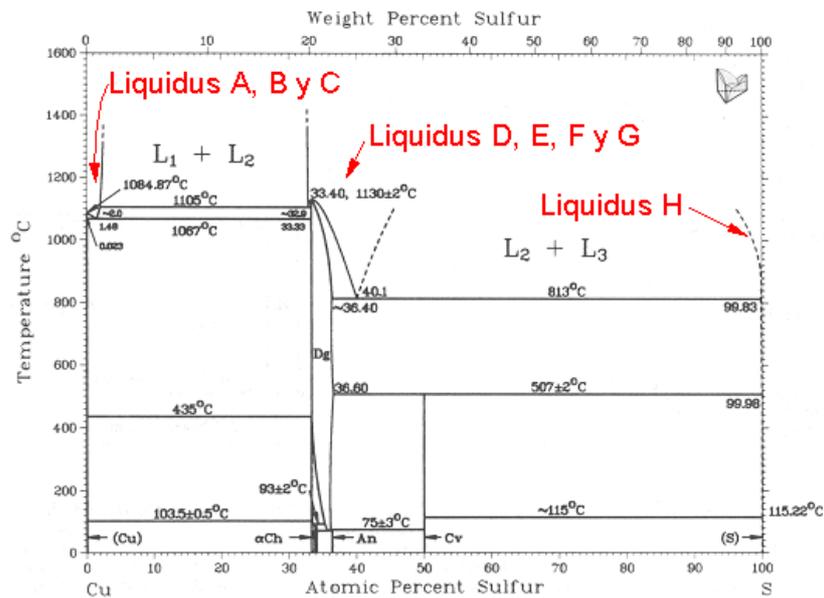
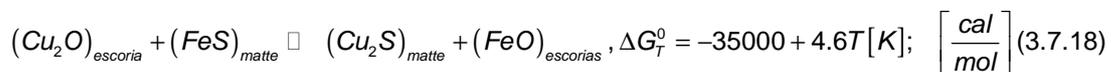


Figura III.7.12. Diagrama de fases binario Cu - S

Puede observarse de la Figura III.7.12., el cobre puro posee un punto de fusión de 1084.87°C (\approx 1085°C) el cual decrece a medida que comienza a aumentar el contenido de azufre. Al aumentar en un 1.5% de azufre, se obtiene un punto eutéctico a 1067°C, pero al seguir aumentando el contenido de azufre hasta aproximadamente 20%, entonces se cae en una temperatura de solidificación de 1105°C. Entre un 0 y 20% de azufre, se tiene la zona de equilibrio Cu – Cu₂S correspondiente al metal blanco cuyo punto de solidificación estará dado por las curvas de líquidos A, B y C. Cuando se tiene sulfuro de cobre puro Cu₂S, el punto de fusión asciende a 1130°C. Si sigue aumentando el porcentaje de azufre, se cae en la zona de equilibrio Cu₂S – S, el cual disminuye el punto de fusión de acuerdo a las curvas de líquidos D, E, F y G. El punto más bajo se obtiene justamente en esta zona, ya que la temperatura de solidificación puede bajar a 813°C.

ii) Efecto del Cu₂O

En la primera etapa de conversión, la generación de óxidos de cobre no es favorecida puesto que hay cantidades importantes de sulfuro de hierro que reducen cualquier cantidad de óxido de cobre presente a través de la siguiente reacción en fase fundida:



Consideremos por ejemplo, que la actividad del óxido de hierro toma un valor típico de conversión: $a_{FeO} = 0.35$. Además, se sabe que la mata como solución, se comporta bastante idealmente, en cuyo caso las actividades de los sulfuros de cobre y hierro se igualan a las fracciones molares en virtud de la ley de Raoult¹⁵, o sea: $a_{Cu_2S} = X_{Cu_2S}$, $a_{FeS} = X_{FeS}$. Una mata típica de conversión toma valores de composiciones dados en la Tabla III.7.5.:

¹⁵ Ley de Raoult: Una solución ideal es aquella en que la actividad vale la fracción molar del componente. Esto es particularmente cierto a elevadas concentraciones, o sea, para el solvente.

Tabla III.7.5. Mata 61% ley de Cu⁰

	Cu ₂ S	FeS
peso molecular	159.152	87.907
% peso	76.39	23.61
fracción molar	0.64	0.36

De esta manera, si expresamos la constante de equilibrio de la reacción(3.7.18), se obtiene que a 1200°C vale 1.761×10^4 , la actividad del óxido cuproso es:

$$k_{eq} = \frac{a_{Cu_2S} a_{FeO}}{a_{Cu_2O} a_{FeS}} = \left(\frac{X_{Cu_2S}}{X_{FeS}} \right) \left(\frac{0.35}{a_{Cu_2O}} \right) = \left(\frac{0.64}{0.36} \right) \left(\frac{0.35}{a_{Cu_2O}} \right) = 1.761 \times 10^4$$

$$\Rightarrow a_{Cu_2O} = 3.53 \times 10^{-5} \tag{3.7.19}$$

Este cálculo indica que mientras exista alguna cantidad de sulfuro de hierro, la reducción de óxido de cobre a sulfuro de cobre siempre es posible. Esto significa que las cantidades residuales de óxido de cobre son bastantes bajas, un valor de la actividad del orden de $a_{Cu_2O} = 3.53 \times 10^{-5}$ es un claro indicador de esta situación. Por ejemplo, el coeficiente de actividad del óxido cuproso en la escoria posee un valor¹⁶ de: $\gamma_{Cu_2O}^{escoria} = 9$, entonces la fracción molar de óxido cuproso en la escoria será de:

$$X_{Cu_2O} = \frac{a_{Cu_2O}}{\gamma_{Cu_2O}} = \frac{3.53 \times 10^{-5}}{9} = 3.93 \times 10^{-6} \tag{3.7.20}$$

Es claro, que el problema de la aparición de óxido cuproso se presenta con mayor fuerza en la segunda etapa de la conversión, ya que en esta prácticamente no hay más de 1% en peso de sulfuro de hierro. En este caso, el Cu₂O generado pasa a formar parte de la escoria en pequeñas cantidades. Luego, este óxido cuproso puede infiltrarse muy fácilmente a través de la porosidad abierta del ladrillo debido a su gran fluidez. En consecuencia, los granos de sílice contenidos en el ladrillo podrán eventualmente interactuar con la cuprita líquida pasando a formar parte de la fase líquida. Esta situación se muestra en la [Figura III.7.13](#)

¹⁶ S. S. Wang, A. J. Kurtis, J. M. Toguri: Can. Met. Q. 1973, vol. 12, pp. 383 – 390.

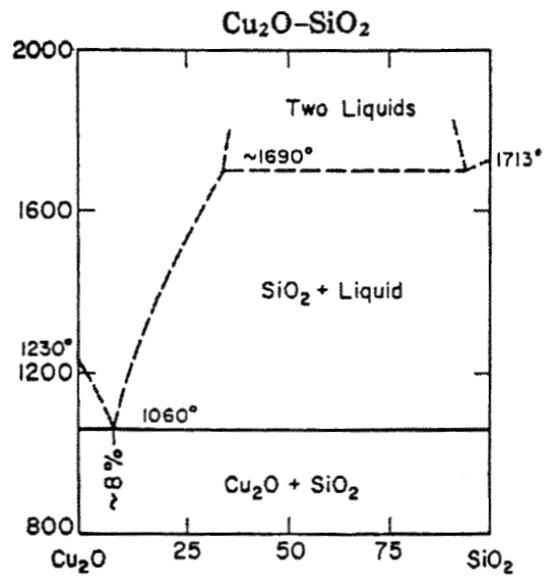


Figura III.7.13. Diagrama de fases binario¹⁷ Cu₂O – SiO₂

Como se puede apreciar del a [Figura III.7.13.](#), el efecto fundente del óxido cuproso infiltrado es bastante notorio. La sílice sólida puede bajar su punto de fusión varias centenas de grados centígrados.

En particular, interesa el punto eutéctico correspondiente a un 8% en peso de sílice. En este punto, la temperatura eutéctica es de 1060°C, por lo que es posible la solidificación de nuevas fases eutécticas bajo esta temperatura.

¹⁷ N. L. Bowen, J. F. Schairer, Amer. J. Sci., 1932, vol. 24, pp. 177 – 213.

8. MODELO DE INFILTRACION

8.1. El fenómeno de la infiltración del ladrillo refractario

La infiltración es la invasión por fases líquidas del ladrillo refractario, a través de la porosidad abierta que este presenta. El fenómeno de la infiltración tiene su origen en el desbalance entre fuerzas capilares y gravitacionales que compiten con las inerciales y de presión interna dentro de un poro de pequeño tamaño característico. Este poro abierto del ladrillo refractario, esta conectado con otros poros semejantes mediante una canalización, lo cual conforma toda una red de poros en el interior del ladrillo que permite a las fases líquidas ingresar hacia su interior.

En el caso de los ladrillos de magnesita – cromita de los convertidores PS, estos están en contacto con escorias que poseen una baja viscosidad lo cual facilita bastante la infiltración en la porosidad abierta del ladrillo. Otro importante factor que facilita la infiltración es la alta mojabilidad que presenta la superficie del ladrillo.



Figura III.8.1. Mecanismos de disolución e infiltración en el refractario poroso

En la Figura III.8.1., se puede apreciar como el líquido, representado en celeste, se infiltra en la red de poros que existe entre los granos del ladrillo refractario los cuales han sido representado en azul. Al ocurrir esta infiltración, el líquido puede atacar los límites de los granos tal como se observa en las flechas negras continuas, el grano así atacado, es disuelto y en consecuencia se desprende pasando al líquido y terminando su disolución en este, véase las flechas punteadas.

En este trabajo, se propone un modelo de infiltración basado en la ecuación de conservación de momentum lineal en un poro cilíndrico. Es una expresión modificada a la ley de *Hagen – Poiseuille* que incluye los efectos capilares como los metalostáticos debido a que los poros están sumergidos en el líquido. Además, se considera un factor global de corrección de los poros que introduce la no-idealidad de considerar una red de poros perfectamente cilíndricos e interconectados entre si, formando toda una red lineal en el interior del ladrillo refractario.

8.2. Hipótesis del modelo de infiltración poral

La infiltración es un proceso a una micro escala que toma lugar en los poros del ladrillo refractario y en consecuencia, las fuerzas capilares y gradientes de presión interna dominan el movimiento del fluido infiltrante. El movimiento de infiltración del líquido en el poro no se ve afectado por las velocidades en el seno de fluido que esta afuera del poro debido a que la película de líquido sobre la superficie del ladrillo permanece estanca (condición de no deslizamiento). Además, si consideramos que el líquido es viscoso entonces se debe tomar en cuenta la fuerza inercial que participa en el movimiento de infiltración.

En orden a considerar todos los aspectos dinámicos que afectan el movimiento del líquido infiltrante y poder construir un modelo, se han asumido las siguientes simplificaciones.

- I) La infiltración de las fases líquidas se efectúa a través de la porosidad abierta del ladrillo el cual es completamente permeable a la infiltración. Esto se ha comprobado en experiencias de laboratorio, las cuales consistieron en examinar ladrillos del convertidor PS después de un tiempo de operación. Además, existen referencias de trabajos que demuestran la posibilidad de infiltración de escorias y matas líquidas en los ladrillos refractarios^{18,19,20,21}.
- II) Se considera una red ideal de poros constituida por una serie de poros cilíndricos rectos de igual tamaño interconectados entre si.
- III) La perturbación que pudiera exhibir la red poral ideal se ha corregido mediante un factor de eficacia de la infiltración ϵ que ha sido medido experimentalmente en trabajos realizados con ladrillos de periclasa – cromita. También se ha incluido un factor de corrección por geometría ya que los poros no son perfectamente cilíndricos y se denomina factor de laberinto ξ que ha sido cuantificado en los trabajos desarrollados por K. Mukai²² y sus colaboradores. Ambos factores, el de eficacia y el de laberinto, se han agrupado en un solo factor llamado corrección de red poral χ .
- IV) La infiltración del líquido se detiene debido a la presencia de una isoterma al interior del ladrillo refractario que corresponde a la temperatura de solidificación, T_s .
- V) No se considera los efectos de variación de propiedades del fundido debido a la reacción química de este con el ladrillo refractario al interior del poro. Esto debido a que no se ha podido cuantificar esta información, sin embargo si se consideran las variaciones de las propiedades del fundido y ladrillo con la temperatura.
- VI) El modelo de infiltración es unidimensional y transiente.

Una vista esquemática de lo que ocurre en el fenómeno de la infiltración se muestra en la siguiente [Figura III.8.2.](#),

¹⁸ K. Mukai, Z. Tao, K. Goto, Z. Li, T. Takashima, "Behavior of slag penetration into MgO refractory", Trans. JWRI, vol .30 (2001), Special Issue.

¹⁹ E. Candan, H. V. Atkinson, H. Jones, Role of surface tension in relation to contact angle in determining threshold pressure for melt infiltration of ceramic powder compacts", Scripta Materialia, vol. 38, n°6, pp. 999-1002, 1998.

²⁰ N. Eustathopoulos, R. Parra, M. Sánchez, "Role of capilarity in corrosion of refractories by melts"., LTPCM.

²¹ Kusuhiko Mukai, Zainan Tao, Kiyoshi Goto, Zushu Li, Toshiyasu Takashima, In-situ observation of slag penetration into MgO refractory, Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol. 31 Issue 1 Page 68 February. 2.002.

²² K. Mukai, Z. Li, Z. Tao, T. Ouchi, I. Sasaka, S. Iitsuka, "Penetration of molten silver into porous refractory", Trans. JWRI, vol .30 (2001), Special Issue.

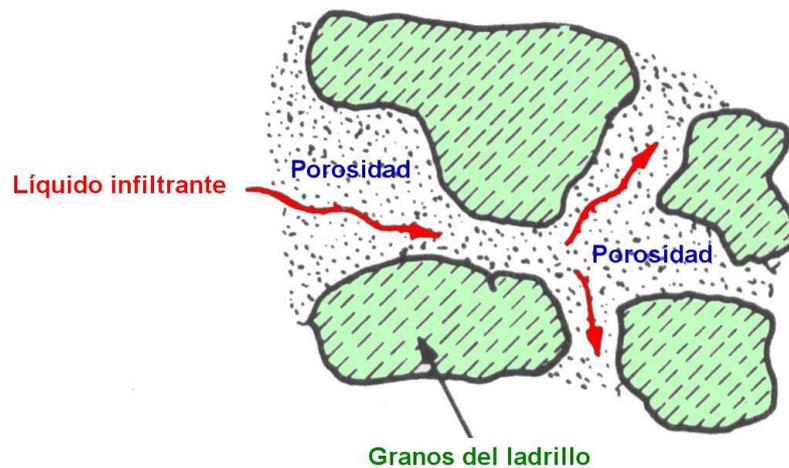


Figura III.8.2. Infiltración en porosidad abierta

8.3. Micro estructura del ladrillo refractario^{23,24}

Los ladrillos utilizados en el convertidor PS, poseen 229mm x 114mm x 64mm y tienen forma de un paralelepípedo regular o deformado (cuña). Las especies que lo componen pueden estar distribuidas en diferentes granos separados conformando la fase dispersa la cual se encuentra rodeada por una fase continua o matriz²⁵. En este mosaico aparece la fase porosa conformando el espacio vacío del ladrillo y cuya presencia se manifiesta como canales interconectados de poros que pueden estar en los granos de la fase dispersa y la matriz. Esta descripción, se conoce como textura del ladrillo refractario y hoy en día existe una tecnología específica para cualificarla y cuantificarla a partir del uso de análisis de imágenes²⁶. Una vista realizada con esta técnica se ha realizado en la Universidad de Oviedo y se muestra en la Figura III.8.3.,

²³ M. A. Fernandez G., "Consideraciones sobre el mecanismo de desgaste refractario en los convertidores Peirce-Smith", Universidad de Oviedo, Febrero 2002, Proyecto Fin de Carrera Ing. Qco.

²⁴ M. Martínez Souto, "Análisis de las características micro estructurales de los revestimientos PS", Univ. de Oviedo, Julio 2003.

²⁵ Véase el Capítulo 7, Parte III.

²⁶ J. D. Cheng, M. Kaviany, "Effects of phonon pore scattering and pore randomness on effective conductivity of porous silicon", Int. j. of Heat & Mass Transfer 43 (2000) 521 – 538.

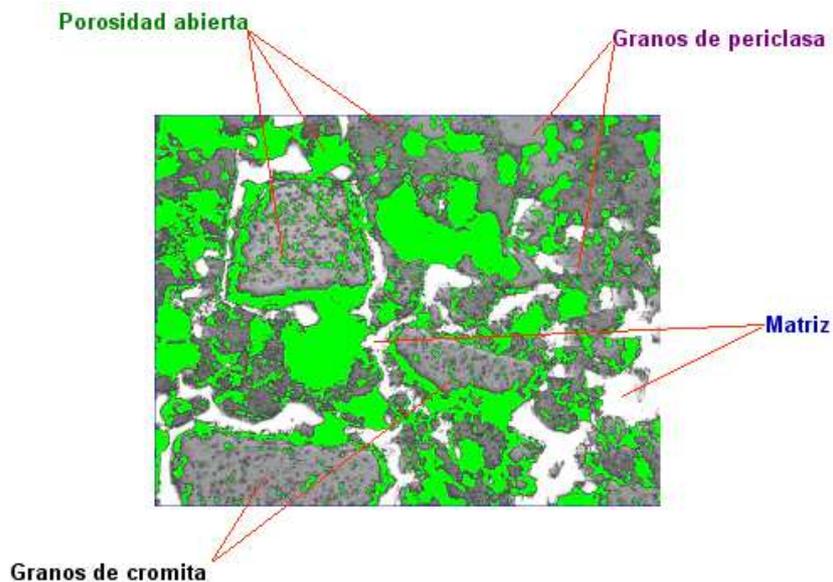


Figura III.8.3. Micrografía del ladrillo refractario realizada mediante el análisis de imágenes

De las mediciones y observaciones micro estructurales llevadas a cabo en la Universidad de Oviedo, se ha podido establecer que el ladrillo refractario de la zona de toberas del convertidor PS se compone de la siguiente proporción,

Tabla III.8.1. Fases del ladrillo

Muestra	Área total [mm]	% poros	% matriz	% disperso
1	23.17	3.33	19.47	77.20
2	28.61	0.97	6.64	92.39
3	23.58	2.07	5.66	92.28
4	99.68	0.45	2.94	96.61
5	40.86	3.17	1.98	94.85

Cada muestra de la Tabla III.8.1., es un corte del ladrillo de trabajo (*postmortem*), realizado en sentido axial de la tobera siendo la muestra #1 la del interior del convertidor y la muestra #5 la parte más externa del convertidor. La disminución de la porosidad del ladrillo de un valor 14% a un 3% aproximadamente dado por la Tabla III.8.1., se debe claramente a la infiltración del fundido en los poros. Este antecedente es sumamente importante por cuanto nos indica que efectivamente los ladrillos son muy permeables y han sido infiltrados por los líquidos.

Las mediciones de porosidad se realizaron usando un porosímetro de mercurio que se basa sobre los principios de la capilaridad a través del ángulo de contacto (o ángulo de mojabilidad) y área superficial del ladrillo poroso, aprovechando la alta densidad y fluidez del mercurio a temperatura ambiente.

8.3.1. Tamaño de los poros

De los estudios llevados a cabo sobre porosidad de los ladrillos del revestimiento refractario del convertidor PS en la Universidad de Oviedo, se ha establecido el siguiente tamaño promedio de los poros,

$$\bar{d} = 20 \times 10^{-6} [m] \quad (3.8.1)$$

La porosidad aparente del ladrillo refractario fluctúa entre un 14 a 17% en volumen según las especificaciones de los proveedores²⁷, como también de las mediciones llevadas a cabo.

8.3.2. El factor de laberinto ξ

El factor de laberinto cuantifica la influencia de la estructura poral del ladrillo sobre la penetración del fundido en la red poral. Este tipo de factores han sido utilizados desde hace mucho tiempo con muy buenos resultados, por ejemplo *R. Jeschar*²⁸ lo introdujo para poder representar los efectos de perturbación de la porosidad volumétrica de materiales porosos a su análisis de similitud aplicado a fenómenos de transferencia en procesos siderúrgicos. Igualmente, *H. A. Friedrichs, O. Knacke*²⁹ lo ha estudiado con algún detalle. Actualmente, el factor de laberinto ya ha sido introducido por *Mukai*³⁰ y colaboradores para el caso de la infiltración en ladrillos básicos porosos en contactos con fundidos sulfurados y escorias fallalíticas, aunque en su trabajo considera otro sistema y condiciones, la fenomenología es la misma. Una relación que relaciona el factor de laberinto con la porosidad del ladrillo, se entrega a continuación,

$$\xi = 0.04 + .238P \quad (3.8.2)$$

8.3.3. El factor geométrico de poro

Este factor cuantifica la morfología de los poros a través del grado de esfericidad, por lo que un valor unitario nos indica poros perfectamente esféricos. En cambio, valores cercanos a 1.5 indican una forma cilíndrica del poro. De estudios y mediciones de laboratorio llevadas a cabo por la Universidad de Oviedo, se ha encontrado que los poros poseen un valor del factor geométrico siguiente,

$$\varepsilon = 1.5 - 1.7 \quad (3.8.3)$$

Esto significa que considerar a los poros como cilíndricos induce un error máximo de 13.33% con un error promedio de 6.67%. Luego, el modelo cilíndrico de poros es bastante razonable.

8.3.4. El factor global de corrección de poro

Este factor incluye todas las correcciones posibles de cuantificar de las perturbaciones que pudiera exhibir en la realidad una ladrillo respecto a una red poral ideal constituida de poros cilíndricos interconectados entre si. De esta forma, se define el factor global de corrección poral como,

²⁷ RHI Refractories, RECSA Refractarios Chilenos.

²⁸ Rudolf Jeschar, Application of the principle of similarity to metallurgical processes, 1975, Germany.

²⁹ Hans A. Friedrichs, Ottmar Knacke, Superimposition of chemical reactions on mass and energy transfer

³⁰ K. Mukai, Z. Li, Z. Tao, T. Ouchi, I. Sasaka, S. Iitsuka., Trans. JWRI, vol. 30 (2000), Special Issue. y Trans. JWRI, vol. 30 (2001), Special Issue.

$$\chi = \varepsilon \xi \quad (3.8.4)$$

De la información que se tiene acerca de los ladrillos de periclasa – cromita utilizado en los convertidores PS, se ha podido establecer que el factor global de corrección poral vale

$$\bar{\chi}(\bar{P}) = 0.064 + .381\bar{P} \quad (3.8.5)$$

Esto significa que el factor global de corrección poral promedio depende de la porosidad aparente promedio del refractario. Como el ladrillo refractario posee una porosidad promedio de 15% entonces el valor del factor global de corrección poral será,

$$\bar{\chi} = 0.121 \quad (3.8.6)$$

8.4. Mojabilidad y fuerzas capilares en materiales refractarios

8.4.1. Ecuación de *Young – Laplace*

La variable más importante en el fenómeno de la infiltración en poros de un material refractario es la fuerza capilar. La capilaridad es la tendencia que poseen los fluidos a penetrar en espacios de muy pequeña dimensión característica (capilar) por lo que las fuerzas de peso, viscosas y cinéticas entran a competir con esta acción capilar. Esta fuerza es cuantificada a través de dos parámetros termodinámicos, la tensión superficial y el ángulo de contacto.

La matemática necesaria para describir el fenómeno de la capilaridad ha sido desarrollada a comienzos del siglo 18 hasta la fecha. La ecuación de *Young – Laplace* se erige como la piedra angular abriendo paso a la termodinámica de la mojabilidad. El desarrollo de esta ecuación parte considerando que una esfera posee un radio constante de curvatura. Para un elemento de área correspondiente a una superficie curva no esférica, esta posee dos radios de curvatura R_1 y R_2 . Si los dos radios de curvatura son mantenidos constantes mientras que un elemento de superficie es estirado a lo largo del eje x , desde una posición x hasta una $x + dx$, y a lo largo del eje y , desde una posición y hasta una $y + dy$; entonces, el trabajo W_1 realizado será:

$$W_1 = \gamma [(x + dx)(y + dy) - xy] \cong \gamma (xdy + ydx) \quad (3.8.7)$$

Si el elemento de área es estirado debido a un incremento de presión interna relativo a la presión externa, entonces también ocurrirá un desplazamiento del elemento de superficie curva, a lo largo del eje z . En estas condiciones, el trabajo realizado será,

$$W_2 = \Delta P (x + dx)(y + dy) dz \cong \Delta P xy dz \quad (3.8.8)$$

Debido a que los radios de curvatura R_1 y R_2 permanecen sin variar, se puede entonces escribir,

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \quad y \quad \frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2}$$

$$\text{De lo cual se puede deducir que} \quad dx = \frac{xdz}{R_1} \quad y \quad dy = \frac{ydz}{R_2} \quad (3.8.9)$$

Sustituyendo, estos resultados dados en la ecuación (3.8.9) en la ecuación (3.8.7) se obtiene,

$$W_1 = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) xydz \quad (3.8.10)$$

Igualando el resultado (3.8.10) con el (3.8.8), se obtiene finalmente,

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (3.8.11)$$

En ausencia de la gravedad, el frente superficial de la gota de líquido infiltrante es perfectamente esférica. En este [Capítulo 8](#) se supone una superficie esférica puesto que simplifica el análisis y debido a las características geométricas del fenómeno esta suposición significa un error tan insignificante que puede ser asumido sin problemas. En este caso, los radios R_1 y R_2 son iguales al radio del poro R , luego la ecuación (3.8.11) se reduce a,

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (3.8.12)$$

8.4.2. Ángulo de contacto y desarrollo de *Young – Dupré*

La afinidad de un líquido por una superficie sólida es usualmente descrita como mojabilidad. Cuando el líquido se expande inmediatamente sobre la superficie cubriéndola, entonces se dice que el líquido moja a la superficie sólida. En el caso contrario se forman gotas que permanecen estacionarias por lo que se dice que el líquido no moja a la superficie. Estas situaciones son ilustradas en la [Figura III.8.4.](#),

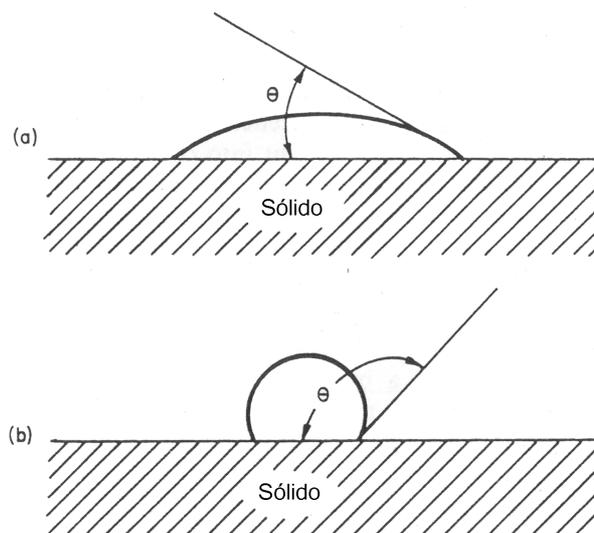
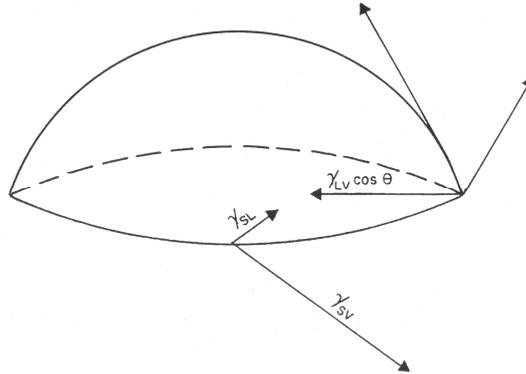


Figura III.8.4. Angulo de contacto entre una fase líquida y una superficie sólida. a) Mojabilidad $\theta < 90^\circ$. b) No mojabilidad $\theta > 90^\circ$.

Una medida de la mojabilidad es el ángulo de contacto θ , y los casos se muestran en la Figura III.8.4. Una gota de líquido sobre una superficie sólida esta bajo tres tensiones, como se muestra



en la Figura III.8.5.,

Figura III.8.5. Angulo de contacto y fuerzas de tensión superficial

Como se muestra en la Figura III.8.5, la circunferencia del área de contacto de una gota redonda es arrastrada hacia el centro de la gota por la tensión interfacial sólido – líquido, γ_{SL} . La presión de vapor de equilibrio del líquido produce una capa adsorbida sobre la superficie sólida que causa que la circunferencia se mueva siempre desde el centro de la gota, generándose la tensión interfacial sólido – vapor, γ_{SV} . La tensión interfacial entre el líquido y el vapor, γ_{LV} , esencialmente equivale a la tensión superficial del líquido, y actúa tangente al ángulo de contacto θ , lo que significa que la componente dirigida al centro de la gota será $\gamma_{LV} \cos(\theta)$. Luego, del balance de fuerzas mostrado en la Figura III.8.5., se puede deducir la siguiente relación desarrollada por Young y Dupré para el equilibrio mecánico,

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) \quad (3.8.13)$$

Lo que interesa es obtener la diferencia entre las tensiones γ_{SV} y γ_{SL} que corresponde al representado en la ecuación (3.8.13). Entonces en virtud de las ecuaciones (3.8.12) y (3.8.13) se obtiene,

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV} \cos(\theta)}{R} \quad (3.8.14)$$

Luego, si denominamos a γ_{LV} como tensión superficial σ , entonces finalmente se obtiene,

$$\Delta P = \frac{2\sigma \cos(\theta)}{R} \quad (3.8.15)$$

En los ladrillos refractarios y en general en los materiales policristalinos, el fenómeno de la capilaridad hace posible la penetración de fluidos hacia el interior del sólido. Esta se puede efectuar a través de la porosidad abierta del sólido o a través de los límites de granos de los cristales que constituyen el mosaico sólido. De esta manera, en los materiales refractarios y

cerámicos es muy importante el conocimiento de la capilaridad debido a la presencia de poros que harán las veces de “capilares” y por ellos se produce la penetración de los fluidos corrosivos que están en contacto con los ladrillos refractarios en los hornos y reactores piro metalúrgicos. Existen dos variables en el fenómeno de la capilaridad y son la temperatura y composición química de los materiales involucrados. En los procesos que involucran materiales refractarios pertenecen al área de la piro metalurgia la cual se realiza a muy altas temperaturas por lo que el efecto sobre las propiedades superficiales es considerable.

8.5. Balance de fuerzas dinámicas

Para derivar una expresión que permita relacionar todas las fuerzas involucradas en el fenómeno de la infiltración, se realiza un balance en cáscara de flujo de fluido en un poro cilíndrico de longitud L y radio R , tal como lo muestra la [Figura III.8.6.](#),

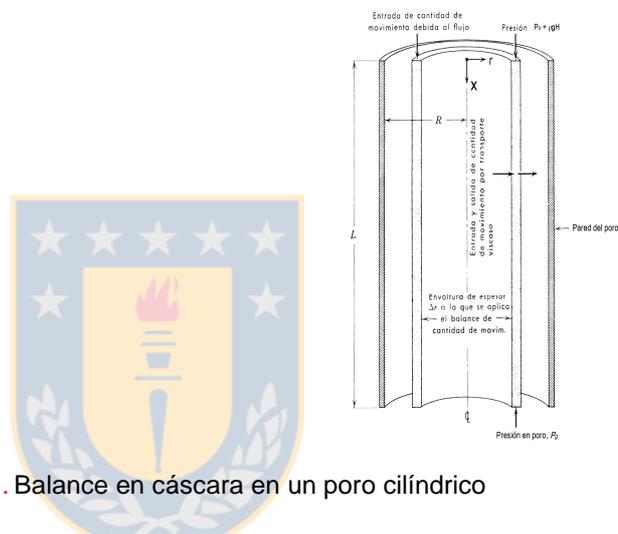


Figura III.8.6.³¹. Balance en cáscara en un poro cilíndrico

El fluido que se infiltra en el poro, esta aledaño a la superficie porosa del ladrillo refractario. Sobre la superficie del ladrillo, entonces, se establecerá una capa de flujo de fluido viscoso dentro de la cual se establece un gradiente de velocidades que van desde una máximo correspondiente a la velocidad de seno de fluido (véase [Parte II](#)), hasta un mínimo correspondiente a una velocidad nula sobre la interfaz fluido – ladrillo. Esto se debe a la condición de no deslizamiento del fluido discutido en la [parte II](#). En estas condiciones, se asume que no existe una velocidad inicial impuesta al fluido infiltrante, y que las fuerzas que contribuyen a su movimiento se deben a la capilaridad, gravedad, presión interna en el poro y viscosidad del fluido. Por lo tanto, el balance en cáscara se establece de la siguiente manera,

$$(2\pi r L \tau_{rx})|_r - (2\pi r L \tau_{rx})|_{r+\Delta r} - 2\pi r \Delta r \left[\Delta P + \frac{2\sigma \cos \theta}{R} \right] = 0 \quad (3.8.16)$$

Dividiendo por el elemento de cáscara $2\pi L \Delta r$, haciendo el límite de $\Delta r \rightarrow 0$ y aplicando la ley de los fluidos de *Sir I. Newton*³², se obtiene:

$$\frac{d(r \tau_{rx})}{dr} = r \left(\frac{\Delta P}{L} + \frac{2\sigma \cos \theta}{LR} \right) = -\mu \frac{dv_x}{dr} \quad (3.8.17)$$

³¹ Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. Fenómenos de transporte. 1º Ed. Reverté (1964).

³² Sir Isaac Newton, “Principios Matemáticos de la Filosofía Natural”, Libro II, 1687.

Aplicando la condición de borde: $v_z(r = R) = 0$, e integrando sobre x , se obtiene:

$$v_p(r, x) = \left[\frac{\Delta P + \frac{2\sigma \cos \theta}{R} \chi}{8\mu x} \right] (R^2 - r^2) \quad (3.8.18)$$

Esta última expresión nos entrega el perfil de velocidades de infiltración en un poro cilíndrico sujeto a fuerzas fluidos estáticos y superficiales.

8.5.1. Gradiente de presión interna

El valor de ΔP corresponde a la diferencia de presión en el poro, y si lo desarrollamos, se obtiene la siguiente expresión:

$$\Delta P = P_e - P_g = P_0 + \rho g H - \frac{R' n_g T_g}{V_g} \quad (3.8.19)$$

El volumen del gas encerrado en el poro estará restringido por las paredes del poro y el avance del fundido intrusivo. Entonces el volumen residual del gas encerrado en el poro estará dado por la siguiente expresión,

$$V_g = \pi R^2 (L - x) \quad (3.8.20)$$

Por otro lado la cantidad de moles iniciales de gas en el poro n_g^0 varía con la intrusión del fundido (si se considera que si reacciona). Sin embargo, no se tiene información acerca de este hecho y mas aun no ha sido cuantificado por la dificultad que presenta. Sin embargo, es razonable suponer que la reacción produce tantos moles de gas como moles de gas halla consumido, según la reacción (3.8.21) el balance de moles de gases no debiera variar,

$$(L_1)_{\text{infiltrado}} + [G_1]_{\text{poro}} \rightarrow (L_2)_{\text{residual}} + [G_2]_{\text{residual}} \quad (3.8.21)$$

En estas condiciones, se tiene:

$$n_g^0 = \frac{a\pi R^2 L}{R' T} \quad (3.8.22)$$

, donde a corresponde a la presión inicial en el poro antes de la infiltración en unidades de [Pa]. Este valor puede asumirse de 101325 [Pa]. Luego, reemplazando las expresiones (3.8.22) y (3.8.20) en (3.8.19) se obtiene para la diferencia de presión:

$$\Delta P = P_0 + \rho g H - \frac{R' T_g \left(\frac{a\pi R^2 L}{R' T} \right)}{\pi R^2 (L - x)} = P_0 + \rho g H - \frac{aL}{(L - x)} \quad (3.8.23)$$

Ahora introduciremos el facto de corrección geométrico ε dado en la expresión (3.8.6) en el segundo término del lado derecho en la ecuación (3.8.23) debido a que el poro no es perfectamente cilíndrico, luego:

$$\Delta P = P_0 + \rho g H - \frac{R' T_g \left(\frac{a \pi R^2 L}{R' T_g} \right)}{\pi R^2 (L-x)} = P_0 + \rho g H - \frac{aL}{(L-x)} \chi \quad (3.8.24)$$

8.5.2. Expresión final de la velocidad de infiltración

Finalmente, si rescribimos la ecuación (3.8.18) con estas modificaciones, se obtiene:

$$v_p(r, x) = \left[\frac{P_0 + \rho g H - \frac{aL}{(L-x)} \chi + \frac{2\sigma \cos \theta}{R} \chi}{8\mu x} \right] (R^2 - r^2) \quad (3.8.25)$$

, que es la ecuación final a trabajar. Sin embargo, el conocimiento de la distribución radial de la velocidad de infiltración del fundido en el ladrillo no es necesario para los objetivos planteados en este trabajo. Más bien, interesa conocer la máxima velocidad de infiltración y esta se alcanza cuando $r = 0$ en la ecuación (3.8.25), luego la velocidad lineal de infiltración requerida es:

$$v_p(x) = \left[\frac{P_0 + \rho g H - \frac{aL}{(L-x)} \chi + \frac{2\sigma \cos \theta}{R} \chi}{8\mu x} \right] R^2 \quad (3.8.26)$$

Esta ecuación (3.8.26) se puede transformar a una forma canónica más fácil de entender y trabajar, y para ello se introduce la siguiente notación algebraica:

$$A = \frac{P_0 + \rho g H}{8\mu} R^2 + \frac{\sigma \cos \theta}{4\mu} R \chi; \quad B = \frac{a}{8\mu} R^2 \chi \quad (3.8.27)$$

Luego,

$$v_p(x) = \frac{A-B}{x} - \frac{B}{L-x} \quad 0 < x < L \quad (3.8.28)$$

Este último resultado, muestra la variación asintótica que exhibe la infiltración de fundido en el poro. En otras palabras, se puede inferir que a medida que el fundido va avanzando por el poro su velocidad se hace cada vez menor, o sea, el movimiento del fundido hacia el interior del poro es desacelerado debido a la competencia de fuerzas en donde el gas interno aumenta considerablemente su presión de oposición al ver reducido su espacio vital. Estos resultados se han graficado para varias alturas del poro en cuestión, H , y las curvas se muestran en la [Figura III.8.7.](#),

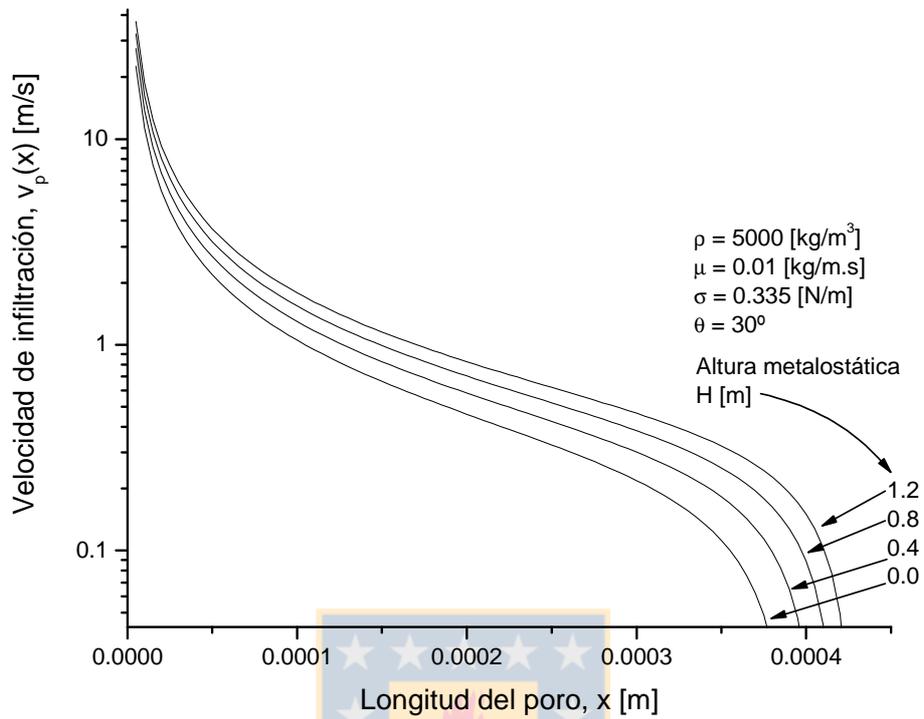


Figura III.8.7. Velocidad de infiltración en el interior del poro, para un fundido con densidad de 5000 [kg/m³] que corresponde a mata líquido de cobre ((Cu₂S – FeS))

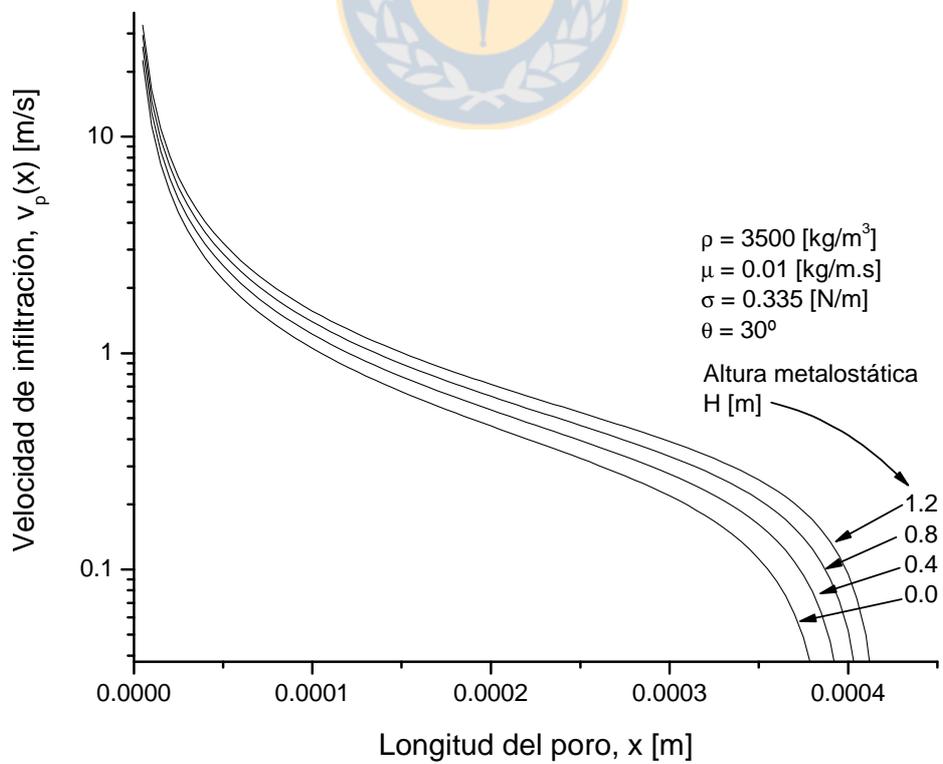


Figura III.8.8. Velocidad de infiltración en el interior del poro, para un fundido con densidad de 3500 [kg/m³] que corresponde a escorias líquidas falla líticas ((FeO – SiO₂))

En la **Figura III.8.8.**, se ha omitido los valores de velocidad negativos ya que es claro que en esas condiciones el fundido se devuelve hacia afuera del poro, y el interés se centra en la infiltración propiamente tal. También puede apreciarse que las curvas van aumentando conforme aumenta la profundidad del poro en el convertidor ya que la presión metalostática va incrementándose.

8.6. Nivel de infiltración del fundido al interior del poro

El nivel de infiltración del refractario por el líquido corresponde al perfil más profundo hacia el interior del ladrillo que es posible generar por el fenómeno de la infiltración. Este nivel se puede determinar en virtud del modelo (3.8.28), a través del análisis de los términos de esta ecuación.

El movimiento del líquido hacia el interior del ladrillo a través de la canalización poral, sólo es posible hasta la isoterma crítica de solidificación T_s, ya que el fundido comienza su solidificación y por lo tanto detendrá bruscamente su movimiento quedando “congelado” en el interior del ladrillo. De esta manera, es lógico aceptar que la aplicación del modelo (3.8.28) sólo es posible en un determinado espesor “L” del ladrillo delimitado por la isoterma crítica T_s. Luego, el valor de la variable “x” que corresponde a la posición del frente fundido infiltrante, sólo podrá variar dentro del rango abierto indicado en el modelo: 0 y L.

Se debe entender que no sólo la T_s detiene el movimiento de avance del ladrillo, también ocurren otras situaciones como por ejemplo las siguientes,

- El líquido alcanzó la isoterma crítica de solidificación, T_s
-
- El fundido en virtud de su viscosidad posee una fuerza inercial igual a las fuerzas dinámicas y capilares en su movimiento. Esto significa que el fundido queda detenido.
- La presión interna del ladrillo poroso es igual a la presión externa ejercida por el fundido si las fuerzas capilares y viscosas son de menor magnitud.
- La velocidad de infiltración es tan pequeña que puede ser considerada nula.

8.6.1. Posición del nivel de infiltración

Todas estas situaciones recién mencionadas, pueden determinarse directamente de las soluciones del modelo (3.8.28), lo que se muestra en el siguiente análisis.

$$v_p(x) = 0 \Rightarrow x = L \left(1 - \frac{B}{A} \right) \vee x = 0; \quad (3.8.29)$$

La expresión (3.8.29) representa las dos soluciones a la ecuación (3.8.28), pero como interesa un valor dentro del poro, ya que x = 0 es una solución trivial, entonces se toma la primera solución y la denominaremos “s”, luego:

$$s = L \left(1 - \frac{B}{A} \right) \Rightarrow \frac{s}{L} = \frac{R^2 (P_0 + \rho g H \tan \alpha) + 2R\chi\sigma \cos \theta - aR^2\chi}{R^2 (P_0 + \rho g H \tan \alpha) + 2R\chi\sigma \cos \theta} \quad (3.8.30)$$

Desde un punto de vista matemático, la ecuación (3.8.28) claramente presenta puntos de divergencia en los límites físicos del poro ($x=0$ \wedge $x=L$), por lo que se hace necesario restringirla a un dominio cuyo rango sea real. En realidad la explicación de porque nunca $x = L$ proviene del sentido físico, ya que el líquido nunca alcanzará a llenar completamente el poro (o sea, $x = L$), porque el gas no se lo permitiría puesto que para ello se requeriría una presión infinita, cosa que no es real. En el otro caso, $x = 0$, se entiende que el fundido esta en la entrada del poro por lo que no hay resistencia aún y por ello la velocidad será infinita lo que claramente se entiende que dura un instante (un infinitesimal de tiempo), luego comienza la resistencia del poro y la velocidad comienza a decrecer tomando valores reales. Es claro que una velocidad infinita no es posible y por ello la aplicación del modelo (3.8.28) se restringe al dominio de x indicado.

El valor de “ s/L ” representa “la fracción de espesor de ladrillo infiltrado, considerando el espesor total desde el fundido naciente hasta la isoterma de solidificación T_s . Por ejemplo, se muestra la siguiente grafica para varias condiciones de las propiedades del fundido.

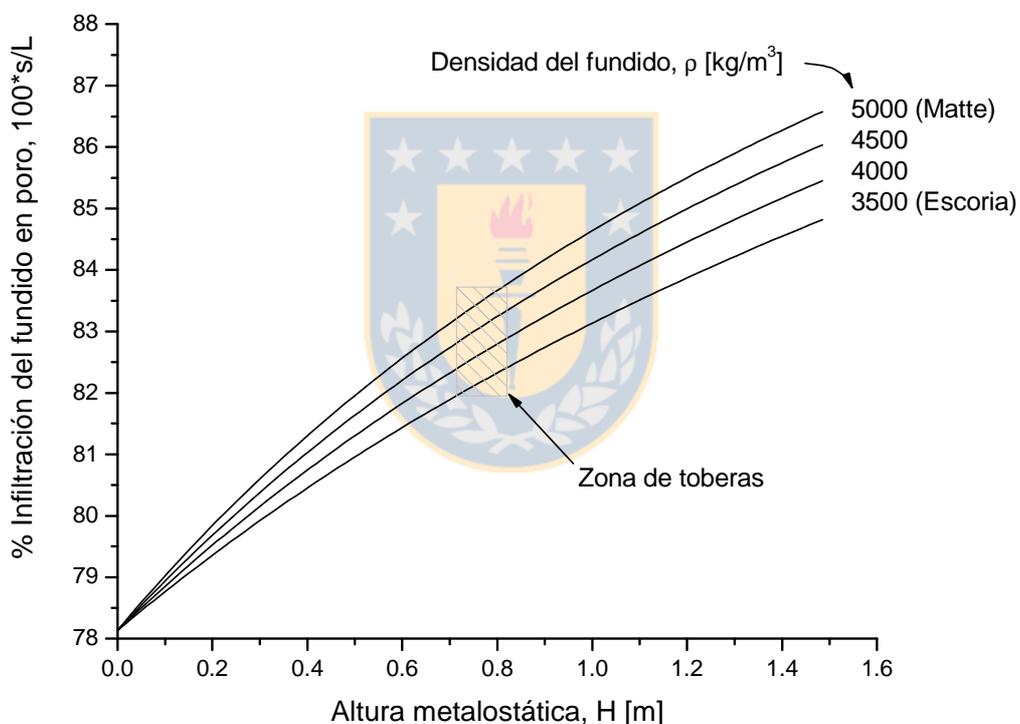


Figura III.8.9. Porcentaje de infiltración del fundido en el poro

Ahora, si se acepta que la red de poros está internamente interconectada, entonces se puede suponer que siempre existe un poro cuyo largo es L , y como el líquido sólo se mueve hasta cuando se solidifica, entonces este valor del largo del poro coincidirá con el espesor característico L que se ha considerado en el modelo de infiltración (3.8.28).

8.6.2. Efecto de la temperatura sobre el nivel de infiltración

A las causas de la detención del líquido infiltrante mencionadas en 6.5., se debe admitir que la temperatura ejerce un poderoso efecto sobre el movimiento del fluido. Es por ello que es posible pensar que se puede determinar la temperatura crítica T^* a la cual el fluido se detiene. Entonces si retomamos el modelo (3.8.28), de la siguiente manera,

$$v_p(x, T^*) = \frac{A(T^*) - B(T^*)}{x} - \frac{B(T^*)}{L - x} = 0; \Rightarrow \frac{A(T^*) - B(T^*)}{x} - \frac{B(T^*)}{L - x} = 0 \quad (3.8.31)$$

En los cálculos numéricos, es habitual encontrarse con que los parámetros A y B varíen en forma lineal con la temperatura, luego es razonable suponer:

$$\begin{aligned} A(T) &= A_0 + A_1 T \\ B(T) &= B_0 + B_1 T \end{aligned} \quad (3.8.32)$$

Luego, el resultado (3.8.31) se rescribe como,

$$T^*(x) = \frac{2B_0 - A_0}{A_1 - B_1 \left(\frac{L}{L-x} \right)} \quad (3.8.33)$$

Este último resultado (3.8.33) entrega la temperatura a la cual el fundido se detiene por lo que es válido sí y sólo sí

$$T_s \leq T^* < T_{fundido} \quad (3.8.34)$$

En cualquier otro caso, la ecuación mencionada no tiene ningún sentido. Si se procede a analizar los resultados de (3.8.33), se obtiene valores de $T^*(x)$ muy pequeños que siempre caen fuera del rango (3.8.34). Luego, la conclusión es que el fundido sólo se detiene por efecto de la temperatura cuando esta es igual o menor que la isoterma crítica de solidificación, T_s .

Por otro lado, el dominio de aplicación de la ecuación (3.8.28) debe estar comprendido entre la temperatura del fundido infiltrante y la temperatura de solidificación del mismo, además de la longitud característica que puede ser considerada como la longitud de un poro o el espesor del ladrillo dependiendo del tipo de aplicación del modelo de infiltración. El dominio es bivariado y se puede representar en la siguiente [Figura III.8.11.](#),

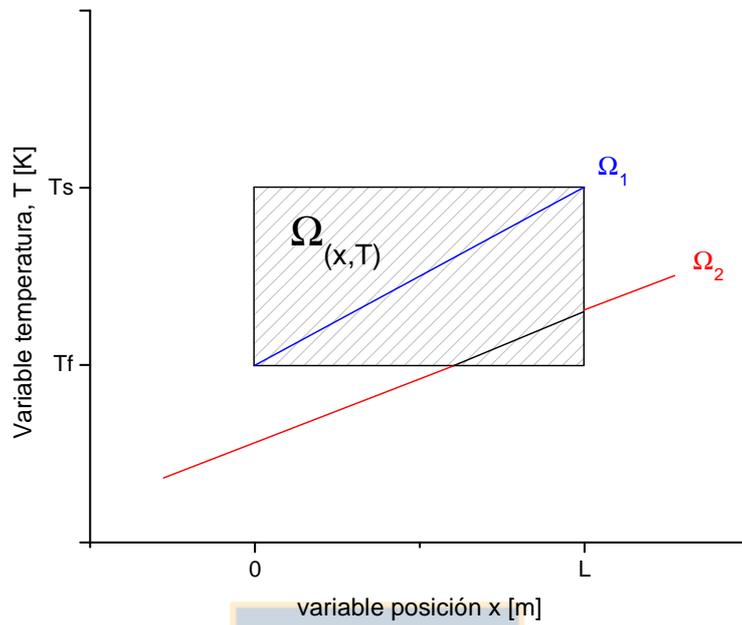


Figura III.8.11. Dominio y trayectorias válidas en el modelo de infiltración poral

Por ejemplo, la trayectoria Ω_2 no posee validez si esta fuera del rectángulo $\Omega_{(x,T)}$. En cambio la trayectoria Ω_1 es válida como dominio del modelo de infiltración.

8.7. Efecto de la viscosidad sobre la velocidad de infiltración

Por otra parte, la variación de la velocidad de infiltración es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido intrusivo y esto se demuestra del hecho que los coeficientes A y B siguen este mismo comportamiento, luego la ecuación (3.8.28) preservará esta propiedad. Esto puede observarse si se reescribe la ecuación (3.8.28) de la siguiente manera:

$$v_p(x) = \frac{A-B}{x} - \frac{B}{L-x} = \frac{1}{\mu} \frac{A'-B'}{x} - \frac{1}{\mu} \frac{B'}{L-x} = \frac{1}{\mu} \left(\frac{A'-B'}{x} - \frac{B'}{L-x} \right) \quad (3.8.35)$$

Los coeficientes A, B, A' y B' son:

$$A = \frac{1}{\mu} \left(\frac{P_0 + \rho g H \tan \alpha}{8} R^2 + \frac{\sigma \cos \theta}{4} R \chi \right) = \frac{1}{\mu} A'; \quad B = \frac{1}{\mu} \left(\frac{a}{8} R^2 \chi \right) = \frac{1}{\mu} B' \quad (3.8.36)$$

Como ejemplo, se han calculado las curvas que representan la velocidad del líquido infiltrándose en el poro considerando las variaciones de temperatura en este. Al variar la temperatura del líquido implica variaciones en las propiedades de este como ser la viscosidad y la densidad, luego es de esperar que a medida que disminuya la temperatura (por efecto de la infiltración hacia el interior del poro) esto redundará en la disminución de la velocidad de infiltración. Esto se debe a que a medida que disminuye la temperatura, el líquido se vuelve más viscoso y denso (menos agitación molecular), luego las fuerzas inerciales aumentan con el consiguiente retardo del movimiento del líquido. Estas situaciones se muestran en las Figuras III.7.12., y III.7.13.,

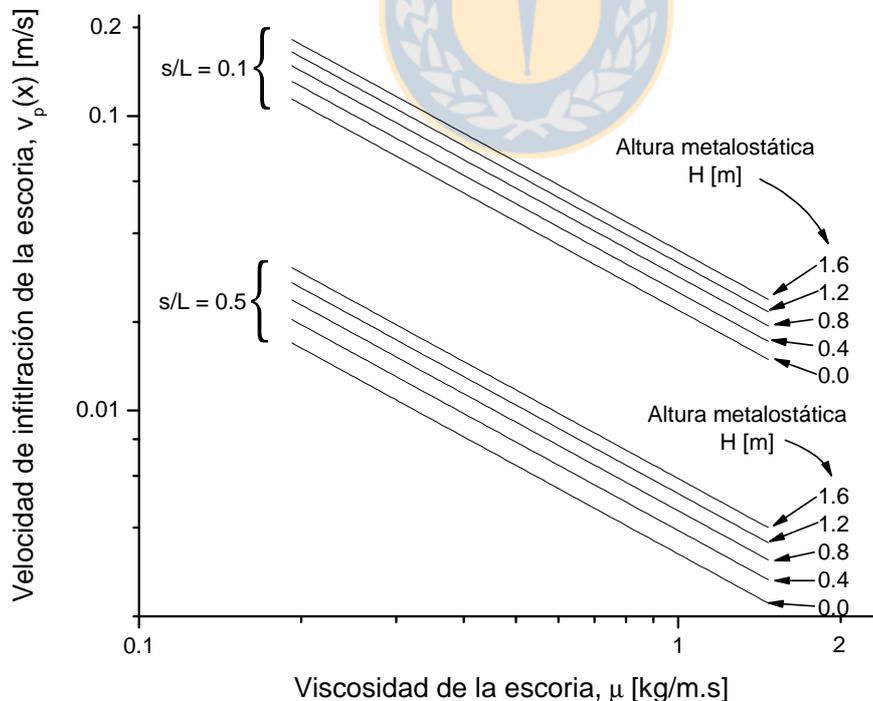


Figura III.8.12. Efecto de la viscosidad de la escoria sobre la velocidad de infiltración del fundido para varias condiciones

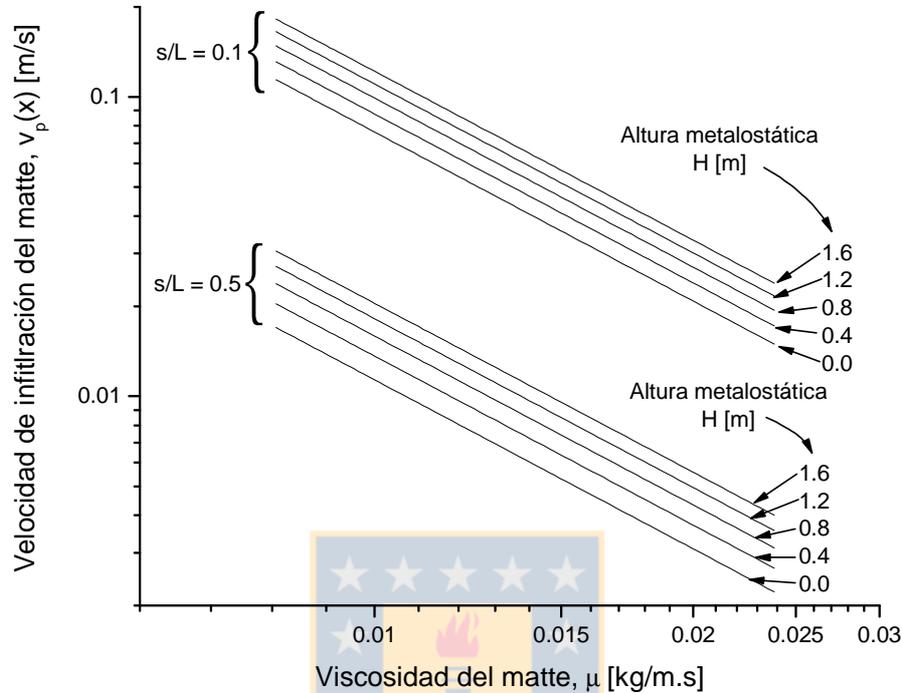


Figura III.8.13. Efecto de la viscosidad del mata sobre la velocidad de infiltración del fundido para varias condiciones

8.8. Efecto del radio de poro sobre la velocidad de infiltración

La rapidez de la infiltración está condicionada fuertemente por el tamaño del poro tal como lo muestra la ecuación deducida (3.8.37). En este caso, la situación es más compleja por cuanto el radio de poro afecta en forma cuadrática a la ecuación (3.8.37). Si se reescribe la ecuación (3.8.28) se apreciar este hecho:

$$v_p(x) = \frac{A-B}{x} - \frac{B}{L-x} = Q_{1,x}R^2 + Q_{2,x}R \quad (3.8.37)$$

, donde los coeficientes $Q_{1,x}$ y $Q_{2,x}$ son:

$$Q_{1,x} = \frac{P_0 + \rho g H \tan \alpha}{8\mu x} - \frac{a\chi}{8\mu x} - \frac{a\chi}{8\mu(L-x)}; \quad Q_{2,x} = \frac{2\sigma \cos \theta}{8\mu x} \chi \quad (3.8.38)$$

De esta última expresión (3.8.37), se puede ver que la velocidad de infiltración varía en forma parabólica respecto al radio poral, de este hecho es posible inferir que existirá un radio poral, R^* para el cual la velocidad de infiltración alcanzará un valor crítico, luego

$$\frac{d}{dR} v_p(R) = 0 \Rightarrow R^* = -\frac{Q_{2,x}}{2Q_{1,x}}$$

$$R^* = \frac{\sigma\chi \cos(\theta)}{P_0 + \rho g H \tan \alpha - a\chi \left(\frac{L}{L-x} \right)} \quad (3.8.39)$$

Claro está el hecho de que para obtener este resultado se ha considerado un sistema isotérmico a un nivel de infiltración x .

8.9. Efecto de la temperatura sobre la velocidad de infiltración

Hasta el momento se ha considerado propiedades promedio del fundido a la temperatura nominal de 1473K, ya que son muchas las variables como para ser presentado los resultados en un sólo gráfico. Sin embargo, la temperatura es la principal variable de proceso, por cuanto la densidad y la viscosidad del fundido dependen de ella. También influye sobre la tensión superficial y el ángulo de mojabilidad del fundido tal como se analiza en el [capítulo III](#).

Entonces, en este punto se mostraran los resultados calculados para el efecto de la temperatura del fundido sobre la velocidad de infiltración. Sin embargo, es claro que debe fijarse una variable que en este caso corresponderá a la profundidad de infiltración s/L , luego

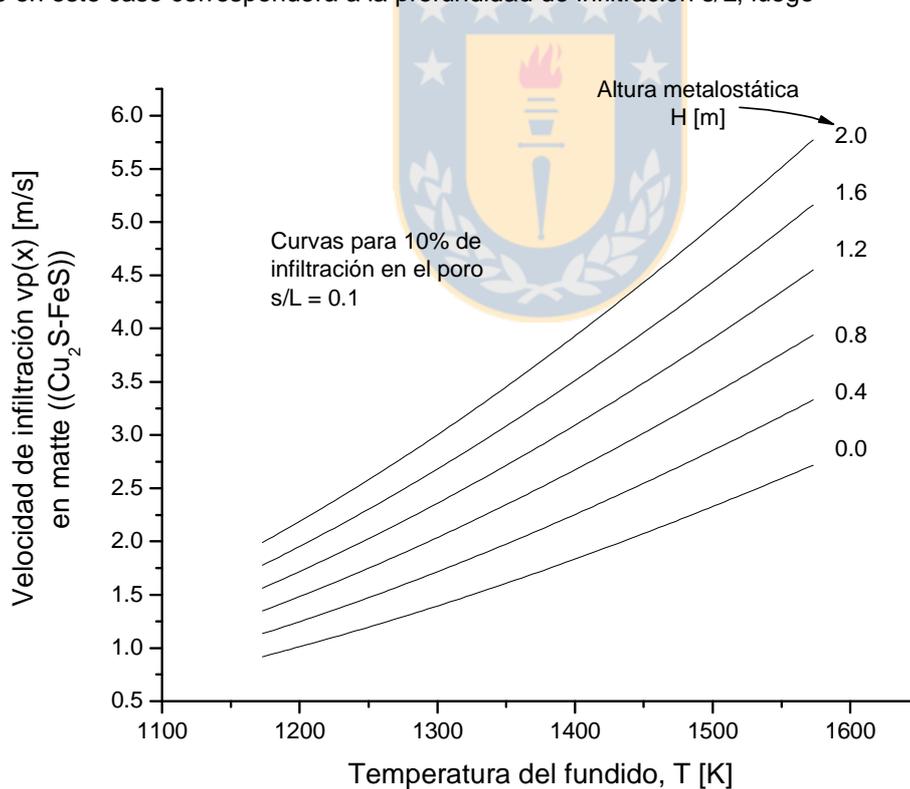


Figura III.8.14. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de infiltración a varias alturas metalostáticas y para un nivel de infiltración de 10%.

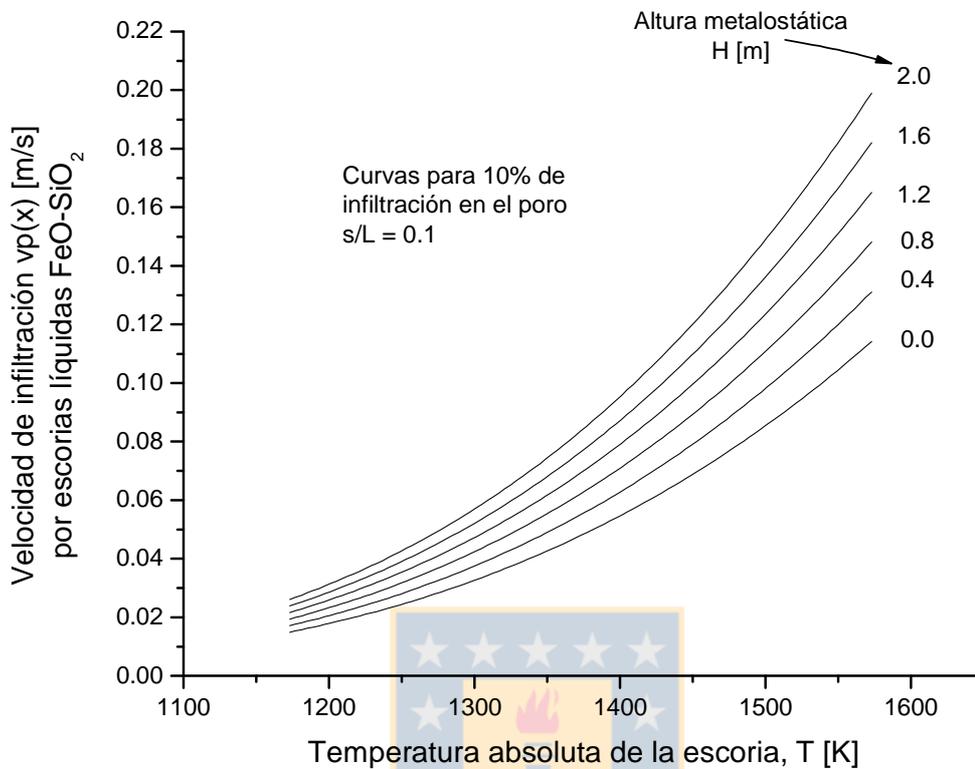


Figura III.8.15. Influencia de la temperatura sobre la velocidad de infiltración a varias alturas metalostáticas y para un nivel de infiltración de 10%.

8.10. Tiempo total de infiltración

En esta sección se pretende entregar un modelo que entregue información tan relevante como el tiempo de infiltración a lo largo del recorrido por el fundido en la red poral. A partir de la ecuación (3.8.28), se puede por integración obtener la expresión para el tiempo de infiltración de la siguiente forma:

$$\frac{dx}{dt} = v_p(x) = \frac{A-B}{x} - \frac{B}{L-x} \Rightarrow \int \frac{x(L-x)}{A(L-x)-BL} dt = \int dt \quad (3.8.40)$$

Integrando en forma indefinida, se obtiene:

$$\frac{BL^2(B-A)}{A^3} \ln \left[\frac{A(x-L)+BL}{L(B-A)} \right] + \frac{x^2}{2A} - \frac{BLx}{A^2} = t + c \quad (3.8.41)$$

El valor de c corresponde a la constante de integración y se halla mediante la restricción la condición inicial siguiente:

$$c.i.: t=0, x=0 \Rightarrow c=0 \quad (3.8.42)$$

Luego, aplicando el resultado (3.8.42) a la ecuación(3.8.41), se obtiene finalmente para el tiempo total de infiltración el siguiente resultado:

$$t = \frac{BL^2(B-A)}{A^3} \ln \left[\frac{A(x-L) + BL}{L(B-A)} \right] + \frac{x^2}{2A} - \frac{BLx}{A^2} \quad (3.8.43)$$

Esta ecuación(3.8.43), es una expresión trascendental que relación el tiempo de infiltración con la profundidad de infiltración del fundido en el poro. Claramente, este resultado da origen a las curvas cinemáticas del movimiento del fundido hacia el interior del poro. Al realizar los cálculos, se verifica que la altura metalostática tiene muy poca influencia sobre el tiempo de infiltración así también la densidad del fundido.

8.11. Nomenclatura

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>	<i>Unidad</i>
\bar{d}	Tamaño promedio de poro o longitud característica media del poro.	m
ξ	Factor de laberinto o tortuosidad	adim
P	Porcentaje volumen poroso	%
ε	Factor geométrico poral	adim
χ	Factor de corrección poral	adim
ΔP	Caída de presión interna en el poro	Pa
σ	Tensión superficial / interfacial	Pa/m
θ	Angulo de mojabilidad	adim
R	Radio del poro o longitud característica radial del poro	m
r	Radio característico instantáneo del poro	m
x	avance al interior del ladrillo. La referencia $x = 0$ es la superficie del ladrillo en contacto con el fundido	m
μ	Viscosidad del fundido	kg/m.s
H	Altura metalostática. La referencia $H = 0$ corresponde a la superficie del fundido y se toma $H > 0$ siguiendo el sentido de la gravedad.	m
ρ	Densidad del fundido	kg/m ³
g	Aceleración de la gravedad terrestre, 9.81	m/s ²
L	Largo característico del poro	
a	Constante presión normal, 101325	Pa
$v_p(x)$	Velocidad de infiltración poral	m/s
P_g	Presión interna del poro	Pa
P_0	Presión atmosférica, 101325	Pa
A	Constante del modelo de infiltración poral	
B	Constante del modelo de infiltración poral	

9. MODELO DE DISOLUCION DEL REFRACTARIO

9.1. Introducción³³

El presente Capítulo 9, tiene como objetivo desarrollar las expresiones cinéticas que describen el proceso de la corrosión química del refractario poroso en contacto con la fase líquida infiltrada.

La disolución de los granos constituyentes del ladrillo refractario como proceso corrosivo ha sido ampliamente acepto en la actualidad. En particular, los ladrillos de magnesita – cromita sufren este proceso en forma drástica. En este caso, los granos de magnesita son fuertemente atacados por las escorias fallálticas, a través de los bordes de grano en un proceso continuo de disolución. Al final, se observa una fase dispersa conformada por granos pequeños aislados de magnesita los cuales inicialmente conformaban un conglomerado cohesionado de granos gruesos.

Un aspecto muy relevante en la disolución de los granos del ladrillo, es el grado de basicidad de la escoria que infiltra. Se ha probado que la magnesita presenta una mayor estabilidad química en contacto con escorias con altos índice de basicidad. Sin embargo, la cromita presenta una menor resistencia y es disuelta. Para valores bajos de basicidad, como por ejemplo, las escorias fallálticas, la situación es completamente distinta y se observa una elevada disolución de los granos de magnesita frente una fuerte resistencia de los granos de cromitas. En forma general, se ha encontrado que para escorias ácidas, un ladrillo con altas razones de $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ presenta una muy elevada resistencia a las escorias. Sin embargo, esta resistencia disminuye ostensiblemente cuando se incrementa la razón $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ o $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$.

Por otra parte, un análisis del estado del arte para obtener información cinética de los sistemas de disolución de ladrillos básicos de magnesita – cromita de los convertidores PS, ha podido constatar que la medición de estos parámetros no ha sido abordada aun. Sin embargo, en este capítulo se muestra el análisis y desarrollo de una expresión cinética a partir de una gran cantidad de datos recopilados directamente desde la operación de un convertidor PS.

9.2. Hipótesis del modelo

La disolución de los granos sólidos constituyentes del ladrillo refractario en las fases líquidas infiltradas, se puede representar en forma genérica, de acuerdo a una reacción del tipo siguiente,



La disolución de los granos es un proceso físico químico que se realiza a través de etapas las cuales constituyen el mecanismo cinético del proceso. Estas son,

- Reacción química en la interface líquido infiltrado – borde de grano sólido
- Transporte de productos en capa límite por difusión molecular

Cada una de estas etapas posee parámetros cinéticos mediante los cuales es descrita. Así, la reacción química se caracteriza mediante la velocidad de la reacción química y el transporte de

³³ Barthel H., "Wear of Chromium Magnesite Bricks in Copper smelting Furnaces", Interceram, vol. 30, 250 – 258, 1981.

productos en capa límite se hace a través del coeficiente de transporte de materia y espesor de capa límite, o mediante el coeficiente de difusión de materia dependiendo del mecanismo de transporte de materia en fase líquida.

Desde la perspectiva de la modelación matemática se asume las siguientes hipótesis para la disolución del refractario.

- i) El proceso global es representado mediante la reacción dada por (3.9.1).
- ii) La corrosión química se produce en los poros. Esto se ha observado en la práctica desde análisis post-mortem de ladrillos refractarios del convertidor.
- iii) La infiltración es un requisito previo al proceso de disolución (véase el [Capítulo 9](#)).
- iv) La difusión molecular no posee términos convectivos debido a la agitación o factores hidrodinámicos, ya que la capa límite del líquido infiltrado se encuentra estanca dentro del poro.

El modelo de disolución asume que la infiltración en los poros es posible, y esta puede ser descrita mediante el modelo desarrollado en el [Capítulo 8](#). Luego, ocurre la reacción de disolución de la superficie activa sólida del refractario y finalmente el transporte del producto de la reacción en capa límite por difusión molecular. La hipótesis iv) tiene su base en que la infiltración ocurre casi instantáneamente tal como lo muestran los resultados del [Capítulo 8](#). De esta manera, el líquido una vez infiltrado puede detener su movimiento por las siguientes causas:

- Término de la longitud del poro
- Se equilibran la presión de entrada y tensión superficial con la presión interna del poro
- El líquido ha sido solidificado por la presencia de una isoterma de solidificación

En consecuencia, se considera que una vez ocurrida la infiltración, comienza el proceso de disolución del ladrillo en un líquido estanco dentro del poro.

9.3. Derivación del modelo

El flujo de materia que difunde a través de una capa límite de líquido puede ser descrito mediante la ecuación de transporte de tipo difusión - convección siguiente:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} + uC = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} + uC \quad (3.9.2)$$

En la dirección x,

J_x , $\frac{\partial C}{\partial x}$ Densidad de flujo difusivo, gradiente de concentración en la dirección x

uC , $-D \frac{\partial C}{\partial x}$ aporte convectivo y difusivo de materia, respectivamente.

Es de esperar que el transporte de materia sea en su totalidad debido a mecanismo difusivo molecular de acuerdo a las razones expuestas en el supuesto iv. Entonces, el término convectivo puede ser despreciado lo que significa que la ecuación de transporte (3.9.2) se simplifica a la siguiente expresión:

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} = -D \frac{\Delta C}{\Delta x} = -D \frac{C_0 - C_i}{\delta} \quad (3.9.3)$$

Este mecanismo puede ser esquematizado en la siguiente [Figura III.9.1.](#),

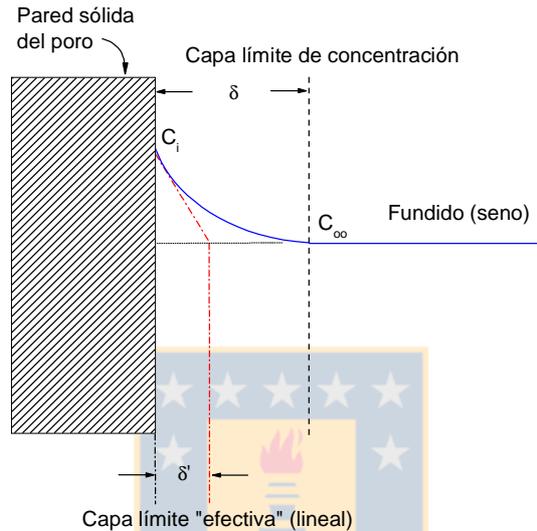


Figura III.9.1. Mecanismo de disolución del ladrillo refractario³⁴

Los procesos de disolución de refractarios por escorias fundidas base sílice, han sido bien documentados en la literatura y se establece que este tipo de modelo representa con simpleza pero efectividad la cinética del proceso. Por otra parte, debido a que la reacción química es una etapa relativamente rápida, es de esperar que sea la etapa de transporte de producto fuera de la interfase la limitante del mecanismo cinético y por lo tanto la que controlará el proceso global. Si consideramos que la reacción procede bajo orden unitario respecto de la especie que difunde, entonces la expresión unidimensional de la densidad de flujo corrosivo es:

$$J = k_r (C_0 - C_i) \quad (3.9.4)$$

Análogamente, si consideramos la difusión molecular del producto líquido a través de una capa límite de concentración, entonces el flujo difusivo será dado por la ecuación de *Noyes – Nerst* :

$$J = \frac{D}{\delta'} (C_i - C_\infty) \quad (3.9.5)$$

C_0 : concentración de la especie constituyente del ladrillo antes de la reacción química. Es un valor conocido

³⁴ Antonio H. de Aza, "Corrosión de materiales refractarios por escorias y vidrios fundidos", Boletín de la Soc. Española de Cerámica y Vidrio, 35 (2) 87 – 101 (1996)

C_i : concentración residual después de la reacción de disolución

C_{∞} : Concentración de la especie difusora en el seno.

Aunque lo que se establece es una capa límite de concentración δ , se ha considerado la capa límite "efectiva" δ' ya que la expresión (3.9.5) así lo requiere en términos de facilidad de manejo algebraico y notación. Sin embargo, tal como esta escrita la ecuación(3.9.5), es equivalente a considerar la capa límite δ pero mediante una relación lineal. Si hacemos los reemplazos correspondientes y reordenando la ecuación se obtiene entonces:

$$J = \left(\frac{1}{\frac{D}{\delta'} + \frac{1}{k_r}} \right) (C_0 - C_{\infty}) \quad (3.9.6)$$

Esta expresión (3.9.6) representa la densidad de flujo molar de la especie reactiva C, y si lo transformamos a velocidad lineal, se obtiene entonces:

$$v_{dis} = \frac{M}{\rho} \left(\frac{1}{\frac{D}{\delta'} + \frac{1}{k_r}} \right) \Delta C \quad (3.9.7)$$

, donde:

$\Delta C = (C_0 - C_{\infty})$ Diferencia de concentración entre el seno del líquido y en el ladrillo de la especie reactiva

v_{dis} Velocidad de disolución del refractario

M Pesos molecular de la especie activa

ρ Densidad del líquido

k_r Constante de velocidad de reacción de disolución

La ecuación (3.9.7) es la expresión que representa la velocidad lineal de disolución del refractario y por lo tanto es una medida de la corrosión del ladrillo. Si a esta expresión le incorporamos la velocidad correspondiente a la etapa previa de infiltración del líquido en el poro, entonces se obtiene

$$v_{corr} = \frac{1}{\frac{1}{v_p} + \frac{1}{v_{dis}}} \quad (3.9.8)$$

v_{corr} Velocidad de corrosión del refractario

v_{dis} Velocidad de disolución del refractario

v_p Velocidad de infiltración poral

Reemplazando la ecuación (3.9.7) en la ecuación(3.9.8), se obtiene:

$$v_{corr} = \frac{1}{\frac{1}{v_p} + \frac{\rho}{M\Delta C} \left(\frac{1}{D/\delta'} + \frac{1}{k_r} \right)} \quad (3.9.9)$$

La velocidad de infiltración ha sido desarrollada en el [Capítulo 8](#). Por su parte, la ecuación (3.9.9) representa la velocidad de corrosión, la cual involucra los efectos de infiltración y mecanismo de disolución del refractario. Esta ecuación (3.9.9) es una función continua en el tiempo que representa el avance de la corrosión desde un tiempo inicial t_0 hasta un momento t .

9.4. Control cinético difusivo

El modelo de velocidad de corrosión (ecuación(3.9.9)) desarrollado en el apartado anterior puede ser complejo de utilizar en forma práctica en problemas de cálculo. Para evitar esta complicación, se puede realizar ciertas simplificaciones razonables que tienen que ver con el tipo de cinética dominante del proceso de infiltración y posterior disolución del ladrillo refractario. En el caso de que el proceso se encuentre dominado por el transporte en capa límite (control difusivo) lo cual significa que la difusión molecular es una etapa muy lenta, la expresión (3.9.9) puede simplificarse considerando: $k_r \ll D/\delta'$ y $v_p \ll D/\delta'$, luego:

$$v_{corr,D} = \frac{M\Delta C}{\rho\delta'} \quad (3.9.10)$$

9.4.1. Capa límite de difusión

La capa límite de difusión corresponde a la zona de fluido adyacente a la pared refractaria del poro, en cuyo interior se establece un gradiente de concentración. Dentro de esta pequeña región de fluido, la concentración varía desde un valor máximo dado por la concentración en la superficie interna de la pared refractaria del poro, hasta un valor mínimo dado por la concentración en el seno de líquido contenido en el poro, tal como se indica en la [Figura III.9.1](#).

La importancia de esta capa límite está en que dentro de ella se transporta desde la pared refractaria, C_i , hacia el seno del líquido. Aunque esta capa límite suele ser muy delgada, es lo suficiente como para constituirse en un pasadizo de las especies difusoras a nivel molecular, y es por esta razón que suele llamarse capa límite de difusión molecular para diferenciarla de las capas límites de concentración que se establecen cuando los efectos convectivos son importantes, lo cual no es el caso de este estudio.

Análisis de similitud. Debido a su extrema complejidad, esta capa límite no es posible de medir directamente, y por ello debe determinarse su espesor mediante técnicas analíticas y/o numéricas en forma indirecta. Una primera aproximación de medir el espesor de la capa límite lo constituye el análisis de similitud mediante los grupos adimensionales. Así, cuando un fluido está en contacto con una pared sólida, se establecen tres capas límites:

- Capa límite de concentración: δ'
 - Capa límite de velocidad o mecánica: δ
 - Capa límite térmica: δ_t
- (3.9.11)

Se debe tener en cuenta también las definiciones de difusividades,

- Difusividad molecular: D_{AB}
- Viscosidad cinemática: $\nu = \frac{\mu}{\rho}$
- Difusividad térmica: $\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$ (3.9.12)

La relación entre la capa límite de difusión y la térmica se conoce como el número o grupo adimensional de *Prandtl*,

$$Pr = \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)_{T=T_{film}} = \frac{\nu}{\alpha} = \frac{\delta'}{\delta_t} \quad (3.9.13)$$

Análogamente, mediante el análisis dimensional, se puede relacionar la capa límite mecánica y la difusora a través del número adimensional o grupo de *Schmidt*,

$$Sc = \left(\frac{\nu}{D} \right)_{T=T_{film}} = \left(\frac{\delta'}{\delta} \right)^3 \quad (3.9.14)$$

En los líquidos se ha comprobado que la capa límite de difusión es cerca de un décimo de la capa límite mecánica y los valores típicos del número de *Schmidt* arrojan ordenes de 1×10^3 .

Teoría del film. Otra aproximación al valor de la capa límite de difusión molecular, es mediante la Teoría del Film. Esta teoría es muy práctica por cuanto arroja resultados cuyos parámetros pueden ser directamente cuantificados y es en esencia una teoría simple y fácil de utilizar. La teoría del film dice,

$$k_d = \frac{c D_{AB}}{\delta' (c_B)_{lm}} \quad (3.9.15)$$

Donde,

- k_d Coeficiente de transferencia de masa
- c Concentración de la especie activa (difusora)
- D_{AB} Difusividad molecular de la especie A en el fluido B
- $(c_B)_{lm}$ Media logarítmica de la concentración de B

Para los casos en que $c_{A,0} \ll c$ y $c_{A,bulk} \ll c$, esto es, para bajas concentraciones de la especie activa o difusora, que

$$k_d = \frac{D_{AB}}{\delta'} \quad (3.9.16)$$

Modelo de penetración. Otra teoría algo más elaborada es la propuesta por *Higbie*³⁵ conocida también como el modelo de renovación de la superficie. En esta teoría se presupone que el fluido

³⁵ R. Higbie, Trans. Am. Inst. Chem. Eng., 31, 365 (1935).

se encuentra estanco y que durante un lapso de tiempo ocurre la transferencia de masa desde una porción de fluido luego de lo cual esta porción de fluido es reemplazada por fluido proveniente desde el seno. El resultado es,

$$k_d = 2\sqrt{\frac{D_{AB}}{\pi t_c}} \quad (3.9.17)$$

En esta expresión (3.9.17) t_c es el período o tiempo de contacto que debe ser evaluado de medidas de flujo o experimentales, o directamente de k_d . En el caso de que la transferencia de masa ocurra a nivel poral, entonces el tiempo de contacto puede ser evaluado desde la velocidad de infiltración poral dada por los modelos del [Capítulo 8](#),

$$t_c = \frac{L}{v_p} \quad (3.9.18)$$

Donde,

L Longitud del poro
 v_p Velocidad de infiltración poral

Correlaciones semi – empíricas. Otra manera de medir la capa límite es mediante ensayos de laboratorio y subsiguiente correlación de datos de entrada con los resultados experimentales obtenidos. Esta metodología es la más extendida en casi todos los campos de investigación de los fenómenos de transporte aún hoy en la actualidad, debido a la gran complejidad de los fenómenos particulares de interés. Esta técnica es lo que da origen a las correlaciones muy habituales en la investigación actual. Dentro de las investigaciones de corrosión en cerámicos y refractarios, las siguientes son las más aceptadas:

Convección natural o libre:

$$\delta' = \begin{cases} \frac{367}{200} \sqrt[4]{\frac{Dv\rho_\infty}{gx^3(\rho_i - \rho_\infty)}}; & \text{conveccion natural cartesiana} \\ \left(\frac{7}{5}\right)^2 \sqrt[4]{\frac{Dv\rho_\infty x}{g(\rho_i - \rho_\infty)}} e^{-\frac{2\rho^*}{2R + \frac{1}{2}\rho^*}}; & \text{conveccion natural cilindrica} \end{cases} \quad (3.9.19)$$

Donde: $\rho^* = \frac{\rho_i - \rho_\infty}{\rho_\infty}$; $v = \frac{\mu}{\rho}$; $x =$ longitud característica

Convección forzada:

$$\delta' = 1.611 \sqrt[3]{\frac{D}{v}} \sqrt{\frac{v}{\omega}} \quad (3.9.20)$$

Donde: $\omega =$ velocidad angular de agitación (se puede hacer la relación entre la velocidad lineal del seno)

Hay que tener presente que estas dos últimas ecuaciones son correlaciones y pueden ser mejorables de acuerdo a una investigación específica. Se ha utilizado correlaciones como la dada por la ecuación (3.9.19) debido a que no existe información cinética acerca de la corrosión de

refractarios de magnesita – cromita al nivel de poder establecer espesores de capas límites o coeficientes de difusión, esta información no existe y por ello se han buscado otros caminos con el objetivo de obtener algún tipo de aproximación a tales fenómenos.

Finalmente, el resultado que mejor describe la fenomenológica del proceso de disolución química del refractario del convertidor en virtud de la correlación (3.9.19), es un valor que prácticamente permanece constante con la temperatura y se da a continuación,

$$\delta' = 1 \times 10^{-7} [m] \quad (3.9.21)$$

Este valor se obtuvo mediante el análisis y ajuste de gran cantidad de datos de carreras de conversión, en las cuales se ha observado el fenómeno de la corrosión química.

9.4.2. Coeficiente de difusión de materia de la especie activa

En la bibliografía se encuentra una aceptable estimación del coeficiente de difusión de materia y se entrega en el [Capítulo 3](#). Aquí, se encuentran estimaciones para el coeficiente de difusión en escorias fallalíticas y matas líquidas de cobre cuyas expresiones han sido utilizadas para determinar la velocidad de corrosión química del refractario del convertidor PS. Sin embargo, al realizar la validación de estos valores mediante ajuste multivariable con datos reales medidos del desgaste del refractario del convertidor, ha resultado una pequeña desviación de los valores del coeficiente de difusión dado en el [Capítulo 3](#), entre un rango de error de 2.5 – 12%, deficiente. Luego, se estableció que la expresión cinética del coeficiente de difusión $D(T)$ que mejor describe el fenómeno de la corrosión química del refractario es,

$$\text{Mata de cobre:} \quad D(T) = 6.76 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{53559}{RT}\right) \left[\frac{m^2}{s}\right] \quad (3.9.22)$$

$$\text{Escorias:} \quad D(T) = 3.54 \times 10^{-7} \exp\left(-\frac{165500}{RT}\right) \left[\frac{m^2}{s}\right] \quad (3.9.23)$$

Estos resultados se muestran en la siguiente [Figura III.9.2.](#),

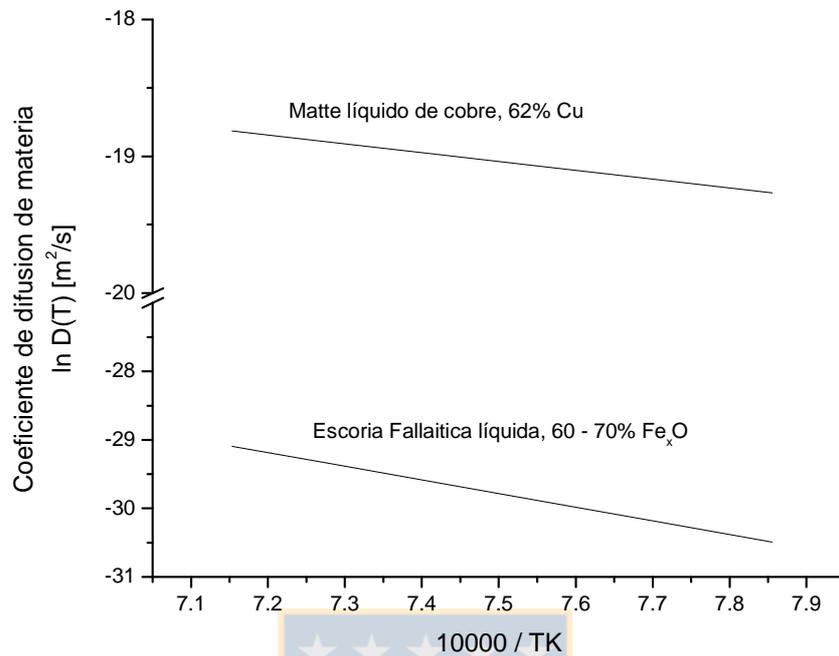


Figura III.9.2. Coeficientes de difusión de materia de la especie activa

9.4.3. Control difusivo molecular

En la ecuación (3.9.10) intervienen ciertas propiedades y coeficientes que están afectadas por la temperatura. Entonces, para poder sensibilizar la ecuación (3.9.10) en torno a la variable temperatura (T), se procede a describirla agrupando los términos afectados de T en una sola función separada de la diferencia de concentración, luego:

$$v_{corr,D} = f_D(T) \Delta C \quad (3.9.24)$$

Donde,

$$f_D(T) = \frac{MD(T)}{\rho(T)\delta'(T)} \quad \text{Función que depende solamente de la temperatura}$$

$v_{corr,D}$ Velocidad de corrosión bajo control difusivo molecular

ΔC Diferencia de concentración

Los resultados calculados de la variación de la velocidad de corrosión bajo control difusivo molecular en el ladrillo refractario del convertidor PS e infiltrado por matas de cobre que toman parte en este proceso, se muestra en la siguiente [Figura III.9.3](#).

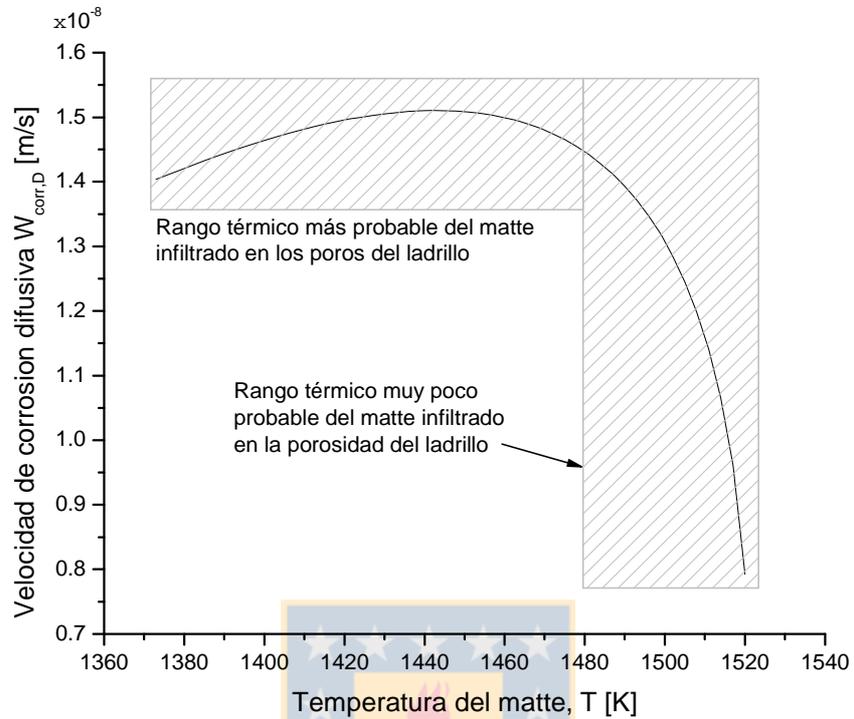


Figura III.9.3. Velocidad de corrosión por control cinético difusivo de la mata infiltrada en el ladrillo.

El cambio de curvatura que presenta la Figura III.9.3., se debe al hecho de que la densidad del líquido varía con la temperatura, lo cual afecta directamente a la capa límite dada por la expresión (3.9.19).

9.5. Control cinético químico

Análogamente, en el caso de que la cinética global del proceso se encuentre dominada por la reacción química, entonces la expresión (3.9.9) puede reescribirse haciendo esta vez haciendo: $D/\delta' \square k_r$ y $v_p \square k_r$, luego:

$$v_{corr,Qco} = \frac{Mk_r}{\rho} \Delta C \quad (3.9.25)$$

$v_{corr,Qco}$ Velocidad de corrosión bajo control químico
 k_r Constante de velocidad de reacción de disolución

9.5.1. La constante de velocidad de reacción, k_r

La constante de velocidad de reacción depende de la temperatura mediante una funcionalidad dada por la *ley de Arrhenius*,

$$k_r(T) = k_0 e^{-E_a/RT} \quad (3.9.26)$$

Su valor es una de las grandes incógnitas en casi todos los procesos efectuados a altas temperaturas, por lo que en piro metalurgia sólo existen escasos valores aislados medidos bajo condiciones de laboratorio muy controladas. En la práctica, su conocimiento es casi imposible y se prefiere recurrir a estimarla a través de ajuste de datos experimentales.

Para el convertidor PS se obtuvo una aproximación a la k_r a través de la medición directa del desgaste del refractario y su posterior ajuste con las ecuaciones desarrolladas en este Capítulo. La hipótesis central para determinar los valores que más se acercan a la k_r , es que en los últimos ciclos de conversión (carreras), prácticamente no se observa fatiga térmica, lo cual significa que la corrosión se debe únicamente a la disolución del refractario. Entonces, es razonable esperar que las pendientes de corrosión en estas últimas carreras disminuyan respecto de los valores que ha ido tomando conforme el refractario se desgasta tanto por fatiga térmica como por corrosión química. A continuación, se muestra en la [Figura III.9.4](#). El resumen de una gran cantidad de información procesada que proviene de mediciones directas del nivel de desgaste del refractario,

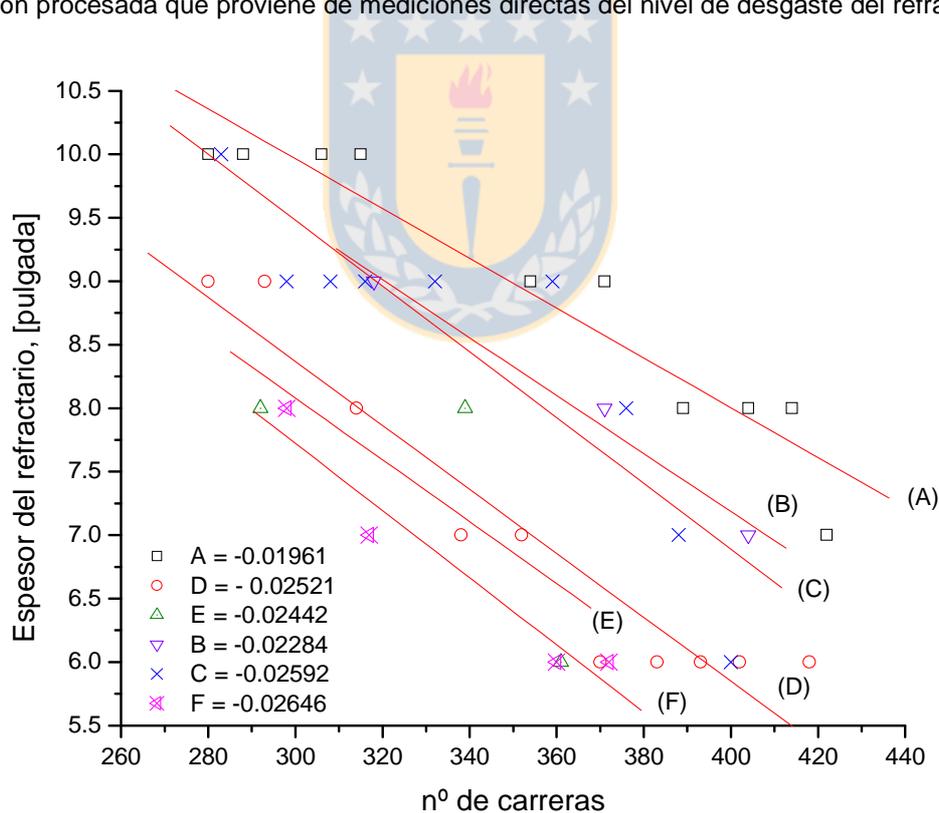


Figura III.9.4. Pendientes de desgaste en las últimas etapas de conversión

En la [Figura III.9.4.](#)³⁶, se han representado las últimas etapas de conversión para la tobera #15, las medidas de desgaste del refractario para 6 campañas de conversión y esto significa que hay 6 vidas de convertidores distintos. Puede notarse claramente que las pendientes son casi las mismas siendo la mas desviada la campaña (A). Este argumento nos permite suponer que la velocidad de disolución del refractario posee un valor casi constante en las últimas etapas de conversión y sólo varía con la temperatura del refractario que se establece al final de la campaña.

La temperatura al final de la campaña esta íntimamente relacionada con el espesor residual del refractario y el nivel de infiltración de este. De la información recopilada en planta mediante termocuplas apostadas en la pared refractaria del Convertidor, se ha podido determinar el historial térmico de la pared refractaria hasta el final de cada campaña. Específicamente, se ha podido establecer una relación entre la temperatura promedio en la tobera #15 del convertidor y la velocidad promedio de desgaste, la cual se muestra a continuación

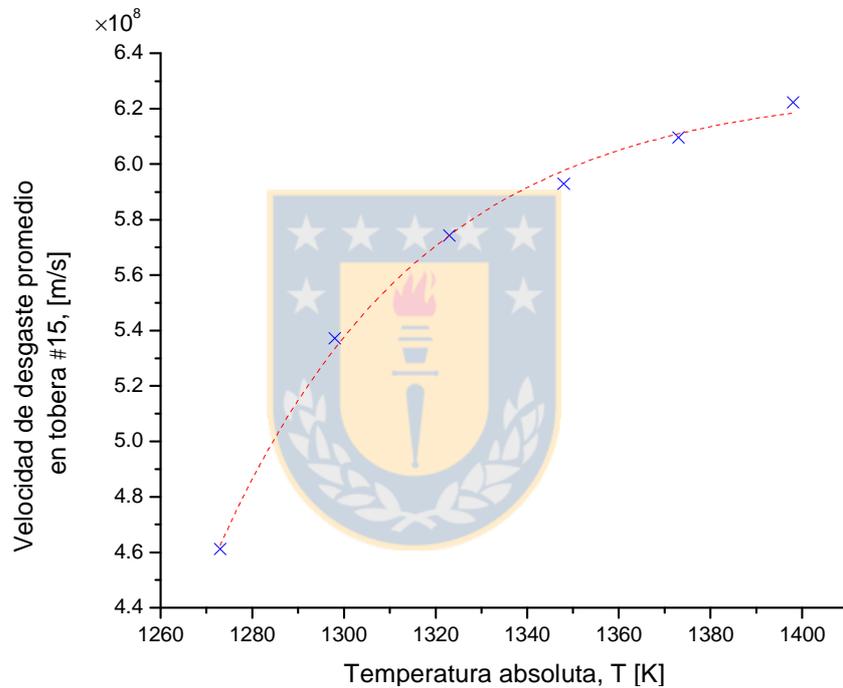


Figura III.9.5. Relación entre la velocidad de desgaste del refractario y la temperatura para la posición del a tobera #15.

A través de esta relación, se ha podido establecer una expresión cinética completa para la k_r . Se puede decir que los valores obtenidos para la k_r son bastante razonables y que se logra predecir la corrosión química del refractario dentro de los rangos dados por las mediciones reales de la práctica operacional. La expresión obtenida es

$$k_r(T) = 1.0 \times 10^6 \exp\left(-\frac{151260}{RT}\right); \quad \left[\frac{m}{s}\right] \quad (3.9.27)$$

³⁶ En la [Figura III.9.4.](#), cada letra A, B, C, D, E y F representa una campaña completa de funcionamiento del convertidor PS. La campaña comprende alrededor de 450 carreras lo que equivale a 1350 horas de soplado del CPS. En la práctica esto equivale entre 3 a 4 meses de trabajo en la fundición.

Donde R es la constante universal de los gases. En la [Figura III.9.6.](#), se ha representado la ecuación (3.9.27) en su forma linearizada,

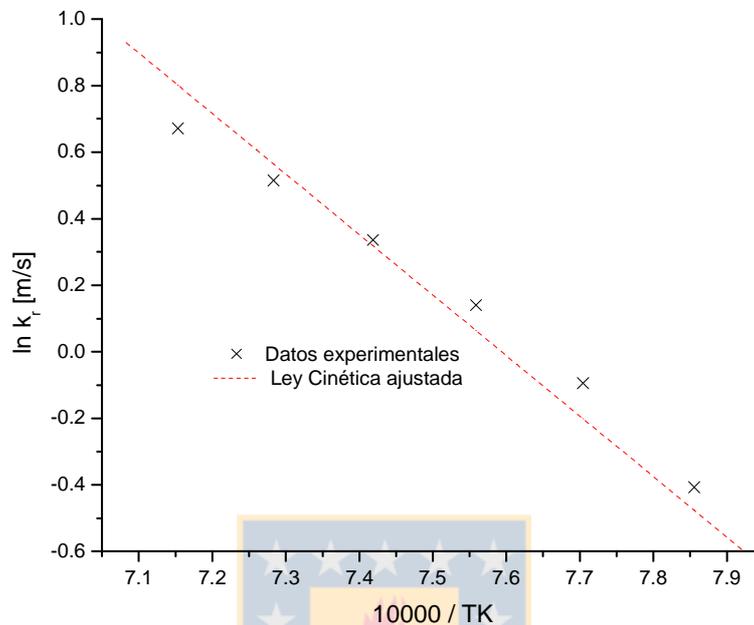


Figura III.9.6. Ley cinética ajustada en su forma lineal

La metodología de cálculo utilizada para obtener las curvas de las [Figuras 7.5. y 7.6.](#), consistió de las siguientes etapas

- *Aislar el fenómeno de corrosión química.* En las últimas carreras de conversión de varias campañas, se consideraron aquellas carreras en las cuales no se observó desprendimiento de refractario debido a fatiga térmica. Esto se pudo comprobar de acuerdo a la forma de la superficie del refractario cuando se detenía y vaciaba el convertidor. En ausencia de fracturas por fatiga térmica, la superficie refractaria muestra una apariencia suavizada debido a la corrosión química generalizada.
- *Se recopiló la información de desgaste del refractario atribuida a las etapas de conversión con corrosión química.* Esto se efectuó mediante el análisis de datos del factor de toberas correspondiente a las carreras consideradas. En consecuencia, se obtiene un espesor de corrosión química exclusivamente en un determinado intervalo de tiempo.
- *Se recopiló los valores de temperatura del refractario.* Para las carreras de conversión consideradas se analizaron los valores de temperatura registradas por las termocuplas.
- *Ajuste de parámetros.* Con la información recopilada en los pasos anteriores, se procedió a ajustar los parámetros cinéticos que toman parte de la ecuación (3.9.9).

9.6. Control cinético capilar

Esta situación es mucho más particular que las del caso de control por transporte o químico, ya que es muy improbable que la velocidad de infiltración del fundido en el ladrillo sea tan lenta al punto de competir con los controles difusivo o químico (si es que se diera el caso). En pruebas de laboratorio este hecho ha sido corroborado ampliamente y por ello V_p no es relevante en la ecuación de velocidad global. Sin embargo, se hace el análisis por si se diera el caso ya que hay factores que son inherentes al proceso y que no pueden ser determinados los que podrían afectar la velocidad de infiltración al punto de hacerla muy lenta e incluso nula (no mojabilidad). Esta situación podría darse por ejemplo, en el caso de que el fundido se encuentre ensuciado con impurezas que modifiquen la tensión superficial, o que existan gradientes térmicos que hagan descender la velocidad de infiltración. En cualquier caso, se requiere una expresión cinética por lo que análogamente se repite el procedimiento de simplificar la ecuación haciendo esta vez $V_p \square V_{corr}$ y evidentemente el resultado es la ecuación ya desarrollada anteriormente:

$$W_{corr} = V_p \quad (3.9.28)$$

Las curvas de velocidad ya han sido trazadas en el [Capítulo 8](#).



10. DESGASTE TERMOMECAÁNICO

10.1. El problema de la fatiga térmica

Los materiales refractarios porosos que componen el convertidor presentan un comportamiento frágil cuando son sometidos a esfuerzos mecánicos o térmicos. Debido a este hecho, es que se hace muy complejo el elegir el tipo de ladrillo para el diseño del convertidor. Por ello, se utilizan criterios de choque térmico para seleccionar el tipo de material refractario el cual debe exhibir una aceptable resistencia a sollicitaciones de tipo térmico. Para esto se debe tomar en cuenta las condiciones ambientales bajo las cuales puede estar sometido el material (forma de la estructura y carga térmica), como las propiedades del material refractario. Muchos criterios se han propuesto en la literatura basada en numerosos estudios analíticos. El *compendium* realizado por *D. P. H. Hasselman*³⁷ muestra que ello puede ser dividido en dos partes: criterios que describen la iniciación de grietas bajo choque térmico o la propagación de grietas existentes.

A diferencia de los metales, los materiales cerámicos y refractarios no presentan deformación plástica por ello cuando son sometidos a esfuerzos o sollicitaciones termo mecánicas estos exhiben una deformación elástica hasta el momento de su ruptura frágil. Esto puede ser cualitativamente observado en la [Figura III.10.1.](#),

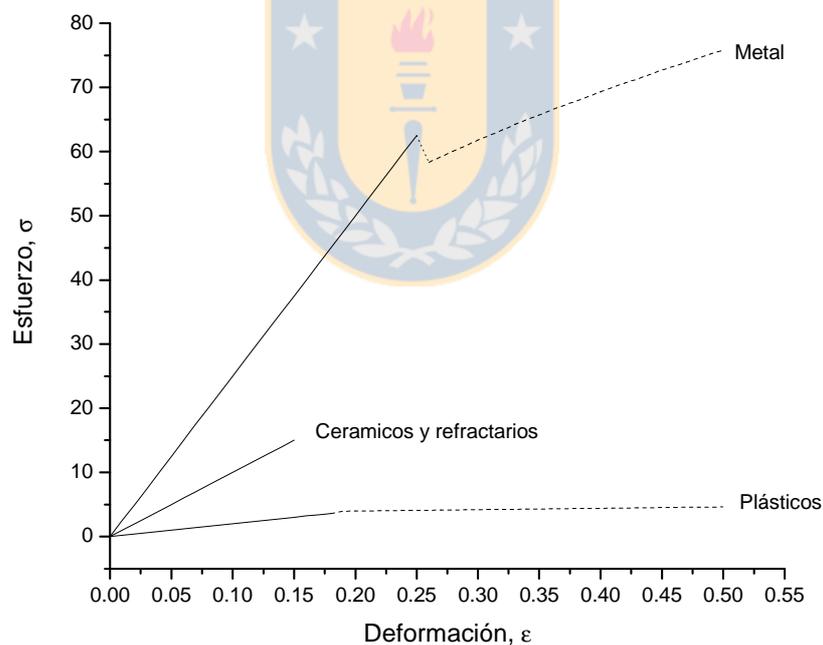


Figura III.10.1. Comportamiento mecánico de los materiales

Los materiales que al ser sometidos a un esfuerzo se deforman elásticamente, están gobernados por la ley de *R. Hooke*,

³⁷ Hasselman, D. P. H., 1970. Thermal stress resistance parameters for brittle refractory cermics: a compendium. *Ceram. Bull.* 49, 1033 – 1037.

$$\sigma = E\varepsilon \quad (3.10.1)$$

De esta manera, es de esperar que los materiales refractarios y cerámicos cuando son sometidos a sollicitaciones termo mecánicas tales como un brusco calentamiento desarrollen deformación elástica hasta cierto límite. Más allá de este límite dado por la ley de *Hooke* (3.10.1), la energía de deformación se disipa a la forma de micro grietas producto de la fractura frágil, y si todavía existe energía elástica almacenada, entonces las grietas creadas y/o existentes podrán avanzar a través del material conformándose lo que se conoce como fractura del material.

Desde el punto de vista de la operación práctica de la conversión PS, el fenómeno de la ruptura del material refractario constituyente del revestimiento del convertidor, puede generarse por varias instancias que podríamos agruparlas en dos categorías:

- Efectos de la operación
- Efectos termo mecánicos

Los efectos de la operación son claramente no determinables por cuanto son completamente aleatorios y dependen de factores tales como la persona que manipula el convertidor, técnicas de operación, prácticas operacionales de cada convertidor como el “punzonado” y eventualidades como accidentes o paradas de planta. La única manera de “controlarlos” es a través de manuales de operación y normas de empleo, todo lo cual claramente escapa a los objetivos de este trabajo por lo que no se discutirán. En la segunda categoría, se encuentran todos los efectos termomecánicos que pudiera sufrir el convertidor los cuales son predecibles dentro de ciertos rangos.

Es muy probable que los fluidos infiltrados en el ladrillo refractario al solidificar también sufran expansión térmica y si esta llegase a ser mayor que la del ladrillo, entonces la estructura se vería sometida a grandes esfuerzos internos que dependiendo del esfuerzo de ruptura del material refractario pudiera ocurrir la fractura del material. Por otro lado, el choque térmico también puede ocurrir entre las distintas capas de materiales que conforman el revestimiento refractario. La carcasa externa es de acero el cual posee una elevada expansión térmica a diferencia de la baja expansión térmica del ladrillo refractario.

Uno de los modos posibles por el cual el ladrillo puede sufrir ruptura, se debe a la expansión térmica que sufre los compuestos infiltrados en la porosidad de ladrillo. Por ejemplo, en el caso de que la infiltración se deba por cobre líquido Cu^0 , este al llegar a la isoterma crítica de solidificación 1083°C (que incluso podría ser mas baja debido al efecto fundente que presentan las impurezas) solidificará. Este proceso de solidificación ocurrirá con cambio de volumen molar negativo y no habría problemas ya que la nueva fase sólida poseerá un volumen menor. Sin embargo, el problema se suscita ahora, ya que el Cu^0 sólido comenzara a reaccionar con el potencial de oxígeno presente, originando una nueva fase sólida Cu_2O y finalmente oxidándose a CuO . En este proceso, se ha calculado que el volumen se incrementa en un 75% lo que claramente ejerce un poderoso efecto fracturador en la micro estructura del ladrillo. Este efecto se cuantifica a través de la expansión térmica, y se ha determinado que este cambio de fase significa una variación de la expansión térmica lineal del orden de $5 - 8\%$ ^{38,39}.

En resumen, el problema de la fatiga térmica de los materiales refractarios es muy complejo y su entendimiento aun hoy en día no posee una teoría consistente completamente con la evidencia experimental y práctica. El hecho de que los materiales refractarios posean porosidad y una textura

³⁸ Harders, F. and Kienow, S. “Feuerfestkunde – Herstellung”, Eigenschaften und Verwendung feuerfester Baustoffe, Springer Verlag, Berlin / Göttingen / Heidelberg, 1960.

³⁹ Trojer, F. “Kupferoxyd-Bursting an feuerfesten Magnesit und Chrommagnesitsteinen. Radex-Rundschau Heft 5, 1960, 301 – 307.

a diferencia de los metales hace que los modelos de deformación y fallas desarrollados hasta la fecha no resulten apropiados aplicarlos a los refractarios y cerámicos, puesto que la mayoría de los modelos de fallas se han desarrollado para materiales homogéneos como los metales. Para poder solucionar este vacío teórico, es que actualmente la herramienta mas utilizada en la selección de refractarios sea la aplicación de criterios de fractura y avance de grietas tal como la ha desarrollado Hasselmann⁴⁰.

10.2. El choque térmico o spalling

Se entiende por choque térmico a los esfuerzos desarrollados por la estructura de un material sólido como resultado de una exposición a diferencias de temperaturas entre la superficie y su interior o entre varias regiones del material. El choque térmico puede ser severo o suave dependiendo del cambio de temperaturas sufrido por el material como también de las propiedades termo físicas de este. Un material con una elevada conductividad térmica puede estar menos propenso a sufrir una fractura por choque térmico que otro de baja conductividad térmica. Este es lo que ocurre en los cerámicos y refractarios cuya conductividad es muy baja, lo que da lugar grandes diferencias de temperaturas entre su centro y la superficie del cuerpo. Para formas tales como una barra infinita, cilindros largos (sólidos o huecos), y una esfera (sólida o hueca), el *peak* de esfuerzo típicamente ocurre en la superficie durante el enfriamiento o calentamiento.

El *choque térmico* puede generarse por sucesos observados en la práctica refractaria como por ejemplo los cambios de volumen o de enlaces que pueden ocurrir debido al desajuste térmico cuando el refractario es calentado. Esto se debe a que casi la mayoría de los compuestos refractarios poseen mallas no-cúbicas, por ejemplo la cromita Cr_2O_3 es hexagonal, la hematita Fe_2O_3 es trigonal. Otra causa del choque térmico es la yuxtaposición de constituyentes de diferentes propiedades térmicas, tales como la expansión térmica. En el caso de los ladrillos refractarios de magnesita – cromita, el efecto de la temperatura es aumentar la expansión térmica, y como esta expansión es incoherente, por cuanto el ladrillo refractario esta compuesto de granos de óxidos refractarios con distintas expansiones térmicas, se tiene como consecuencia una generación de micro tensiones.

Hasselman ha definido los parámetros de la resistencia al esfuerzo térmico basándose en un balance de esfuerzos térmico y mecánico que desarrolla el material refractario. Este balance parte de considerar la ley de Hooke dada por la ecuación (3.10.1) para la deformación elástica. Esta deformación es originada por la expansión térmica⁴¹ que sufre el refractario al ser sometido a una diferencia de temperatura, o sea,

$$\varepsilon = \frac{\alpha \Delta T}{1 - \nu} \quad (3.10.2)$$

Entonces, en el equilibrio se tiene

$$\sigma_{ter} = \frac{E \alpha \Delta T}{1 - \nu} \quad (3.10.3)$$

Esta expresión (3.10.3), constituye la base sobre la cual se ha realizado la deducción de expresiones que permiten definir criterios de selección y de falla de materiales cerámicos y

⁴⁰ D. P. H. Hasselman, Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium, Bull. Am. Ceram. Soc. (49), 1033 – 1037 (1970).

⁴¹ Observación. El termino $(1 - \nu \cdot \cdot)$ se debe a que es un material refractario, expresiones generales de este tipo son comunes en el análisis termomecánico de la fatiga térmica de materiales cerámicos y refractarios.

refractarios en la construcción de hornos pirometalúrgicos⁴². En un segundo paso, *Hasselmann* desarrolla la ecuación (3.10.3) en función de varias condiciones de transferencia de calor e iniciación y crecimiento de grietas. Los resultados de este análisis son sumariados en la [Tabla III.9.1.](#), de la cual se puede observar que los efectos de E , σ y ν son opuestos a la iniciación de la grieta. Bajos valores de E y ν con altos valores de σ proveen alta resistencia a la propagación de grietas existentes.

10.3. Choque térmico severo en materiales homogéneos

Como materiales homogéneos se entiende a aquel que esta libre de porosidad y grietas. En nuestro caso particular, nos referimos a vidrios, porcelanas, y cerámicos de microelectrónica. Cuando se esta en presencia de cambios bruscos de temperatura, el material desarrolla rápidamente un esfuerzo térmico que si no esta en equilibrio con el esfuerzo máximo de fractura entonces ocurrirá la falla del material. De esta manera, si se iguala las expresiones de esfuerzo mecánico y esfuerzo térmico, entonces se puede tener una expresión del tipo siguiente:

$$\Delta T_f = \frac{\sigma_f (1-\nu)}{E\alpha} S = RS \tag{3.10.4}$$

$\Delta T_f = T - T_a$	Diferencia de temperatura entre el medio y el promedio del sólido
σ_f	Esfuerzo requerido para la fractura del material refractario
E	Modulo de Elasticidad (<i>Young</i>)
α	Coficiente de expansión térmica lineal
ν	Modulo de <i>Poisson</i> ($\nu = 0.26$)
R	Resistencia al choque térmico
S	Factor geométrico del material dado por la Tabla III.10.1.

De este resultado, se puede definir un parámetro de resistencia al choque térmico dado por

$$R = \frac{\sigma_f (1-\nu)}{E\alpha} \tag{3.10.5}$$

De acuerdo a la ecuación (3.10.4) si $\Delta T_f \leq RS$ entonces el material resiste sin problemas o a lo más esta en equilibrio el esfuerzo térmico con el mecánico, pero si $\Delta T_f > RS$ la situación se torna inestable y el material presenta una elevada probabilidad de desarrollar fractura o falla. Como se ve, la aplicación del criterio de fractura del material requiere el conocimiento de la distribución térmica lo que significa conocer las condiciones bajo las cuales se realiza el enfriamiento y/o calentamiento del material. En la siguiente [Tabla III.10.1.](#), se muestra las expresiones analíticas de esfuerzos térmicos desarrollados por materiales homogéneos para varias geometrías.

⁴² J. E. Hove, W. C. Riley, "Modern Ceramics – Some Principles and Concepts", (c) 1965 John Wiley & Sons.

Tabla III.10.1. Esfuerzos térmicos desarrollados para varias geometrías

Forma	Superficie	Centro
Barra infinita	$\sigma_x = 0$ $\sigma_y = \sigma_z = \frac{E\alpha}{1-\nu}(T_a - T_s)$	$\sigma_x = 0$ $\sigma_y = \sigma_z = \frac{E\alpha}{1-\nu}(T_a - T_c)$
Placa delgada	$\sigma_y = \sigma_z = 0$ $\sigma_x = E\alpha(T_a - T_s)$	$\sigma_y = \sigma_z = 0$ $\sigma_x = E\alpha(T_a - T_c)$
Disco delgado	$\sigma_r = 0$ $\sigma_\theta = \frac{1-\nu}{1-2\nu}E\alpha(T_a - T_s)$	$\sigma_r = \frac{1-\nu}{2(1-2\nu)}E\alpha(T_a - T_c)$ $\sigma_\theta = \frac{1-\nu}{2(1-2\nu)}E\alpha(T_a - T_c)$
Cilindro sólido largo	$\sigma_r = 0$ $\sigma_\theta = \sigma_z = \frac{E\alpha}{1-\nu}(T_a - T_s)$	$\sigma_r = \frac{E\alpha}{2(1-\nu)}(T_a - T_c)$ $\sigma_\theta = \sigma_z = \frac{E\alpha}{2(1-\nu)}(T_a - T_c)$
Cilindro hueco largo	$\sigma_r = 0$ $\sigma_\theta = \sigma_z = \frac{E\alpha}{1-\nu}(T_a - T_s)$	$\sigma_r = 0$ $\sigma_\theta = \sigma_z = \frac{E\alpha}{1-\nu}(T_a - T_c)$
Esfera maciza	$\sigma_r = 0$ $\sigma_t = \frac{E\alpha}{1-\nu}(T_a - T_s)$	$\sigma_t = \sigma_r = \frac{2E\alpha}{3(1-\nu)}(T_a - T_c)$
Esfera hueca	$\sigma_r = 0$ $\sigma_t = \frac{E\alpha}{1-\nu}(T_a - T_s)$	$\sigma_r = 0$ $\sigma_t = \frac{E\alpha}{1-\nu}(T_a - T_c)$

La ecuación (3.10.4) indica que el esfuerzo térmico se incrementa con el módulo elástico, el coeficiente de expansión térmica y el cambio de temperatura ΔT . Desde el punto de vista del material, ΔT puede ser disminuida a través del valor de la conductividad térmica “k” del material. En cambio, desde el punto de vista del diseño, ΔT puede ser disminuida a través de configuraciones geométricas o diferentes maneras de imponer el flujo calórico.

10.4. Choque térmico suave en materiales homogéneos

En el caso en que las diferencias de temperaturas entre la superficie del material y el centro no sean muy acentuadas como al comienzo del proceso, entonces se está en presencia de choque térmico suave. Un análisis simplificado utilizando el concepto de número de *Biot*⁴³ y esfuerzo

⁴³ El número de *Biot*, se define como el transporte de calor por convección sobre el transporte de calor por conducción:

$$Bi \equiv \frac{hL_c}{k}$$

adimensional σ^* , permite obtener criterios válidos de falla del material. A continuación, se presenta el siguiente criterio,

$$\sigma^* = \frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha(T_0 - T')} \quad (3.10.6)$$

σ^* Esfuerzo adimensional desarrollado en el material sólido, el cual corresponde a la fracción del esfuerzo máximo que se desarrollaría como resultado de un instantáneo enfriamiento superficial.

σ Esfuerzo en el material sólido

T_0 Temperatura inicial del material sólido

T' Temperatura del ambiente externo

E, α, ν Propiedades mecánicas del sólido (Módulo de elasticidad, expansión térmica y módulo de Poisson)

En el caso de baja rapidez de transferencia de calor superficial, los cuales son comúnmente observados en condiciones de convección y radiación, S. S. Manson⁴⁴ ha encontrado que:

$$\sigma_{\max}^* = 0.31 \frac{hL_c}{k} = 0.31\beta \quad (3.10.7)$$

Esta relación entrega el máximo esfuerzo adimensional en términos de las condiciones de transferencia de calor. De esta manera, combinando las relaciones (3.10.7) y (3.10.6), se obtiene un criterio de falla para materiales refractarios cuando las condiciones de transferencia de calor desde la superficie del material no son muy bruscas, y es el siguiente

$$\Delta T_f = \frac{k\sigma_f(1-\nu)}{E\alpha} \frac{1}{0.31hL_c} = \frac{1}{0.31hL_c} R'S \quad (3.10.8)$$

Donde se define un segundo tipo de resistencia térmica del material para el caso de choque térmico suave:

$$R' = \frac{k\sigma_f(1-\nu)}{E\alpha} \quad (3.10.9)$$

En esta definición, el valor de L_c representa la longitud característica del material sólido por donde se conduce calor aportado o deportado por convección desde o hacia el ambiente externo.

⁴⁴ S. S. Manson, NACA Tech. Note 2933, July, 1937.

10.5. Choque térmico para ladrillos y refractarios porosos

En los materiales refractarios los gradientes de esfuerzos desarrollados por choque térmico puedan ser detenidos por la presencia de poros, límites de granos u otros tipos de defectos micro estructurales. Hasselman⁴⁵ en su clásico trabajo, ha observado que la energía que dirige la propagación de grietas es proveída por la energía elástica almacenada en el material al momento de la fractura; y estima que la diferencia de temperatura crítica para volver inestable una grieta esta dada por la ecuación (3.10.10) siguiente:

$$\Delta T_c = \frac{1}{\sqrt{l}} \left[1 + \frac{16(1-\nu^2)}{9(1-2\nu)} Nl^3 \right] \sqrt{\frac{\pi\gamma_{eff}(1-2\nu)^2}{2E_0\alpha(1-\nu^2)}} \quad (3.10.10)$$

ΔT_c , l , N : Diferencia de temperatura, largo critico de la grieta, numero de defectos por unidad de volumen del material sólido.

ν , γ_{eff} , E_0 , α Módulo de Poisson, Energía superficial de fractura, Modulo de elasticidad del material denso (sin poros) y expansión térmica.

En esta expresión (3.10.10) se asume que la propagación de la grieta ocurre por la propagación de N grietas por unidad de volumen, en ausencia de esfuerzos externos y que sólo actúa el esfuerzo térmico.

Para grietas cortas iniciales, la velocidad de liberación de energía después de iniciarse la propagación de la grieta excede a la energía superficial de fractura, y el exceso de energía es transformado en energía cinética de movimiento de la grieta. Cuando la grieta alcanza la longitud l dada por la ecuación(3.10.10), esta todavía posee energía cinética y continua su propagación hasta que la energía de deformación liberada se igual al total de la energía superficial de fractura. Esta longitud final de la grieta es sub-crítica con respecto a la diferencia de temperatura crítica requerida para el comienzo del avance de la grieta, luego se requiere un incremento finito en la diferencia de temperatura para que la grieta vuelva ser inestable. Finalmente, en contraste con grietas cortas las cuales se propagan con una significativa energía cinética, las grietas con un largo inicial se espera que se propaguen de una manera casi estática.

Para un material con pequeñas grietas, las cuales se propagan cinéticamente al inicio de la fractura, la longitud de la grieta es esperable que cambie de acuerdo a la severidad de la sollicitación térmica, tal como se muestra en la [Figura III.10.2](#).

⁴⁵ D. P. H. Hasselman, Thermal stress resistance parameters for brittle refractory ceramics: a compendium, Bull. Am. Ceram. Soc. (49), 1033 – 1037 (1970).

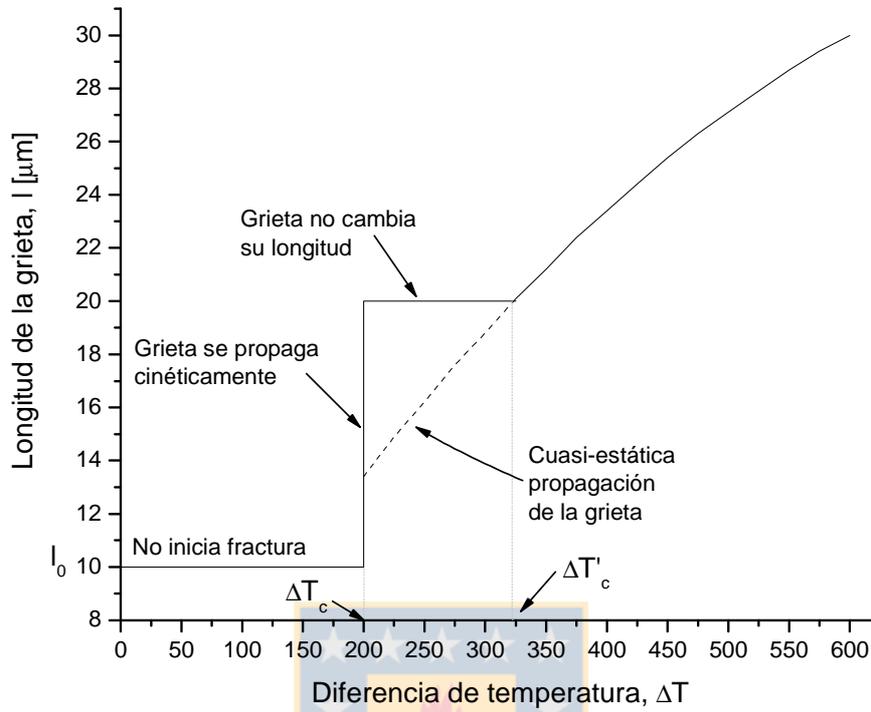


Figura III.10.2. Longitud de la grieta en función de la diferencia de temperaturas

La correspondiente variación del esfuerzo que sufre el material se muestra en la Figura III.10.3.

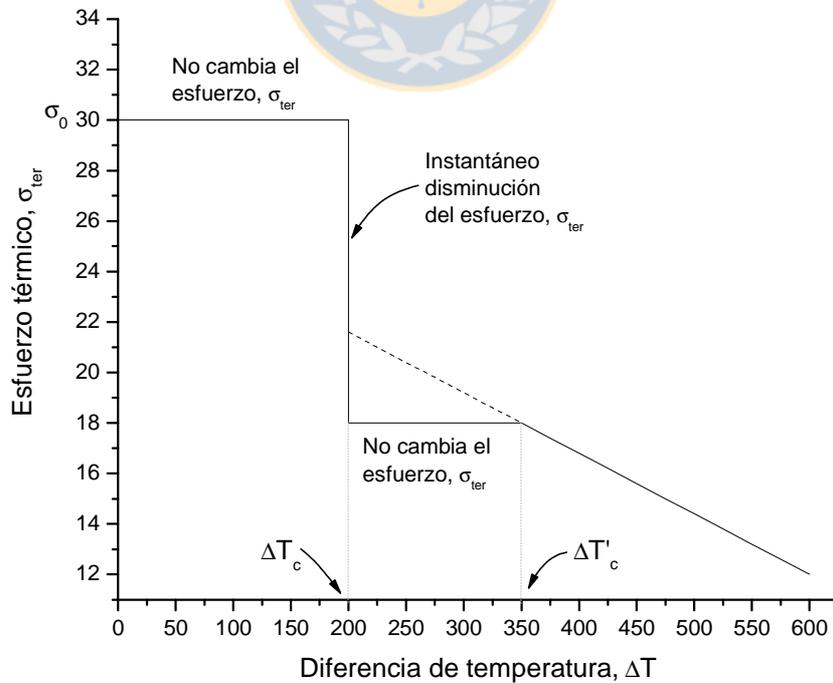
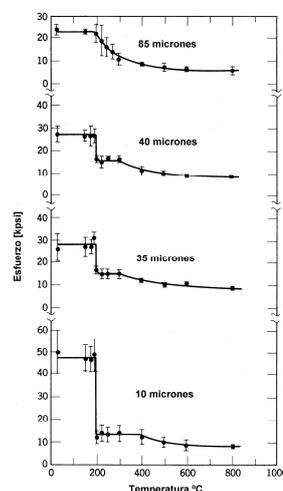


Figura III.10.3. Esfuerzo térmico en función de la diferencia de temperaturas.

Para esfuerzos térmicos menores que los requeridos para inicial la fractura no hay cambios en el esfuerzo y en la longitud de la grieta. Para los esfuerzos críticos de fractura las grietas se propagan cinéticamente y su longitud cambia rápidamente a un nuevo valor y los esfuerzos correspondientes acusan una abrupta disminución. Debido a que las grietas son sub críticas, la diferencia de temperatura deberá incrementarse sobre el valor critico requerido para la fractura, ΔT_c , antes de que las grietas comiencen a propagarse, y entre el rango ΔT_c y $\Delta T_c'$ dentro el cual no propagación de grietas ocurre, ningún cambio en el esfuerzo es esperado.

Para *solicitaciones térmicas* mas severas $\Delta T_c > \Delta T_c'$, las grietas crecen cuasi – estáticamente y los esfuerzos correspondientes decrecen. Las curvas de la [Figura III.10.3.](#), han sido observadas en numerosos estudios de daños por choque térmico. La [Figura III.10.4.](#), por ejemplo, muestra los resultados obtenidos para sólidos de alúmina Al_2O_3 policristalina de varios tamaños de grano,



[Figura III.10.4](#)⁴⁶. Variación del módulo de ruptura de la alúmina Al_2O_3 , para varios tamaños de granos como función de la temperatura

Se han descrito las dos más importantes aproximaciones utilizadas para la selección de materiales en la construcción y diseño de hornos para resistir el choque térmico. La primera, apropiada para vidrios, porcelanas, y cerámicos electrónicos todos los cuales involucran una iniciación de la fractura. Para estos materiales, los parámetros de resistencia al choque térmico son, dependiendo de las condiciones de flujo térmico, R y R' los cuales se hallan tabulados en la [Tabla III.10.2](#). Entonces, para iniciación de la fractura por choque térmico, las características favorables de los materiales incluyen altos valores de esfuerzos y conductividad térmica y bajos valores de módulos y coeficiente de expansión térmica.

La segunda aproximación, apropiada para materiales tales como refractarios y ladrillos, todos los cuales involucran la propagación catastrófica de las grietas. Los parámetros de resistencia al choque térmico son R'' y R''' , los cuales se hallan tabulados en la [Tabla III.10.2](#). El parámetro R'' nos da cuenta de la mínima energía elástica disponible para la fractura por propagación de las grietas existentes. En cambio, el parámetro R''' nos da cuenta de la mínima distancia de propagación de la grieta para la iniciación de la falla del material por esfuerzo térmico. De estos parámetros, se puede concluir que las características favorables de un ladrillo o material refractario poroso para minimizar la propagación de las grietas existentes, son elevados valores de módulos y esfuerzos de fractura y bajos valores de esfuerzos.

⁴⁶ T. K. Gupta, J. Am. ceram. Soc., 55, 249 (1972)

Tabla III.10.2. Parámetros de resistencia al choque térmico

Designación parámetro	Tipo de parámetro	Parámetro	Interpretación física / condiciones de heat transfer	Unidades típicas
R	Resistencia a la iniciación de la fractura	$\frac{\sigma(1-\nu)}{E\alpha}$	Máxima ΔT permitida para flujo calor estacionario	K
R'	Resistencia a la iniciación de la fractura	$\frac{\sigma(1-\nu)k}{E\alpha}$	Máximo flujo de calor para flujo estacionario	W/m
R''	Resistencia a la iniciación de la fractura	$\frac{\sigma(1-\nu)\alpha_{ter}}{E\alpha}$	Máxima tasa de calentamiento superficial	m ² K/s
R'''	Resistencia a la propagación del daño	$\frac{E}{\sigma^2(1-\nu)}$	Minina energía elástica en fractura para propagación grieta	Pa ⁻¹
R''''	Resistencia a la propagación del daño	$\frac{\gamma E}{\sigma^2(1-\nu)}$		m
R_{st}	Resistencia a la futura propagación del crack	$\sqrt{\frac{\gamma}{E\alpha^2}}$	Mínimo $\cdot T$ permitido para propagación de grietas largas	k/m ^{0.5}

σ tensile strength
 ν *Poisson* ratio
 α Coeficiente de expansión térmica
 E Modulo elástico de *Young*
 k Conductividad térmica
 α_{ter} Difusividad térmica
 γ Energía superficial de fractura

De estos criterios, se puede destacar que la regla es mientras mayor sea R , entonces mayor será la resistencia al choque térmico del material.

10.6. Efecto de la expansión térmica

La determinación de la expansión térmica en los ladrillos refractarios es un problema de gran complejidad, debido principalmente la heterogeneidad de la micro estructura del ladrillo. En un sentido estricto, el ladrillo refractario no es un sólido cristalino homogéneo, más bien es un conglomerado de diversos granos sólidos cristalinos distintos. En consecuencia, las propiedades del material refractario como la expansión térmica, no son homogéneas presentando distintos valores en diferentes partes del mismo material, esto se conoce como anisotropía.

La siguiente [Figura III.10.5.](#), muestra una simulación de los posibles contornos de expansión térmica que pudiera presentar el revestimiento refractario del convertidor, de acuerdo a las mediaciones térmicas realizadas en este y al tipo de materiales involucrados en la construcción del horno.

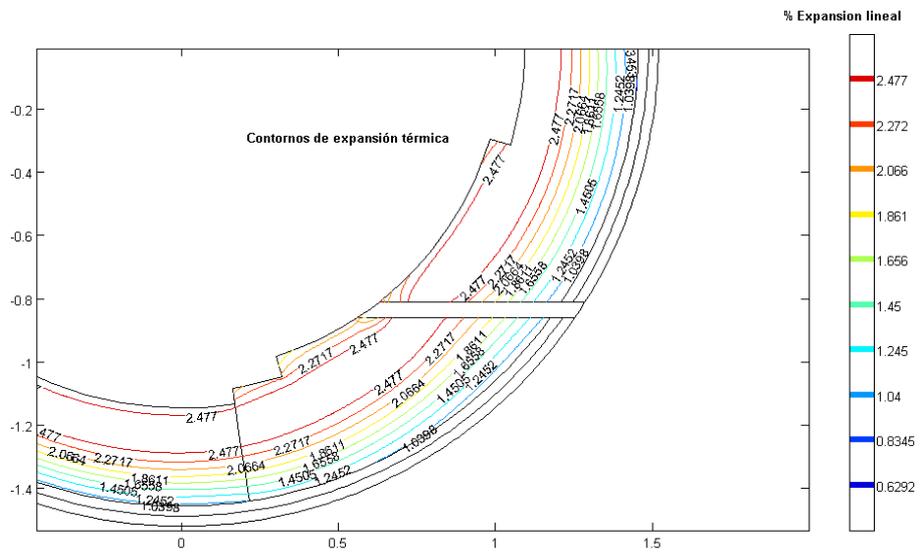


Figura III.10.5. Contornos de expansión térmica en el material refractario



10.7. Modelo de avance de grieta CPS

10.7.1. El problema de la fatiga térmica en el refractario del CPS

El continuo operar del convertidor hace que este sea sometido a esfuerzos térmicos de manera cíclica. El resultado a corto plazo, es que las áreas debilitadas por la infiltración, ceden y se desprenden con la irreversible pérdida de material constituyente del ladrillo refractario. También aunque no haya ocurrido infiltración, el efecto cíclico hace que las grietas vayan agrandándose cada vez que se somete a una diferencia de temperatura lo que a la larga genera la rotura de material.

En la práctica, se ha observado que la fatiga térmica del material refractario se va aminorando con el número de ciclos de operación. Esto se debe fundamentalmente a un efecto sobre la transferencia de calor en el refractario, ya que cada vez que se opera el refractario tiende a disminuir su gradiente térmico en virtud de dos circunstancias,

- El desgaste progresivo del ladrillo hace que se adelgace el espesor con lo cual disminuye la resistencia del material al paso del calor
- El ladrillo va siendo progresivamente infiltrado por un fundido que cuando se solidifica deja incrustaciones de un sólido con una mayor conductividad térmica que la del ladrillo. Esto significa que la conductividad térmica efectiva del ladrillo aumenta con lo cual disminuye la resistencia al paso del calor y en consecuencia disminuye el gradiente térmico interno del ladrillo refractario.

El ladrillo refractario nuevo, es un sólido poroso que posee toda una distribución de defectos que lo hacen fácilmente atacable por el choque térmico y en particular, la superficie del ladrillo presenta grietas nacientes que con el correr de las carreras irán incrementando su longitud hasta llegar al tamaño crítico y en consecuencia la fractura del material.

En el caso del convertidor PS, la situación es mas compleja debido a que este esta sometido a periodos de calentamiento y enfriamiento en forma intermitente. Por ejemplo, al comenzar una campaña (400 a 450 carreras, aproximadamente), el horno se somete a una etapa previa de calentamiento para poder evitar el choque térmico y cumplir con otros requerimientos que tienen que ver con el comportamiento del refractario. Este calentamiento es controlado en forma gradual y se realiza mediante la inyección de aire precalentado con ayuda algunas veces de quemadores laterales a gas natural. Cuando el convertidor alcanza una temperatura superficial del orden de los 1000°C es cuando ya se esta en condiciones de ingresar el eje fundido proveniente del horno flash y comenzar con el soplado a hierro de la primera carrera. En general, esta etapa previa de calentamiento dura 34 – 36 horas. Sin embargo, cuando comienza el proceso de conversión propiamente tal, el convertidor experimenta bruscos calentamientos sobre todo en la zona de toberas pudiendo llegar estas temperaturas al orden de los 1300°C o más. A esto se suma el hecho de que el calentamiento de 30 horas no significa que el convertidor posea una temperatura homogénea, en realidad se requiere de mucho mas tiempo para que las diferencias de temperaturas entre la superficie y el centro del revestimiento refractario (en un sentido radial) sean aproximadamente similares.

Para poder abordar el problema de la fatiga térmica del refractario del convertidor, se debe desarrollar ecuaciones que puedan determinar lo siguiente:

- El momento en que actuará la fatiga térmica desprendiéndose material refractario en forma irreversible
- El espesor desprendido desde el revestimiento refractario

Para poder desarrollar un modelo que pueda responder a los planteamientos expuestos, se ha tomado como supuestos lo siguiente,

- I) *El fenómeno de fatiga térmica se ha observado en algunos momentos a una frecuencia que va aminorando e incluso desapareciendo al final de una campaña. Esto ha sido corroborado en múltiples ocasiones en la práctica industrial. El registro de este comportamiento mecánico del convertidor ha sido visualizado en el factor de toberas.*
- II) *En el fenómeno de la fractura por avance de grietas, las grietas de interés son aquellas que se ubican en la isoterma de solidificación del fundido infiltrado en el ladrillo. Esto se debe a que el fundido sólo puede llegar como máximo hasta la isoterma de solidificación en su avance intrusivo por el interior del ladrillo, luego se produce una suerte de material refractario denso en el volumen infiltrado y otro poroso lo que da a lugar a una interacción de esfuerzos por competencia del volumen vital entre ambas porciones de materiales. De la observación de ladrillos *postmortem*⁴⁷, se ha podido establecer este hecho y se esquematiza en la **Figura III.10.6.**,*

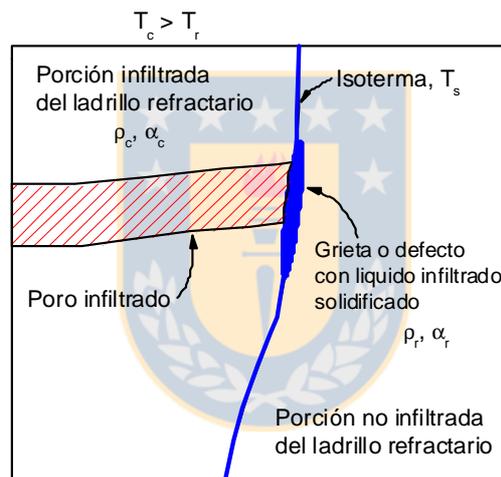


Figura III.10.6. Ubicación de la grieta de interés

- III) *Crecimiento paralelo preferencial*⁴⁸. Las grietas que van tomando lugar durante el proceso, se van formando y creciendo en forma paralela a la superficie del convertidor. Esto se debe a que el sentido de flujo de calor es normal a la superficie del convertidor, luego la isoterma se van alineando de manera paralela a la superficie. De esta manera, el nivel de infiltración será también paralelo lo que da lugar a que existirá dos capas en el ladrillo refractario: una infiltrada sobre otra no infiltrada. Luego, la superficie de contacto entre ambas será la zona donde se ejercerán los esfuerzos de choque térmico.
- IV) *Sólo se consideran esfuerzos térmicos ejercidos por las diferencias de temperaturas aplicadas al refractario. Esto es válido por cuanto las sollicitaciones más relevantes al refractario son las térmicas ya que no existen mecánicas como torsiones, flexiones,*

⁴⁷ Se han recogido muestras de ladrillos fracturados correspondientes a la zona de toberas del convertidor. En algunas zonas el ladrillo evidenció fractura frágil y la superficie abierta mostraba signos de infiltración.

⁴⁸ RHI Bulletin, "The Journal of Refractory Innovations", 1 (2003).

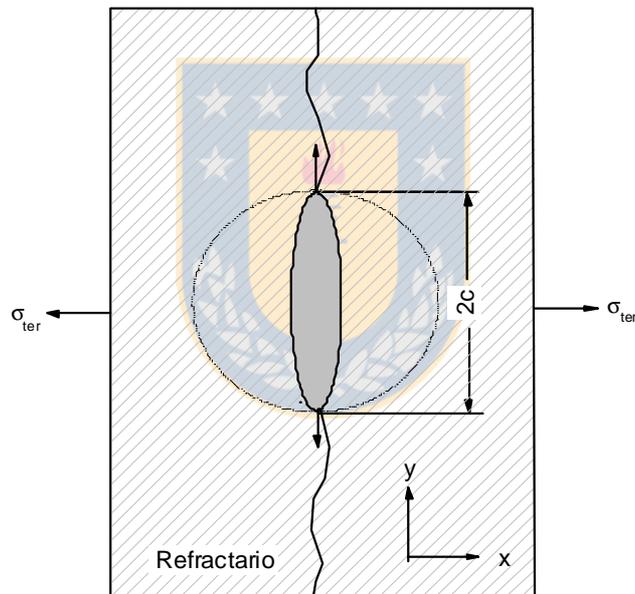
compresiones o tracciones. Por lo demás el convertidor durante el soplado permanece quieto.

V) El espesor infiltrado se obtiene mediante el modelo de infiltración.

A diferencia de los modelos de infiltración y corrosión química, el problema de la fatiga térmica no se puede representar mediante una ecuación continua que describa a cada momento el desgaste. En este caso se hace necesario construir un algoritmo matemático que permita aplicar una cierta cantidad de desgaste para unas condiciones termo mecánicas críticas.

10.7.2. Crecimiento de la grieta

La grieta es el defecto existente dentro del material refractario y es la fuente de la futura falla del material. Las grietas que son de interés son aquellas que se ubican en el plano definido en la siguiente [Figura III.10.7.](#),



[Figura III.10.7.](#) Modelo de la grieta

Puesto que el esfuerzo térmico se efectúa en dirección del eje x entonces la grieta que se ubica en el plano perpendicular a la dirección del esfuerzo (plano yz) sufrirá un crecimiento debido a los ciclos de calentamiento tal como se muestra en la [Figura III.10.7.](#)

Si consideramos el análisis de la teoría de *Griffith*⁴⁹ para el esfuerzo de fractura en presencia de una grieta, y con las modificaciones realizadas por *Evans y Tappin*⁵⁰ para su mejor adaptación a las geometrías de los materiales refractarios; entonces en el equilibrio de fuerzas, el efecto del choque térmico se puede relacionar el criterio de *Griffith* de la siguiente manera,

⁴⁹ A. A. Griffith, The phenomenos of rupture and flow in solids, Philos. Trans. E. Soc. Lond. Ser. A221 (4), 163 (1920).

⁵⁰ A. G. Evans, G. Tappin., Proc. Br. Ceram. Soc. 20, 275 – 297 (1972)

$$\sigma_{ter} = \sigma_f \quad \Rightarrow \quad \frac{E\alpha\Delta T}{1-\nu} = \frac{Z}{Y} \sqrt{\frac{2E\gamma}{c}} \quad (3.10.11)$$

Donde,

- Y Término adimensional que depende de la profundidad de la grieta y del test de geometría. Para una grieta interna en el ladrillo, su valor es de **1.77**
- Z Término adimensional que depende de la configuración de la grieta. Este parámetro varía para una grieta elíptica, entre 1 y 2. El valor de 1 es para grieta muy alargadas y el valor de 2 para grietas mas achatadas. Debido a que la morfología de las grietas internas en los ladrillos no esta determinada puesto que es una distribución de formas diferentes, se asumirá un valor de **1.5**
- E Módulo de elasticidad
- α Expansión térmica
- c Es la mitad del tamaño del defecto en la dirección de aplicación del esfuerzo
- γ Energía superficial para la creación del defecto. En el ladrillo de magnesita – cromita no ha sido determinado. En el libro de Kingery⁵¹ se ha encontrado el dato para periclasa densa pura y vale $1500 \text{ erg/cm}^2 = 1.5 \text{ J/m}^2$
- ν Coeficiente de *Poisson*. En los ladrillos de magnesita – cromita vale 0.26
- σ_{ter} Esfuerzo requerido para la fractura del material pro sollicitación térmica
- σ_f Esfuerzo requerido para la fractura del material por sollicitación mecánica

Luego, el tamaño de la grieta esta dado por

$$\Rightarrow \quad c = \frac{K_M^2}{(\Delta T)^2} \quad (3.10.12)$$

Donde,

$$K_M^2 = 2 \left(\frac{Z}{Y} \frac{1-\nu}{\alpha} \sqrt{\frac{\gamma}{E}} \right)^2 = \text{constante del material} \quad (3.10.13)$$

10.7.3. Punto crítico de ruptura

El punto crítico de ruptura es el tamaño máximo de la grieta que el material refractario puede desarrollar sin fracturarse al ser sometido a un esfuerzo. Cuando la grieta alcanza este tamaño crítico c^* , el material sollicitado se fractura y se dice que la sollicitación alcanza el esfuerzo de fractura σ_f . En la práctica de la conversión, para un esfuerzo dado, el valor del tamaño de la grieta

⁵¹ W. D. Kingery, H. K. Bowen, D.R. Uhlmann, "Interoductions to ceramics", 1º Edition

va creciendo a medida que se suceden los ciclos de conversión, hasta que la grieta alcanza el tamaño crítico. Para materiales cerámicos y refractarios, el esfuerzo de fractura σ_f está relacionado con el tamaño crítico de grieta c^* , mediante la siguiente ecuación,

$$c^* = \left(\frac{Z}{Y}\right)^2 \frac{2\gamma E}{(\sigma_f^*)^2} = \left(\frac{Z}{Y}\right)^2 \frac{2\gamma E(T)}{(\sigma_f^*(T))^2} \quad (3.10.14)$$

Donde el esfuerzo crítico de ruptura $\sigma_f^*(T)$ es un valor característico del material refractario y que frecuentemente está influenciado por la temperatura⁵². Luego, cuando el tamaño de la grieta (3.10.16) haya alcanzado el tamaño crítico dado por (3.10.14) entonces se producirá fractura con el consiguiente desprendimiento de material refractario. A continuación, se muestra el resultado,

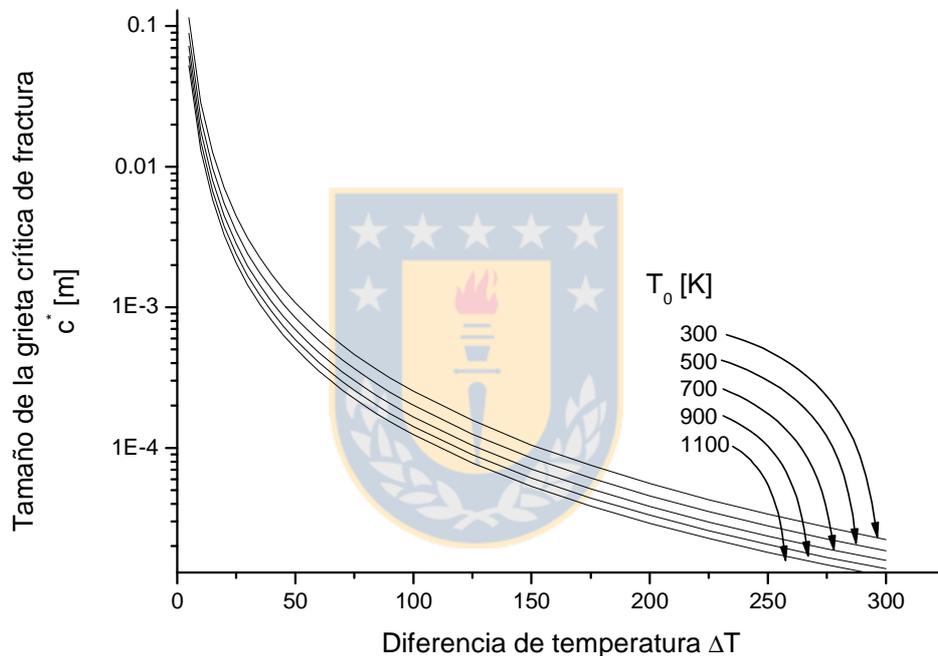


Figura III.10.8. Tamaños críticos de grieta y diferencia de temperatura debido al ciclo térmico. T_0 corresponde a la temperatura inicial del refractario.

10.7.4. Efecto de los ciclos térmicos en el número de carreras

Como en los materiales refractarios siempre existe toda una distribución de defectos y grietas, entonces inicialmente existe un tamaño de grieta c_0 que después del primer ciclo de trabajo en el cual se somete a ΔT se tiene un nuevo tamaño de grieta dado por,

$$c_1 = c_0 + \frac{K_M^2}{(\Delta T)^2} \quad (3.10.15)$$

⁵² Su valor se encuentra analizado en detalle en el [Capítulo 2](#), por lo que en este [Capítulo 8](#) sólo se utilizará su resultado para la realización de los cálculos de fractura.

Este efecto es irreversible, por lo que si se opera sucesivamente de esta manera, entonces al cabo de n ciclos térmicos se tendrá que el tamaño de la grieta ha crecido hasta una expresión de la siguiente forma,

$$c_n = c_0 + \sum_{i=1}^{i=n} (K_M^2)_i \left(\frac{1}{\Delta T} \right)_i^2 \quad (3.10.16)$$

En esta última expresión (3.10.16), el término K_M^2 que es una constante dependiente de las propiedades del material refractario. A medida que se suceden las carreras o ciclos de trabajo del convertidor, las propiedades del material se van modificando debido a las variaciones de temperaturas y otros fenómenos tales como a la continua infiltración del ladrillo poroso y la formación de sustancias sólidas al interior de este⁵³. En consecuencia, el valor de K_M^2 cambia de un ciclo a otro, o sea,

$$(K_M^2)_i = 2 \left(\frac{Z}{Y} \frac{1-\nu}{\alpha} \sqrt{\frac{\gamma}{E}} \right)_i^2 \quad (3.10.17)$$

La grieta una vez que ha crecido hasta el tamaño crítico dada por la ecuación (3.10.14) genera la fractura del ladrillo. Para determinar el momento en el cual ocurre esta situación, se debe igualar la expresión (3.10.16) con la expresión (3.10.14) para un esfuerzo crítico de ruptura σ_f^* , o sea,

$$c_n = c_0 + \sum_{i=1}^{i=n} (K_M^2)_i \left(\frac{1}{\Delta T} \right)_i^2 = \left(\frac{Z}{Y} \right)^2 \frac{2\gamma E(T)}{(\sigma_f^*(T))^2} \quad (3.10.18)$$

Si se considera conocido todos los factores que participan en la ecuación (3.10.18), entonces la única incógnita será el contador temporal “n”, o sea, el número de ciclos térmicos a los cuales ha sido sometido el ladrillo. En consecuencia, las soluciones para “n” en la ecuación (3.10.18) permiten determinar el momento más probable de la fractura por choque térmico del ladrillo. Sin embargo, esto es un problema difícil de resolver puesto n o sea lleva cuenta de las veces que el ladrillo es sometido a ciclos térmicos durante el proceso de conversión.

Para solucionar esta complicación, es razonable asumir que cada carrera esta compuesta de 4 ciclos térmicos, cada uno correspondiente al momento de carga y soplado. Luego, cualquier solución para “n” en la ecuación (3.10.18) al ser dividido en cuatro nos dará el numero de carreras que se requiere para que el ladrillo se fracture.

La determinación del momento en el cual se produce la fractura del material refractario, tal como se ha descrito en la ecuación (3.10.18), es un proceso iterativo. A continuación, se describen los pasos del algoritmo de cálculo que ha sido programado en ambiente MATLAB para su lectura posterior en FEMLAB,

⁵³ La variación de las propiedades termo físicas y mecánicas del ladrillo refractario se han discutido en detalle en el [Capítulo 1 y 2 de la PARTE I](#), y sólo se utilizarán sus resultados en el presente desarrollo

$$\text{Inicial: } c_0 = 20 \times 10^{-6}; \sigma_f^* [MPa] = 2.07 + 6.48 \times 10^{-3} T_1; c_0^* = \left[\left(\frac{Z}{Y} \right)^2 \frac{2\gamma E}{(\sigma_f^*)^2} \right]_{n=0};$$

$$\text{Ciclo 1: } n = 1; c_1 = c_0 + \frac{K_M^2}{(\Delta T)^2}; \sigma_f^* [MPa] = 2.07 + 6.48 \times 10^{-3} T_1; c_1^* = \left[\left(\frac{Z}{Y} \right)^2 \frac{2\gamma E}{(\sigma_f^*)^2} \right]_{n=1}$$

$$\text{Si } c_1 \geq c_1^* \Rightarrow \text{Fractura} \Rightarrow n = 0$$

$$\text{Si } c_1 < c_1^* \Rightarrow n = 2$$

$$\text{Ciclo 2: } n = 2; c_2 = c_0 + \sum_{i=1}^{i=2} \left(\frac{K_M^2}{(\Delta T)^2} \right)_i; \sigma_f^* [MPa] = 2.07 + 6.48 \times 10^{-3} T_2; c_2^* = \left[\left(\frac{Z}{Y} \right)^2 \frac{2\gamma E}{(\sigma_f^*)^2} \right]_{n=2}$$

$$\text{Si } c_2 \geq c_2^* \Rightarrow \text{Fractura} \\ \Rightarrow n = 0$$

$$\text{Si } c_2 < c_2^* \Rightarrow \text{ira } n = 3$$

$$\text{Ciclo 3: } n = 2; c_3 = c_0 + \sum_{i=1}^{i=3} \left(\frac{K_M^2}{(\Delta T)^2} \right)_i; \sigma_f^* [MPa] = 2.07 + 6.48 \times 10^{-3} T_3; c_3^* = \left[\left(\frac{Z}{Y} \right)^2 \frac{2\gamma E}{(\sigma_f^*)^2} \right]_{n=3}$$

$$\text{Si } c_3 \geq c_3^* \Rightarrow \text{Fractura} \\ \Rightarrow n = 0$$

$$\text{Si } c_3 < c_3^* \Rightarrow \text{ira } n = 4$$

Ciclo n: ... sucesivamente hasta la n – ésimo ciclo

(3.10.19)

10.7.5. Espesor de material fracturado

En orden a determinar la cantidad de material que ha sido fatigado y que posteriormente se desprende, es necesario determinar el espesor o nivel al cual se produce la fisura mayor del refractario. Este es un problema extremadamente complejo más aún en los materiales refractarios comerciales utilizados en el proceso de conversión. Sin embargo, para poder estimar una aproximación al nivel de fractura, se propone el siguiente mecanismo de fractura⁵⁴ del ladrillo,

⁵⁴ REFRACTORY LINER MATERIALS USED IN SLAGGING GASIFIERS. James P. Bennett, Ceramic Engineer and Kyei-Sing Kwong, Ceramic Engineer, U.S. Dept. of Energy - Albany Research Center, 1450 Queen Ave SW, Albany, OR, USA 97321.

Etapa	Esquema
1) El refractario posee un defecto inicial.	
2) Durante el precalentamiento se inducen nuevas grietas debido a choque térmico	
3) Comienza el proceso y con ello la infiltración de escorias y matas a través de la porosidad del ladrillo y desde la cara caliente. La corrosión superficial también comienza	
4) La formación de las grietas comienza debido a ciclos térmicos, acumulación de esfuerzos y creep en la interface infiltrado – ladrillo	
5) Formación de un espacio vacío. Las grietas se juntan – se forma un espacio vacío – Spalling (peeling) comienza – creep ocurre y la escoria penetra por la cara caliente - la corrosión por la cara caliente continúa	
6) Renovación del ciclo: El material se desprende y las etapas 3, 4 y 5 se repiten hasta el término del proceso.	

En el mecanismo descrito, se hacen las siguientes hipótesis,

- I) El nivel de infiltración corresponde aproximadamente al nivel de la fractura del material refractario. Este nivel corresponde aproximadamente a la isoterma crítica de solidificación T_s , de la fase líquida infiltrada.
- II) Se ha despreciado otros efectos como creep y erosión debido a que no se tiene información y escapa a los objetivos trazados en este capítulo

La solución ha sido realizada mediante simulación numérica, y los resultados se encuentran en la [Parte IV](#).

11. MODELO DE DESGASTE NODAL

11.1. Introducción

En la actualidad, el problema de determinar perfiles de corrosión de materiales refractarios se realiza de acuerdo a diversos modelos de corrosión o técnicas de estimación de espesores infiltrados. En general, el procedimiento consiste en determinar mediante test de laboratorios alguna expresión cinética de la velocidad de corrosión y luego calcular el avance del frente de corrosión al cabo de cierto intervalo de tiempo. Otras técnicas, se basan en la medición directa de las zonas afectadas de la mayor corrosión, como por ejemplo la zona de las toberas de un Convertidor *Pierce – Smith*, o la solera de un horno eléctrico o el crisol de un alto horno ya que esto representa la condición más crítica. Sin embargo, todas estas técnicas poseen en común limitantes que se describen a continuación:

- *Los resultados obtenidos son perfiles planos o valores promedios a lo largo de una superficie.* El método de estimar una velocidad de corrosión para todo el perfil redonda en resultados de perfiles planos de corrosión del refractario, lo cual resulta inconveniente por cuanto no se diferencia las zonas más críticas y las zonas menos atacadas.
- *No se considera el efecto de la variación de las propiedades de los fundidos y refractarios como tampoco la variación de coeficientes de difusión o transporte de calor.* El hecho de que no se considere el efecto de la variación de las propiedades ni de los coeficientes que tiene que ver con la cinética de la corrosión del material refractario, es un gran inconveniente pues ante esta situación no se puede pensar en soluciones a un tipo determinado de corrosión, ya que al no considerarse el efecto que ejerce la temperatura sobre propiedades y coeficientes (que son todos térmicamente activados⁵⁵), no se podrá vislumbrar cual es el mecanismo o los mecanismo que gobiernan la corrosión en particular. En consecuencia, eventualmente podrían plantearse soluciones para contrarrestar el ataque difusivo (mediante la adición de agentes pasavantes como óxidos) cuando en la práctica es el ataque por reacción química el que esta gravitando
- *El valor de la corrosión se supone constante en un prolongado lapso de tiempo.* Que se determinen valores constantes de velocidades de corrosión al cabo de un prolongado tiempo, puede eventualmente, inducir a errores. Se ha observado que la velocidad de corrosión va variando a medida que el ladrillo se va desgastando. Por ejemplo, en el convertidor PS se utiliza un parámetro para ir cuantificando semanalmente la corrosión del ladrillo conocido como factor de toberas, y las medidas de corrosión arrojadas por el factor de toberas, indican que en general, se establece un ciclo de velocidades de corrosión compuesta de corrosión química y fatiga térmica y una eventual pasivación del ladrillo, que se repiten hasta que en las últimas ciclos de soplado (las últimas 50 a 100 carreras) la situación se vuelve mas suave dando lugar a menor corrosión (y en algunos casos nula). La Figura III.11.1. representa muy bien este hecho
- *Se considera sistemas isotérmicos.* Como todos los coeficientes de transporte de calor y masa como las velocidades de reacción química dependen de la temperatura, es entonces claro que suponer perfiles isotérmicos en el revestimiento refractario inducirá a erróneas predicciones de perfiles de corrosión.

⁵⁵ Generalmente, las propiedades termo físicas dependen de la temperatura en una funcionalidad exponencial conocida como "ley de Arrhenius", aunque fue Eyring quien la enunció por vez primera, la dedicó al gran químico sueco Svant Arrhenius en honor a su trabajo.

Estos factores influyen fuertemente en la estimación de perfiles de corrosión, y para poder estimarlos de una manera mas realista, se ha desarrollado un método de cuantificación de la corrosión de refractarios denominada modelo de desgaste nodal (MDN).

El modelo de desgaste nodal MDN, se ha venido desarrollando y aplicando a procesos de corrosión de cerámicos y refractarios constituyentes de hornos siderúrgicos con bastante éxito⁵⁶. Esta técnica logra mejores resultados de perfiles de corrosión ya que a diferencia de los métodos tradicionales, si considera la variaciones locales de corrosión.

El MDN, se basa en la estimación de propiedades y coeficientes en los nodos de una región compuesta de fluidos y sólidos para luego utilizar estos resultados en estimar la tasa de corrosión local del sólido refractario. A posteriori, se determina el espesor local corroído al cabo de cierto intervalo de tiempo deseado, obteniéndose así un nuevo perfil producto de la corrosión del refractario. Este es un proceso iterativo, por lo que una vez obtenido el nuevo perfil puede volver a aplicarse el proceso de cálculo y de esta manera ir obteniendo sucesivos perfiles conforme transcurre el lapso de tiempo deseado.

En el caso del convertidor PS⁵⁷, se aplica el MDN para obtener una mejor estación del perfil de corrosión en la zona de toberas. Esto involucra el conocimiento de modelos de corrosión química y desgaste termomecánico del convertidor, lo cual ya ha sido desarrollado y presentado en los capítulos previos.

A continuación, se describe la metodología del MDN y su aplicación al caso del convertidor PS, los resultados se muestran en el [Capítulo 10 de la Parte III](#).



⁵⁶ M. F. Barbés F., " El Modelo de Desgaste Nodal (MDN) en la simulación y diseño de crisoles de alto horno". Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2004

⁵⁷ L. F. Verdeja; R. Parra; R. Parada; C. Marcos; C. Goñi; M^a. F. Barbés: "Aplicación del MDN al estudio de los convertidores Peirce – Smith". Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 [2] 203-205 (2004).

11.2. Fundamentos del MDN

11.2.1. Esquema de aplicación del MDN

Desde la perspectiva de la aplicación ingeniería del MDN, este es una técnica que requiere la resolución de varios problemas individuales. Por ejemplo, la resolución del problema térmico para poder evaluar las propiedades y coeficientes de los materiales involucrados. También se requiere la deducción de alguna expresión cinética para la velocidad de corrosión del refractario. Por otro lado, se requiere la construcción de un modelo físico del refractario en donde trazar la red nodal del MDN y poder determinar los perfiles de corrosión. Cada uno de estos problemas representa una etapa que debe ser resuelta en forma consecutiva en orden a obtener resultados de corrosión. Así, la interrelación entre el MDN y los distintos problemas escritos, puede presentarse en el siguiente flujo grama de la [Figura III.11.2.](#),

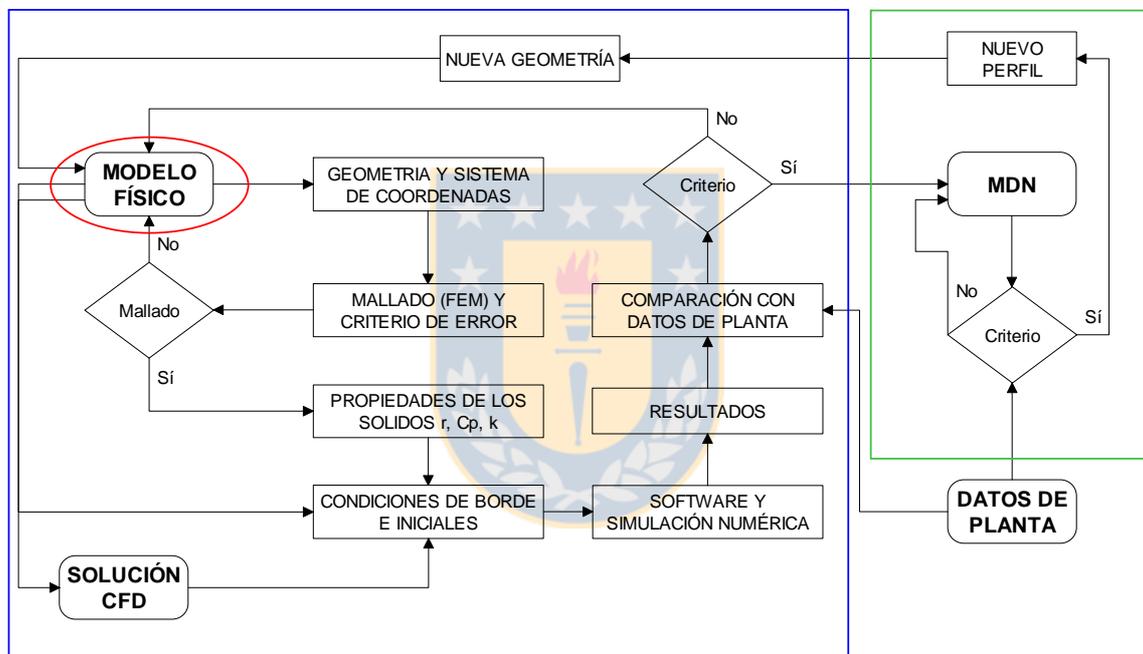


Figura III.11.1. Diagrama de bloques el proceso de cálculo del MDN

En el flujo grama de la [Figura III.11.1.](#), puede verse las distintas etapas del MDN y control de flujo de los algoritmos involucrados. El punto de partida es el modelo físico del problema a resolver lo que generalmente (y por el tipo de aplicaciones por las cuales fue motivada la implementación del MDN) corresponde aun horno, un reactor u otro equipo a base de refractarios que trabajan a muy elevada temperaturas; por ello el modelo físico se ha señalado en una elipse roja. El modelo físico puede ser entendido como una abstracción global del sistema al cual se le aplicara el MDN.

11.2.2. Definición de la superficie nodal de aplicación

La corrosión de un material sólido ocurre generalmente desde la superficie que esta en contacto con otros materiales fluidos y en muy raras situaciones la corrosión se observa en la frontera común a dos materiales sólidos lo que no corresponde al caso bajo estudio. El caso que nos

interesa se refiere a la corrosión de materiales refractarios (sólidos) por contacto con fluidos (fundidos). En este sentido, se define como el dominio de aplicación del MDN a la superficie que comienza en la frontera común de la fase fundida corrosiva y el sólido refractario.

Se debe dejar en claro que no necesariamente esta frontera sólido – líquido corresponderá a la frontera física coincidente con la superficie interna del convertidor. Quizás este sea el caso al comienzo del proceso de corrosión, pero a medida que esta progresa se van generando superficies infiltradas de líquidos la corrosión prosigue en el interior del ladrillo. En algunos casos y dependiendo de las condiciones, puede tomar lugar una corrosión que a medida que avanza va consumiendo material, pero en otras circunstancias el avance de la infiltración va dejando un sólido muy debilitado que por efectos termo mecánicos llega un momento en el cual se fractura y desprende. En concreto, se acepta como la superficie de corrosión

Para introducir el modelo de desgaste nodal es necesario definir cierta nomenclatura y elementos que a continuación se detallan:

- Dominios de los materiales: fluido Ω_f y sólido Ω_s
- Interface: $\partial = \Omega_f \cap \Omega_s$

Se considera que la corrosión del material refractario comienza en la interface ∂ y de ahí avanza según sean las condiciones hacia el material de interés. En el caso del convertidor PS, claramente el material de interés lo representa el ladrillo refractario Ω_s y el fluido corresponderá al fundido infiltrante Ω_f , la interface entre ambas fases es la región de contacto por la cual comienza a efectuarse el proceso de corrosión, ∂ .

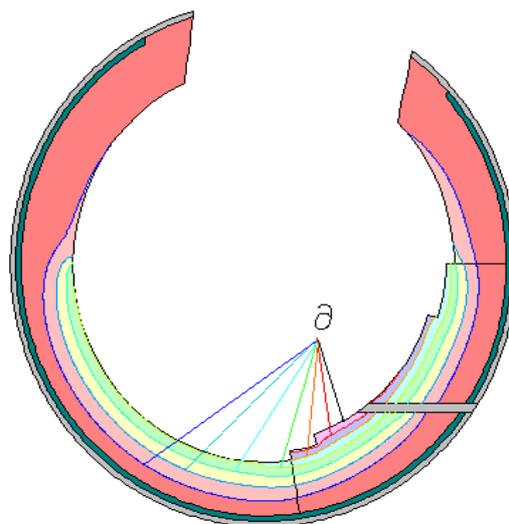


Figura III.11.2. Superficies de corrosión ∂

Como lo muestra la [Figura III.11.2.](#), cada línea de contorno representa una superficie de corrosión y en ellas puede notarse el avance de esta superficie a través del dominio sólido que constituye el manto refractario. En un sentido amplio, se puede decir que la interface ∂ corresponde al frente de corrosión en todo momento y como el problema de la corrosión significa una redefinición instantánea de la interfase, puesto que el desgaste del material sólido refractario por la corrosión es un proceso dinámico en el cual la frontera se mueve, entonces es lógico establecer lo siguiente,

$$\partial = \partial(t) \quad (11.1)$$

Esto significa que la frontera “se mueve” en el tiempo. En consecuencia el problema de modelar la corrosión del refractario se puede entender como un problema en el cual se debe determinar la velocidad de avance del frente de corrosión del refractario, o sea,

$$\frac{d\partial}{dt} = \dot{\partial}(t) \quad (11.2)$$

La gran mayoría de los problemas que involucran una frontera móvil son de gran complejidad y no existe una solución analítica o una metodología general aceptada para plantearlos ni menos para resolverlos. Esto se debe a la gran no – linealidad de tales problemas que se ve reflejada en términos extras en las ecuaciones de conservación que se plantean como en las condiciones de borde del problema. También aporta complejidad, el que las propiedades termo físicas y termomecánicas son funciones variables que dependen generalmente de la variable dependiente a obtener, o sea, son formulaciones implícitas.

Es en este tipo de problemas es que los métodos de análisis numérico toman especial relevancia y posteriormente las aplicaciones computacionales para resolverlos son condición necesaria. Es en este escenario que la utilización de los elementos finitos es una herramienta imprescindible a la hora de resolver las ecuaciones planteadas.

11.2.3. Red nodal del MDN

La red nodal del MDN corresponde a una discretización desde la interface ∂ hacia el interior del sólido refractario. Estos nodos son los puntos de cálculo del MDN y aquí se definen las propiedades del fundido y sólido que intervienen en la expresión de la velocidad global de corrosión. Por ejemplo, en la siguiente [Figura III.11.3.](#), se muestra la red nodal inicial del MDN que coincide con la interfase líquido – sólido (fundido – refractario),

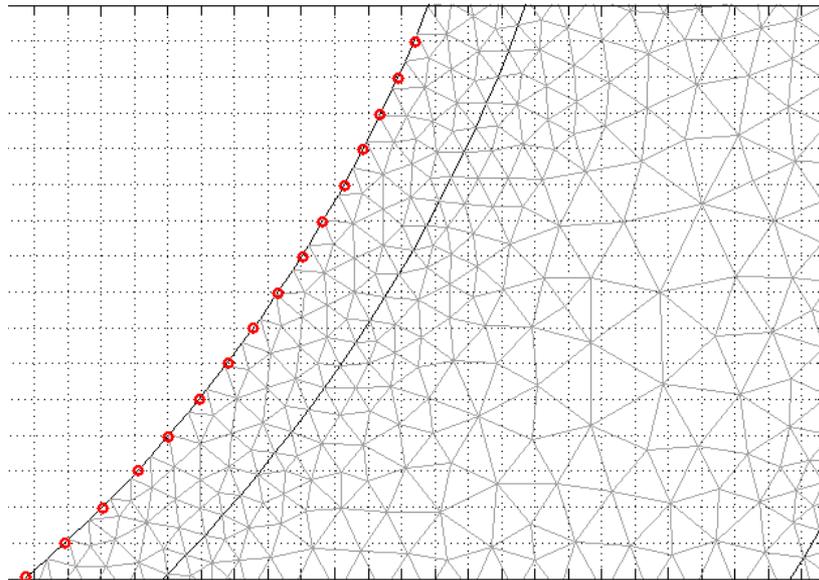


Figura III.11.3. Red nodal inicial del MDN dada en círculos rojos, y la malla del método numérico MEF para resolver las ecuaciones en el campo refractario.

Se debe tener en cuenta que las mallas trazadas por algún método numérico como el FEM, MVF⁵⁸ o MDF⁵⁹ para determinar los campos térmicos del material sólido, no condicionan necesariamente la red nodal del MDN mas que en cuanto a garantizar cierto nivel de exactitud y convergencia. Esto significa que la red nodal del MDN no necesariamente deberá coincidir con la malla numérica trazada para calcular temperaturas. Estas son discretizaciones diferentes por que poseen distintos objetivos. A continuación, se esquematiza en la Figura III.11.4., la diferencia mencionada entre ambas mallas, lo cual se ha visible cuando ya ha transcurrido algo de tiempo de desgaste del refractario.

⁵⁸ MVF: Método de los volúmenes finitos

⁵⁹ MDF: método de las diferencias finitas

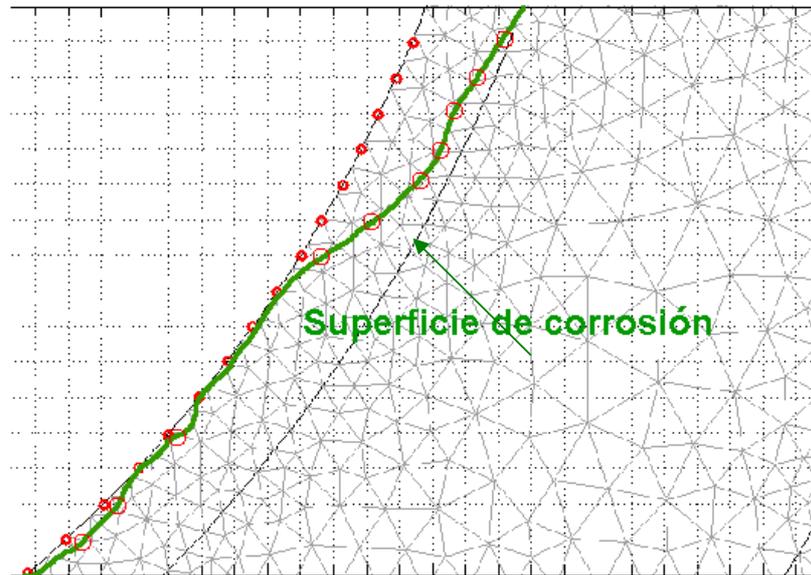


Figura III.11.4. Avance de la superficie de corrosión y su red nodal a través del campo refractario discretizado mediante el MEF.

El fundamento de esta hipótesis es el hecho de que los métodos numéricos de simulación son herramientas para resolver el problema térmico bajo cierto nivel de exactitud. Sin embargo, el que se quiera aplicar una red nodal en la superficie de corrosión para aplicar el MDN es otro problema y la única información que requiere el MDN de la malla FEM es la solución térmica y el nivel de exactitud, exclusivamente. De esto se puede inferir los siguientes comentarios:

- La malla del MDN no necesariamente debe coincidir con la discretización del dominio mediante MEF, MVF o MDF para la resolución del problema térmico.
- El nivel de exactitud del MDN dependerá de las soluciones obtenidas mediante el método numérico, en este caso el MEF. Una malla más fina en MEF nos dará soluciones más exactas por lo que la aplicación del MDN podrá ser mas fino y los perfiles obtenidos serán más suaves.
- Las velocidades nodales de corrosión son unidimensionales por lo que la geometría no importa.
- El MDN es un método inherentemente local, por lo que necesita necesariamente calcular las propiedades locales del fluido y el sólido en la superficie de corrosión. De no ser así, el MDN entregaría perfiles planos y uniformes en toda la superficie de corrosión.

11.2.4. Discretización del tiempo

Debido a la imposibilidad de resolver tan prolongados períodos de tiempo en simulación computacional, se hace una discretización del tiempo a simular y se resuelven los problemas en forma estacionaria en cada una de las discretizaciones del tiempo. El resultado es una solución definida a tramos que puede ser suavizada mediante interpolación o alguna función suavizadora. Sin embargo, claro esta, mientras mas pequeños sean los saltos de tiempos en los cuales se resuelve el problema, entonces mas suave resultara la solución.

Como ya se ha hecho mención, la superficie de corrosión corresponde a una frontera móvil, por lo que el contorno del dominio del sólido debe ser redefinido continuamente conforme la superficie de corrosión avanza, $\partial(t)$. Sin embargo, la mayoría de las veces, la solución de este problema requiere de demasiados recursos computacionales y constituye un complejo problema donde los métodos numéricos de solución o “*solvers*”⁶⁰ no siempre son los adecuados en los paquetes de software comerciales, al fenómeno particular. Es en estas situaciones que se recurre a eliminar la variable tiempo de las formulaciones a través de la discretización temporal, la cual se realiza de la siguiente forma,

- i) Conocer el tiempo total τ_T , dentro del cual se quiere resolver el problema del avance de la corrosión. Este tiempo por lo general, corresponde a la vida media de un convertidor PS convencional, digamos 420 carreras = 4.536×10^6 [s] de sólo soplado.
- ii) Dividir el tiempo total en n intervalos regulares, por ejemplo $\tau = \frac{\tau_T}{n}$. En el caso del convertidor PS, es conveniente dividir el tiempo total cada 50 carreras. Esto se debe a que la fatiga térmica es observable cada 50 carreras aproximadamente, y si se divide el tiempo a un valor mayor entonces se pierde información acerca de la corrosión por fatiga térmica.
- iii) Aplicar el MDN en estado estacionario según el esquema de la [Figura III.11.1.](#), para el primer lapso temporal. Se debe aplicar como condición de borde a la frontera inicial sin corrosión, $\partial(0)$. La solución, determinara el desplazamiento de la frontera o superficie de corrosión, hacia una nueva posición constituyendo la nueva superficie de corrosión, $\partial(\tau)$. Guardar todos los resultados.
- iv) Aplicar el MDN en estado estacionario para el segundo lapso temporal y considerando como condiciones de borde la frontera $\partial(\tau)$ obtenida anteriormente. La solución, determinara el desplazamiento de la frontera o superficie de corrosión, hacia una nueva posición constituyendo la nueva superficie de corrosión, $\partial(2\tau)$. Guardar todos los resultados.
- v) Se procede de esta manera “ n ” – veces, en forma sucesiva hasta completar el tiempo total de análisis dado al comienzo, τ_T . Esto significa que se obtiene finalmente la frontera o superficie interna del Convertidor al final de su vida útil, o lo que es equivalente,

$$\partial(\tau_T) = \partial(n\tau) \tag{11.3}$$

Esquemáticamente, el proceso descrito equivale a lo siguiente,

⁶⁰ Todos los software comerciales de simulación numérica poseen algoritmos para resolver los problemas y se les conoce como *solvers* (resolvedores). Debido al carácter comercial de estos *solvers*, es que no se pueden editar y no es posible interactuar con ellos.

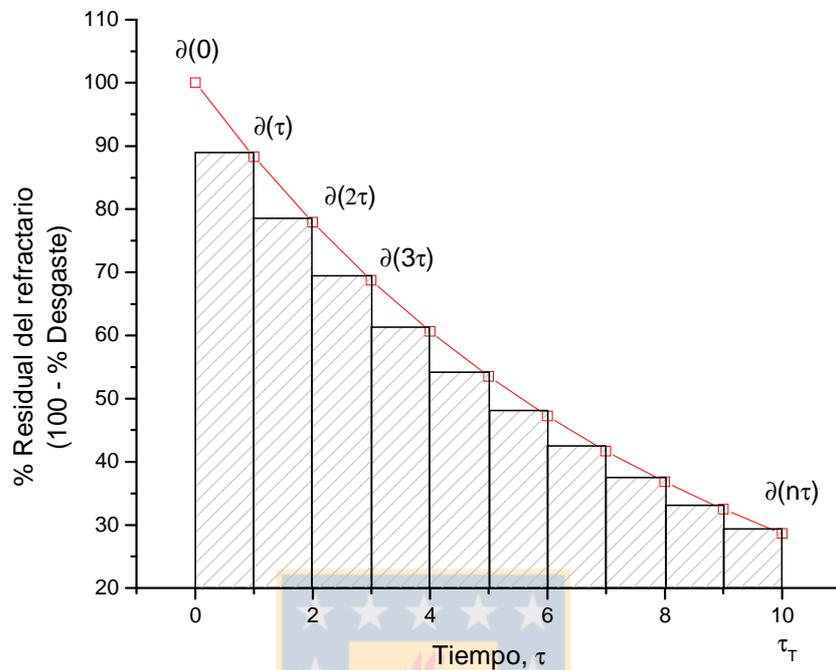


Figura III.11.5. Discretización del tiempo de cálculo del MDN

Como se aprecia en el esquema de la Figura III.11.5., si el intervalo temporal se hace cada vez menor entonces la discretización del tiempo se hace mucho más fina y en consecuencia se obtendrían resultados mucho más exactos. Sin embargo, la mayoría de las veces un paso temporal de 50 carreras es bastante aceptable para el nivel de error e información *feed – back* de la que se dispone en la realidad.

11.2.5. Propiedades y coeficientes

Como ya se ha hecho mención, una cualidad que distingue al MDN de otras metodologías de estimación de perfiles de corrosión, es que el MDN considera la variación de las propiedades de los fluidos y sólidos involucrados en el proceso. Esto representa una gran ventaja puesto que la variación de las propiedades de los fundidos in filtrantes afectan fuertemente su comportamiento cinemático como reactivo y en el caso de los ladrillos a su resistencia a las sollicitaciones termo mecánicas y químicas. Las propiedades más relevantes de interés en el caso de la corrosión del refractario del CPS se pueden listar a continuación,

Tabla III.11.1. Propiedades materiales involucradas en el MDN

Propiedad	Símbolo
Densidad	ρ
Viscosidad	μ
Conductividad térmica	k
Capacidad calorífica	C_p
Tensión superficial	σ
Angulo de contacto	θ
Difusividad de materia	D
Difusividad térmica	α_{ter}
Emisividad térmica	ε
MOR, Esfuerzo crítico de fractura	MOR, σ_f^*
Modulo de <i>Young</i>	E
Modulo de <i>Poisson</i>	ν
Expansión térmica	α
Porosidad	P
Tamaño de grano	d

Todas las propiedades listadas dependen de la temperatura excepto la porosidad, por lo que la resolución del problema térmico del refractario del convertidor PS es el paso esencial para poder determinar con mayor exactitud los valores de las propiedades de los materiales

Como todo fenómeno natural, los distintos materiales en un sistema interactúan entre si transfiriéndose entre materia y/o energía por lo que entre ellos se establece un flujo neto, y esto lo hacen a mediante mecanismos de transporte según sea lo que se va a transportar. En el caso de la corrosión del ladrillo refractario lo primero que interesa es el transporte de calor lo cual se realiza mediante mecanismos físicos tales como la conducción, convección y radiación de energía. Una forma de cuantificar el transporte de cada mecanismo, es el uso de coeficientes que a continuación se nombran,

Tabla III.11.2. Coeficientes de transporte

Coeficiente	Descripción	Uso	Símbolo
Transferencia de calor convectivo	Cuantifica la densidad de flujo calórico neto para un gradiente de temperatura dado cuando interviene la convección	Transporte de calor cuando interviene un fluido	h_c
Transferencia de calor por radiación	Cuantifica la densidad de flujo calórico neto para un gradiente de temperatura dado cuando interviene la radiación	Transporte de calor cuando interviene la radiación	h_R
Transferencia de masa	Cuantifica la densidad de flujo másico neto que se transfiere en la capa límite difusiva aledaña al refractario.	Transporte de masa durante la disolución del refractario.	h_m

11.3. Resolución de la ecuación del calor mediante el MEF

El MEF pertenece a la gran familia de los métodos numéricos utilizados en ciencias e ingeniería para la resolución de problemas de gran envergadura como por ejemplo la resolución de ecuaciones en derivadas parciales aplicadas a dominios no uniformes. Este método consiste en la discretización de un dominio al cual se le aplicara la ecuación del calor, luego se aproxima una solución en cada elemento de discretización, enseguida la solución de todos estos elementos son ensamblados manteniendo ciertas restricciones como ser la unicidad de la solución en los nodos comunes, finalmente se procede a una interpolación de las soluciones nodales hacia el interior de cada elemento. De esta manera resulta una solución general que consiste en la unión de varias pequeñas aproximaciones de la solución real. En el caso de este trabajo de Tesis, se utiliza el MEF por varias razones: i) La geometría no uniforme del convertidor, ii) La gran cantidad de incógnitas generadas al programar propiedades y coeficientes variables, iii) Disposición de Software y Hardware, iv) Posibilidad de simular ciertas funciones escalares tales como el avance de la corrosión, temperaturas y coeficientes.

A continuación, en la [Figura III.11.6.](#), se define el flujo de acciones a seguir para la resolución del problema térmico en este trabajo de Tesis.

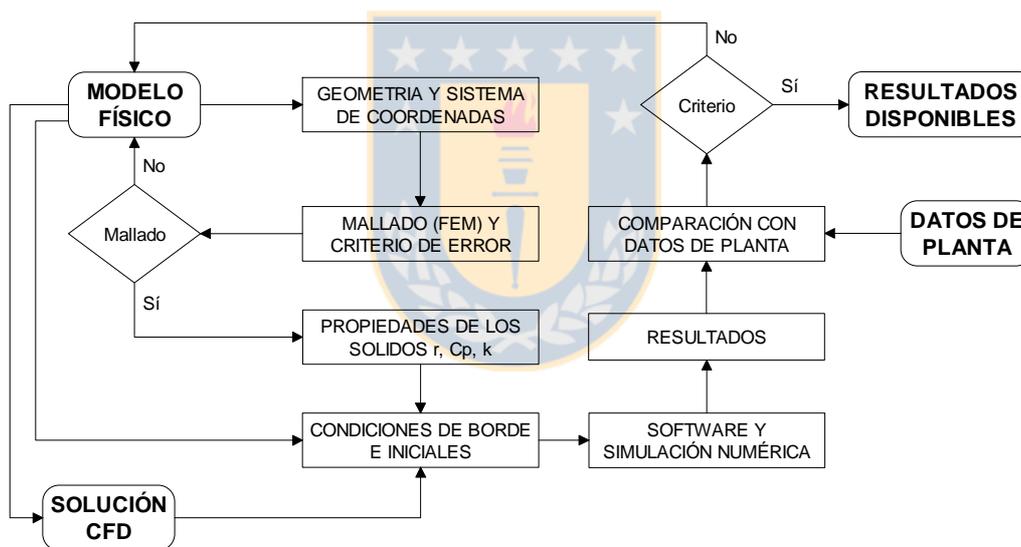


Figura III.11.6. Flujo grama de acciones a seguir en orden a resolver el problema térmico

11.3.1. El modelo físico

El modelo físico es el punto de partida, y corresponde a una abstracción del convertidor PS y su proceso asociado y en él se debe asociar una geometría con el tipo de materiales, propiedades, temperaturas, coeficientes y proceso. Por cierto el modelo físico también deberá tener su mallado y red nodal las cuales permitirán determinar en forma numérica, la solución al problema del desgaste del refractario.

Dentro de las características que debe cumplir el modelo se pueden nombrar las siguientes:

- *El modelo debe ser práctico.* Esto quiere decir que debe ser capaz de ser modificado en forma fácil tanto en su geometría como en su mallado, ya que las distintas configuraciones a probar

sólo se distinguirán en pequeños detalles puesto que grandes cambios estructurales por lo general no son permitidos en las plantas piro metalúrgicas.

- *El modelo debe ser económico.* Esto significa que el consumo de recurso computacional deberá ser el mínimo posible. Esto implica tomar en cuenta dos cosas, el mallado y el grado de exactitud requerido.
- *El modelo debe ser lo más simple posible.* Las complejidades innecesarias deben ser eliminadas ya que a igualdad de resultados entre un modelo simple y uno complejo, este último significa pérdida de tiempo y recursos computacionales.
- *Exactitud.* Los valores de temperaturas medidos en la práctica no poseen una gran exactitud. Estos poseen alta varianza pero un grado de certeza en torno a la media aceptable. Es difícil cuantificar esto en la realidad, por ello no se requieren grandes grados de exactitud en las simulaciones puesto que además, su validación no sería posible con las actuales mediciones. Esto se puede entender diciendo que el modelo no puede ser más exacto que las mediciones reales.

En general, las propuestas de alternativas más óptimas a las operaciones convencionales no son atractivas a las plantas industriales si estas alternativas implican grandes cambios de los hornos, y por ello se debe trabajar con configuraciones simples que puedan llevarse a cabo en la industria. Además, se debe tomar en cuenta que la práctica piro metalúrgica permite poca o nula medición debido a la gran dificultad que presenta el tipo de proceso a elevada temperatura, de cuantificar.

11.3.2. Mallado y criterios de error

El mallado esta relacionado con el porcentaje de error requerido en los cálculos, ya que una mallado grosero entregará mayores márgenes de error que un mallado fino. Pero la dificultad de trabajar con mallas muy finas esta relacionada con la capacidad de cálculos del computador, ya que mallas muy finas aunque entregan márgenes de error muy bajos, consumen demasiado recurso computacional lo cual no siempre esta disponible, por ello se prefiere comenzar con mallas groseras e ir afinando la malla hasta obtener el error aceptable y que la malla pueda ser operable en el computador.

Por otro lado, si el modelo físico ha sido representado mediante una geometría virtual complicada exenta de simetrías, entonces lo más probable es que las mallas resultantes requieran de un alto nivel de fineza en ciertas zonas de la geometría, lo cual trae como consecuencia un mayor requerimiento computacional. Por ello, es necesario volver a trabajar la geometría del modelo físico hasta un nivel óptimo que este acorde con el mallado requerido. En esta situación, siempre es recomendable partir de geometrías lo más simple y simétricas dentro de lo posible, luego si estas geometrías logran errores de cálculos mas allá de lo permisible, entonces se debe subir el nivel de complejidad de las geometrías hasta obtener un óptimo con el nivel de mallado.

Una vez realizada la malla, se esta en condiciones de atribuir las propiedades termo físicas representativas de cada material sólido del modelo físico. En este caso, y dependiendo del grado de complejidad y nivel de cálculos que se requiere, es posible utilizar propiedades funcionales como propiedades constantes. Por ejemplo, los materiales fluidos como el fundido y los gases, requieren propiedades funcionales ya que varían apreciablemente con la temperatura. En el caso de los materiales sólidos, la conductividad térmica y propiedades termomecánicas son funciones de la temperatura.

11.4. Aplicación del MDN a los convertidores Peirce – Smith

La aplicación del MDN a la corrosión del revestimiento refractario, requiere del conocimiento de los siguientes aspectos:

- La geometría inicial del sólido a estudiar
- El campo térmico
- Un modelo cinético de corrosión (velocidad global de corrosión)
- Las propiedades de los materiales sólidos y fluidos que intervienen en el proceso.
- Los coeficientes de transferencia de masa y calor
- Las constantes que intervienen en los modelos fenomenológicos y empíricos utilizados para describir el sistema y proceso.

El campo térmico es necesario conocerlo por cuanto el MDN es un método local y necesita conocer en cada nodo de aplicación, la temperatura nodal. Por ello es necesario resolver primeramente el problema. Una vez resuelto el problema térmico, lo cual incluye la determinación de temperaturas nodales como flujos de calor, se esta en condiciones de evaluar propiedades, coeficientes, y otras variables que dependan de la temperatura.

Se requiere un modelo cinético de corrosión por cuanto el MDN necesita evaluar el desplazamiento de los nodos en donde esta ocurriendo la corrosión. Estos nodos son claramente los comunes a las fases fundido y ladrillo refractario. Es importante destacar que aunque se requiere un modelo cinético o ecuación de velocidad global de corrosión, no se requiere conocerla en completamente. En otras palabras, lo que el MDN requiere conocer en cuanto a la cinética de corrosión, es la forma genérica de un modelo de corrosión y si esta incluye parámetros desconocidos como coeficientes de difusión, energías de activación o constantes de velocidad especifica de reacción, estos podrán ser autodeterminados por el MDN durante el feed-back con valores de mediciones experimentales o medidas de planta. También a la inversa, el MDN puede prescindir de datos de planta o experimentales, pero necesariamente deberá conocerse completamente los modelos cinéticos y parámetros involucrados en la cinética de corrosión. Lo anterior es un punto de suma importancia, y se puede resumir en el siguiente flujo grama.

Las propiedades de los materiales y coeficientes involucrados en los procesos de transporte, claramente dependen de la temperatura. En la [Parte I](#), se entregan las propiedades en términos de la temperatura lo cual se requiere como datos de entrada al MDN. La entrada o INPUT de propiedades al MDN, se realiza mediante algoritmos programados en MATLAB 6.5 a la forma de ficheros *.m, luego estos ficheros que contienen la información necesaria son llamados desde el software FEMLAB para su utilización en la determinación de las propiedades y coeficientes en cada nodo de aplicación.

PARTE IV

MEDICIONES Y RESULTADOS



12. RECOPIACIÓN DE DATOS OPERACIONALES

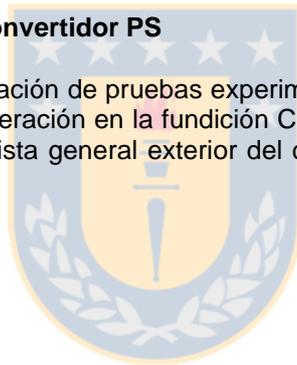
El presente [Capítulo](#), tiene como objetivo mostrar la toma de recopilación experimental realizado para validar los resultados obtenidos a través del desarrollo y aplicación de los modelos presentados.

Para la parte experimental del presente trabajo de tesis, se tuvo la posibilidad de recopilar información valiosa sobre la evolución térmica del convertidor *Peirce – Smith*, tanto en su etapa de calentamiento como de proceso. Esto constituye una gran ventaja puesto que actualmente este tipo de información no está disponible y muchas veces no existe. Además, fue posible la medición directa del nivel de desgaste y corrosión del ladrillo refractario en la zona de toberas, lo que constituye una valiosa información de validación de resultados modelados.

Por otra parte, fue posible la observación de las características que presentaba las paredes internas del convertidor a medida que avanzaba el periodo de funcionamiento de este. Además, se hicieron exámenes morfológicos a ladrillos de la zona de toberas pudiéndose constatar fenómenos como desgaste por fatiga térmica, corrosión e infiltración. También se hicieron pruebas en cuanto a la medida de su porosidad que tan relevantes es en el desgaste general del horno.

12.1. Descripción general del convertidor PS

El convertidor utilizado en la realización de pruebas experimentales correspondió al convertidor *Peirce – Smith* #1 que entro en operación en la fundición Chagres de Anglo – American CHILE a comienzos del año 2001. Una vista general exterior del convertidor mencionado se muestra en la [Figura IV.12.1.](#),



[Figura IV.12.1.](#) Convertidor PS #1 de Fundición Chagres – Anglo American CHILE

Como se puede apreciar en la [Figura IV.12.1.](#), se muestra el detalle de la línea de toberas por las cuales se realiza el soplado de aire enriquecido con oxígeno. Esta línea posee 30 toberas ordenadas en forma regular a la misma altura y todas del mismo diámetro interno. En la zona superior se detalla un sistema de tuberías por las cuales circula el aire inyectado en toberas, como también el piñón mediante el cual el convertidor puede rotar sobre su eje en lo que se conoce como movimiento basculante. El movimiento basculante del convertidor es muy

importante por cuanto permite el vaciado de las escorias líquidas y cobre blister generado por el proceso, y este movimiento se realiza sólo en los momentos de carga y descargas y nunca durante el soplado. En su parte media, el convertidor posee una boca por la cual se realiza la alimentación de eje, fundentes, scrap¹ y grabillas². También por esta misma boca se realiza el vaciado de escorias y producto final, cobre blister. Debido a la generación de gases durante el proceso, se ha implementado un sistema de captación mediante una campana ubicada sobre la boca del convertidor. Sin embargo, debido a la característica semicontinua del proceso de conversión, siempre ocurren emanaciones fugitivas de gases producidos por el proceso en los momentos de vaciado y cargado del convertidor.

La mampostería refractaria del convertidor se compone principalmente de ladrillos refractarios básicos de magnesita – cromita de calidad media y dispuesta en arcos se muestra en la siguiente [Figura IV.12.2.](#),



[Figura IV.12.2.](#) Detalle de la mampostería refractaria del convertidor en la zona de la boca³

Externamente, el convertidor está recubierto de una carcasa que se compone de un espesor de acero al carbono con una muy delgada capa de pintura de color gris tal como se muestra en la [Figura IV.12.1.](#) Esta carcasa de acero posee un espesor medio de 0.8 - 2.5 [cm], aproximadamente, considerando todos los efectos de curvatura y planchas de aceros adicionales como la que se muestra en la zona de toberas. Las propiedades de la capa de pintura son relevantes por cuanto los cálculos de pérdidas de calor en el manto por flujo radiativo hacia el ambiente, incide el tipo de pintura (color, rugosidad y la emisividad).

Entre la chapa externa y los ladrillos refractarios existe una capa de aislante refractario que promedia los 3 cm de espesor. En general, en las fundiciones se utilizan pastas o mezclas refractarias e inclusive algún plástico o papel como el material aislante. En el caso del CPS aquí mostrado, se utiliza el mismo ladrillo refractario que compone la pared del horno pero molido. En general, la práctica refractaria de los hornos industriales requiere que según sea la zona de trabajo del horno, esta posea un tipo especializado de ladrillos, pero en el caso del CPS de Chagres, este posee un sólo tipo de ladrillo refractario de aproximadamente 61.5% magnesita y 19.3% cromita, con una porosidad media de 14%. En la zona de las toberas se utilizan ladrillos refractarios tipo llave de 18" de largo dispuestos en serie. En la nuca y guata del convertidor se utilizan ladrillos refractarios tipo llave de 13" también dispuestos en serie. Entre la zona de las toberas y la nuca se utilizan ladrillos tipo cuña de 15".

En la [Figura IV.12.3.](#), se muestra el detalle de los refractarios que componen el CPS. Debe destacarse que el convertidor al momento de comenzar su instrumentación y estudio, estaba completamente nuevo. De esta forma, los ladrillos exhibidos en la [Figura IV.12.3.](#) no poseen corrosión por lo que no presentan corrosión. Se puede observar que la superficie de los ladrillos es lisa a simple vista y que la disposición de estos es a paso cruzado en casi toda la estructura del Convertidor.

¹ Scarp, se refiere a ánodos descartados o trozos de cobre residuales que son recirculados al convertidor.

² Grabillas, se refiere a los óxidos que han caído del convertidor y son recolectados con palas para ser recirculados al convertidor sólo en la primera etapa de la carrera, el escoriado.

³ Puede observarse de esta [Figura IV.12.2.](#), la disposición de arcos de ladrillos refractarios que conforman la boca del convertidor como también el cuerpo del horno.



Figura IV.12.3. Vista interior de la culata Sur del CPS #1

12.2. Instrumentación del convertidor

La instrumentación del convertidor ya ha sido presentada en el [Capítulo 6](#).

12.3. Mediciones térmicas durante la operación de calentamiento

Las mediciones térmicas del convertidor durante la operación de calentamiento, ya ha sido presentada en el [Capítulo 6](#).

12.4. Mediciones térmicas durante el proceso de conversión

12.4.1. Descripción del proceso de conversión

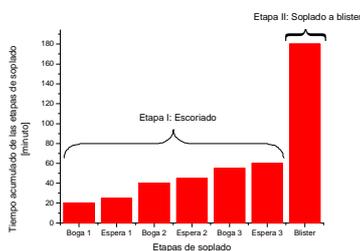
El proceso de conversión tiene como objetivo producir cobre blister a partir de una materia prima denominada eje proveniente de fusión flash. Este proceso consiste en la eliminación de hierro y azufre desde el eje líquido o mata de cobre. Para ello, se inyecta aire a través de toberas sumergidas horizontales, el cual ocasiona la oxidación de las impurezas hierro generando una escoria líquida descartable, y la oxidación del azufre generando una fase gaseosa que posteriormente es tratada para producción de ácido sulfúrico comercial.

Para poder llevar a cabo la conversión, es necesario realizar dos etapas el proceso, la primera correspondiente a la eliminación de hierro como escoria (escoriado), y la segunda correspondiente a la eliminación de azufre como gas (soplado a blister).

La primera etapa de conversión (escoriado), se efectúa a su vez, en tres sub – etapas conocidas como “bogas⁴”, estas corresponden a periodos cortos de soplado continuo en los cuales se carga y descarga eje y escorias, respectivamente. Esto se debe a que se debe generar la cantidad suficiente de metal blanco para la siguiente etapa de soplado a blister, lo cual implica soplar y descargar / cargar fundidos. Esta primera fase de conversión dura aproximadamente 1 hora.

⁴ Boga, es la denominación que se da en la práctica operacional de la conversión, a un periodo de tiempo de soplado en la etapa de escorificación. Suele durar entre 10 a 20 minutos dependiendo del nivel de mata producido.

La segunda etapa de conversión, se realiza mediante un soplado continuo de aire de aproximadamente 2 horas, hasta obtener el producto final o cobre blister⁵. El esquema de tiempo dado en la [Figura IV.12.4.](#), aclara esta descripción.

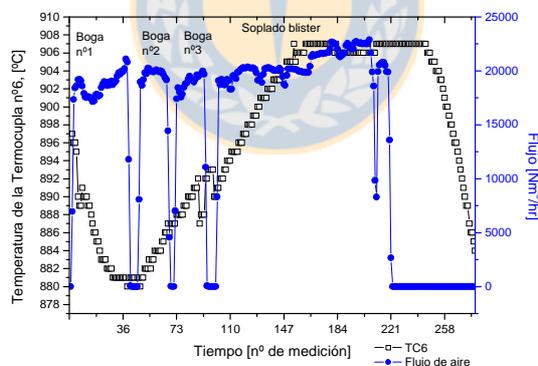


[Figura IV.12.4.](#) Duración de las etapas de soplado durante una carrera⁶ típica de conversión.

La secuencia mostrada en la [Figura IV.12.4.](#), corresponde a una sola carrera de una duración total aproximada de 3 horas. En la práctica industrial, la vida útil del convertidor esta compuesta de varias carreras similares a la mostrada en la [Figura IV.12.4.](#), pudiendo normalmente llegar a comprender 450 carreras, aproximadamente.

12.4.2. Monitoreo térmico de una carrera de conversión

El monitoreo de las temperaturas que alcanza el refractario del convertidor durante el proceso de conversión, se ha realizado simultáneamente con los flujos de aire inyectado por toberas. Esto permite un mayor nivel de conocimiento del proceso. En las curvas de la [Figura IV.12.5.](#), se muestra a modo de ejemplo, el resultado de temperaturas para la termocupla n°6 y el flujo de aire inyectado correspondiente.



[Figura IV.12.5.](#) Monitoreo térmico de la TC6 y flujo de aire inyectado al CPS, durante una carrera de conversión.

En esta [Figura IV.12.5.](#), se puede apreciar claramente las bogas de la primera etapa de escoriado. Aquí, se acusa la característica semicontinua de la operación lo cual se traduce en saltos de temperaturas y flujos debido a detenciones y comienzo de soplado. En seguida, aparece en forma continua y regular la segunda etapa de la conversión, la cual sólo se detiene al finalizar la carrera.

12.4.3. Monitoreo térmico de una campaña de conversión

⁵ El proceso físico químico se ha expuesto en el [Capítulo 7](#)

⁶ Carrera, es la denominación industrial que se le da la conversión de eje de cobre. Consiste en la etapa de escoriado que dura 1 hora aproximadamente, seguida de la etapa de soplado a blister con una duración aproximada de 2 horas. En consecuencia, una carrera dura 3 horas aproximadamente.

Análogamente, a lo expuesto en el punto 12.4.2., a continuación se muestra en la Figura IV.12.6., el registro de temperaturas obtenido para toda una campaña de conversión.

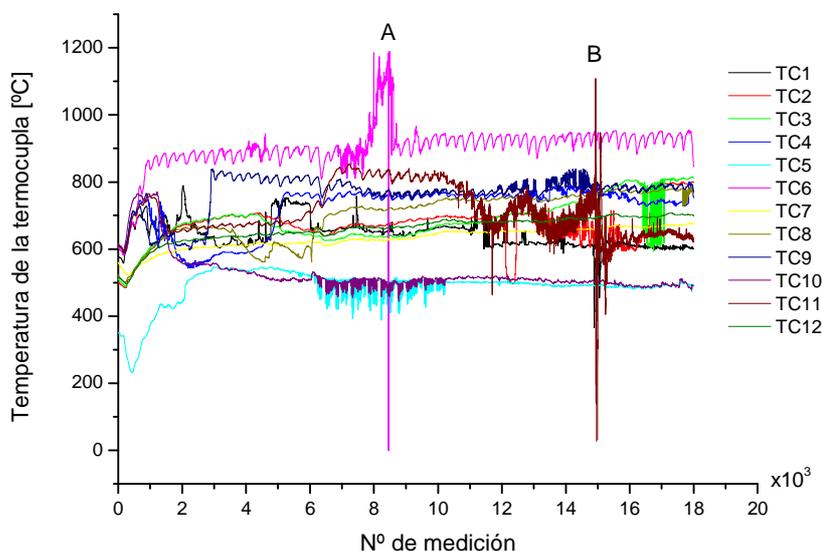


Figura IV.12.6. Monitoreo de las temperaturas apostadas en el manto del convertidor.

En esta Figura IV.12.6., aparecen indicadas con el nombre TC las distintas termocuplas que se utilizaron para registrar la temperatura del refractario durante las distintas campañas de conversión del convertidor. Se ha resaltado con las letras A y B los momentos en los cuales las termocuplas TC6 y TC11 dejaron de registrar debido a problemas de infiltración de cobre líquido y por el desgaste del refractario, respectivamente.

12.5. Medición del desgaste del convertidor

12.5.1. El factor de toberas

El desgaste del revestimiento refractario fue monitoreado en forma permanente mediante una medición estándar realizada durante las campañas realizadas. Esta medición estándar se conoce en la industria como el “factor de tobera” y representa el desgaste promedio de todas las toberas que están en el convertidor.

Experimentalmente, el factor de toberas se determina introduciendo una lanza calibrada directamente por la tobera y anotando el espesor residual de esta y luego se compara con el espesor inicial obteniéndose un valor que corresponde al espesor desgastado. Esto se realiza para todas las toberas y se obtiene un promedio del adelgazamiento que corresponde al factor de toberas. Algebraicamente, el factor de toberas se puede determinar mediante la siguiente expresión:

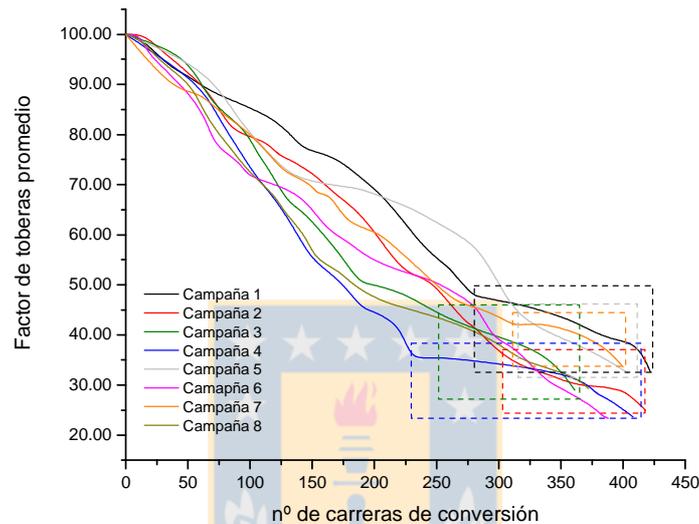
$$FT = 100 \times \left[1 - \frac{\sum_{i=1}^{i=30} L_i(n)}{\sum_{i=1}^{i=30} L_{i,0}} \right] \quad (12.1)$$

Aunque muchas veces es conveniente expresar el factor de tobera no sólo como el promedio sino que como la expresión de una sola tobera, tal como sigue:

$$FT_i = 100 \times \left[1 - \frac{L_i(n)}{L_{i,0}} \right] \quad (12.2)$$

, donde: n = numero de carreras
L_i(n) = longitud de la tobera ' i ' en la carrera n
L_{i,0} = longitud inicial de la tobera ' i '
FT_i = Factor de tobera de la tobera ' i '

Los resultados calculados del factor de toberas FT, para las 8 campañas medidas en el trabajo experimental, se muestran en al siguiente [Figura IV.12.7.](#),



[Figura IV.12.7.](#) Factor de toberas promedio para 8 campañas de conversión

La [Figura IV.12.7.](#), muestra una gran cantidad de datos en forma resumida. En este grafico sólo se muestra el valor promedio del factor de toberas para cada campaña. Sin embargo, el comportamiento presentado por cada una de las 30 toberas en particular, es el mismo.

12.5.2. Medición interna del espesor del refractario

Otra manera de cuantificar el espesor desgastado del convertidor, fue mediante la medición directa dentro del convertidor de las paredes desgastadas. Esto se realiza con la observación directa de la pared del convertidor y registrando el espesor mediante una huincha de medir cuyo valor es comparado con una referencia del valor inicial del espesor. Esto se muestra en la siguientes [Figuras IV.12.8 y IV.12.9.](#),



Figura IV.12.8. Medición directa del desgaste de la pared del convertidor.



Figura IV.12.9. Medición directa del desgaste de la pared del convertidor.

12.5.3. Medición mediante termocuplas

La medición de las temperaturas desarrolladas en el convertidor durante una carrera, es mucho más complicada de realizar que en la etapa de calentamiento del convertidor anteriormente expuesto. Esto se debe a que el convertidor comienza a sufrir la acción erosiva de su refractario pudiendo afectar las termocuplas apostadas en el manto. Además, la infiltración del ladrillo refractario puede afectar la termocupla físicamente, si esta entra en contacto con los líquidos intrusivos. Esta situación se puede apreciar claramente en la [Figura IV.12.6](#). De esta manera, el momento fallo de la termocupla también constituyó una forma de monitoreo “en tiempo real” del avance de la corrosión.

12.6. superficie del ladrillo refractario

La presencia de defectos superficiales por donde es posible la infiltración y crecimiento de grietas es posible de observar en la siguiente [Figura IV.12.10.](#),



[Figura IV.12.10.](#) Superficie del ladrillo refractario de magnesita – cromita.

Como se puede apreciar, la superficie presenta múltiples defectos los cuales están abiertos a la superficie. Esto facilita la infiltración de fundidos, los que después prosiguen su movimiento a traves de la porosidad interconectada en el ladrillo.

12.7. Infiltración del ladrillo refractario

En la siguiente [Figura IV.12.11.](#), se muestra un corte correspondiente a un ladrillo refractario infiltrado y atacado.



[Figura IV.12.11.](#) Vista de un ladrillo refractario en la zona de las toberas

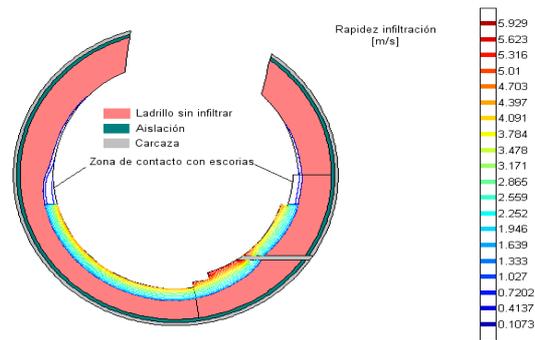
El ladrillo mostrado en la [Figura IV.12.11.](#), corresponde a la zona de toberas, y como se indica, se ha establecido un perfil infiltrado y otro de ladrillo sin infiltrar. Además, es posible observar la gruesa capa de acreciones de óxidos, fundamentalmente de magentitas, que se adhiere a la superficie del ladrillo atacado. Esta capa es muy inestable y la mayor parte de las veces se desprende del ladrillo.

13. RESULTADOS

En el presente [Capítulo](#), se entregan los resultados obtenidos de acuerdo a los modelos desarrollados en la [Parte III](#) de este trabajo. La validación del modelo físico utilizado se ha realizado en el [Capítulo 7 de la Parte II](#).

13.1. Infiltración

En la siguiente [Figura IV.13.1.](#), se muestran contornos de velocidades de infiltración simulados de acuerdo al modelo de infiltración desarrollado en el [Capítulo 8](#),



[Figura IV.13.1.](#) Sucesivos perfiles de infiltración que va sufriendo el ladrillo refractario a través de la campaña del convertidor. Los valores indican la velocidad de infiltración del fundido en m/s

Estos contornos se han calculado, suponiendo que el ladrillo conserva su geometría hasta las 160 primeras carreras de operación. Se puede observar el detalle de que la zona de contacto con las escorias presenta una menor velocidad de infiltración debido fundamentalmente que posee distintas propiedades⁷ que la mata, y a que el nivel térmico es algo inferior a la de la zona de contacto del mata.

13.2. Corrosión química del refractario

13.2.1. Morfología de la disolución del refractario

Como ya se ha expuesto en la [Parte III](#), durante el proceso de conversión, es posible observar dos tipos bien definidos de corrosión, uno que es netamente debido a fenómenos termo mecánicos y otro caracterizado por la presencia de una reacción química. Es en este segundo caso de corrosión del ladrillo, que es posible observar ciertas características morfológicas del material refractario corroído, y es lo que se muestra en la [Figura IV.13.2.](#) siguiente,

⁷ Observación. Para poder simular la condición de salto de velocidad de corrosión entre el mata y la escoria, se ha recurrido a una función salto sigmoial. Esto es una función que depende de la altura del fundido "y" de la siguiente forma:

$$\Phi = (0.2+0.8./(1+\exp(500*(y+.3))))$$

Luego, la función velocidad de infiltración debe estar ponderada por esta función salto de propiedad, de la siguiente forma:

$$V_{inf} = V_p(x,T) \cdot \Phi$$



Figura IV.13.2. Vista de la superficie corroída del interior del convertidor PS

La característica principal que se observa cuando ocurre corrosión química del ladrillo, es la obtención de una superficie alisada en donde todos los bordes afilados y zonas que antes acusaban cortes en la superficie (debido principalmente al desprendimiento de material refractario por fatiga térmica), han sido redondeados por efecto de la corrosión química. Esta suavización de los bordes y juntas puede notarse claramente en la Figura IV.13.2.

Este tipo de superficies alisadas se conoce en la práctica industrial como superficie “lengua de gato”, y se observa muy a menudo durante los periodos de parada del proceso y sobre en el último tercio de vida del convertidor, que es cuando el aporte de corrosión química es bastante mayor que el aporte de fatiga térmica al proceso de desgaste general del revestimiento refractario del convertidor.

El hecho descrito en este punto, afirma las hipótesis establecidas en el modelo de desgaste del convertidor y sobre todo el hecho de que fue posible aislar los fenómenos de fatiga térmica y los de corrosión química del refractario, para de esta forma poder establecer una ecuación cinética global del proceso de corrosión química, la cual se da en el Capítulo 7.



Figura IV.13.3. Vista interior del refractario atacado del convertidor mostrando la posición de la TC 14, ubicada en la nuca del convertidor.

En la Figura IV.13.3, puede apreciarse el efecto de la corrosión del refractario comparado con un trozo del refractario inicial sin ataque. Esta vista corresponde a la nuca del convertidor, y en esta zona prácticamente se ha observado ataque de tipo químico, siendo la fatiga térmica muy pequeña o al menos no observable.

13.2.2. Cinética de disolución del ladrillo refractario

Tal como se ha expuesto a la introducción de este [Capítulo](#), no existe información cinética sobre el fenómeno de disolución del refractario del convertidor PS. A partir de múltiples medidas de corrosión y temperaturas del convertidor se ha podido, en este trabajo, establecer expresiones aproximadas a la cinética de disolución del ladrillo considerando el caso general de un control cinético mixto. Estos resultados se resumen en la siguiente [Figura III.13.4.](#),

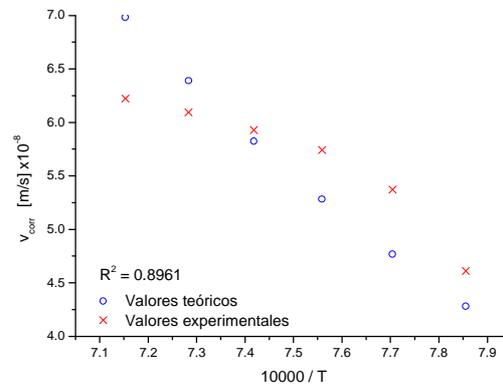


Figura IV.13.4. Velocidad de corrosión según modelo desarrollado en el [Capítulo 8](#), y valores experimentales obtenidos de la práctica.

Como ya se ha mencionado anteriormente, no existe información cinética respecto de velocidades de corrosión del ladrillo refractario del CPS. Sin embargo, se ha encontrado de la bibliografía valores de test rotatorio de corrosión⁸, la siguiente gráfica,⁹,

⁸ Test rotatorio de corrosión, consiste en colocar una probeta refractaria de forma cilíndrica dentro de un baño fundido determinado. Luego, la probeta está empotrada en un sistema rotatorio controlable. Este tipo de test ha sido muy utilizado.

⁹ A. H. de Aza, "Corrosión de materiales refractarios por escorias y vidrios fundidos", Bol. de la Soc. Española de Cerámica y Vidrio, 35 (2) 87 – 101 (1996).

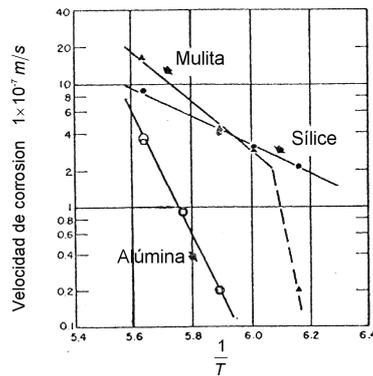


Figura IV.13.5. Velocidades de corrosión de materiales cerámicos mediante test rotatorio

13.3. Fatiga térmica en el refractario

13.3.1. Apariencia de la zona de toberas

A continuación, se muestra en la Figura IV.13.6., un detalle de la zona de toberas donde se observa el factor de la fatiga térmica del refractario,

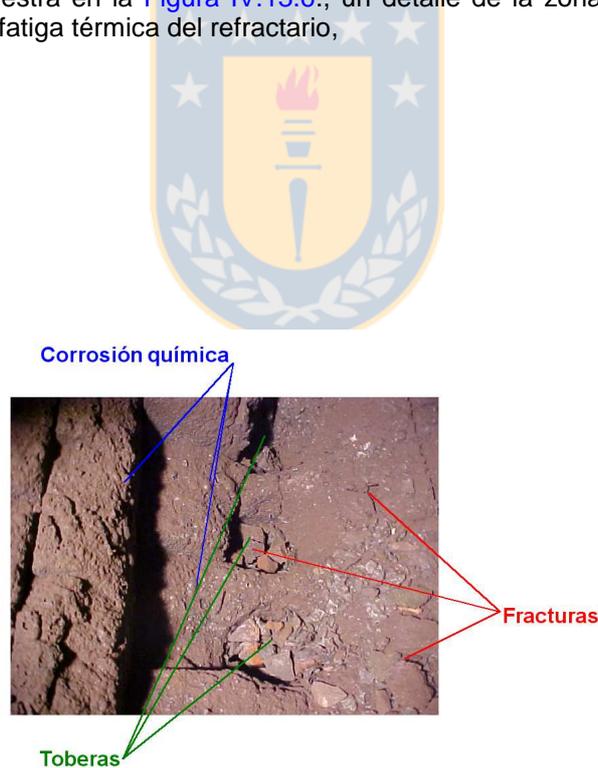


Figura IV.13.6.. Vista de la zona d toberas

13.3.2. Variación de la temperatura de la superficie del refractario

A continuación, se muestra una gráfica con los valores de temperaturas simulados del refractario del convertidor.

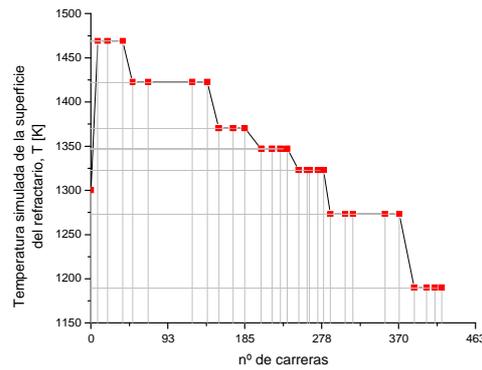


Figura IV.13.7. Variación de la temperatura del refractario con el número de etapas de soplado

El cálculo de esta evolución térmica se ha realizado considerando las condiciones iniciales y de borde que mejor pudieron describir la [campaña I](#). La simulación se ha realizado mediante el software FEMLAB.

La resolución de este problema transiente requiere de mucho recurso computacional e información real para poder determinar las mejores condiciones de borde e iniciales. Es por ello y debido a la deficiencia de datos para las demás campañas, es que se realizó solo para esta campaña I, de la cual se posee una casi completa información desde datos medidos en la práctica.



13.3.3. Efecto temperatura – desgaste

La interpretación de los fenómenos de corrosión del refractario esta íntimamente ligada a los fenómenos de transporte de calor en este. El fenómeno particular de la corrosión del refractario del convertidor PS es sumamente complejo y una cuidadosa interpretación es requerida al momento de leer los resultados obtenidos mediante simulación numérica.

Si se relaciona la corrosión sufrida por el refractario con la temperatura del ladrillo, se puede construir la siguiente grafica,

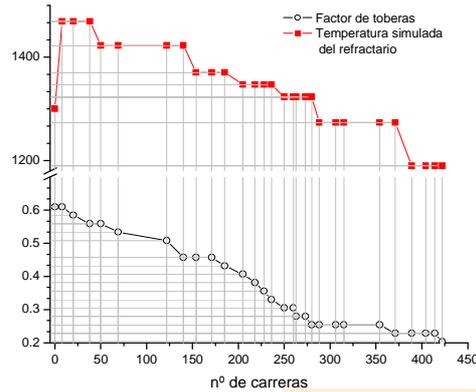


Figura IV.13.8. Efecto temperatura – desgaste en el refractario



13.4. Resultados de perfiles de corrosión

13.4.1. Porcentajes de desgaste del refractario

La aplicación al convertidor PS de los modelos de desgaste y corrosión desarrollados en este trabajo, permite determinar el espesor residual del refractario en la zona de toberas del convertidor cuando ha transcurrido algún número determinado de carreras de conversión. Para llevar a cabo esta tarea, se aplica el modelo de desgaste nodal discutido en el [Capítulo 11](#).

En la siguiente [Tabla IV.13.1.](#), se muestran los porcentajes de desgaste de refractario obtenidos mediante la aplicación del MDN y los medidos en la práctica.

[Tabla IV.13.1.](#) Comparación de los resultados

nº carreras	% Tobera 15	% Promedio	% Simulado
0	0	0	0
50	8.33	8.19	7.80
100	14.23	13.70	16.80
130	22.15	19.81	20.75
185	33.33	27.78	32.14
250	54.17	44.72	51.18
315	58.33	53.75	60.71
354	62.50	56.53	62.00
422	70.83	64.47	65.30

En la [Tabla IV.13.1.](#), se ha considerado el valor promedio del desgaste medido y el desgaste presentado por la tobera nº5 que corresponde, en la mayoría de los casos, al mayor desgaste en el convertidor.

Los valores dados en la [Tabla IV.13.1.](#), son resultado de la aplicación del MDN para varias carreras de conversión. A continuación, en la [Figura IV.13.9.](#), se muestra la evolución del desgaste real y promedio con el simulado mediante el MDN.

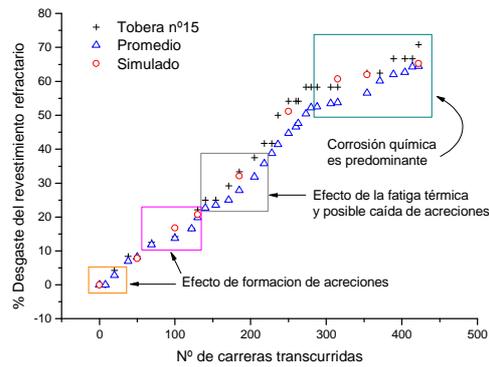


Figura IV.13.9. Comparación de porcentajes de desgaste

13.4.2. Porcentajes de error de la estimación

Los porcentajes de desgaste se pueden comparar con el porcentaje promedio del convertidor lo que incluye todas las toberas o con el porcentaje de desgaste máximo que ocurre en la tobera nº 15 para el caso de la campaña estudiada. Estas comparaciones se pueden realizar mediante el porcentaje de error respecto al valor real medido como lo muestra la siguiente [Figura IV.13.10.](#),



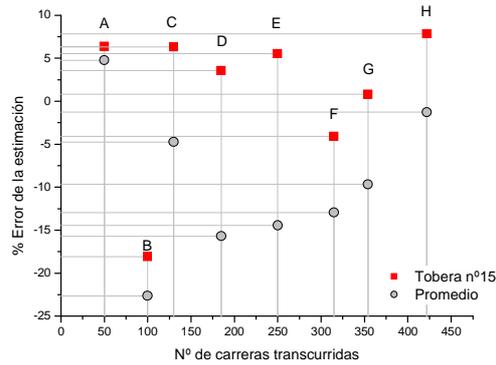


Figura IV.13.10. Errores relativos cometidos durante la predicción del espesor desgastado.

13.4.3. Perfiles de corrosión

En la siguiente Figura IV.13.11., se han representado en colores los espesores desgastados de refractario de acuerdo al numero de carreras de conversión.

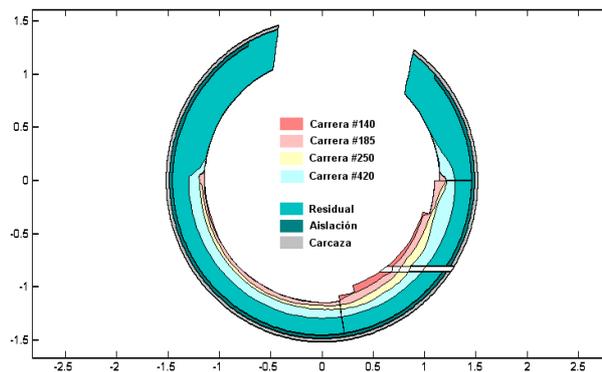


Figura IV.13.11. Perfiles de corrosión del convertidor PS.

PARTE V



14. CONCLUSIONES Y DISCUSIONES

El trabajo aquí expuesto, representa una primera aproximación al problema de desgaste del refractario del convertidor *Peirce – Smith*. Se ha puesto especial atención en la línea de toberas, debido a que es la zona que presenta mayor nivel de desgaste. El trabajo en sus resultados, ha sido validado mediante mediciones reales de un convertidor equipado con termocuplas durante su funcionamiento. Aunque existe un nivel de error del orden del 10% de la medición real, la tendencia mostrada por los modelos sigue la dirección correcta evidenciada en la práctica industrial.

14.1. Desgaste global del refractario

14.1.1. Aplicación de modelos desarrollados

La aplicación de los modelos desarrollados, puede predecir el perfil desgastado del revestimiento refractario del convertidor durante su funcionamiento. Esto se puede visualizar en la [Figura IV.13.9.](#), en la cual se muestra la evolución del desgaste global del ladrillo refractario medida en la realidad, junto con el desgaste global predicho por los modelos desarrollados.

A medida que se suceden las etapas de conversión, la intensidad de la corrosión disminuye debido principalmente a dos motivos,

- El nivel térmico del ladrillo refractario disminuye
- El espesor residual del ladrillo refractario disminuye
- El ladrillo refractario se va haciendo cada vez más denso

En el desarrollo de los modelos presentados en este trabajo, se ha podido constatar el hecho de que casi la mayoría de los factores y variables que conforman estos modelos, son afectados por la temperatura. Las constantes termodinámicas y cinéticas que afectan el proceso físico químico como las constantes termomecánicas del ladrillo refractario, todas poseen un comportamiento condicionado a la temperatura. En consecuencia, esto se reflejará en los resultados de los modelos de corrosión, si la temperatura aumenta, entonces la velocidad de corrosión también lo hará. Si la temperatura aumenta, entonces el salto térmico será más pronunciado y en consecuencia, mayor el choque térmico. De igual manera, si la temperatura del refractario disminuye entonces es de esperar que también disminuya el nivel de corrosión del refractario.

En el caso del CPS estudiado, se pudo constatar que de las 450 carreras de vida útil promedio que operó el convertidor, a partir de la carrera nº 300 se pudo observar una disminución de la tasa de corrosión ([Figura IV.12.7.](#) y [Figura IV.13.9.](#)). Por otra parte, la conductividad térmica efectiva del ladrillo refractario aumenta a medida que se suceden los ciclos térmicos¹, debido a la infiltración de fundidos de mayor conductividad térmica como es el caso del cobre blister y el mata ([véase Parte I](#)). La misma situación ocurre con la densidad del ladrillo refractario, esta aumenta ya que la porosidad y otros defectos (grietas, fracturas, etc.) han sido llenadas con mata líquida, cobre blister y/o escorias líquidas; las que al disminuir la temperatura se solidifican pasando a formar parte del ladrillo. En consecuencia la masa del ladrillo ha aumentado en el mismo volumen, y por ello la densidad del refractario se ha modificado. Debido a la acción progresiva de la corrosión del ladrillo refractario, el espesor residual disminuye, y en consecuencia disminuye la resistencia al paso del calor.

¹ Se entiende por ciclo térmico, a cada una de las etapas de aumento y disminución de temperatura del convertidor debido a las carreras de conversión.

Todo estas situaciones descritas hacen que la temperatura del ladrillo refractario hacia las ultimas etapas de conversión disminuya, con la consiguiente disminución de la corrosión.

14.1.2. Modelo físico

El modelo físico escogido en geometría bidimensional es suficiente para representar los fenómenos de transferencia de calor en el manto refractario del convertidor de acuerdo a la validación realizada. Debido principalmente a la geometría axisimétrica que presenta el convertidor *Peirce – Smith*, es que fue posible simplificar una geometría tridimensional del mismo (véase [Figura II.5.1.](#)) a una geometría bidimensional correspondiente a un corte en sección transversal del convertidor en la posición de una tobera (véase [Figura II.5.2.](#)).

Los espesores desgastados a lo largo del convertidor presentan una forma regular en cada sección correspondiente a cada tobera. Esta regularidad en el desgaste permite reforzar la hipótesis de un modelo bidimensional de perfiles de desgastes, puesto que se obtiene el mismo perfil a lo largo de toda la línea de toberas. Sin embargo, se presenta una pequeña perturbación a este comportamiento debido a que en la zona media del convertidor se obtiene una mayor profundidad de la pared debido a un mayor desgaste del refractario. Por otra parte, se ha comprobado de las mediciones de múltiples factores de toberas, que este mayor desgaste en la zona central es bastante regular y puede ser predicho mediante un polinomio de segundo.

De las medidas de corrosión dadas tanto por el factor de toberas como por las mediciones internas realizadas, se puede ver que la distribución de la corrosión es mayor justo en la zona de la línea de las toberas. Además, y en el sentido del largo del convertidor, la zona media muestra la mayor cantidad de desgaste refractario. Esto se debe a que al inicio de cada carrera se tiene como procedimiento de operación, el recubrir internamente el convertidor con escorias ricas en magnetita a fin de obtener una capa protectora de la superficie interna del convertidor. Durante el soplado y por efecto de la operación de vaciado y llenado por la boca, las capas de magnetita aledañas a la zona de toberas se van desprendiendo quedando esta magnetita acumulada en la zona inferior del convertidor. Por esta razón, la zona central del convertidor queda mas desprotegida al efecto del desgaste del refractario, que la zona de las culatas. Además, en las culatas no se tiene un efecto erosivo pronunciado inducido por el movimiento del fundido debido a que en las culatas no hay toberas.

14.1.3. Condiciones de borde

Las condiciones de borde desarrolladas logran interpretar bien el fenómeno de transporte de calor en el revestimiento refractario del convertidor

Unos de los grandes problemas en el desarrollo de este trabajo, fue el hecho de poder desarrollar condiciones de borde que pudieran de alguna manera, representar el fenómeno de transferencia de calor en el manto del convertidor tomando en cuenta su variación punto a punto. Esto es, condiciones de borde distribuidas a lo largo del borde y/o superficie del convertidor PS.

Esto fue posible de realizar al considerar la variación local de los coeficientes de transferencia de calor en la intercara líquido – refractario. De los resultados obtenidos en la [Figura II.5.12.](#), y [II.5.13.](#), puede notarse la diferencia de temperaturas a lo largo del borde interior del convertidor.

De igual manera, el borde exterior de convertidor ha sido caracterizado mediante una condición de borde distribuida que requiere del recalcu de los coeficientes de transferencia de calor entre la superficie externa de la carcaza y el aire ambiental.

14.1.4. Proceso físico químico de corrosión

El modelo de infiltración desarrollado en el [capítulo 8](#), es la premisa a todo el fenómeno de la corrosión del ladrillo refractario. Si no ocurriera la infiltración, entonces lo más probable es que la vida útil del ladrillo sea mucho más prolongada que la evidenciada en la realidad. En este sentido, el modelo de infiltración logra predecir que siempre es posible la infiltración del ladrillo a una elevada velocidad del orden de 1 [m/s].

Como consecuencia de la gran infiltración del ladrillo refractario, este siempre sufrirá un proceso de corrosión química. Se ha podido establecer que la cinética global de corrosión del refractario puede ser descrita genéricamente mediante una reacción de disolución de primer orden bajo control mixto ([ecuación 3.9.9.](#)). Este modelo de disolución del refractario ha sido validado con datos obtenidos directamente de las últimas etapas de conversión ([Figura III.9.4.](#)). Esto se ha hecho así, porque no se evidencia fatiga térmica en las últimas etapas de una campaña de conversión ([Figura IV.12.7.](#)). El modelo así obtenido, permite predecir la corrosión del ladrillo y su efecto en el perfil.

Por otra parte, se ha podido comprobar que la infiltración de fases líquidas corrosivas en la porosidad abierta del ladrillo refractario, es el fenómeno que mas afecta el desgaste del convertidor. Esto se debe a que la infiltración de las fases líquidas logra producir una corrosión generalizada en el volumen del ladrillo. Sin embargo, la infiltración sólo es posible hasta que el líquido topa con la isoterma de solidificación, lo cual define una superficie de infiltración que coincide con la posición de dicha isoterma. En consecuencia, el espesor infiltrado estará expuesto a una fuerte corrosión por disolución de los granos preferentemente de magnesita.

14.1.5. Efecto de la fatiga térmica

Se acepta que los esfuerzos termomecánicos desarrollados en el material refractario provienen exclusivamente de cambios de temperaturas, esto es lo que se describe y desarrolla en el [Capítulo 10](#). Sin embargo, en la práctica la fatiga térmica es un fenómeno muy difícil de cuantificar y aun hoy en día sigue siendo un área no completamente comprendida. En ella aparecen fenómenos como la fractura por la presencia de defectos que sometidos a ciertas sollicitaciones avanzan por el material disipando energía potencial en energía cinética hasta que llega un punto en el cual el material cede dando lugar a pérdidas de material refractario. Esta situación descrita claramente depende de la distribución de defectos en el ladrillo como del tipo de granos constituyentes del mismo, o sea, es una variable aleatoria. No es posible obtener una función que permita describir la distribución exacta de los defectos del ladrillo, y en consecuencia no es posible determinar el momento ni la ruta exacta de una fractura por fatiga térmica del material. Como resultado, sólo se pueden hacer cierto de tipos de aproximaciones en orden a establecer una relación entre las sollicitaciones aplicadas al refractario y el avance de la fatiga térmica, realizar una extrapolación mas allá de este hecho ha resultado en innumerables ocasiones erróneo.

En este sentido, el modelo de avance de grieta desarrollado en el [Capítulo 10](#), logra describir con cierto grado de aproximación, el crecimiento de los defectos hasta conformar grietas que cuando alcanzan un tamaño crítico ceden y el material se fractura desprendiéndose del manto refractario. Sin embargo, todavía no es posible cuantificar este fenómeno a nivel microscópico de tal forma que se pueda obtener información acerca de la distribución de los perfiles de fractura en la superficie del refractario y con ello poder representar una superficie con una multiplicidad de zonas afiladas² y agrietadas como lo es en la realidad.

² Generalmente, esta es el tipo de aspecto que presentan las superficies fracturadas de un ladrillo refractario debido a heterogénea composición y conformación micro estructural.

En este trabajo, lo que se ha podido desarrollar, es un modelo que logra enlazar el momento en que se fractura el ladrillo refractario con el espesor fracturado, considerando exclusivamente esfuerzos térmicos en el refractario.

14.1.6. Efecto de las acreciones

Las acreciones formadas sobre la superficie interna del convertidor constituidas principalmente por magnetita, ejercen un efecto sobre la infiltración del ladrillo refractario. Este efecto es siempre favorable por dos razones: i) Pasiva la superficie deteniendo la infiltración de fases líquidas corrosivas, ii) Aumenta la viscosidad de la escoria dificultando la velocidad de infiltración de esta fase líquida según la [ecuación 3.2.8](#).

Por otra parte, la capa de magnetita formada puede interactuar químicamente con el refractario según lo analizado en el [Capítulo 7](#). La formación de soluciones sólidas hacia el interior del ladrillo refractario puede traducirse en capas intermedias de diferentes densidades molares. Esto trae como consecuencia que se generaran microtensiones entre los materiales de distinta densidad lo que redundara en una fractura del material.

Este último aspecto es posible de prever de acuerdo a la teoría existente. Sin embargo, en este trabajo no fue analizado debido a la falta de información acerca del fenómeno en particular, y a que escapaba a los objetivos del presente trabajo.

14.2. Control de la corrosión del ladrillo

Como se ha analizado, la porosidad es una característica microestructural del ladrillo refractario de mucha relevancia, la cual permite la infiltración de líquidos corrosivos ocasionando la degradación del material refractario. Sin embargo, esta corrosión puede ser minimizada mediante los siguientes caminos,

- Ajustando la composición del líquido corrosivo. La composición del líquido corrosivo infiltrado influye en sus propiedades, particularmente en la viscosidad. Si el líquido se hace más viscoso, la infiltración puede ser mermada.
- Adición de partículas al refractario. La porosidad del ladrillo es el camino preferencial que siguen las distintas fases líquidas en su trayectoria hacia el interior del ladrillo. La utilización de ladrillos de MgO – C, es una alternativa por cuanto las partículas de grafito funcionan como freno al movimiento intrusivo de las fases líquidas deteniendo la infiltración, y en consecuencia, la corrosión. Otra alternativa, es la utilización de ladrillos de MgO – Al₂O₃, en los cuales la espinela formada MgAl₂O₄ es una especie mucho más refractaria que el grafito, pudiendo este último presentar un peligro al reaccionar con el FeO(l) de las escorias. Esto último nunca ha sido probado en los CPS.
- Realizando un recubrimiento superficial de la cara de trabajo del ladrillo. Esta técnica también se utiliza en metales y cerámicos y ha dado muy buen resultado. Actualmente, la tecnología de los recubrimientos superficiales ha sido bastante estudiado debido a su gran campo de aplicación, esto ha hecho que su desarrollo siga en pie y cada día se descubren nuevas aplicaciones. En el caso del CPS, puede utilizarse una capa cerámica de muy baja porosidad, compuesta de espinela fundida MgAl₂O₄.

Para futuros proyectos de prevención del desgaste general de convertidor, en orden a aumentar su vida útil, y considerando el trabajo desarrollado, se puede indicar lo siguiente,

- Refrigeración del convertidor. Esto podría ser realizado mediante un baño de agua externa conducida a través de tuberías apostadas en la zona de las toberas. En consecuencia, disminuiría la temperatura del refractario disminuyendo de esta forma la velocidad de corrosión.
- Tubos refrigerantes. La introducción de un arreglo de tubos de cobre al interior del refractario en la zona de las toberas del convertidor permitiría sustraer calor a una mayor tasa, lo cual disminuiría considerablemente la temperatura de esta zona desplazando la isoterma de solidificación de las fases líquidas infiltradas, hacia la intercara líquido – refractario. En consecuencia, disminuye notablemente el nivel de corrosión del ladrillo.
- Ventiladores exteriores al convertidor
- Análisis de diversas configuraciones de la mampostería refractaria. Por ejemplo, estimar el nivel de corrosión con otro tipo de ladrillos, o utilizar recubrimientos del ladrillo actual.



15. ANEXOS

15.1. Factor de toberas

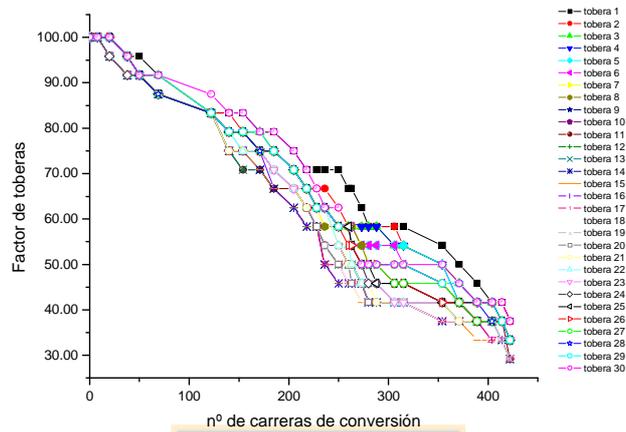


Figura V.15.1. Factores de tobera de la Campaña #1

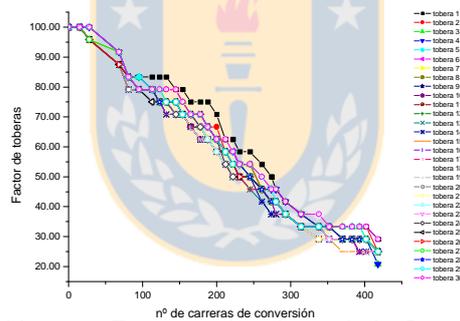


Figura V.15.2. Factores de tobera de la Campaña #2

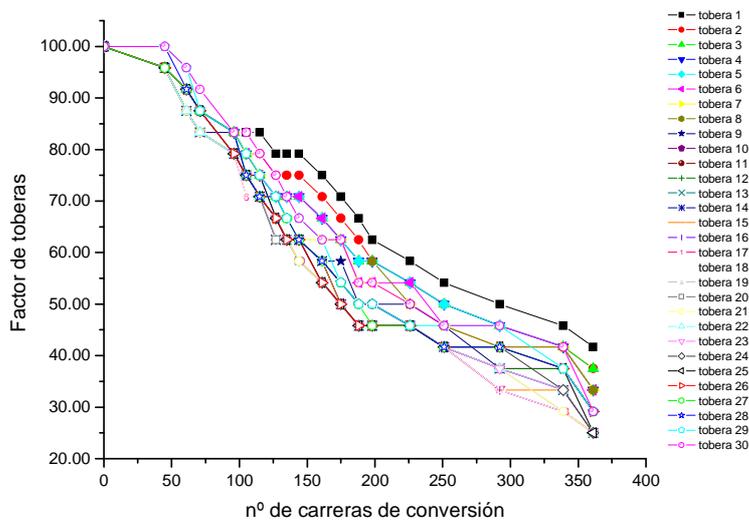


Figura V.15.3. Factores de tobera de la Campaña #3

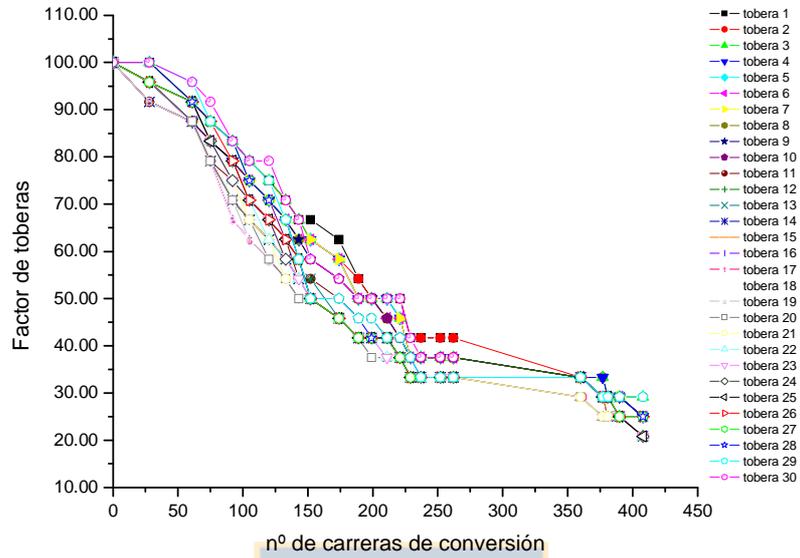


Figura V.15.4. Factores de tobera de la Campaña #4

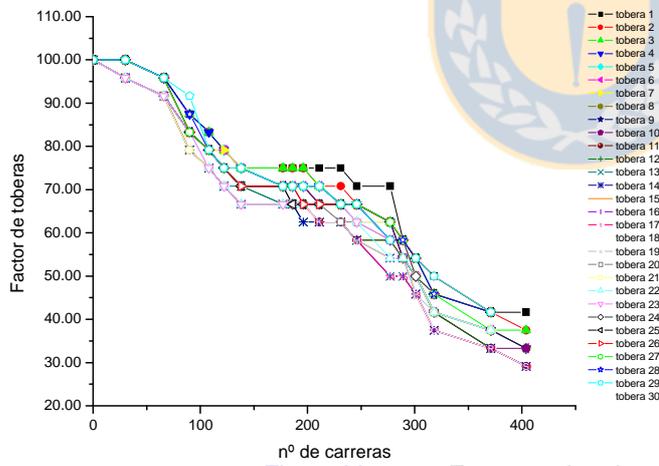


Figura V.15.5. Factores de tobera de la Campaña #5

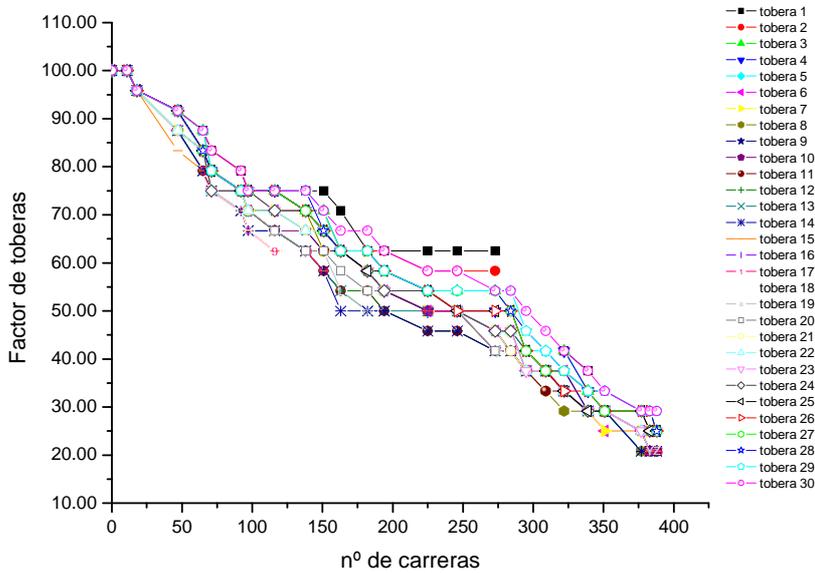


Figura V.15.6. Factores de tobera de la Campaña #6

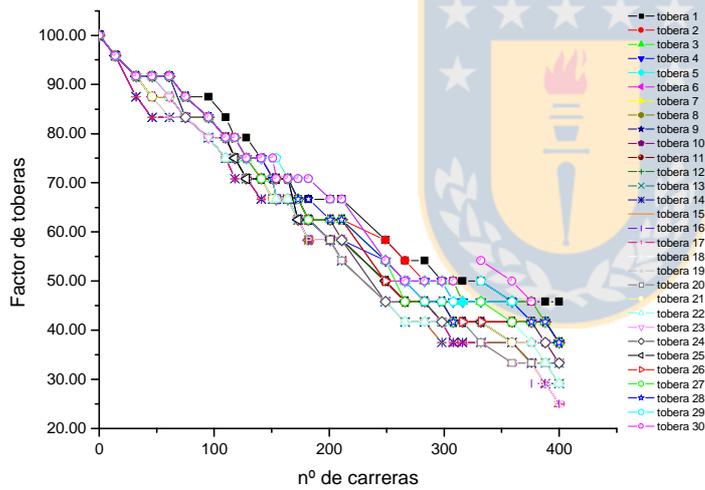


Figura V.15.7. Factores de tobera de la Campaña #7

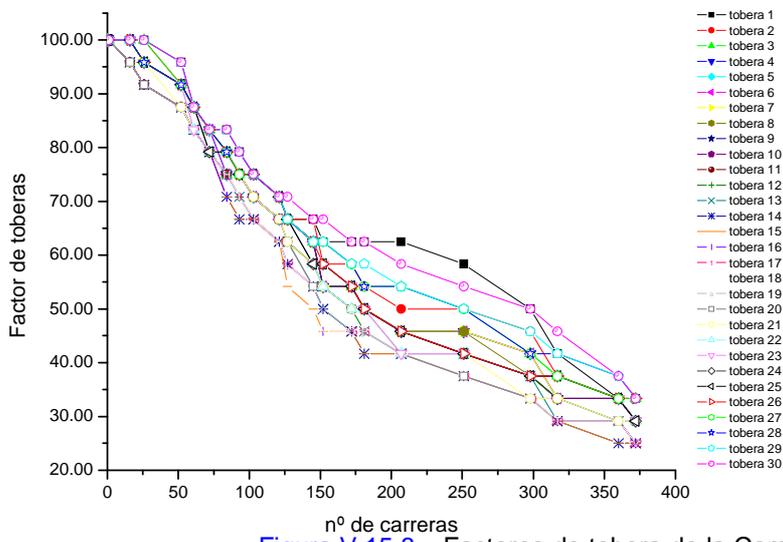


Figura V.15.8. Factores de tobera de la Campaña #8



15.2. Bibliografía general

A continuación, se da la bibliografía no referenciada en pie de página.

1. Aza, A. De. *Corrosión de materiales refractarios por escorias y vidrios fundidos*. Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 35 (2) pp.87-101 (1996)
2. Banerjee, S. *Monolithic Refractories. A Comprehensive Handbook*. The American Ceramic Society, Westerville, USA (1998)
3. Barranzuela, J.L. *FEM en el control del desgaste de materiales del crisol de horno alto*. Tesis doctoral, Universidad de Oviedo (2000).
4. Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N. *Fenómenos de transporte*. Ed. Reverté (1964).
5. Chapman, Alan J. *Heat Transfer*. Ed. Collier Macmillan International Editios, 1967
6. Fredman, T.P.. *Accretions in the Blast Furnace Stack- Background factors*. Canadian Metallurgical Quartely 2002 pp. 475-486.
7. Gutiérrez, M. *Ensayos de corrosión de refractarios en laboratorio y el MDN*. Proyecto Fin de Carrera Universidad de Oviedo (2002).
8. R. E. Jonson, "Copper and Nickel Converters", © 1979, The Metallurgical Society of AIME.
9. Lee, W.E.; Zhang, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. *International Materials Reviews* 1999 Vol. 44 No. 3 pp. 77-101.
10. Panjkovic, V; Truelove J.S. and Zulli, P. *Numerical modelling of iron flow and heat transfer in blast furnace Hearth*. *Ironmaking and Steelmaking* 2002, vol. 29 No 5 pp. 390-400.
11. Poirier, D.R; Poirier, E.J. *Heat Transfer Fundamentals for Metal Casting*. TMS (1991).
12. Takeda, K.; Watakabe, S.; Sawa, Y. *Prevention of Hearth Brick Wear by forming Stable Solidified Layer*. *Iron and Steelmarker* March 2000, vol 27 No. 3 pp. 79-84.
13. T. A. Utigard, A. Warczok, "Density and viscosity of copper/nickel sulphide smelting and converting slags"; proceedings of the copper '95 international conference, vol IV: *Pyrometallurgy of Copper*, pp. 423, November 26 – 29, 1995, STGO. CHILE.
14. Vats, A.K.; Dash, S. K.. *Flow induced stress distribution on wall of blast furnace hearth*. *Ironmaking and Steelmaking* 2000 Vol. 27 No. 2 pp. 123-128.
15. VDEh; IRSID; British Steel plc. *Optimisation of tapping strategy by advanced assessment of the liquid level in the hearth of then blast furnace*, EUR 19482 EN pp126. European Commission 2001.
16. Verdeja, L.F.; Alfonso, A.; Barbés, M^a F.; De la Fuente, S. *La corrosión de la taza cerámica y las condiciones de operación de un alto horno*. RDM N^o 19 y 20; pp. 183-186 (2000).
17. Verdeja, L.F.; Alfonso, A.; González, R. *Material Wear in Blast Furnace Crucibles*. *Ceram. Bull* (Mayo 1998), pp. 91-96.

18. Verdeja, L.F.; Alfonso, A.; González, R.; Barbés, M^a F. *El desgaste de los crisoles carbonosos en los altos hornos*. RDM N^o 19 y 20; pp. 187-194 (2000).
19. Verdeja, L.F.; Alfonso, A.; González, R.; Barranzuela, J.L. *El desgaste de materiales en el crisol de horno alto: Conceptos generales* RDM N^o 13 y 14; pag. 109-117 (1996).
20. Verdeja, L.F.; González, R.; Ordóñez, A. *Using FEM to Determine Temperature Distribution in a Blast Furnace Crucible*. JOM Vol. 52, No. 2 (2000), pp. 74-77.
21. Verdeja, L.F.; Parra, R.; Sancho, J.P.; Bullón, J. *Corrosion Mechanism and Wear Prediction of the Sole of an Electric Arc Furnace*. ISIJ International Vol. 43, No. 2 (2003), pp. 192-200.
22. Verdeja, L.F.; Rusek, P.; Alfonso, A.; González, R. *La temperatura en la intercara arrabio-refractario como variable determinante de los mecanismos de corrosión del crisol de horno alto*. Rev. Metal. 34 (Mayo 1998), pp. 175-178.ç
23. Verdeja, L.F.; Sancho, J.P.; Verdeja, J.I. *Iron and steel making in the tirad millenium*. CIM Bulletin Vol. 95, No. 1063; pp. 88-95 (2002).
24. Zapico, P. *La corrosión de los crisoles en la segunda generación de altos hornos de ENSIDESA-Avilés*. Proyecto Fin de Carrera Universidad de Oviedo (2002).
25. Caracterización del desgaste de refractarios durante la operación de conversión en CPS, Tesis Doctoral Universidad de Concepción (no publicada), Vanesa Bazan Brizuela. Chile 2005



Autor: _____
Christian Goñi Alarcón

Profesor Guía _____
Dr. Roberto Parra F.

Director Programa (S): _____
Dr. Antonio Pagliero N.

Esta tesis ha sido revisada por los profesores:

Dr. Roberto Parra F.
Departamento Ingeniería de Minas
Facultad de Ingeniería – Universidad de Oviedo, España



Dr. Felipe Verdeja G.
Departamento Ingeniería de Minas
Facultad de Ingeniería – Universidad de Oviedo, España

Dr. Andrew Warczok
Departamento Ingeniería de Minas
Facultad de Ingeniería – Universidad de Chile

Dr. Igor Wilkomirsky F.
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería – Universidad de Concepción

Y ha sido: _____