

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN**

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería Metalúrgica

**Profesores patrocinantes**

Dr. Eduardo Balladares V.

Dr. Daniel Sbarbaro H.

# **“Modelación dinámica de proceso de desulfuración de cobre blíster”**

**SEBASTIAN EDUARDO OLAVE RODRÍGUEZ**

Informe de Memoria de Título  
para optar al título de  
Ingeniero Civil Metalúrgico

ENERO, 2025

## **Resumen**

Este trabajo desarrolla un modelo dinámico para el proceso de desulfuración del cobre blíster, utilizando ecuaciones cinéticas implementadas en Excel con el lenguaje VBA (Visual Basic for Applications). El modelo permite simular el comportamiento del proceso bajo diferentes condiciones operativas, evaluando parámetros clave como temperatura, concentración de oxígeno y tiempo de reacción. La validación del modelo se realiza comparando los resultados simulados con datos experimentales obtenidos previamente, asegurando representatividad y precisión.

Entre los resultados más relevantes, el modelo ha mostrado una alta correlación con los datos experimentales, destacando su capacidad para predecir con exactitud la evolución de la concentración de azufre en el fundido a lo largo del tiempo. Además, se identificó que la eficiencia en la inyección de oxígeno juega un papel crítico en la mejora del proceso, sugiriendo que una comprensión más profunda de esta variable podría facilitar una operación más eficiente y controlada.

El modelo ofrece una base sólida para incentivar simulaciones más complejas que aborden las interacciones detalladas del proceso y sus implicancias a nivel industrial. Este enfoque permite explorar escenarios operativos avanzados y diseñar estrategias que mejoren la sostenibilidad y competitividad de la industria metalúrgica.

En conclusión, este modelo no solo contribuye al entendimiento del proceso de desulfuración del cobre blíster, sino que también resalta la importancia de integrar datos experimentales y modelación computacional como estrategia para optimizar procesos metalúrgicos y avanzar hacia soluciones más innovadoras en el campo.

## **Abstract**

This work develops a dynamic model for the desulfurization process of blister copper, using kinetic equations implemented in Excel with VBA. The model simulates the behavior of the process under different operating conditions, evaluating key parameters such as temperature, oxygen concentration, and reaction time. The model's validation was performed by comparing simulated results with previously obtained experimental data, ensuring representativeness and accuracy.

One of the key findings is the critical role of oxygen injection efficiency in improving the process, suggesting that a deeper understanding of this variable could facilitate more efficient and controlled operations. Additionally, the model provides a robust foundation to encourage more complex simulations that address detailed process interactions and their industrial implications. This approach allows for the exploration of advanced operational scenarios and the design of strategies to enhance the sustainability and competitiveness of the metallurgical industry.

In conclusion, this model not only contributes to understanding the desulfurization process of blister copper but also highlights the importance of integrating experimental data and computational modeling as a strategy to optimize metallurgical processes and drive innovative solutions in the field.

## **Agradecimientos**

Quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que han sido fundamentales en mi vida y en la concreción de esta memoria de título. En primer lugar, a Dios, por darme la fuerza, la salud y la sabiduría necesarias para superar los desafíos y llegar hasta este momento importante. A mis padres y mi hermano, quienes con su amor, apoyo incondicional y enseñanzas han sido mi mayor fuente de motivación y fortaleza. A toda mi familia, quienes han estado a mi lado en cada paso de este desafiante camino, brindándome su apoyo y aliento en los momentos difíciles.

A mi pareja, quien ha sido un pilar fundamental desde el día uno de mi vida universitaria. Su apoyo constante, paciencia y amor me han acompañado en cada etapa, siendo una inspiración para superar los desafíos y alcanzar esta meta. A su familia, a quienes siento como mía, gracias por acogerme con tanto cariño y hacerme sentir parte de su hogar.

Deseo también expresar mi gratitud a mis profesores, el Dr. Eduardo Balladares y la Dra. Eugenia Araneda, quienes me han guiado y motivado a lo largo de este proceso. Sus enseñanzas, apoyo y las oportunidades que me brindaron han sido fundamentales para el desarrollo y culminación de esta memoria. Gracias por creer en mí y por impulsarme a dar lo mejor de mi trabajo.

No puedo dejar de mencionar a mis amigos y compañeros de universidad, quienes compartieron conmigo momentos de alegría, esfuerzo y aprendizaje. Su compañía hizo que este camino fuera mucho más llevadero y enriquecedor.

Finalmente, agradezco a todas las personas que, de una u otra forma, han contribuido a que este sueño se haga realidad. Este logro no es solo mío, sino de todos quienes me han apoyado y acompañado durante estos años. A todos ustedes, mi más sincero agradecimiento.

## Nomenclatura

$A$	Área	$m^2$
$C_D$	Coefficiente de arrastre	Adim*
$C_O^f$	Concentración de oxígeno en el seno fundido	$mol/m^3$
$C_O^i$	Concentración de oxígeno en interfase	$mol/m^3$
$C_S^f$	Concentración de azufre en el senofundido	$mol/m^3$
$C_S^i$	Concentración de azufre en interfase	$mol/m^3$
$D$	Coefficiente de difusión	$\frac{m^2}{s}$
$K_1$	Constante de equilibrio	Adim*
$K_2$	Constante de equilibrio	Adim*
$P_{O_2}^g$	Presión parcial de oxígeno en el seno de la fase gaseosa	Pa
$P_{O_2}^i$	Presión parcial de oxígeno en interfase	Pa
$P_{SO_2}^g$	Presión parcial dióxido de azufre en el seno de la fase gaseosa	Pa
$P_{SO_2}^i$	Presión parcial de dióxido de azufre en interfase	Pa
$Q_g$	Caudal volumétrico de gas inyectado	$\frac{m^3}{s}$
$R$	Constante universal de los gases ideales	$\frac{L*atm}{mol*K}$
$T$	Temperatura	K
$V_{burbuja}$	Volumen de burbuja	$m^3$
$d_0$	Diámetro de la boquilla de inyección de gas	m
$d_b$	Diámetro de la burbuja	m
$g$	Aceleración gravitacional	$m/s^2$

$h$	<i>Altura</i>	$m$
$h_n$	<i>Posición n de la burbuja</i>	$m$
$k_g^{O_2}$	<i>Coeficiente de transferencia de masa de oxígeno en gas</i>	$\frac{m}{s}$
$k_g^{SO_2}$	<i>Coeficiente de transferencia de masa de dióxido azufre en gas</i>	$\frac{m}{s}$
$k_l^O$	<i>Coeficiente de transferencia de masa de oxígeno en fundido de cobre</i>	$\frac{m}{s}$
$k_l^S$	<i>Coeficiente de transferencia de masa de azufre en fundido de cobre</i>	$\frac{m}{s}$
$l$	<i>Espesor de la capa límite</i>	$m$
$m_{fundido}$	<i>Masa del fundido</i>	$kg$
$r_O$	<i>Velocidad específica de consumo de O</i>	$\frac{mol}{m^2*s}$
$r_{O_2}$	<i>Velocidad específica consumo de O</i>	$\frac{mol}{m^2*s}$
$r_{SO_2}$	<i>Velocidad específica formación de SO<sub>2</sub></i>	$\frac{mol}{m^2*s}$
$r_S$	<i>Velocidad específica de consumo de S</i>	$\frac{mol}{m^2*s}$
$u_b$	<i>Velocidad de ascenso de la burbuja</i>	$m/s$
$\sigma$	<i>Tensión superficila del fundido</i>	$N/m$
$\rho_f$	<i>Densidad del fundido</i>	$kg/m^3$
$\Delta\rho$	<i>Diferencia de densidad entre el fundido y el gas</i>	$kg/m^3$

\* Adim indica adimensional.

## Índice

1.-	Introducción .....	1
1.1	Planteamiento del problema .....	2
1.2	Objetivo general .....	3
1.3	Objetivos específicos .....	3
1.4	Propuesta de trabajo .....	4
2.-	Antecedentes teóricos .....	5
2.1	Proceso de fundición de cobre y conversión .....	5
2.2	Antecedentes del proceso de refinación de cobre blíster.....	6
2.3	Termodinámica de la reducción de cobre blíster .....	6
2.4	Cinética del proceso de desulfuración de cobre blíster .....	10
2.5	Velocidad de reacción .....	11
2.6	Cinética de transporte de materia .....	11
2.6.1	Primera Ley de Fick.....	12
2.6.2	Aplicación de ley de Fick al modelo cinético .....	12
2.7	Relación Teórica entre el Coeficiente de Transferencia de Masa $k$ y el Coeficiente de Difusión $D$ .....	14
2.8	Modelo de Capa Límite Simple .....	14
2.9	Modelo de Doble Capa Límite.....	14
2.9.1	Uso del Coeficiente $k$ en la modelación cinética .....	15
2.10	Inyección de burbujas .....	15
2.10.1	Forma esférica ideal de las burbujas .....	16
2.10.2	Diámetro de burbujas.....	16
2.10.3	Velocidad de ascenso de las burbujas .....	16
2.10.4	Influencia de la velocidad y tamaño de burbuja .....	17
2.11	Microsoft Excel y VBA .....	17

2.11.1	Aplicación de métodos numéricos .....	18
2.11.2	Herramienta SOLVER .....	18
3.-	Metodología .....	20
<b>3.1</b>	<b>Construcción, programación y aplicación del modelo cinético .....</b>	<b>20</b>
<b>3.2</b>	<b>Ecuaciones fisicoquímicas .....</b>	<b>20</b>
<b>3.3</b>	<b>Aplicación de cinética.....</b>	<b>21</b>
3.3.1	Difusión de azufre disuelto.....	22
3.3.2	Difusión de oxígeno disuelto .....	22
3.3.3	Difusión de <b>SO<sub>2</sub></b> .....	23
3.3.4	Difusión de <b>O<sub>2</sub></b> .....	23
<b>3.4</b>	<b>Balance de masa .....</b>	<b>23</b>
<b>3.5</b>	<b>Planteamiento base y justificación para la modelación. ....</b>	<b>24</b>
<b>3.6</b>	<b>Consideraciones para la modelación.....</b>	<b>26</b>
<b>3.7</b>	<b>Integración de múltiples burbujas y evolución Temporal.....</b>	<b>32</b>
<b>3.8</b>	<b>Modelación .....</b>	<b>32</b>
4.-	Resultados y discusiones.....	39
<b>4.1</b>	<b>Etapas de la desulfuración.....</b>	<b>40</b>
4.1.1	Primera etapa: disolución inicial de oxígeno (0-100 minutos).....	40
4.1.2	Segunda etapa: velocidad constante de desulfuración (100-200 minutos).....	40
4.1.3	Tercera etapa: agotamiento del azufre.....	41
<b>4.2</b>	<b>Comparación de %S experimental con las predicciones del modelo cinético .....</b>	<b>42</b>
<b>4.3</b>	<b>Error absoluto.....</b>	<b>44</b>
4.3.1	Diferencia entre simulaciones .....	45
4.3.2	Punto críticos y peaks de error.....	45
<b>4.4</b>	<b>Velocidad de desulfuración .....</b>	<b>46</b>
4.4.1	Comportamiento general de la velocidad de desulfuración .....	46

4.4.2	Comparación entre los resultados de las simulaciones y los datos experimentales.	47
<b>4.5</b>	<b>Eficiencia de la inyección de oxígeno</b>	<b>48</b>
5.-	Conclusiones y recomendaciones	51
<b>5.1</b>	<b>Conclusiones Principales</b>	<b>51</b>
5.1.1	Evolución de la eficiencia de oxígeno	51
5.1.2	Comparación entre simulaciones y datos experimentales	51
5.1.3	Desempeño de la simulación	51
5.1.4	Relación con el contenido inicial de azufre (%S)	52
5.1.5	Influencia del caudal ( $Qg$ ) y la masa del fundido	52
<b>5.2</b>	<b>Recomendaciones</b>	<b>52</b>
5.2.1	Optimizar las condiciones iniciales	52
5.2.2	Ajustar el modelo en las etapas finales	53
5.2.3	Validación experimental adicional	53
5.2.4	Optimizar el tiempo de simulación	53
5.2.5	Mejorar el manejo del oxígeno inyectado	53
6.-	Referencias	54
7.-	Anexos	56
<b>7.1</b>	<b>Tablas de Variables y Parámetros para las Simulaciones</b>	<b>56</b>
<b>7.2</b>	<b>Código VBA</b>	<b>57</b>
<b>7.3</b>	<b>Resultados de simulaciones en comparación con datos experimentales</b>	<b>68</b>
7.3.1	Evolución del porcentaje de azufre simulado y experimental	68
7.3.2	Error absoluto en %S entre experimental y simulado	73
7.3.3	Velocidad de desulfuración	77
7.3.4	Simulación de la eficiencia de oxígeno	82

## Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de estabilidad de Ellingham para reacciones específicas del sistema Cu-O-S. (Fuente: Elaborado con HSC Chemistry 6.0). .....	7
Figura 3. Diagrama de estabilidad sistema ternario Cu-O-S 1200°C que muestra los porcentajes de S y O en el fundido de cobre <sup>[25]</sup> . .....	9
Figura 4. Perfil de concentración para las especies A, B y C. . .....	12
Figura 5. Perfil de concentración esquemático a lo largo de una distancia $x$ para las especies involucradas en la desulfuración del cobre blíster. (Fuente: Elaborado Photoshop). .....	21
Figura 6. Diagrama cualitativo del balance de masa para oxígeno y azufre en la desulfuración del cobre blíster. ....	24
Figura 7. Diagrama cualitativo integrado del balance de masa para oxígeno y azufre en la.....	24
Figura 8. Representación gráfica del posicionamiento de la burbuja en tres posiciones distintas al interior del fundido. (Fuente: Elaborado con Photoshop). ....	26
Figura 9. Imagen izquierda; representación esquemática de la segmentación y los puntos de iteración a lo largo de la altura de la columna. Imagen derecha; evolución ilustrativa de la presión de $SO_2$ dentro de la burbuja a lo largo del ascenso. (Fuente: Elaborado con Photoshop). ....	27
Figura 10. Código utilizado para la declaración de variables. (Fuente: Código VBA).....	34
Figura 11. Interfaz gráfica programada para el ingreso de datos con formulario de correo electrónico para el envío de resultados. ....	35
Figura 12. Código utilizado para resolver con <i>Solver</i> cada posición a lo largo de la columna de desulfuración.....	36
Figura 13. Evolución de %S para las simulaciones con masa 2.5 kg.....	41
Figura 14. Evolución de %S para las simulaciones con masa 4.5 kg.....	41
Figura 15. Comparación de la evolución del contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 5.....	42
Figura 16. Comparación de la evolución del contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 1.....	43

Figura 17. Evolución del error absoluto de los datos simulados al ser comparados con los datos experimentales bajo distintas condiciones de masa del fundido inicial (curvas continuas) y caudal de gas inyectado (curvas discontinuas).....	44
Figura 18. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S5. ....	47
Figura 19. Relación entre la eficiencia de oxígeno y el %S inicial del cobre blíster. ....	49
Figura 20. Relación entre la eficiencia máxima, el caudal ( $Qg$ ) y la masa del fundido, demostrando la ausencia de una correlación significativa.....	50
Figura 21. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 1. ....	68
Figura 22. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 2. ....	69
Figura 23. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 3. ....	69
Figura 24. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 4. ....	70
Figura 25. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 5. ....	70
Figura 26. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 6. ....	71
Figura 27. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 7. ....	71
Figura 28. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 8. ....	72
Figura 29. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 9. ....	72
Figura 30. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 1.....	73
Figura 31. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 2.....	73

Figura 32. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 3.....	74
Figura 33. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 4.....	74
Figura 34. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 5.....	75
Figura 35. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 6.....	75
Figura 36. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 7.....	76
Figura 37. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 8.....	76
Figura 38. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 9.....	77
Figura 39. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S1. ....	77
Figura 40. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S2. ....	78
Figura 41. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S3. ....	78
Figura 42. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S4. ....	79
Figura 43. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S5. ....	79
Figura 44. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S6. ....	80
Figura 45. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S7. ....	80
Figura 46. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S8. ....	81
Figura 47. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S9. ....	81
Figura 48. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S1. ....	82
Figura 49. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S2. ....	82
Figura 50. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S3. ....	83
Figura 51. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S4. ....	83

Figura 52. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S6. ....	84
Figura 53. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S7. ....	84
Figura 54. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S9. ....	85

## **Índice de tablas**

Tabla 1. Representación terminológica para cada punto de iteración y segmentación de la altura de la columna de ascenso de la burbuja en el medio fundido.....	28
Tabla 2. Representación terminológica con las ecuaciones que determinan la presión parcial de los gases en la burbuja e interfase para cada punto de iteración y segmentación de la altura de la columna de ascenso de la burbuja en el medio fundido. ....	31
Tabla 3. Ecuaciones de velocidad (Ec. 7, 8, 9 y 10) y la relación dependiente de la posición a lo largo de la columna. ....	33
Tabla 4. Resumen de los valores iniciales y resultados intermedios de las simulaciones realizadas, incluyendo masa fundida, temperatura y concentraciones de oxígeno y azufre disueltos. Estos datos corresponden a los parámetros base utilizados para evaluar el proceso.....	56
Tabla 5. Se muestran parámetros relacionados con el flujo de gas, la presión parcial de oxígeno y las características geométricas de la lanza. Estos resultados son cruciales para analizar la eficiencia del proceso. ....	56

## **1.- Introducción**

Las crecientes exigencias ambientales, la necesidad de una mayor eficiencia energética y el incremento en los costos de mano de obra son factores clave al evaluar la viabilidad de los procesos metalúrgicos. Estos aspectos son determinantes para asegurar la sostenibilidad y competitividad de la producción en la industria. En este contexto, un proceso adecuado de desulfuración del cobre blíster es fundamental para garantizar la calidad del cobre catódico que se producirá en la posterior etapa de electro-refinación. La optimización del proceso no solo puede mejorar la eficiencia operativa, sino también mantener su eficacia. La capacidad de predecir qué productos se generarán, en qué cantidad y a qué velocidad, resulta esencial para evaluar y diseñar tecnologías que respondan a las exigencias actuales y futuras del sector.

El proceso de desulfuración del cobre blíster es una etapa pirometalúrgica crítica que busca purificar el cobre proveniente de la conversión, eliminando la mayor cantidad posible de azufre y otras impurezas. La efectividad de este proceso tiene un impacto directo en la calidad final del cobre producido [1].

En la presente memoria, titulada “Modelación dinámica del proceso de desulfuración de cobre blíster”, se desarrolla un modelo cinético que busca representar lo más fielmente posible la fisicoquímica global del proceso de desulfuración. Este modelo se basa en ecuaciones cinéticas y ha sido programado en Excel, utilizando VBA (Visual Basic for Applications) para simular dinámicamente el proceso. La simulación en Excel permite ajustar diferentes condiciones y variables del proceso, facilitando la evaluación de los resultados obtenidos y su coherencia con el comportamiento real del proceso pirometalúrgico.

Para validar la precisión del modelo, se realizarán comparaciones con datos experimentales obtenidos en pruebas de laboratorio llevadas a cabo en la universidad. Dichos datos provienen de la memoria de título “Estudio teórico-experimental de la cinética intrínseca de desulfuración de cobre blíster considerando la dinámica de inyección de aire en la forma de burbujas aisladas”, realizada por el alumno Maximiliano Fernando Roa Jofré en el año 2019 [2].

## 1.1 Planteamiento del problema

El proceso de refinación a fuego (RAF) del cobre blíster, tal como se realiza en la mayoría de las plantas en Chile, es de carácter discontinuo (batch), lo que implica una serie de etapas consecutivas como el carguío, la oxidación, la reducción y la escorificación, entre otras [3]. Este tipo de operación presenta desafíos importantes, entre ellos la ineficiencia térmica, la dependencia de las condiciones de cada carga y la emisión de gases fugitivos. Además, la duración de cada ciclo, que puede variar entre 2 y 8 horas dependiendo de la concentración y tipo de impurezas, incrementa el uso de combustibles no renovables y genera mayores emisiones de gases de efecto invernadero, especialmente  $CO_2$  [4].

Dado que los combustibles utilizados en la etapa de reducción del cobre son mayoritariamente energías no renovables, existe una creciente presión para minimizar su uso, lo que no solo reduciría los costos operativos, sino también los tiempos del proceso y las emisiones de gases contaminantes. Para lograrlo, es fundamental un profundo conocimiento de la cinética del proceso batch en cada una de sus etapas, particularmente en la oxidación y reducción. Esto permitiría diseñar estrategias que optimicen el consumo de oxígeno y combustibles sin comprometer la calidad del cobre catódico producido [5].

El proceso de oxidación involucra la inyección de aire para eliminar impurezas como el azufre, mientras que la reducción o desoxidación se enfoca en eliminar el oxígeno disuelto en el cobre. Ambas etapas dependen de la concentración de oxígeno en el metal, que a su vez define la calidad del producto final. Por lo tanto, un control adecuado del oxígeno disuelto y de las reacciones que ocurren durante el proceso batch es crucial para optimizar la eficiencia del proceso [6].

En esta memoria se propone desarrollar un modelo cinético que simule de manera precisa el proceso de refinación batch, incorporando las condiciones y variables clave que influyen en la oxidación y reducción del cobre. Este modelo permitirá simular diferentes escenarios y optimizar el proceso con el fin de reducir el uso de combustibles no renovables, acortar los tiempos de operación y minimizar las emisiones. Aunque los procesos continuos podrían ofrecer ciertas ventajas en términos de eficiencia, la realidad actual de la industria en Chile es mayoritariamente batch, por lo que este modelo busca mejorar el proceso tal como se lleva a cabo hoy en día.

La simulación, programada en Excel y VBA, estará basada en ecuaciones cinéticas que permiten predecir la cantidad de oxígeno disuelto y su impacto en la eliminación de impurezas y la producción de gases. Para validar el modelo, se utilizarán datos experimentales obtenidos en

pruebas de laboratorio, lo que permitirá asegurar que los resultados de la simulación sean representativos y aplicables al contexto industrial chileno.

## 1.2 Objetivo general

El objetivo general de este trabajo es desarrollar un modelo matemático que permita predecir de manera precisa y con facilidad de manejo, mediante una interfaz gráfica, la cantidad de azufre removido durante el proceso de desulfuración del cobre blíster. El modelo deberá considerar las variables clave del proceso, tales como la temperatura, la concentración de oxígeno, la cinética de reacción, así como otros aspectos relevantes de las condiciones termodinámicas del sistema, incluyendo específicamente la composición química del fundido.

Se espera que el modelo represente adecuadamente el comportamiento dinámico del proceso de desulfuración, basado en ecuaciones cinéticas que describan las reacciones químicas involucradas en la eliminación del azufre, considerando además los parámetros operativos como la inyección de aire y la composición del cobre. El objetivo es que el modelo permita simular diferentes escenarios industriales y predecir con mayor exactitud la evolución del proceso.

Con este enfoque, se busca lograr que el modelo sirva como una herramienta para optimizar las condiciones de operación del reactor, reduciendo los tiempos de proceso, mejorando la eficiencia energética.

## 1.3 Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general de este trabajo, se han establecido los siguientes objetivos específicos. Estos se centran en el desarrollo y validación del modelo, tomando en cuenta las variables clave del proceso y ajustándolo mediante simulaciones en VBA.

- **Desarrollar un modelo cinético de código abierto**, a partir de ecuaciones y leyes cinéticas que describen las reacciones químicas involucradas en la desulfuración. Aunque el enfoque principal radica en la modelación basada en estos principios, también se utilizarán como apoyo datos experimentales y recursos bibliográficos seleccionados, para garantizar la precisión y representatividad del modelo.
- **Implementar el modelo en un software informático (Excel con VBA)**, ajustando las condiciones y variables del proceso para simular el comportamiento del sistema en diferentes escenarios.

- **Comparar los resultados de la simulación con datos experimentales disponibles**, para validar el modelo y ajustarlo si es necesario, asegurando que las predicciones reflejen el comportamiento real del proceso.
- **Evaluar el impacto de variables clave como la temperatura**, la concentración de oxígeno y la inyección de aire, proponiendo ajustes que optimicen la operación y disminuyan el uso de combustibles no renovables.

#### **1.4 Propuesta de trabajo**

Para cumplir con el objetivo de la memoria, se formula un modelo cinético que represente el proceso de desulfuración del cobre blíster, fundamentado en las ecuaciones y leyes cinéticas que describen las reacciones químicas involucradas. Este modelo se elabora a partir de los principios básicos de la cinética química, tomando en cuenta las variables críticas del proceso, como la temperatura, la concentración de oxígeno y la presión parcial de los gases, con el fin de obtener una representación precisa del comportamiento de la desulfuración.

Una vez formulado el modelo, se implementa en un software de simulación (Excel con VBA), permitiendo predecir los resultados bajo distintas condiciones operativas y evaluar el comportamiento del sistema en diversos escenarios simulados. Las variables clave del proceso se ajustan según sea necesario para optimizar la simulación y obtener resultados precisos.

Finalmente, para verificar la precisión y confiabilidad del modelo propuesto, los resultados de la simulación se comparan con los datos experimentales generados en el laboratorio DIMET. Esta comparación permite validar el modelo y realizar ajustes, asegurando que las predicciones del modelo reflejen fielmente el comportamiento del proceso en un entorno industrial.

## **2.- Antecedentes teóricos**

### **2.1 Proceso de fundición de cobre y conversión**

El proceso de fundición y conversión de cobre es un proceso crucial en la metalurgia y obtención de cobre metálico. Si bien este trabajo de memoria se centra en la desulfuración de cobre blíster para la obtención de cobre anódico, es necesario entender la serie de procesos relacionadas a esta etapa.

En Chile, como también en el mundo, aproximadamente del 80% del cobre se extrae de minerales sulfurados, mientras que el restante 20% se extrae de minerales oxidados [7]. Esta proporción puede cambiar con el tiempo debido a la apertura de nuevos yacimientos, avances tecnológicos, restricciones medioambientales y cambios en la viabilidad económica de la extracción de diferentes tipos de minerales de cobre. En términos generales, la extracción de minerales sulfurados supera en volumen la de minerales oxidados [8]. La diferencia en la proporción de extracción de sulfuros de cobre y óxidos de cobre está directamente relacionada con el proceso de fusión en la metalurgia del cobre.

En términos de metalurgia extractiva, los minerales sulfurados de cobre generalmente se procesan mediante procesos pirometalúrgicos. En estos, los minerales sulfurados se muelen y se concentran.

Luego, durante la fusión, los componentes del mineral se funden para formar la "mata", una mezcla de sulfuros de cobre y hierro, además de otros elementos, entre ellos los metales nobles. Esta mata contiene el cobre en una forma más concentrada, generalmente entre el 62% y el 75% [9], y es el producto principal que se obtiene de la fusión. La separación de la escoria y la obtención de la mata de cobre es el resultado final de esta etapa.

La conversión es el proceso siguiente a la fusión, se emplea un convertidor (generalmente uno de tipo Peirce-Smith) donde la mata de cobre se expone a altas temperaturas y se insufla aire o aire enriquecido con oxígeno. Esta adición de aire u oxígeno promueve reacciones químicas específicas.

El oxígeno del aire se combina con el hierro y parte del azufre presentes en la mata de cobre, oxidándolos y convirtiéndolos en óxidos de hierro y dióxido de azufre, respectivamente. Las impurezas se transforman en escoria y son eliminadas del proceso como residuo [10].

## **2.2 Antecedentes del proceso de refinación de cobre blíster**

El cobre blíster, obtenido en el ciclo de conversión, llega a los hornos de ánodos y es sometido a un proceso conocido como pirorrefinación. En esta etapa, el objetivo principal es purificar este cobre eliminando impurezas, especialmente oxígeno y azufre [8]. La eliminación de estas impurezas es fundamental para prevenir la formación de ampollas de gas en los ánodos.

El proceso de refinación considera dos etapas, la primera de ellas altamente oxidante, diseñada específicamente para eliminar las impurezas que tienen una fuerte afinidad por el oxígeno, como el azufre y otros elementos metálicos presentes en el cobre blíster [10]. Esta fase se lleva a cabo bajo condiciones controladas que permiten eliminar selectivamente estas impurezas.

Sin embargo, este proceso intensivo en el uso de oxígeno conlleva un aumento significativo en la cantidad de oxígeno disuelto en la fase metálica. Para contrarrestar esto y garantizar la pureza del cobre, es necesario reducir químicamente la fase metálica utilizando un agente reductor, generalmente un hidrocarburo gaseoso tal como gas natural [8].

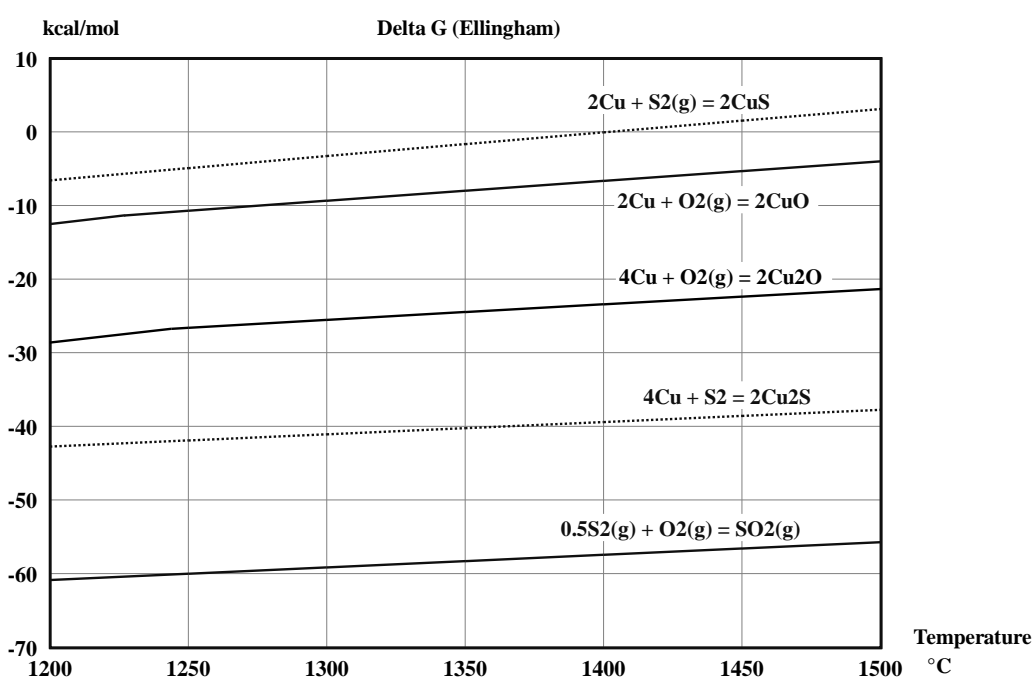
Como resultado de esta reacción química, se genera dióxido de carbono ( $CO_2$ ) en estado gaseoso y vapor de agua, junto con la obtención de cobre RAF (refinado a fuego). Este cobre refinado a través de la pirorrefinación es luego dirigido a la etapa de moldeo para obtener el cobre anódico, que será utilizado en otra etapa posterior de electrorrefinación. Este cuidadoso proceso de pirorrefinación es crucial para asegurar la calidad y la pureza requerida en el cobre utilizado en diversas aplicaciones industriales y tecnológicas.

## **2.3 Termodinámica de la reducción de cobre blíster**

La desulfuración del cobre blíster es un proceso importante en la metalurgia del cobre, donde se busca eliminar el azufre presente para obtener un producto más puro. Los diagramas termodinámicos y de estabilidad son útiles para entender las reacciones que ocurren en esta etapa, determinar cuáles son favorecidas y las condiciones termodinámicas requeridas para la eliminación de azufre.

Para este trabajo se consideran principalmente las reacciones que implican el azufre y el oxígeno en presencia del cobre. El diagrama de Ellingham para el cobre, azufre y oxígeno muestra las energías libres de formación de los óxidos y sulfuros correspondientes a diferentes temperaturas, y cómo se favorece la oxidación de azufre por sobre la formación de sulfuros y oxidación de cobre.

Para el proceso de desulfuración del cobre blíster, se busca encontrar condiciones donde la reacción entre el azufre y el oxígeno sea favorable para formar óxidos de azufre (como el dióxido de azufre, en lugar de sulfuros. Esto se logra soplando oxígeno en el blíster para que el azufre se oxide y se separe del cobre en forma de anhídrido sulfuroso. Al estudiar el diagrama de Ellingham para estos elementos, se puede determinar cuáles reacciones son más favorables en cierto intervalo de temperatura. Esto proporciona información crucial para diseñar y controlar las condiciones del proceso, como la temperatura y la presión, para asegurar la desulfuración efectiva del cobre y obtener un producto final más puro.



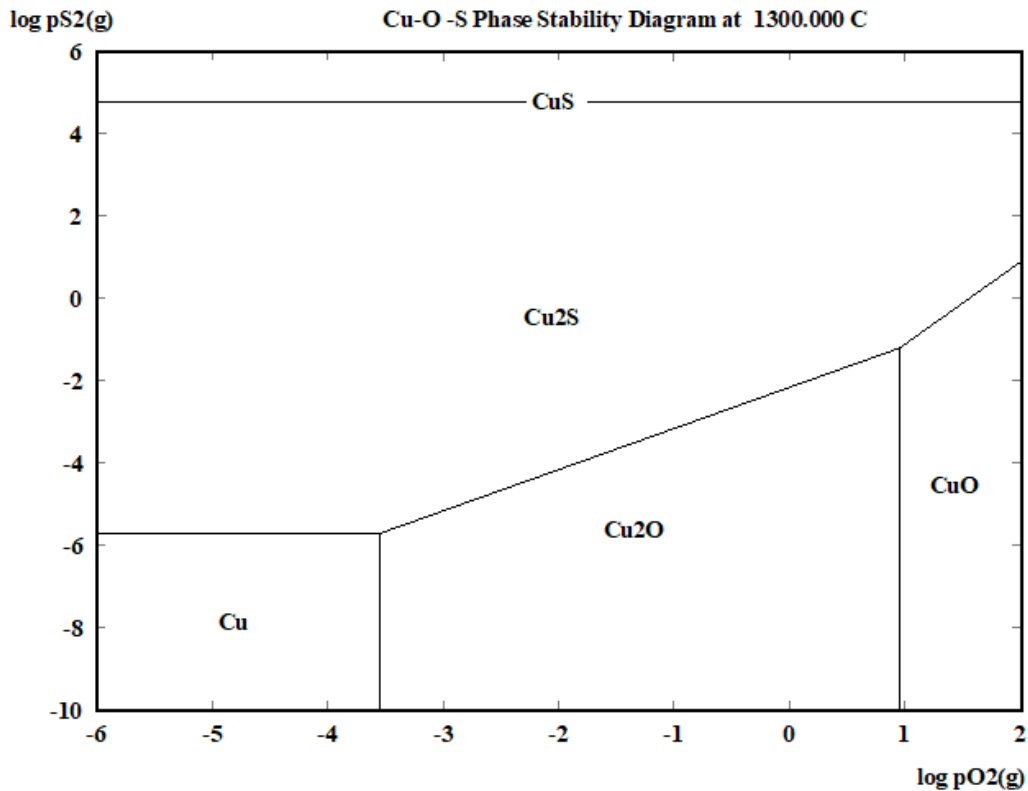
**Figura 1. Diagrama de estabilidad de Ellingham para reacciones específicas del sistema Cu-O-S. (Fuente: Elaborado con HSC Chemistry 6.0).**

La Figura 1 muestra las variaciones de la energía libre estándar de Gibbs asociadas a reacciones específicas del sistema Cu-O-S. Estas líneas permiten identificar las condiciones de temperatura bajo las cuales ciertas reacciones son termodinámicamente favorables, ayudando a evaluar la estabilidad relativa de los compuestos formados, como óxidos y sulfuros de cobre, en el contexto del proceso de desulfuración.

Bajo las condiciones de temperatura de 1250 °C, es posible entender que la formación y predominancia de óxidos de azufre se ve favorecida por sobre los demás compuestos de sulfuros

de cobre ( $CuS$ ,  $Cu_2S$ ), y los óxidos, también se favorece la existencia del anhídrido sulfuroso por sobre los óxidos de cobre ( $CuO$ ,  $Cu_2O$ ).

Por lo tanto, se puede concluir que, en el rango de temperatura del horno de conversión de 1250 °C, la formación de  $SO_2$  prevalecerá por sobre la formación de los demás compuestos en cuestión.



**Figura 2. Diagrama de estabilidad de Kellogg para el sistema ternario Cu-O-S a 1300°C. (Fuente: Elaborado con HSC Chemistry 6.0).**

El diagrama de estabilidad para el sistema ternario (Cu-S-O) a una temperatura de 1300°C ilustra las regiones donde diferentes fases de cobre, en combinación con oxígeno y azufre, son termodinámicamente estables. Este tipo de diagrama, también conocido como diagrama de predominancia de áreas o de Kellogg, es esencial para comprender las condiciones bajo las cuales se forman diversas especies químicas y cómo estas pueden transformarse en otras, en función de las presiones parciales de oxígeno ( $PO_2$ ) y de azufre ( $PSO_2$ ).

La región de interés para la desulfuración de cobre blíster es la región donde el cobre metálico es estable. En el diagrama de estabilidad, esta región se encuentra delimitada por las líneas que representan los equilibrios con las fases de  $Cu_2S$ ,  $CuS$ ,  $Cu_2O$  y  $CuO$ . Mantener las presiones

parciales de oxígeno y azufre dentro de los límites especificados ( $PO_2 < 10^{-4}$  atm y  $PS_2 < 10^{-6}$  atm) garantiza que el cobre no se transforme en ninguna de estas fases no deseadas.

Para la desulfuración del cobre blíster, el proceso comienza asegurando que las concentraciones de azufre y oxígeno se encuentran por debajo de sus puntos de saturación, lo que significa que no existen otras fases presentes excepto el cobre metálico fundido. Este estado inicial es crucial, ya que garantiza que el cobre está en una fase líquida pura sin la presencia de sulfuros u óxidos sólidos que podrían complicar el proceso de desulfuración. Desde este punto de partida, el objetivo es lograr la volatilización del azufre y oxígeno disueltos en la fase metálica.

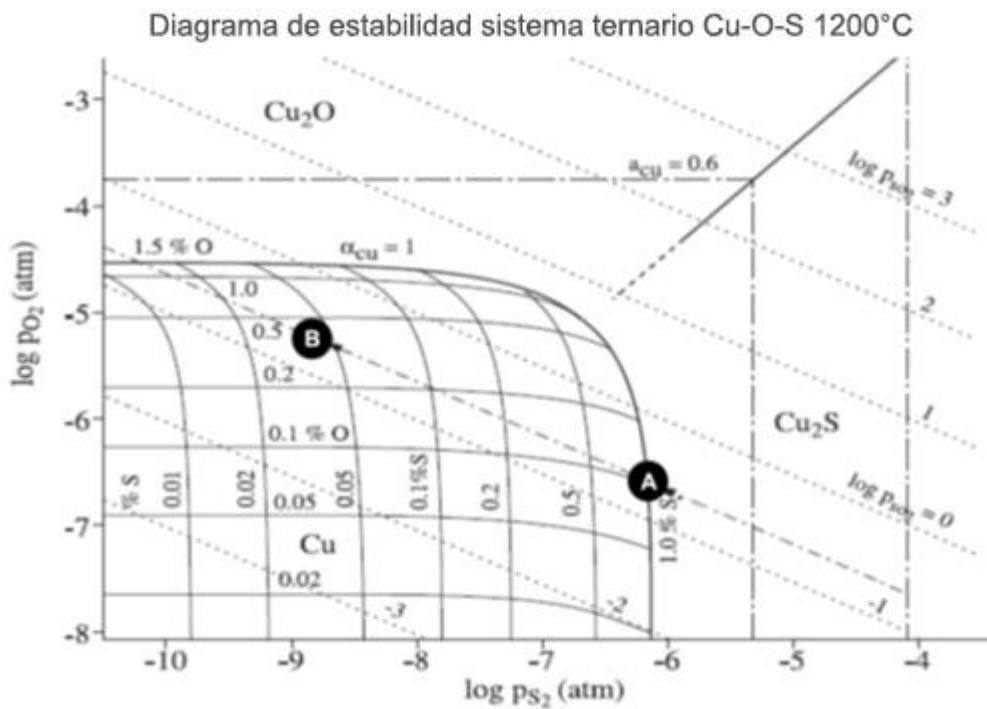


Figura 3. Diagrama de estabilidad sistema ternario Cu-O-S 1200°C que muestra los porcentajes de S y O en el fundido de cobre [25].

La posición del punto "A" en el diagrama corresponde a una ubicación donde debe existir únicamente la fase metálica de cobre blíster. Este punto se sitúa en la línea donde la presión parcial de dióxido de azufre ( $PSO_2$ ) es aproximadamente 0.21 atm, lo cual es una condición estándar para aire no enriquecido con oxígeno. En este contexto, se asume que el oxígeno gaseoso disponible reacciona de manera instantánea y completa con el azufre disuelto en el cobre.

En el diagrama, se pueden observar curvas que representan los porcentajes de azufre y oxígeno disueltos en la fase metálica de cobre. Siguiendo la línea donde  $P_{SO_2}$  es igual a 0.21 atm, se define el punto objetivo "B". Este punto se caracteriza por una composición de impurezas de aproximadamente 0.05% de azufre y 0.4% de oxígeno. Esto sugiere que, desde una perspectiva termodinámica, es factible obtener cobre de alta pureza mediante el proceso de piro-refinación, hasta alcanzar un límite de oxidación específico. No obstante, es esencial controlar cuidadosamente este proceso para evitar una oxidación excesiva, ya que esto podría resultar en una disolución elevada de oxígeno en la fase de cobre, comprometiendo así su pureza y propiedades físicas.

## **2.4 Cinética del proceso de desulfuración de cobre blíster**

La comprensión detallada de la cinética de las reacciones es crucial para optimizar procesos y mejorar la eficiencia de la producción. Uno de los procesos industriales donde la cinética química desempeña un papel esencial es la desulfuración del cobre blíster.

Desde una perspectiva termodinámica, es posible predecir las condiciones bajo las cuales el azufre puede ser eliminado del cobre blíster. Los diagramas de fases y las ecuaciones termodinámicas indican bajo qué condiciones de temperatura, composiciones y presiones parciales, el azufre disuelto puede reaccionar con el oxígeno para formar dióxido de azufre ( $SO_2$ ).

Sin embargo, conocer la viabilidad termodinámica de estas reacciones no es suficiente para entender cómo y cuándo ocurren en la práctica. Para relacionar estos aspectos termodinámicos con el tiempo de proceso y la velocidad de reacción, es imprescindible recurrir a la cinética heterogénea. La cinética nos proporciona las herramientas necesarias para cuantificar la velocidad a la cual las reacciones de desulfuración ocurren, permitiendo así la optimización del proceso industrial. Factores como la temperatura, la presión, la agitación del baño fundido, y la concentración de los reactivos influyen significativamente en la tasa de reacción y, por ende, en el tiempo requerido para alcanzar el nivel deseado de pureza del cobre.

Para la desulfuración del cobre blíster, los reactivos principales son el azufre y oxígeno disueltos en el cobre líquido (fase metálica) y el oxígeno gaseoso (fase gaseosa). Como los reactivos no están en la misma fase, la reacción corresponde a una reacción heterogénea, lo cual añade complejidad al análisis cinético debido a la necesidad de considerar fenómenos de transferencia de masa.

## 2.5 Velocidad de reacción

La velocidad de reacción se define como el cambio en la cantidad de sustancia de una especie (producto o reactante) con respecto a una unidad tiempo [11].

Utilizando como ejemplo la ecuación de una reacción heterogénea, se deduce la ecuación de velocidad de la misma.



$$v = -\frac{1}{\alpha} \left( \frac{d[A]}{dt} \right) = -\frac{1}{\beta} \left( \frac{d[B]}{dt} \right) = \frac{1}{\gamma} \left( \frac{d[C]}{dt} \right) \quad (\text{Ec.2})$$

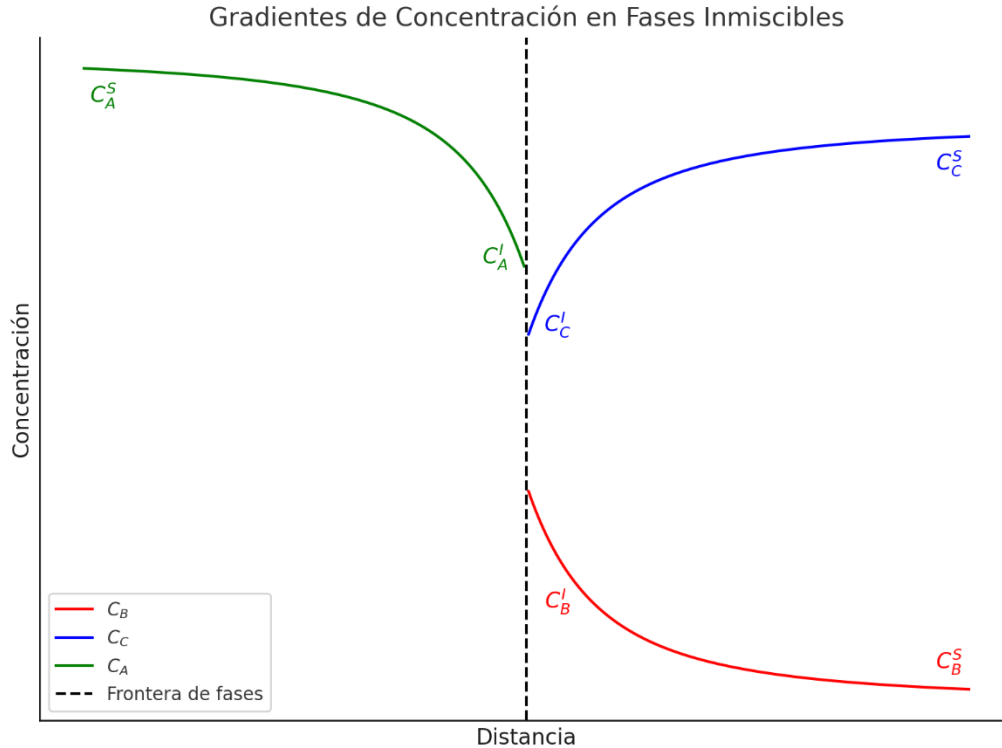
## 2.6 Cinética de transporte de materia

La cinética de transporte de materia estudia el movimiento de partículas, moléculas o átomos dentro de un sistema debido a gradientes de concentración. En procesos como los mostrados en la figura, el transporte de materia es un fenómeno importante para comprender cómo las especies químicas de distintas fases interactúan y reaccionan en interfase generando nuevas especies.

La **Figura 4** representa los gradientes de concentración para tres especies en un sistema heterogéneo. Las curvas reflejan cómo las concentraciones de estas especies varían espacialmente:

- Interfase: La línea discontinua central representa la región de interacción entre las dos fases inmiscibles, donde ocurren fenómenos de transporte de materia.
- Gradientes de concentración: Cada curva muestra cómo la concentración de una especie cambia desde un punto dentro de su fase hacia la interfase y más allá.

En este contexto, el transporte de materia ocurre debido a la difusión molecular, donde las partículas tienden a moverse de regiones de alta concentración a regiones de baja concentración hasta el límite de la interfase. Este comportamiento es descrito matemáticamente por las leyes de Fick.



**Figura 4. Perfil de concentración para las especies A, B y C. (Fuente: Elaborado Python Matplotlib).**

### 2.6.1 Primera Ley de Fick

La primera ley de Fick establece que el flujo difusivo de una sustancia es proporcional al gradiente de concentración de esa sustancia. Matemáticamente se expresa como [12]:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Ec.3})$$

$J$  es el flux difusivo (cantidad de sustancia que se difunde por unidad de área y tiempo, en  $\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ ).  $D$  corresponde al coeficiente de difusión (en  $\text{m}^2/\text{s}$ ), valor que depende de la naturaleza de la sustancia y el medio.  $\frac{\partial C}{\partial x}$  es el gradiente de concentraciones en la dirección unidimensional  $x$  (en  $\text{mol}/\text{m}^4$ ).

### 2.6.2 Aplicación de ley de Fick al modelo cinético

En este modelo cinético se reconoce que la eliminación de azufre disuelto en el cobre provoca una variación continua en la concentración de azufre en el sistema. Esto significa que el proceso es inherentemente no estacionario, ya que la concentración depende tanto de la posición como del

tiempo. Sin embargo, para simplificar el análisis y facilitar los cálculos, se introduce una aproximación en la cual se asume un estado estacionario durante el ascenso de cada burbuja de gas, considerado de manera individual. Este supuesto se basa en la idea de que la cantidad de azufre eliminada por una sola burbuja es extremadamente pequeña, y, por lo tanto, su impacto en la concentración global de azufre en el cobre es despreciable en comparación con la masa total de azufre presente. En consecuencia, aunque el proceso global es no estacionario, en la escala de cada burbuja se puede considerar un flujo constante.

En este contexto, la primera ley de Fick se utiliza como base para describir la difusión de azufre desde el cobre hacia el gas burbujeante. Por simplicidad, la integración de esta ley se realiza considerando como límites las concentraciones dentro de la capa límite de concentración, asumiendo un estado estacionario en el sistema. Esto permite obtener una expresión matemática que relaciona el flujo difusivo con las concentraciones en la interfase y en el seno de la fase, así como con la longitud característica del sistema.

$$J_A = -\frac{D(C_A^i - C_A^s)}{L} \quad \text{(Ec.4)}$$

$J_A$  es el flux difusivo molar de la especie A (cantidad de sustancia A que se difunde por unidad de área y tiempo, en  $mol/m^2s$ ).  $D$  corresponde al coeficiente de difusión (en  $m^2/s$ ), valor que depende de la naturaleza de la sustancia y el medio.  $C_A^i$  y  $C_A^s$  corresponde a la concentración de A en interfase y en el seno respectivamente.  $L$  corresponde a la longitud o espesor de la película estancada.

Una vez que la burbuja completa su trayectoria, se procede a realizar un balance de masa para actualizar las condiciones del sistema, obteniendo una nueva concentración inicial con una ligera disminución de azufre. Este ajuste es crucial para capturar la dinámica real del proceso, ya que refleja la acumulación gradual de cambios en la concentración a lo largo del tiempo.

Gracias a esta simplificación, la ecuación integrada permite obtener una descripción precisa del perfil de concentración en el sistema bajo condiciones de estado estacionario. Posteriormente, al repetir el proceso para múltiples burbujas, se construye una representación más completa del comportamiento no estacionario del sistema en su totalidad.

## 2.7 Relación Teórica entre el Coeficiente de Transferencia de Masa $k$ y el Coeficiente de Difusión $D$

En sistemas de transferencia de masa, el coeficiente de transferencia de masa  $k$  es una medida práctica que describe la velocidad a la cual una especie química es transportada desde el seno de una fase hacia otra. Aunque no se busca calcular el coeficiente de difusión  $D$  en este contexto, la relación entre  $k$  y  $D$  está profundamente enraizada en las teorías de transferencia de masa. Teóricamente,  $k$  puede entenderse como un parámetro que incluye el efecto del coeficiente de difusión y de otros factores físicos, como el espesor de las capas límite y las condiciones de flujo [13].

## 2.8 Modelo de Capa Límite Simple

En un sistema de desulfuración, la teoría más básica que relaciona  $k$  y  $D$  es el modelo de la capa límite, donde la transferencia de masa ocurre a través de una capa estacionaria o película en cada fase. En este caso, la relación es [12]:

$$k = \frac{D}{l} \quad (\text{Ec.5})$$

Este modelo simplifica la representación del proceso de transferencia de masa al asumir que el transporte es controlado por la difusión a través de una capa de fluido estacionario formada en las cercanías de la superficie de la interfase.

## 2.9 Modelo de Doble Capa Límite

En el contexto de la desulfuración del cobre blíster, donde el azufre debe transferirse a través de dos fases (líquido hacia gas), el modelo de doble capa límite es más adecuado. Este modelo considera que hay una resistencia a la transferencia de masa tanto en la fase líquida (cobre fundido) como en la fase gaseosa (donde se emite el  $SO_2$ )

La relación teórica en este caso es,

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_l} \quad (\text{Ec.6})$$

Los valores  $k_g$  y  $k_l$  son tomados de un estudio previo [14], donde ya se encuentran determinados para las condiciones y características de esta modelación de desulfuración, lo que permite el

cálculo directo del coeficiente global  $k$ . Este valor de  $k$  se puede usar para modelar la transferencia de masa en todo el sistema, considerando las resistencias en ambas fases.

### 2.9.1 Uso del Coeficiente $k$ en la modelación cinética

Los valores de los coeficientes individuales de transferencia de masa,  $k_g$  (fase gaseosa) y  $k_l$  (fase líquida), han sido publicados en estudios previos [14]. Estos valores son compatibles con su aplicación en procesos de desulfuración de cobre blíster, ya que las condiciones experimentales en las que se determinaron corresponden a sistemas similares en términos de composición química y dinámica. Por lo tanto, su valor puede ser directamente utilizado en ecuaciones cinéticas para modelar la transferencia de masa en el proceso de desulfuración del cobre blíster.

- La velocidad de transferencia de masa se puede describir mediante una ecuación de velocidad general de la forma [12]:

$$r = k_l(C_i - C_b) \quad (\text{Ec.7})$$

$$r = \frac{k_g}{RT}(P_i - P_b) \quad (\text{Ec.8})$$

Aquí, los coeficientes de transferencia de masa  $k_l$  y  $k_g$ , medidos experimentalmente, integran los efectos de la difusión en ambas fases y las condiciones específicas del sistema. Esto permite su aplicación directa en la modelación sin necesidad de calcular explícitamente el coeficiente de difusión  $D$ .

## 2.10 Inyección de burbujas

En el presente modelo de simulación se estudia el ascenso individual de burbujas discretas en un baño de cobre fundido, bajo el supuesto de que cada burbuja tiene una forma perfectamente esférica. Este enfoque simplificado permite analizar la transferencia de masa entre el gas inyectado (oxígeno) y el metal líquido (cobre) sin las complicaciones adicionales que derivan de interacciones entre múltiples burbujas. El ascenso individual de burbujas discretas implica que solo una burbuja asciende a través del fundido en cualquier momento dado.

### 2.10.1 Forma esférica ideal de las burbujas

La suposición de que las burbujas discretas poseen una forma perfectamente esférica simplifica considerablemente los cálculos de transferencia de masa y la dinámica del ascenso. Las burbujas esféricas tienen la ventaja de maximizar el área superficial en relación con su volumen, proporcionando una superficie uniforme para la difusión de oxígeno desde la burbuja hacia el cobre fundido.

En este modelo, se supone que las burbujas no se deforman durante su ascenso debido a que la tensión superficial domina sobre las fuerzas externas. La geometría esférica facilita el cálculo diámetro de la burbuja y su velocidad de ascenso.

### 2.10.2 Diámetro de burbujas

Para modelar la formación de burbujas en el proceso de desulfuración, se utilizó una correlación empírica derivada del trabajo de Sano y Mori [15], quienes desarrollaron relaciones para predecir el diámetro de burbujas formadas durante la inyección de gas en líquidos, incluyendo metales fundidos. Esta correlación considera factores como el flujo de gas, las propiedades físicas del fluido, y las características geométricas de la boquilla. La ecuación está dada por [16]:

$$d_b = \left[ \frac{6\sigma d_0}{\rho_f g} + 0,0248 (Q_g^2 d_0)^{0,867} \right]^{\frac{1}{6}} \quad (\text{Ec.9})$$

La ecuación desarrollada por Sano y Mori tiene en cuenta la influencia de la tensión superficial la densidad del fluido y la aceleración gravitacional en el tamaño de las burbujas. El primer término modela el efecto estabilizador de la tensión superficial en la formación de burbujas, mientras que el segundo término describe cómo el flujo de gas y el tamaño de la boquilla contribuyen a su crecimiento.

En este trabajo, se emplearon valores experimentales reportados para las propiedades físicas del cobre blíster fundido y las condiciones de operación típicas de los procesos metalúrgicos. Si bien esta correlación permite estimar el tamaño de las burbujas bajo estas condiciones, se reconoce que su aplicabilidad depende de las propiedades específicas del sistema y las suposiciones empleadas.

### 2.10.3 Velocidad de ascenso de las burbujas

Para estimar la velocidad terminal de ascenso de las burbujas en el proceso de desulfuración, se utilizó la correlación propuesta por Clift, Grace y Weber (1978) [17], ampliamente reconocida en

dinámica de fluidos para describir sistemas multifásicos. Esta ecuación, derivada del balance entre las fuerzas de flotación y de arrastre, permite calcular la velocidad de ascenso de una burbuja en función de sus propiedades físicas y las del fluido circundante. La ecuación utilizada, despejada para la velocidad terminal, está dada por [18]:

$$u_b = \left( \frac{g d_b \Delta \rho}{C_D \rho_f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(Ec.10)}$$

Esta relación incluye explícitamente la dependencia del coeficiente de arrastre  $C_D$ , un parámetro clave que varía según el régimen de flujo y la forma de la burbuja. En este trabajo, se utilizó un valor de  $C_D = 0.44$ , fundamentado en el modelo de Schiller y Naumann [19].

#### **2.10.4 Influencia de la velocidad y tamaño de burbuja**

El tamaño de las burbujas y su velocidad de ascenso afectan directamente la tasa de transferencia de oxígeno desde el gas inyectado hacia el cobre fundido. Las burbujas más pequeñas, aunque ascienden más lentamente, ofrecen una mayor área superficial en relación con su volumen, lo que facilita una mayor transferencia de masa. Por otro lado, las burbujas grandes ascienden rápidamente y tienen menos tiempo para interactuar con el cobre fundido, lo que puede reducir la eficiencia de la transferencia de oxígeno.

### **2.11 Microsoft Excel y VBA**

Microsoft Excel es una herramienta ampliamente utilizada en diversas industrias debido a su capacidad para procesar grandes volúmenes de datos y realizar cálculos complejos de manera accesible y eficiente. Aunque Excel no es la herramienta más común en aplicaciones metalúrgicas especializadas, su flexibilidad y accesibilidad lo han convertido en una plataforma útil para realizar simulaciones y modelaciones básicas o intermedias en distintas áreas, incluidos algunos aspectos de la ingeniería y metalurgia.

Una de las funcionalidades más potentes de Excel es VBA (Visual Basic for Applications), un lenguaje de programación que permite automatizar tareas, personalizar funciones y construir modelos matemáticos dentro de la misma plataforma [20]. VBA es especialmente útil para la

creación de simulaciones, ya que permite integrar datos, ejecutar cálculos iterativos y ajustar variables de manera dinámica, todo dentro del entorno de hojas de cálculo de Excel.

Aunque en la metalurgia es más común el uso de software especializado para simulaciones avanzadas, Excel y VBA ofrecen una opción accesible para modelaciones más específicas o preliminares, como las que involucran procesos cinéticos simples o simulaciones personalizadas. Esta flexibilidad es particularmente útil cuando se requiere modelar ecuaciones matemáticas de forma rápida y sin necesidad de herramientas costosas.

### **2.11.1 Aplicación de métodos numéricos**

Los métodos numéricos son una serie de técnicas matemáticas que permiten encontrar soluciones aproximadas a problemas que no pueden resolverse analíticamente dada su complejidad. En simulaciones como la desulfuración, los modelos matemáticos suelen involucrar ecuaciones diferenciales y no lineales, las cuales requieren ser resueltas mediante métodos numéricos iterativos.

Excel, a través de las herramientas computacionales VBA y Solver, implementa varios de estos métodos, tales como:

- Método de Newton-Raphson, es un método iterativo que se utiliza para encontrar soluciones a ecuaciones no lineales. Este es útil cuando las ecuaciones cinéticas involucran relaciones no lineales entre las variables [21].
- Método de Gradiente, es un método utilizado por Solver para optimizar un problema minimizando o maximizando una función objetivo. A medida que se simula el proceso de desulfuración, este método permite ajustar las variables hasta que se alcance una solución óptima dentro del rango permitido.

### **2.11.2 Herramienta SOLVER**

Microsoft Excel cuenta con una herramienta extremadamente útil para resolver problemas complejos que requieren múltiples iteraciones y ajustes de datos en tiempo real: Solver. Esta

herramienta es ampliamente utilizada para optimización y resolución de ecuaciones no lineales. En el contexto de simulaciones como la desulfuración de cobre blíster, Solver es una pieza fundamental cuando es necesario ajustar parámetros para alcanzar soluciones óptimas o balancear múltiples variables dentro del modelo cinético.

Solver es una herramienta de optimización de Excel que permite resolver problemas de programación lineal y no lineal. Su funcionamiento se basa en la capacidad de ajustar las celdas de entrada (variables de decisión) para minimizar o maximizar un valor objetivo (celda objetivo), cumpliendo a su vez con ciertas restricciones definidas por el usuario. Solver utiliza métodos numéricos iterativos para encontrar la mejor solución posible dentro de las limitaciones establecidas [22].

Para la simulación en cuestión para esta memoria, la utilización radica en,

- **Ajustar valores de los parámetros cinéticos no intrínsecas** para que los resultados de la simulación se ajusten a los datos experimentales disponibles.
- **Simular diferentes escenarios** al variar las condiciones del proceso, como temperatura o concentración de oxígeno.

Las simulaciones de procesos químicos y metalúrgicos, como el caso de la desulfuración, requieren la actualización constante de datos y la realización de un gran número de iteraciones. Esto se debe a que las ecuaciones cinéticas dependen de variables que cambian a medida que avanza la desulfuración.

Excel y VBA permiten la ejecución de miles de iteraciones en cuestión de segundos, actualizando los valores en tiempo real. Esto es crucial en simulaciones donde las condiciones del proceso varían de manera continua y la solución debe ajustarse constantemente para reflejar los cambios en las variables del sistema. El uso de métodos numéricos iterativos asegura que los resultados de la simulación converjan hacia una solución que sea lo más precisa posible.

### **3.- Metodología**

#### **3.1 Construcción, programación y aplicación del modelo cinético**

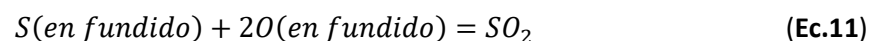
El modelo cinético para la desulfuración de cobre blíster que se desarrolla en este trabajo se construye a partir de ecuaciones cinéticas que describen el proceso. La simulación, sustentada en estas ecuaciones, permite obtener la evolución de la concentración de azufre a lo largo del tiempo. A partir de este resultado, se calculan otros valores como el rendimiento del oxígeno y la cantidad de azufre extraída, considerando diferentes condiciones operativas.

Una vez que se ha construido el modelo cinético, puede ser programado en un lenguaje de programación para su uso en aplicaciones prácticas. Esto puede ser útil para optimizar los parámetros del proceso de desulfuración y predecir el rendimiento del proceso a diferentes condiciones.

#### **3.2 Ecuaciones fisicoquímicas**

La construcción del modelo cinético a partir de las ecuaciones termodinámicas del proceso implica una relación con las distintas reacciones involucradas en el proceso que interactúan entre sí.

El proceso de desulfuración de cobre blíster implica la interacción entre dos reacciones elementales, la oxidación del azufre (**Ec.11**) y la disolución del oxígeno en la fase líquida (**Ec.12**)<sup>[14]</sup>.



Estas reacciones tienen lugar simultáneamente y contribuyen a la eliminación del azufre del cobre mediante la formación de dióxido de azufre. La comprensión y el control de estas reacciones son esenciales para optimizar el proceso de desulfuración y obtener un cobre de alta calidad.

Para avanzar en la construcción del modelo cinético, es necesario asumir un equilibrio termodinámico en la interfase gas-líquido, el lugar específico donde ocurre la reacción de desulfuración. Bajo esta condición, se pueden formular expresiones que relacionan las concentraciones en la interfase con las presiones parciales de las especies gaseosas involucradas. Estas relaciones se describen mediante la **Ec.13** y **Ec.14**:

$$k_1 = \frac{P_{SO_2}^i}{C_S^i C_O^{i^2}} \quad (\text{Ec.13})$$

$$k_2 = \frac{C_O^{i^2}}{P_{O_2}^i} \quad (\text{Ec.14})$$

Las ecuaciones de equilibrio **Ec.13** y **Ec.14** se obtienen a partir de las ecuaciones elementales **Ec.11** y **Ec.12**. Donde  $P_{SO_2}^i$  y  $P_{O_2}^i$  corresponden a las presiones parciales de  $SO_2$  y  $O_2$  respectivamente en la interfase (superíndice  $i$ ) de reacción, y  $C_S^i$  y  $C_O^i$  a la concentración de cada elemento en el equilibrio.

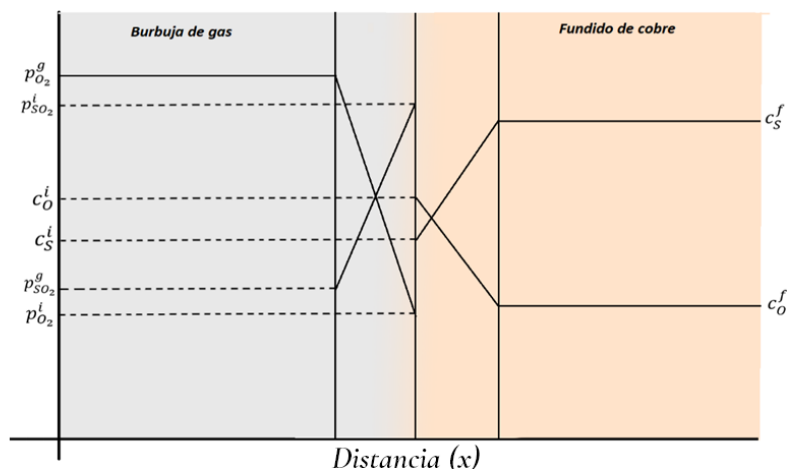
Los valores para cada constante  $k_1, k_2$  fueron obtenidos de la bibliografía y son los siguientes <sup>[23,24]</sup>, (Temperatura 1523K).

$$k_1 = 3,10 \times 10^6 \quad (\text{Ec.15})$$

$$k_2 = 3,34 \times 10^{-1} \quad (\text{Ec.16})$$

### 3.3 Aplicación de cinética

Para plantear las ecuaciones cinéticas y la relación entre ellas, es necesario entender el funcionamiento del sistema y tener una idea clara del espacio donde se lleva a cabo el intercambio de materia. Para esto se muestra de forma gráfica una figura con los perfiles de concentración del sistema de desulfuración que aporta para el entendimiento del proceso.



**Figura 5. Perfil de concentración esquemático a lo largo de una distancia  $x$  para las especies involucradas en la desulfuración del cobre blíster. (Fuente: Elaborado Photoshop).**

La **Figura 5** se basa en la presencia de una burbuja de oxígeno gaseoso inmersa en un fundido de cobre, con pequeños porcentajes de azufre y oxígeno. La presencia de estas dos fases forma una interfase en donde se llevan a cabo los intercambios de materia propiciados por las diferencias de concentración de las especies y los cambios químicos generados por las reacciones elementales (1) y (2).

A partir de las ecuaciones **Ec.13**, **Ec.14**, **Ec.15** y **Ec.16** se pueden obtener las concentraciones y presiones parciales de las especies en la interfase, pero además de esto, es necesario conocer los valores de concentración y presión parcial en el seno de las fases gaseosa y líquida, y cómo estos evolucionan, aumentando o disminuyendo respecto de la interfase.

Para esto se plantean las ecuaciones cinéticas en función de coeficientes de transferencias de masa, utilizando valores propuestos <sup>[14]</sup>.

### 3.3.1 Difusión de azufre disuelto

El azufre presente en el fundido comenzará a difundir hacia la interfase reaccional (**Figura 5**) impulsado por el gradiente de concentraciones de esa especie, pues en la interfase el azufre disuelto reacciona con el oxígeno disuelto. Por lo tanto, la ecuación de velocidad que rige este comportamiento es la siguiente.

$$r_S = k_l^S (C_S^i - C_S^f) \quad (\text{Ec. 17})$$

### 3.3.2 Difusión de oxígeno disuelto

En el seno del fundido, el oxígeno disuelto se encuentra en concentraciones bajas, pero su movimiento a través del sistema puede ser descrito mediante una ecuación de velocidad. Esta ecuación relaciona la tasa de difusión del oxígeno con las concentraciones presentes en la interfase y en el seno del fundido, permitiendo modelar su comportamiento durante el proceso de desulfuración.

$$r_O = k_l^O (C_O^f - C_O^i) \quad (\text{Ec. 18})$$

### 3.3.3 Difusión de $SO_2$

El dióxido de azufre generado en la interfase, difunde en el medio gaseoso hasta el seno de la burbuja inyectada al sistema. La difusión de este gas se ejecuta por la diferencia de concentración de  $SO_2$  entre la interfase y el seno de la burbuja.

$$r_{SO_2} = \frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2}^g - p_{SO_2}^i) \quad (\text{Ec. 19})$$

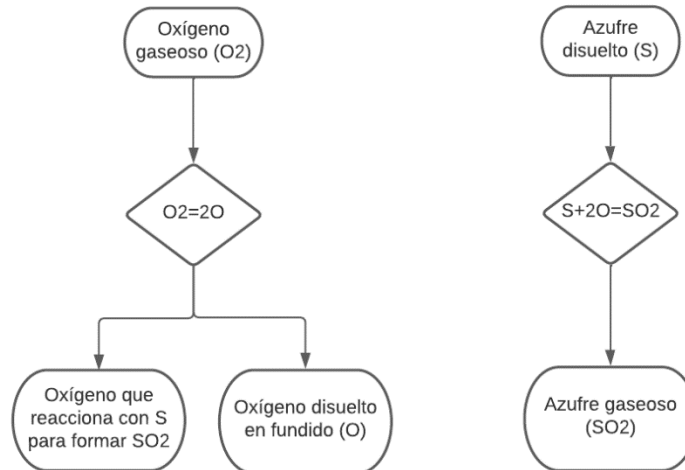
### 3.3.4 Difusión de $O_2$

La inyección de gas rico en oxígeno genera las burbujas en cuya interfase con el fundido se llevan a cabo las reacciones de formación de  $SO_2$ . Por esta razón es que se forma un gradiente de concentración de oxígeno gaseoso, que impulsa su transporte por difusión (según Figura 5) provocado además por la disolución de oxígeno (Ec. 12) y la posterior generación de  $SO_2$  (Ec. 11).

$$r_{O_2} = \frac{k_g^{O_2}}{RT} (p_{O_2}^i - p_{O_2}^g) \quad (\text{Ec. 20})$$

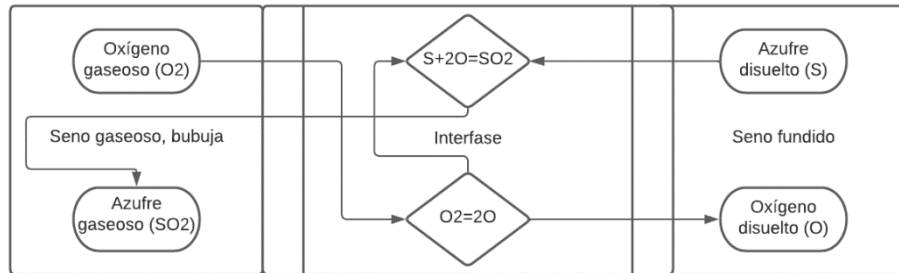
## 3.4 Balance de masa

Para entender de forma gráfica el balance de masa se plantearán dos corrientes; una para el azufre y otra para el oxígeno.



**Figura 6. Diagrama cualitativo del balance de masa para oxígeno y azufre en la desulfuración del cobre blíster.**

De forma análoga se plantea un diagrama integrado con las dos corrientes, representativo del proceso global.



**Figura 7. Diagrama cualitativo integrado del balance de masa para oxígeno y azufre en la desulfuración del cobre blíster.**

Teniendo claridad del proceso y el destino de las especies, se pueden plantear las siguientes ecuaciones que relacionan las velocidades de cada especie, sustentadas en el balance de masa para azufre y oxígeno.

$$r_S = r_{SO_2} \quad (\text{Ec. 21})$$

$$r_{O_2} = r_{SO_2} + \frac{r_O}{2} \quad (\text{Ec. 22})$$

La formulación de la ecuación (Ec. 21), se basa en que todo el azufre consumido o extraído desde el cobre blíster fundido será volatilizado en la forma de  $SO_2$ . En cambio, la Ec.22 expresa que todo el oxígeno que se extrae en forma de  $SO_2$  y no se pierde al reventar la burbuja en la superficie del fundido, se disuelve en el cobre fundido.

### 3.5 Planteamiento base y justificación para la modelación.

La modelación y posterior simulación se realiza en Microsoft Visual Basic para Aplicaciones (VBA), un lenguaje de macros de Microsoft Visual Basic, módulo que viene integrado en el software Excel,

y que para este caso resulta de mucha utilidad, pues se trabaja con una importante cantidad de datos e iteraciones, y la automatización en la resolución de los sistemas de ecuaciones resulta esencial para este caso, VBA permite ejecutar una serie de acciones repetidamente sin la necesidad de intervención manual. Además, con este lenguaje es posible la creación de diálogos con el usuario con una interfaz intuitiva para el ingreso de diferentes datos de entradas para las diferentes simulaciones que se requieran.

A continuación, se explica el comportamiento físico y químico del sistema, que representa la base y justificación para el método que se emplea en la simulación.

Lo primero, es la creación de la planilla considerando como variables al flujo volumétrico  $Q$  [ $m^3/s$ ], presión parcial de  $O_2$  (kPa), masa [kg], % $S_{inicial}$ , % $O_{inicial}$ , temperatura, inmersión y diámetro de la boquilla de inyección como datos de entrada. Además, se consideran como constantes los datos que fueron obtenidos bibliográficamente y son necesarios para los cálculos;  $k_g^{O_2}, k_g^{SO_2}, k_l^O, k_l^S, K_1, K_2$ .

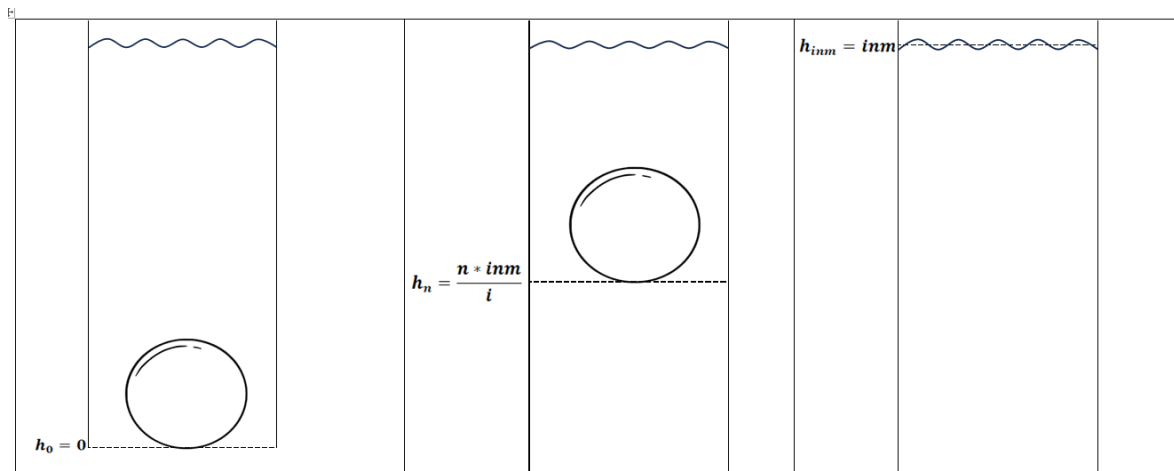
Para el planteamiento en Excel, primero es necesario entender la dinámica del proceso en sí. Se tiene un fundido de cobre con contenido de azufre y oxígeno en pequeñas cantidades, y desde la parte inferior por medio de una lanza con inmersión variable, se inyecta un caudal de gas con formación de burbujas ricas en oxígeno que ascienden, y es durante este ascenso que se lleva a cabo el intercambio químico y, por consiguiente, las reacciones de desulfuración. En el sistema iterativo que se trabaja, se estudia y simula la desulfuración burbuja a burbuja, donde la extracción de azufre por balance de masa es acumulativa.

La imagen izquierda de la **Figura 8** representa el instante inicial de la formación de la burbuja en el fundido. Si bien en la interfase existe una cierta concentración de azufre y oxígeno, por simplicidad matemática y para facilitar los cálculos, se asume que estas concentraciones son iguales a cero ( $C_S^i = 0$  y  $C_O^i = 0$ ) en el tiempo inicial ( $t = 0$ ). Esta aproximación corresponde al momento antes de que comience el ascenso de la burbuja y se inicien los procesos de difusión y reacción. Es importante destacar que esta suposición de concentraciones nulas en la interfase en el momento exacto de la formación de la burbuja es una simplificación y una condición de partida específica para el modelo particular. En realidad, las concentraciones en la interfase pueden depender de varios factores, como las condiciones iniciales, la composición del fundido y las interacciones entre las especies químicas. Esta representación asume que no ha habido difusión ni reacción previa, y

puede que no sea aplicable en todos los contextos o sistemas. Para análisis más detallado o realista, es necesario considerar los procesos de difusión y reacción apenas la burbuja interactúa con el fundido.

La imagen central de la figura representa la posición  $h_n$  de la burbuja durante su ascenso en el fundido, donde  $n$  corresponde al número de iteración en el modelo e  $i$  al total de iteraciones consideradas. Si  $h_n \neq 0$ , se asume que ocurren procesos de difusión y reacciones de desulfuración a lo largo de todo el recorrido de la burbuja hasta alcanzar la superficie.

Finalmente, la última imagen de la Figura 8 representa el final del ascenso de la burbuja gaseosa, ahora enriquecida con azufre, lo que refleja la extracción y eliminación de una pequeña cantidad de azufre contenida en el fundido de cobre. En este punto,  $i = n$ , y la posición  $h_{imm}$  coincide con la inmersión de la lanza, que equivale a la distancia total recorrida por la burbuja durante su ascenso.



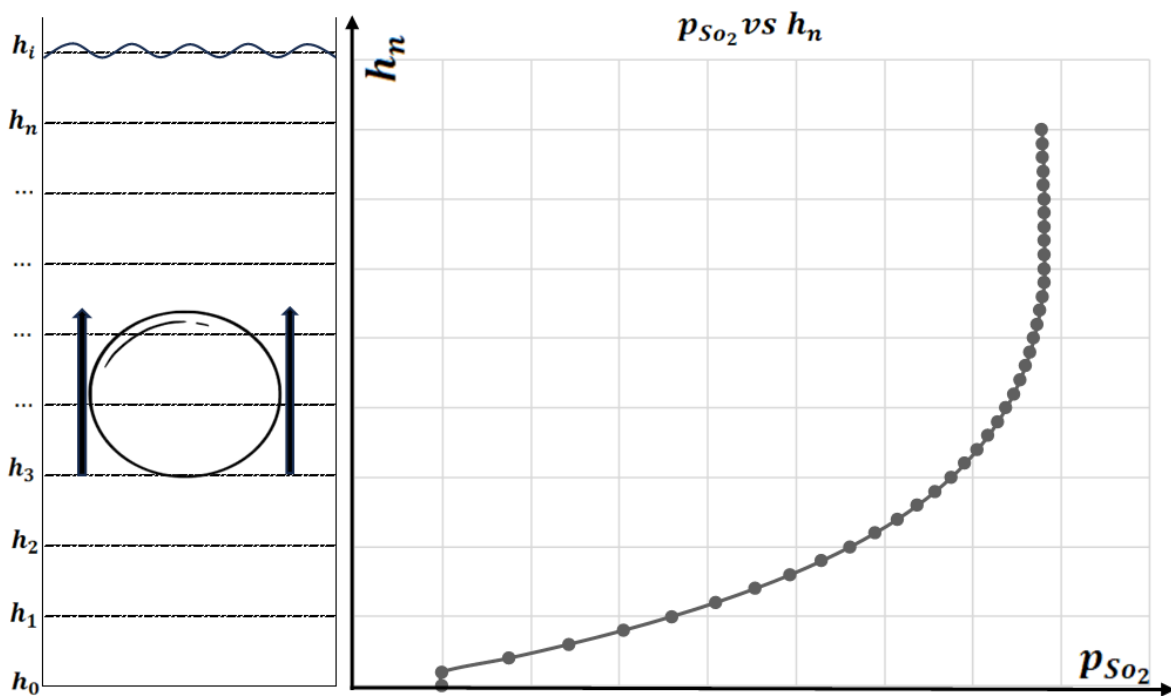
**Figura 8. Representación gráfica del posicionamiento de la burbuja en tres posiciones distintas al interior del fundido. (Fuente: Elaborado con Photoshop).**

### 3.6 Consideraciones para la modelación

Se determinan inicialmente las concentraciones de azufre y oxígeno en el medio fundido antes del ascenso de la primera burbuja, estableciendo así el punto de partida del modelo. Durante el ascenso de una sola burbuja en el medio fundido, la cantidad de azufre en el cobre blíster es extremadamente baja. Por ello, para efectos de la modelación, se asume que las concentraciones de azufre y oxígeno en el medio fundido permanecen constantes mientras la burbuja asciende.

Una vez completado el ascenso de la burbuja, las concentraciones de azufre y oxígeno en la burbuja sufren cambios significativos. En este punto, se realiza el cálculo correspondiente para determinar la cantidad de azufre extraída del medio fundido. Mediante un balance de masa, se establece el azufre extraído, lo que permite definir un nuevo punto de partida para la siguiente iteración.

Para el estudio de cada burbuja se divide la distancia recorrida durante el ascenso en varios segmentos, donde cada uno de estos corresponde a una iteración. Se hace de esta forma porque la evolución de la presión de  $SO_2$  dentro de la burbuja no asciende de forma lineal. Se considera  $h_n = \frac{n \cdot i \cdot n \cdot m}{i}$  la distancia recorrida por la burbuja durante su ascenso hasta la iteración  $n$  con  $i =$  *iteraciones totales*.



**Figura 9.** Imagen izquierda; representación esquemática de la segmentación y los puntos de iteración a lo largo de la altura de la columna. Imagen derecha; evolución ilustrativa de la presión de  $SO_2$  dentro de la burbuja a lo largo del ascenso. (Fuente: Elaborado con Photoshop).

Es importante entender que, para efectos de cálculo, la columna se divide en varios segmentos de iteración. Mientras mayor sea la cantidad de iteraciones, mayor será la representatividad y en

teoría, un mejor acercamiento a la realidad de los resultados experimentales. Pero también, una excesiva cantidad de iteraciones generará una mayor cantidad de cálculos, y por ende altos tiempos de trabajo para llevar a cabo la simulación. Es por esto que se debe considerar un número de segmentación relativamente acotado y que sea representativo y eficaz en el modelamiento.

**Tabla 1. Representación terminológica para cada punto de iteración y segmentación de la altura de la columna de ascenso de la burbuja en el medio fundido.**

Variables	$h_0 = 0$	$h_1 = \frac{1 * inm}{i}$	$h_n = \frac{n * inm}{i}$	$h_i = inm$
$C_O^i$	0,00	$C_{O_{h_1}}^i$	$C_{O_{h_n}}^i$	$C_{O_{h_i}}^i$
$C_S^i$	0,00	$C_{S_{h_1}}^i$	$C_{S_{h_n}}^i$	$C_{S_{h_i}}^i$
$C_O^f$	$C_{O_{inicial}}^f$	$C_{O_{inicial}}^f$	$C_{O_{inicial}}^f$	$C_{O_{inicial}}^f$
$C_S^f$	$C_{S_{inicial}}^f$	$C_{S_{inicial}}^f$	$C_{S_{inicial}}^f$	$C_{S_{inicial}}^f$
$p_{O_2}^i$	0,00	$p_{O_2_{h_1}}^i$	$p_{O_2_{h_n}}^i$	$p_{O_2_{h_i}}^i$
$p_{SO_2}^i$	0,00	$p_{SO_2_{h_1}}^i$	$p_{SO_2_{h_n}}^i$	$p_{SO_2_{h_i}}^i$
$p_{O_2}^g$	$p_{O_2_{h_0}}^g$	$p_{O_2_{h_1}}^g$	$p_{O_2_{h_n}}^g$	$p_{O_2_{h_i}}^g$
$p_{SO_2}^g$	$p_{SO_2_{h_0}}^g$	$p_{SO_2_{h_1}}^g$	$p_{SO_2_{h_n}}^g$	$p_{SO_2_{h_i}}^g$

Para la posición  $h_0$ , es decir, cuando la burbuja está recién formada y no existe avance vertical, las composiciones tanto del medio fundido como gaseoso son tal como se ven en la **Tabla 1** y se explican en el apartado de la **Figura 8**.  $C_{O_{inicial}}^f$ ,  $C_{S_{inicial}}^f$  son valores calculados a partir de las condiciones de entrada, concentración de oxígeno y azufre en el cobre fundido. Y  $p_{O_2_{h_0}}^g$  y  $p_{SO_2_{h_0}}^g$  son las presiones parciales de oxígeno y dióxido de azufre respectivamente del gas al interior de la burbuja, que en la posición  $h_n$  corresponde a la composición del gas inyectado. Para este caso inicial  $h = 0$ ,  $p_{SO_2_{h_0}}^g$  es igual a 0, pues no existe  $SO_2$  en la inyección. Se entiende que para la posición  $h_0 = 0$  todas las variables están claramente identificadas, por lo tanto, para este punto no es necesario hacer algún cálculo.

Para la posición  $h_n$ , cuando la burbuja ya ha ascendido hasta el punto  $n$ , se debe determinar la composición de la burbuja en esa posición. Tal como se explica en el apartado de la **Figura 9**, las iteraciones son varias, y  $h_n$  representa la altura recorrida por la burbuja hasta la iteración  $n$ .

Para una misma burbuja y en esta posición, los valores  $C_{O_{inicial}}^f$ ,  $C_S^f$  son los mismos que los de la posición  $h_0$  e iguales para cualquier posición  $n$ , tal como se explica en las consideraciones para la modelación.

La determinación de los valores de  $P_{O_2 h_n}^i$  y  $P_{SO_2 h_n}^i$  está dada por las **Ec. 7** y **Ec. 8**,  $k_1 = \frac{P_{SO_2}^i}{C_S^i C_O^i}$ ,  $k_2 = \frac{C_O^i}{P_{O_2}^i}$ . Por lo tanto,

$$P_{O_2 h_n}^i = \frac{C_{O_{h_n}}^i}{k_2} \quad (\text{Ec. 23})$$

$$P_{SO_2 h_n}^i = k_1 C_{S_{h_n}}^i C_{O_{h_n}}^i \quad (\text{Ec. 24})$$

Notar los dos términos variables destacados en rojo corresponden a incógnitas que deben ser estimadas por medio de métodos numéricos, específicamente la herramienta SOLVER de Excel. La forma de cálculo y explicación se encuentra en la sección de anexos. Este apartado se limita a exponer las ecuaciones utilizadas para calcular y estimar los distintos valores de cada variable en las distintas posiciones en la que se ubica la burbuja a lo largo de la columna de ascenso. Por último, para la estimación de los términos  $P_{O_2 h_n}^g$  y  $P_{SO_2 h_n}^g$ , se trabaja a partir de la **Ec. 19**,

$$r_{SO_2} = \frac{k_g^{SO_2}}{RT} (P_{SO_2}^g - P_{SO_2}^i).$$

Además, considerando lo siguiente,

$$r_{SO_2} = \frac{1}{A} \frac{d(n_{SO_2})}{dt} \quad (\text{Ec. 25})$$

la velocidad de difusión o tasa de difusión, se expresa como el número de moles que se difunden por una unidad de área en tiempo de unidad. Al desarrollar los términos de la ecuación, se asume un comportamiento ideal de los gases, condición que simplifica los cálculos y facilita la modelización y predicción de comportamientos, obteniendo lo siguiente.

El término  $A$  corresponde al área de contacto de donde se lleva a cabo el intercambio y posterior reacción. Como la burbuja está completamente sumergida en el fundido, se asumen el área de la esfera como la superficie de contacto.

$$\frac{V_{burbuja}}{RTA} \frac{d(p_{SO_2}^g)}{dt} = \frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2}^g - p_{SO_2}^i) \quad (\text{Ec. 26})$$

El término  $V_{burbuja}$  corresponde al volumen de la burbuja formada, que para esta modelación se considera de tamaño y forma uniforme y se ignoran las variables que pueden incidir en el tamaño y forma de la esfera, tales como la composición del gas, la presión y temperatura del proceso.

Por otro lado, el término  $A$  corresponde al área de contacto, el área interfacial de la burbuja. Como la burbuja está completamente sumergida en el fundido, análogamente, como para el volumen, se utiliza la fórmula de área de una esfera para definir la superficie de contacto de la burbuja.

$$\frac{\pi d_b^3}{6RT\pi d_b^2} \frac{d(p_{SO_2}^g)}{dt} = \frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2}^g - p_{SO_2}^i) \quad (\text{Ec. 27})$$

$$\frac{d_b}{6} \frac{d(p_{SO_2}^g)}{dt} = k_g^{SO_2} (p_{SO_2}^g - p_{SO_2}^i) \quad (\text{Ec. 28})$$

Además, la velocidad instantánea de ascenso de la burbuja se define como sigue:

$$u_b = \frac{dh}{dt} \quad (\text{Ec. 29})$$

con el término  $h$  que corresponde a la posición a lo largo de la columna, obteniendo la ecuación:

$$dt = \frac{dh}{u_b} \quad (\text{Ec. 30})$$

Sustituyendo la ecuación (19) dentro de la ecuación (17), se obtiene lo siguiente:

$$\frac{d(p_{SO_2}^g)}{dh} = \frac{6 k_g^{SO_2} (p_{SO_2}^g - p_{SO_2}^i)}{u_b d_b} \quad (\text{Ec. 31})$$

La ecuación (20) representa la evolución de la presión parcial de  $SO_2$  dentro de la burbuja en su ascenso a lo largo de la columna. Igualmente, para el caso de la evolución de la presión parcial de  $O_2$  dentro de la burbuja, se utiliza la misma lógica algebraica y se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{d(p_{O_2}^g)}{dh} = \frac{-6 k_g^{O_2} (p_{O_2}^i - p_{O_2}^g)}{u_b d_b} \quad (\text{Ec. 32})$$

Volviendo a la explicación de la terminología de la **Tabla 1**, y utilizando el método numérico de

Euler para la resolución de la EDO, los términos  $p_{SO_2 h_n}^g$  y  $p_{O_2 h_n}^g$  corresponden a lo siguiente.

$$p_{SO_2 h_n}^g = \frac{6 k_g^{SO_2} (p_{SO_2 h_{n-1}}^g - p_{SO_2 h_{n-1}}^i) (z_n - z_{n-1})}{u_b d_b} + p_{SO_2 h_{n-1}}^g \quad (\text{Ec. 33})$$

$$p_{O_2 h_n}^g = \frac{-6 k_g^{O_2} (p_{O_2 h_{n-1}}^i - p_{O_2 h_{n-1}}^g) (z_n - z_{n-1})}{u_b d_b} + p_{O_2 h_{n-1}}^g \quad (\text{Ec. 34})$$

**Tabla 2. Representación terminológica con las ecuaciones que determinan la presión parcial de los gases en la burbuja e interfase para cada punto de iteración y segmentación de la altura de la columna de ascenso de la burbuja en el medio fundido.**

Variables	$h_0$	$h_n$
$C_O^i$	0	$C_{O h_n}^i$
$C_S^i$	0	$C_{S h_n}^i$
$C_O^f$	$C_{O inicial}^f$	$C_{O inicial}^f$
$C_S^f$	$C_{S inicial}^f$	$C_{S inicial}^f$
$p_{O_2}^i$	0	$\frac{C_{O h_n}^i{}^2}{k_2}$
$p_{SO_2}^i$	0	$k_1 C_{S h_n}^i C_{O h_n}^i{}^2$
$p_{O_2}^g$	$p_{O_2 h_0}^g$	$\frac{-6 k_g^{O_2} (p_{O_2 h_{n-1}}^i - p_{O_2 h_{n-1}}^g) (z_n - z_{n-1})}{u_b d_b} + p_{O_2 h_{n-1}}^g$
$p_{SO_2}^g$	$p_{SO_2 h_0}^g$	$\frac{6 k_g^{SO_2} (p_{SO_2 h_{n-1}}^g - p_{SO_2 h_{n-1}}^i) (z_n - z_{n-1})}{u_b d_b} + p_{SO_2 h_{n-1}}^g$

Se hace la diferenciación para el punto de partida  $h_0$ , en donde los valores de las variables son tal y como corresponden a los que indican la **Tabla 2**, en cambio para la posición  $h_n$  se deben estimar las dos variables destacadas en rojo,  $C_{O h_n}^i$  y  $C_{S h_n}^i$ . Es en este punto en donde se debe considerar el cálculo iterativo y para ello la programación en VBA, con SOLVER como la principal herramienta para resolución y búsqueda de los valores de la modelación.

### 3.7 Integración de múltiples burbujas y evolución Temporal

El modelo descrito para burbujas individuales se extiende al caso de un tren de burbujas mediante un enfoque iterativo. A medida que cada burbuja asciende, se calcula su efecto individual sobre las concentraciones de azufre y oxígeno.

- Iteración sobre burbujas: cada burbuja se modela desde su formación hasta alcanzar la superficie del fundido. Al final del ascenso, se actualizan las concentraciones globales de las especies en el sistema, considerando el balance de masa para cada burbuja. La nueva concentración de azufre y oxígeno en el fundido se utiliza como condición inicial para la siguiente burbuja. Este proceso iterativo permite acumular los efectos de múltiples burbujas sobre el tiempo.
- Evolución temporal: el tiempo total del proceso se discretiza en intervalos asociados al ascenso de cada burbuja. Así, la evolución temporal se obtiene al sumar las contribuciones individuales de las burbujas a lo largo de estos intervalos.

### 3.8 Modelación

Para la modelación se debe considerar el punto de partida que corresponde a la posición  $h_0$ , punto en el cual están todas las variables muy bien definidas tal como se explica en la **Tabla 2**. Por lo tanto, en esta posición no existe ningún cálculo ni estimación de ningún tipo. Para las posiciones  $h_n$ , posteriores a la inicial, si se hacen estimaciones.

**Tabla 3.** Ecuaciones de velocidad (Ec. 7, 8, 9 y 10) y la relación dependiente de la posición a lo largo de la columna.

Variables	$h_0$	...	$h_n$
$C_O^i$	0	...	$C_{O h_n}^i$
$C_S^i$	0	...	$C_{S h_n}^i$
$C_O^f$	$C_{O inicial}^f$	...	$C_{O inicial}^f$
$C_S^f$	$C_{S inicial}^f$	...	$C_{S inicial}^f$
$p_{O_2}^i$	0	...	$\frac{C_{O h_n}^i{}^2}{k_2}$
$p_{SO_2}^i$	0	...	$k_1 C_{S h_n}^i C_{O h_n}^i{}^2$
$p_{O_2}^g$	$p_{O_2 h_0}^g$	...	$\frac{-6 k_g^{O_2} (p_{O_2}^i - p_{O_2 h_{n-1}}^g) (z_n - z_{n-1})}{u_b d_b} + p_{O_2 h_{n-1}}^g$
$p_{SO_2}^g$	$p_{SO_2 h_0}^g$	...	$\frac{6 k_g^{SO_2} (p_{SO_2 h_{n-1}}^g - p_{SO_2}^i) (z_n - z_{n-1})}{u_b d_b} + p_{SO_2 h_{n-1}}^g$
Velocidad	$h_0$	...	$h_n$
$r_S$	$k_l^S (0 - C_{S inicial}^f)$	...	$k_l^S (C_{S h_n}^i - C_{S inicial}^f)$
$r_{O_2}$	$\frac{k_g^{O_2}}{RT} (0 - p_{O_2 h_0}^g)$	...	$\frac{k_g^{O_2}}{RT} \left( \frac{C_{O h_n}^i{}^2}{k_2} - p_{O_2 h_n}^g \right)$
$r_{SO_2}$	$\frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2 h_0}^g - 0)$	...	$\frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2 h_n}^g - (k_1 C_{S h_n}^i C_{O h_n}^i{}^2))$
$r_O$	$k_l^O (C_{O inicial}^f - 0)$	...	$k_l^O (C_{O inicial}^f - C_{O h_n}^i)$

La **Tabla 3**, es una muestra gráfica que ayuda a entender visual y conceptualmente el método de iteración. Para la posición  $h_0$  no existen incógnitas, en cambio para las posiciones  $h_n \neq 0$  sí existen dos términos (marcados en rojo) a estimar. Para esto se recurre a las relaciones de velocidad **Ec. 21** y **Ec. 22** explicadas en el apartado Cinética del proceso. Por lo tanto, la base del método de iteración es que para estimar los valores de la posición  $h_n$ , es necesario utilizar los valores de la posición anterior,  $h_{n-1}$ , y así utilizando las condiciones y restricciones correspondientes es posible, por métodos numéricos de la herramienta SOLVER, evaluar datos que cumplen con las ecuaciones expuestas. De las **Ec. 21** y **Ec. 22** y las velocidades de la **Tabla 3** se obtiene lo siguiente.

$$k_l^S (C_{S h_n}^i - C_S^f) = \frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2 h_n}^g - (k_1 C_{S h_n}^i C_{O h_n}^i{}^2)) \quad (\text{Ec. 35})$$

$$\frac{k_g^{O_2}}{RT} \left( \frac{C_{O h_n}^i{}^2}{k_2} - p_{O_2 h_n}^g \right) = \frac{k_g^{SO_2}}{RT} (p_{SO_2 h_n}^g - (k_1 C_{S h_n}^i C_{O h_n}^i{}^2)) + \frac{1}{2} k_l^O (C_{O inicial}^f - C_{O h_n}^i) \quad (\text{Ec. 36})$$

Con estas ecuaciones es posible establecer condiciones para la resolución en *Solver*, pero, además, desde ecuación (24), se puede dejar el término  $C_{S_{h_n}}^i$  en función de los demás para así reducir el número de cálculos necesarios para la resolución, aliviando la carga y teniendo en menor tiempo los resultados de la modelación. Con esto se obtiene la **Ec. 39**.

$$k_l^S (C_{S_{h_n}}^i - C_S^f) = \frac{k_g^{SO_2}}{RT} \left( p_{SO_2, h_n}^g - (k_1 C_{S_{h_n}}^i C_{O_{h_n}}^i)^2 \right) \quad (\text{Ec. 37})$$

$$C_{S_{h_n}}^i RT k_l^S + C_{S_{h_n}}^i k_g^{SO_2} k_1 C_{O_{h_n}}^i{}^2 = k_g^{SO_2} p_{SO_2, h_n}^g + RT k_l^S C_S^f \quad (\text{Ec. 38})$$

$$C_{S_{h_n}}^i = \frac{k_g^{SO_2} p_{SO_2, h_n}^g + RT k_l^S C_S^f}{RT k_l^S + k_g^{SO_2} k_1 C_{O_{h_n}}^i{}^2} \quad (\text{Ec. 39})$$

Ya entendido todo lo anterior es posible hacer la programación en VBA. El programa creado cuenta con una interfaz amigable con el operador, una interfaz en donde es posible ingresar de forma clara y fácil los datos de entrada requeridos para la simulación, sin embargo, la programación para esto no es de importancia para este apartado. Desde este punto en adelante la explicación se centrará en la programación de las ecuaciones cinéticas y el mecanismo empleado para llevar a cabo la simulación. La programación y el código completo con sus respectivos comentarios, se pueden ver en el apartado Anexo.

Lo primero corresponde a la declaración de las variables, que por medio de la interfaz pueden ser ingresadas, luego el programa captura los datos para pegarlos en la hoja de cálculo base.

```
Dim masa As Double
Dim masakg As Double
Dim temperatura As Double
Dim temperaturak As Double
Dim porcentajes As Double
Dim porcentajeo As Double
Dim caudal As Double
Dim presionoxi As Double
Dim immersion As Double
Dim fechaActual As Date
Dim horaActual As String
Dim concentracions As Double
Dim concentraciono As Double
```

**Figura 10. Código utilizado para la declaración de variables. (Fuente: Código VBA).**

**Figura 11. Interfaz gráfica programada para el ingreso de datos con formulario de correo electrónico para el envío de resultados.**

Luego del ingreso de los datos, el código comienza con un ciclo *For*, pues se le indica al programa la posición de la columna donde debe comenzar la iteración y la búsqueda de soluciones a las incógnitas por medio de *Solver*. Entonces se comienza desde la columna "J", que corresponde a la posición número 10 en la planilla de trabajo, posición  $h_1$  en congruencia con la **Tabla 1**.

Como se muestra en la **Tabla 3**, para la posición  $h_n$  es necesario acudir a los datos de la posición  $h_{n-1}$ . Con estos se obtienen los valores de las presiones parciales de la burbuja en  $h_n$  y en simultáneo, *Solver* busca valores para  $C_{0_{h_n}}^i$  hasta que la configuración de los valores y restricciones planteadas se cumplan. De esta forma, se prosigue en el ciclo *For* con la posición  $h_{n+1}$  a lo largo de la columna siguiente de la planilla de trabajo. Este proceso de iteración funciona al alcanzar la posición de superficie del fundido. La cantidad de iteraciones está dada por la cantidad de segmentos considerados. Ver **Figura 7**.

```

For i = 10 To resultado + 8
e = i - 1 ' Letra para indicar casill anterior a i
letra_columna_anterior = Split(Cells(24, e).Address, "$")(1) 'Esta
linea indica la letra de la columna en el rango de trabajo
letra_columna = Split(Cells(24, i).Address, "$")(1) 'Esta linea
indica la letra de la columna en el rango de trabajo de la colima
anterior
casilla_restriccion1 = "$" & letra_columna & "$60"
casilla_restriccion2 = "$" & letra_columna & "$52"
casilla_restriccion4 = "$" & letra_columna & "$54"
casillas_solver = "$" & letra_columna & "$24"
'Para las resticciones se declaran las casillas como variables para
variar la columna dependiendo de la iteración
SolverReset
    SolverOk SetCell:=Cells(60, i), MaxMinVal:=2, ValueOf:=0,
ByChange:=casillas_solver, _
    Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
    SolverAdd CellRef:=casilla_restriccion4, Relation:=3,
FormulaText:="0"
    SolverAdd CellRef:=casilla_restriccion2, Relation:=3,
FormulaText:="0"
    SolverAdd CellRef:=casilla_restriccion1, Relation:=3,
FormulaText:="0"
    SolverSolve True
Next i

```

**Figura 12. Código utilizado para resolver con *Solver* cada posición a lo largo de la columna de desulfuración.**

Luego de resuelto el primer ciclo para la primera burbuja, la composición de esta burbuja será muy distinta a la inicial. Todo el azufre que se volatiliza es extraído del medio fundido, es por ello que se debe considerar un balance de masa para calcular a azufre extraído, que, si bien es muy poco considerando una sola burbuja, es un cálculo esencial y corresponde a un dato inicial para el ciclo de cálculo siguiente. El objetivo de cálculo es el valor de la variación de la concentración de azufre en el cobre fundido,  $\Delta C_S^f$ . Esta cantidad es sumada a la concentración de azufre de la burbuja anterior.

$$C_{S_{bur_n}}^f = C_{S_{bur_{n-1}}}^f + \Delta C_{S_{bur_{n-1}}}^f \quad (\text{Ec. 40})$$

El término  $bur_n$  indica el número de la burbuja en cuestión.  $bur_{n-1}$  corresponde entonces a la burbuja anterior a  $bur_n$ .

Es esencial comprender que el ajuste de la concentración de azufre en el fundido se lleva a cabo de manera independiente, considerando cada burbuja por separado. Como se mencionó anteriormente, para simplificar los cálculos, asumimos que a medida que una burbuja asciende a través del fundido, la concentración de azufre en el fundido permanece constante. Sin embargo, en la realidad, sabemos que esto no es completamente preciso, ya que ocurre una extracción de azufre a medida que la burbuja se desplaza hacia la superficie.

A pesar de esta extracción de azufre, la disminución en la concentración de azufre en el fundido es tan pequeña que podemos considerarla insignificante. Por lo tanto, para la modelación, es posible despreciar esta disminución durante el proceso de ascenso de una sola burbuja y realizar los cálculos de balance de masa al final de la última iteración, es decir, cuando la burbuja finalmente alcanza la superficie del líquido fundido. Esta aproximación simplificada facilita los cálculos y resulta en una buena aproximación de la realidad.

Por otro lado, para la obtención del valor de  $\Delta C_S^f$  de la ecuación 29, se requiere la presión parcial de  $SO_2$  de la burbuja cuando esta se encuentra en la superficie finalizado el ascenso. Con este valor es posible deducir la ecuación como sigue.

$$\Delta C_S^f = \frac{\text{Moles extraídos de azufre}}{\text{Volumen de fundido}} \quad (\text{Ec. 41})$$

$$\text{Volumen de fundido} = \frac{m_{\text{fundido}}}{\rho_{\text{fundido}}} \quad (\text{Ec. 42})$$

$$\text{Moles extraídos de azufre} = -\frac{Q}{RT} \Delta p_{SO_2}^b \left( \frac{h}{u_b} \right) \quad (\text{Ec. 43})$$

La variación de presión de  $SO_2$  dentro de la burbuja durante el ascenso, está dada por la diferencia de presión inicial  $p_{SO_2}^b$  y la presión en la superficie del fundido  $p_{SO_2}^b$ . Como se entiende que el aire inyectado no contiene gas de azufre, el término  $p_{SO_2}^b$  es igual a 0, quedando finalmente la ecuación como sigue.

$$\Delta C_S^f = \frac{\rho_{\text{fundido}}}{m_{\text{fundido}}} \left( -\frac{Q}{RT} p_{SO_2}^b \left( \frac{h}{u_b} \right) \right) \quad (\text{Ec. 44})$$

Análogamente, para la variación en la concentración de oxígeno,  $\Delta C_O^f$ , se debe considerar el oxígeno que ingresa por el gas de inyección,  $p_{O_2}^b$ , y hacer la diferencia en la superficie con el

oxígeno no reaccionado,  $p_{O_2bur_n}^b$ , y el convertido a  $SO_2$ ,  $p_{SO_2bur_n}^b$ , con esto es posible obtener la variación de concentración de oxígeno en el fundido.

$$\Delta C_O^f = \frac{\rho_{fundido}}{m_{fundido}} \left( \frac{Q}{RT} (p_{O_2bur_0}^b - p_{O_2bur_n}^b - p_{SO_2bur_n}^b) \left( \frac{h}{u_b} \right) \right) \quad (\text{Ec. 45})$$

Teniendo las variaciones de las concentraciones de azufre y oxígeno de cada burbuja  $n$ , es posible tener los valores de partida para la siguiente burbuja  $n + 1$ , y así establecer la evolución de la concentración de azufre y oxígeno en el fundido con respecto al tiempo y otras variables de interés.

El proceso iterativo, por programación se puede detener en cuanto se cumpla cierta condición de concentración en el fundido. Para este caso y para las simulaciones que competen a este estudio, se establece una detención cuando la concentración de azufre en el fundido alcance un valor menor a  $0,1 \text{ mol/m}^3$ . Con esto es posible obtener una evolución completa de la desulfuración. En la programación en VBA también se hace un trabajo de agrupación, edición de datos y generación de gráficos. Se genera un documento PDF con 3 gráficos importantes, evolución de azufre, evolución de oxígeno y evolución de la presión de  $SO_2$  de la burbuja en la posición superficial del fundido. Por otro lado, se genera una base de datos EXCEL con todos los datos de salida generados en simulación.

La programación de lo explicado se puede consultar en el apartado anexo.

## **4.- Resultados y discusiones**

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la simulación del proceso de desulfuración de cobre blíster, utilizando un modelo basado en ecuaciones cinéticas y empíricas previamente establecidas. Estas simulaciones implican un proceso largo y computacionalmente exigente, debido a la naturaleza iterativa del modelo. Cada iteración de la simulación actualiza los resultados instantáneamente, y estos datos se utilizan como base para las iteraciones subsiguientes. Esta característica permite obtener una simulación detallada y precisa del comportamiento del sistema a lo largo del tiempo, aunque también hace que la obtención de resultados sea un proceso relativamente lento. Sin embargo, a pesar del tiempo requerido, la facilidad para introducir los datos experimentales a través de la interfaz gráfica programada agiliza significativamente la configuración y ejecución de las simulaciones, lo cual resulta ser una gran ventaja para este trabajo.

La interfaz gráfica desarrollada permite una interacción más amigable con el modelo, facilitando tanto la entrada de datos como la visualización de resultados intermedios y finales. Esta facilidad de uso es clave para lograr una buena comparación entre los resultados experimentales disponibles en estudios previos y los obtenidos a partir de las simulaciones. Estos resultados experimentales, que fueron obtenidos en condiciones controladas en estudios anteriores, sirven como base de comparación para validar el modelo propuesto y evaluar su capacidad para predecir el comportamiento del proceso de desulfuración bajo diferentes condiciones.

En esta sección, se comparan los resultados experimentales con los resultados obtenidos mediante simulaciones numéricas, evaluando así la capacidad del modelo propuesto para predecir el comportamiento del proceso. Se analizan distintos aspectos de la simulación, como la evolución del contenido de azufre (%S), la velocidad de desulfuración y el error relativo entre los valores experimentales y simulados. Los resultados se ilustran mediante gráficos que permiten visualizar el ajuste del modelo en diferentes etapas del proceso y las diferencias observadas entre las condiciones reales y las estimadas por el modelo. Además, se discuten las posibles razones de las discrepancias entre ambos conjuntos de datos y las implicaciones que estos resultados tienen sobre la precisión y validez del modelo.

La discusión se centra en evaluar la precisión del modelo durante las distintas fases del proceso de desulfuración, identificando las etapas donde el comportamiento del modelo es más

representativo y donde existen discrepancias más significativas. De esta manera, se espera identificar posibles áreas de mejora para el modelo, así como sugerir ajustes que puedan optimizar su capacidad predictiva, con el objetivo final de lograr un mejor entendimiento del proceso de desulfuración y su modelado.

## **4.1 Etapas de la desulfuración**

### **4.1.1 Primera etapa: disolución inicial de oxígeno (0-100 minutos)**

Su Característica principal es que la pendiente es baja y el proceso comienza de forma lenta, pues la disolución de oxígeno en el fundido es el paso limitante en esta etapa. El oxígeno inyectado debe difundirse y mezclarse adecuadamente en el fundido antes de comenzar a reaccionar de manera efectiva con el azufre.

Las curvas de todas las simulaciones muestran un incremento gradual en la tasa de eliminación de azufre durante esta etapa.

### **4.1.2 Segunda etapa: velocidad constante de desulfuración (100-200 minutos)**

En esta etapa, las curvas presentan una pendiente más pronunciada y relativamente constante, indicando que el proceso alcanza su máxima tasa de desulfuración. Durante esta fase, la transferencia de oxígeno al fundido y su reacción con el azufre están equilibradas, lo que permite una eliminación sostenida y eficiente del azufre.

Las simulaciones muestran una pendiente clara y uniforme, lo que refleja una velocidad constante de desulfuración. Esta etapa es crucial, ya que es aquí donde se elimina la mayor cantidad de azufre. En fundidos con masas bajas (~2.5 kg), la pendiente es más pronunciada debido a que el agotamiento del azufre ocurre más rápidamente, dada la menor cantidad disponible en comparación con los fundidos de mayor masa (~4.5 kg).

### 4.1.3 Tercera etapa: agotamiento del azufre

La pendiente disminuye progresivamente y tiende a cero. Conforme el azufre se agota en el fundido, las reacciones se vuelven menos efectivas. La baja concentración de azufre limita la tasa de reacción.

Todas las curvas tienden a estabilizarse hacia valores asintóticos de %S, el comportamiento es independiente de la masa del fundido o del caudal de gas, lo que indica que el sistema ha alcanzado una etapa de término de la desulfuración.

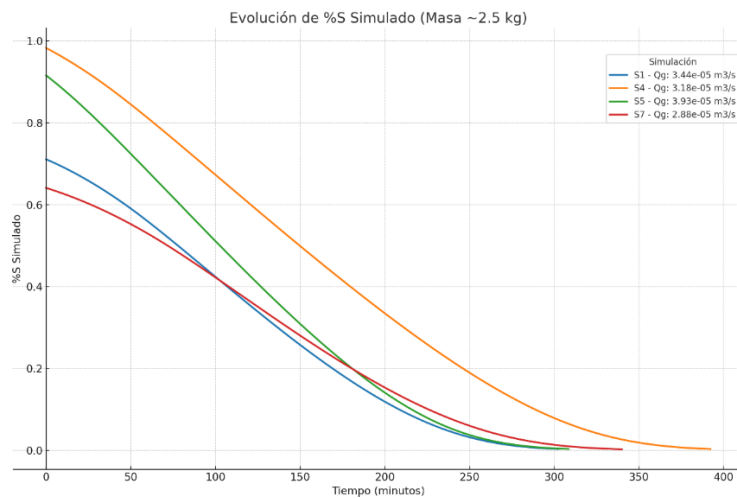


Figura 13. Evolución de %S para las simulaciones con masa 2.5 kg.

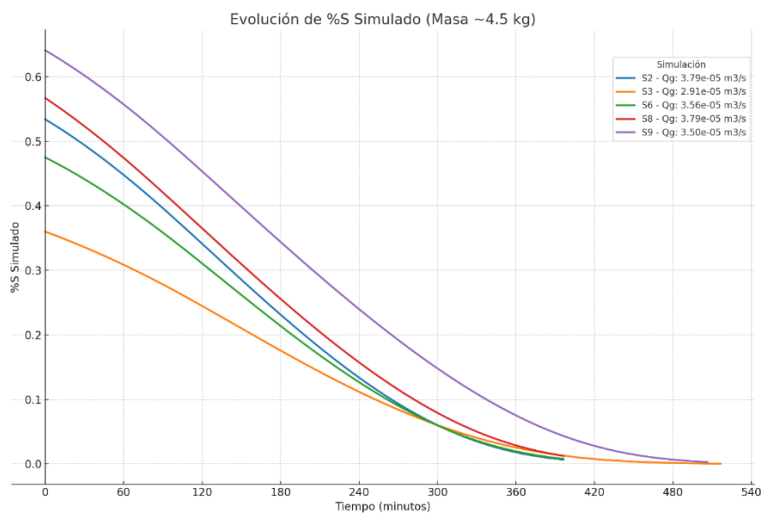


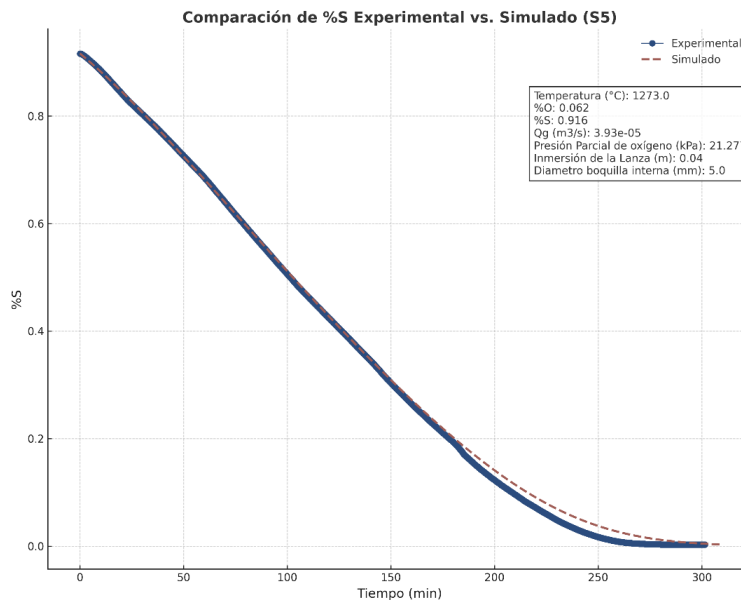
Figura 14. Evolución de %S para las simulaciones con masa 4.5 kg.

## 4.2 Comparación de %S experimental con las predicciones del modelo cinético

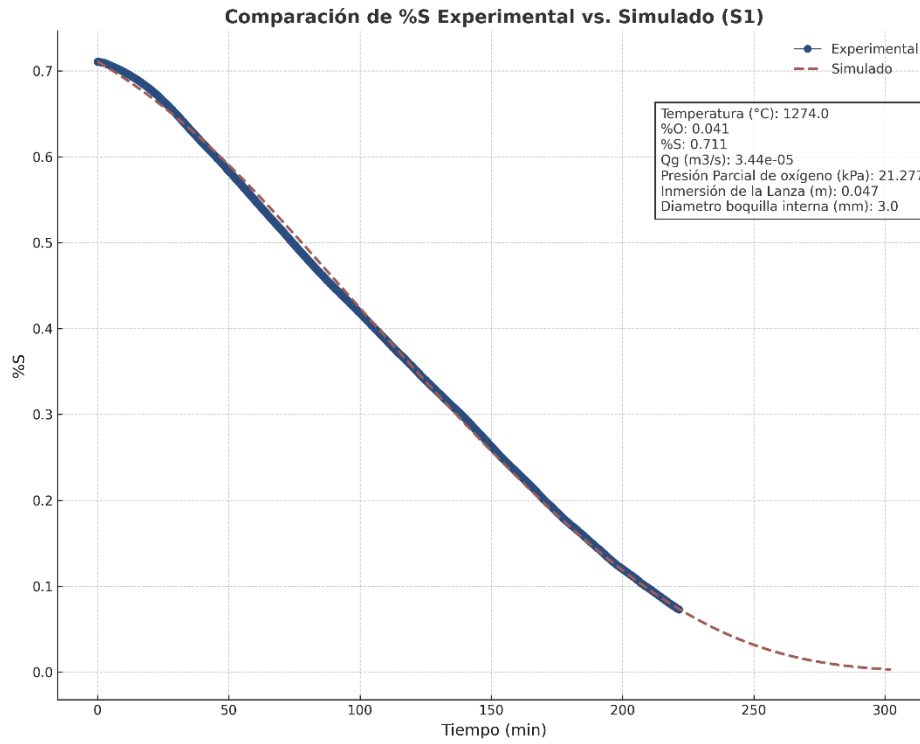
En los gráficos comparativos entre %S experimental y simulado, se observa una buena aproximación entre ambos, aunque con ciertas desviaciones en algunos puntos específicos. En general, el modelo logra capturar la tendencia de la desulfuración a lo largo del tiempo, mostrando una disminución continua del contenido de azufre en el cobre blíster.

Por ejemplo, en la simulación S5 (**Fig. 15**), se observa que la tendencia general de la desulfuración está bien representada, con diferencias en la etapa final del proceso. Las diferencias entre los resultados experimentales y los simulados son atribuibles a las condiciones operativas y la posible presencia de parámetros que no fueron contemplados en el modelo, tales como heterogeneidades en la distribución del gas o fluctuaciones en la temperatura.

En particular, la simulación S1 (**Fig.16**), presenta un excelente ajuste con una diferencia mínima entre los valores experimentales y simulados en el inicio del intervalo medio del proceso. Esto sugiere que, bajo ciertas condiciones operativas, el modelo es capaz de predecir el comportamiento de la desulfuración de manera muy precisa. Esta observación podría ser utilizada como referencia para afinar los parámetros del modelo y mejorar su desempeño general.



**Figura 15. Comparación de la evolución del contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 5.**

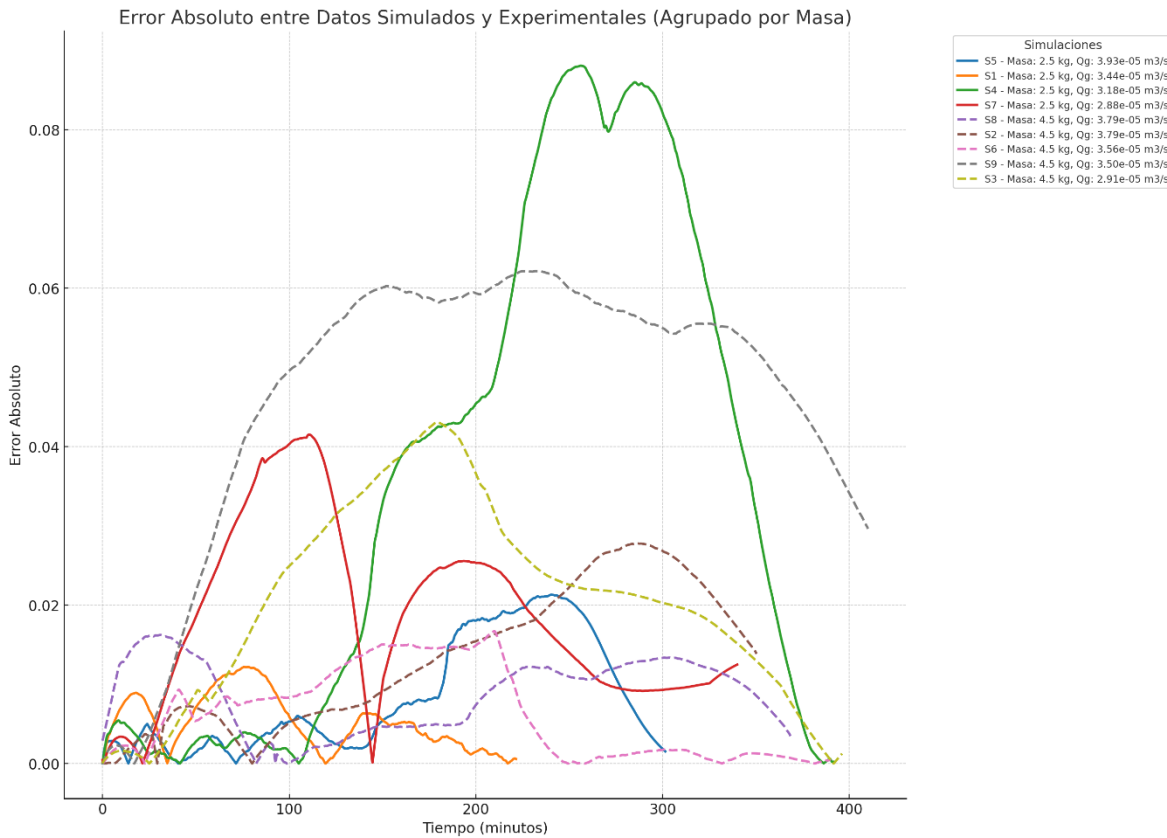


**Figura 16. Comparación de la evolución del contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 1.**

### 4.3 Error absoluto

El gráfico de error absoluto muestra el comportamiento del error de las predicciones del modelo al ser comparados con los valores experimentales. El error absoluto, se define como sigue y se gráfica con respecto al tiempo.

$$\text{Error absoluto} = | \%S \text{ Simulado} - \%S \text{ experimental} |$$



**Figura 17. Evolución del error absoluto de los datos simulados al ser comparados con los datos experimentales bajo distintas condiciones de masa del fundido inicial (curvas continuas) y caudal de gas inyectado (curvas discontinuas).**

El valor del error absoluto varía permanentemente en cada una de las simulaciones. En general, se observa que este error es menor durante las etapas iniciales del proceso, lo que indica que el modelo representa de manera adecuada el inicio de la desulfuración.

A medida que avanza el tiempo, en la segunda etapa (100-200 minutos), el error se estabiliza con valores moderados en la mayoría de las simulaciones, aunque con pequeños aumentos. Finalmente, en la tercera etapa (>200 minutos), se aprecia un incremento notable en el error absoluto en varias simulaciones, lo que podría estar relacionado con la dificultad del modelo para capturar las condiciones cercanas al término del proceso.

En la **Figura 17**, se muestra el comportamiento del error absoluto para las nueve simulaciones. Los valores del error varían significativamente dependiendo de la etapa del proceso y las condiciones particulares de cada simulación.

#### **4.3.1 Diferencia entre simulaciones**

Al comparar las simulaciones, se observan diferencias importantes en el comportamiento del error:

- Simulaciones con masas bajas (2.5 kg): Presentan errores absolutos menores y consistentes en las primeras dos etapas. Esto podría deberse a que las menores masas permiten una mejor representación de las condiciones iniciales y una eliminación más eficiente del azufre.
- Simulaciones con masas altas (4.5 kg): Muestran mayores errores en las etapas inicial y final. En la etapa inicial, podría atribuirse a la dificultad para modelar la transferencia de oxígeno en volúmenes mayores. En la etapa final, el error elevado podría deberse a la sensibilidad del modelo a bajas concentraciones de azufre.
- Influencia del caudal de gas ( $Q_g$ ): Caudales elevados presentaron errores menores durante las primeras dos etapas. Esto sugiere que el modelo representa mejor los fenómenos de desulfuración rápida asociados a procesos de transferencia más eficientes de oxígeno.

#### **4.3.2 Punto críticos y peaks de error**

En la **Figura 17**, destaca el aumento general del error absoluto en las etapas finales, lo que refuerza la necesidad de mejorar la representación del modelo en esta etapa del proceso.

- Inicio del proceso (0-100 minutos): el error absoluto es bajo y consistente en la mayoría de las simulaciones, lo que indica que el modelo representa adecuadamente las condiciones iniciales del proceso. Las simulaciones con masas bajas y altos caudales ( $Q_g$ ) presentan el mejor desempeño en esta etapa.

- Etapa intermedia (100-200 minutos): aunque el error se estabiliza en esta fase, algunas simulaciones muestran incrementos leves. Esto podría estar asociado a limitaciones del modelo para representar la velocidad constante de desulfuración.
- Etapa final (>200 minutos): se identifican los mayores errores en esta fase, lo que sugiere que el modelo tiene dificultades para representar las condiciones finales del proceso de desulfuración. Este comportamiento es consistente en la mayoría de las simulaciones, independientemente de la masa o el caudal.

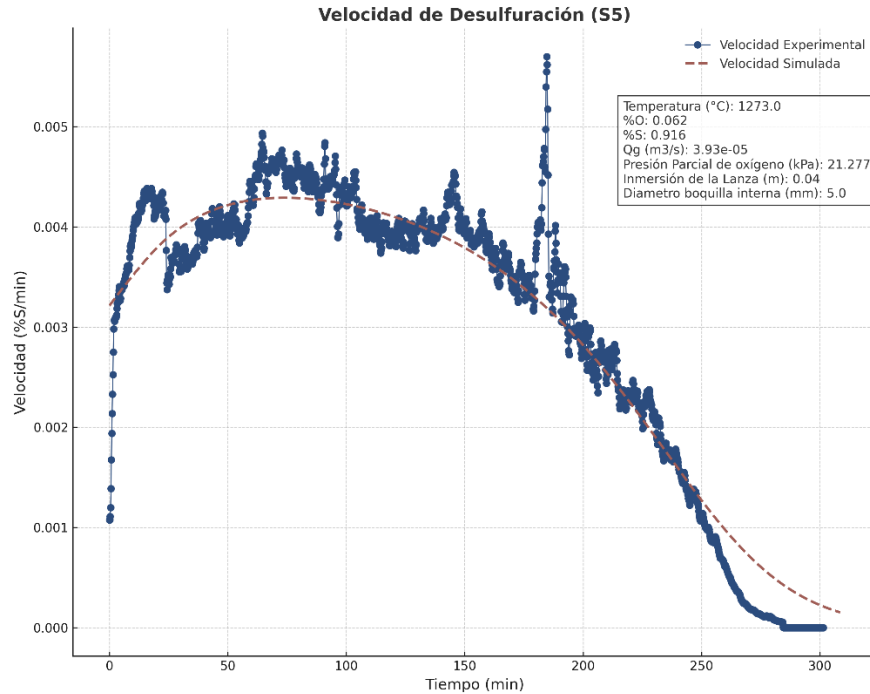
En general, la discrepancia observada entre los datos simulados y experimentales es baja, lo que sugiere que el modelo tiene un buen nivel de representación de los fenómenos en términos de la cinética química del proceso. Las diferencias podrían atribuirse en parte a los resultados experimentales, que están sujetos a variabilidad y errores inherentes al proceso de medición. Este análisis refuerza la confianza en el modelo, con áreas puntuales que podrían mejorarse para reducir las discrepancias en las etapas finales y las transiciones clave.

## **4.4 Velocidad de desulfuración**

La velocidad de desulfuración se calculó como la derivada negativa del contenido de azufre respecto al tiempo ( $-d\%S/dt$ ). Este análisis permite evaluar cómo cambia la eficiencia del proceso a lo largo del tiempo y proporciona información crítica sobre el desempeño del modelo de simulación en comparación con los datos experimentales.

### **4.4.1 Comportamiento general de la velocidad de desulfuración**

Tanto la velocidad experimental como la simulada presentan un comportamiento característico con tres etapas definidas, ascenso, peak y descenso.



**Figura 18. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S5.**

Se observa que la velocidad de desulfuración aumenta hasta alcanzar un valor máximo a los 75 min, aproximadamente, asociado a la mayor disponibilidad de azufre y el gradiente de concentración significativo. Sin embargo, disminuye de manera consistente en las etapas intermedias y finales (>100 minutos).

#### **4.4.2 Comparación entre los resultados de las simulaciones y los datos experimentales**

Etapa inicial:

- En esta etapa, el modelo se caracteriza por sobreestimar ligeramente la velocidad de desulfuración. Esto podría explicarse por la representación limitada de la dinámica de disolución de oxígeno en el proceso.

Etapa intermedia:

- En esta etapa, los resultados de las simulaciones se ajustaron notablemente siguiendo la tendencia de la curva experimental. El modelo es capaz de predecir el máximo de velocidad, lo que comprueba su capacidad predictiva bajo condiciones estacionarias.

Etapa final:

- En la etapa final, las simulaciones tendieron a sobreestimar ligeramente la velocidad de desulfuración. Esto podría explicarse por las limitaciones del modelo para representar con exactitud el control difusional sobre la cinética química asociado a las bajas concentraciones de azufre. Factores como la disminución de la temperatura y el agotamiento del azufre disponible en el fundido podrían contribuir a estas discrepancias.

#### **4.5 Eficiencia de la inyección de oxígeno**

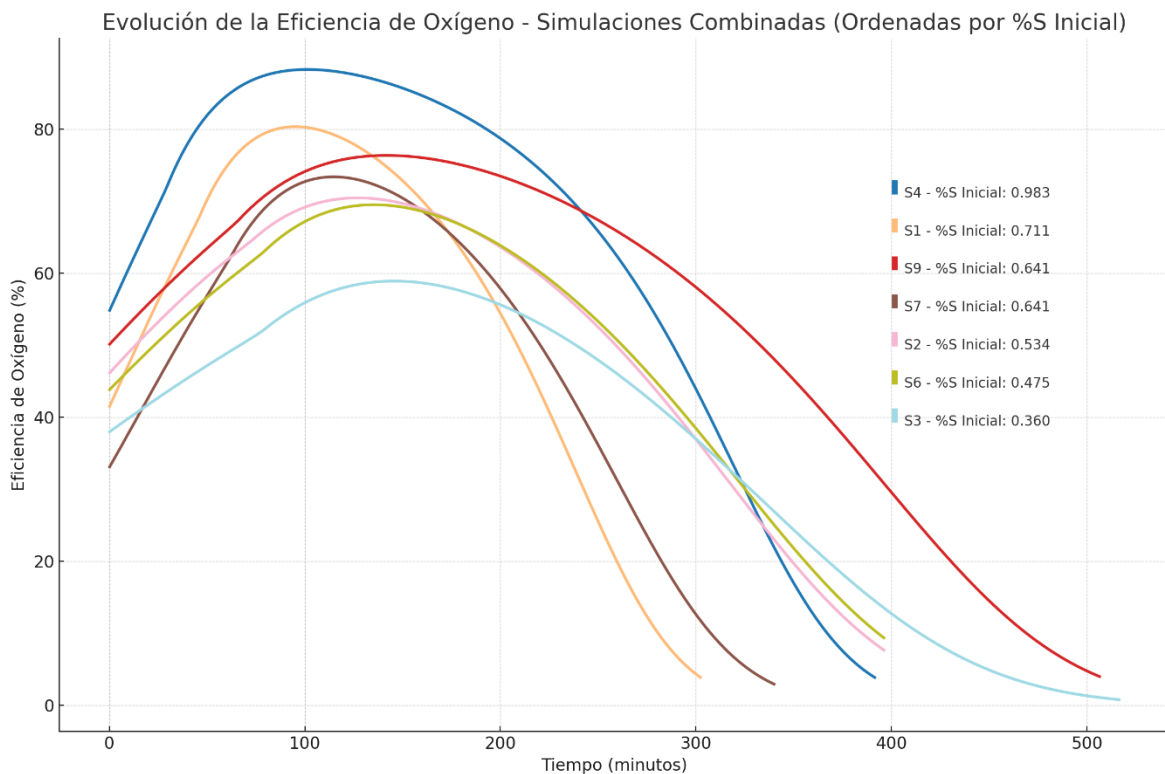
La eficiencia de oxígeno es un indicador fundamental en el proceso de desulfuración de cobre blíster, como en cualquier proceso de oxidación, ya que permite evaluar el aprovechamiento del oxígeno inyectado para eliminar azufre en forma de  $SO_2$ . Este parámetro refleja directamente la efectividad del proceso químico y ofrece información sobre posibles pérdidas de oxígeno, ya sea por escape o por su disolución en el fundido.

En los resultados obtenidos para las simulaciones analizadas que se muestran en las Figuras 20 y 21, se observó que la eficiencia de oxígeno presenta una evolución característica a lo largo del tiempo, con tres etapas bien definidas:

- Etapa inicial: la eficiencia de oxígeno adquiere valores bajos, lo que es consistente con la limitada interacción inicial entre el oxígeno y el azufre debido al tiempo requerido para que el oxígeno se disuelva y se mezcle uniformemente en el fundido.
- Etapa intermedia: en esta etapa, la eficiencia de oxígeno alcanza su valor máximo, indicando un equilibrio entre la disponibilidad de oxígeno y la cantidad de azufre reaccionante en el fundido. Este comportamiento demuestra que el oxígeno inyectado es utilizado de manera eficiente, favorecido por las condiciones de transferencia de masa.
- Etapa final: conforme se agota el azufre en el fundido, la eficiencia de oxígeno disminuye progresivamente, reflejando una menor reactividad química y el incremento relativo de oxígeno no reaccionado que permanece en el fundido.

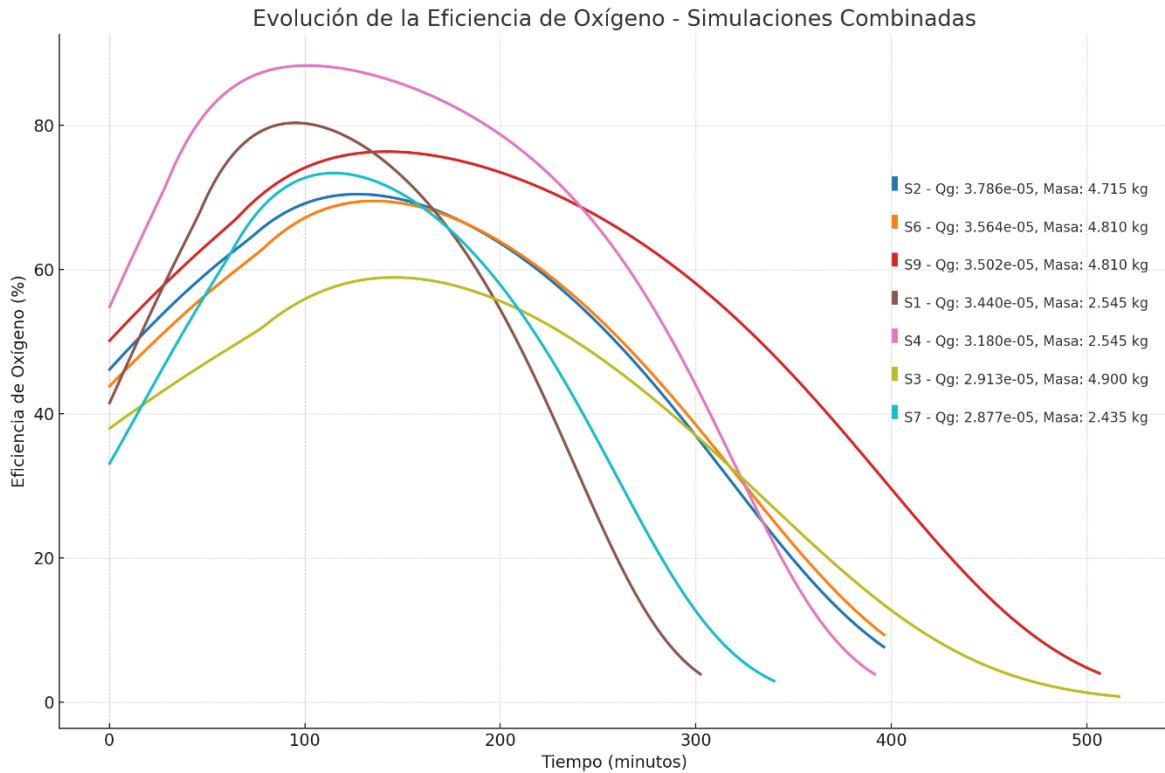
Además, los resultados muestran que la eficiencia está influenciada por diferentes factores operativos, destacándose dos relaciones principales:

Relación con el %S inicial: los datos revelaron una relación directa y significativa entre el contenido inicial de azufre (%S) y la eficiencia máxima de oxígeno. Simulaciones con valores más altos de %S inicial alcanzaron valores de eficiencia de oxígeno mayores, lo que se explica por la existencia de gradientes de concentración más favorables para difusión y una mayor disponibilidad de azufre reactivo en las etapas inicial e intermedia.



**Figura 19. Relación entre la eficiencia de oxígeno y el %S inicial del cobre blíster.**

Relación con el caudal de inyección de aire y la masa del fundido: aunque inicialmente se evaluó la influencia del caudal ( $Q_g$ ) y la masa del fundido, los análisis demostraron que estos parámetros no tienen una relación evidente con la eficiencia máxima alcanzada. Sin embargo, en simulaciones con caudales más bajos, se observó una ligera tendencia hacia eficiencias más altas debido a una menor pérdida de oxígeno por escape durante la ruptura de las burbujas en la superficie del fundido.



**Figura 20. Relación entre la eficiencia máxima, el caudal ( $Q_g$ ) y la masa del fundido, demostrando la ausencia de una correlación significativa.**

El análisis de la eficiencia de oxígeno no solo permite evaluar la efectividad del proceso de desulfuración, sino que también proporciona una herramienta para identificar áreas de mejora en las condiciones operativas y optimizar el consumo de oxígeno durante el proceso. Estos resultados resaltan la importancia de controlar el contenido inicial de azufre y otros parámetros del sistema para garantizar una operación eficiente y sostenible.

## **5.- Conclusiones y recomendaciones**

El análisis del proceso de desulfuración de cobre blíster basado en simulaciones ha permitido identificar los principales factores que afectan la eficiencia del proceso y su representación en modelos cinéticos. A continuación, se destacan las conclusiones principales y las recomendaciones propuestas para optimizar el proceso y mejorar el modelo.

### **5.1 Conclusiones Principales**

#### **5.1.1 Evolución de la eficiencia de oxígeno**

La eficiencia de oxígeno presenta un comportamiento característico con tres etapas: una etapa inicial de baja eficiencia, asociada a la disolución de parte del oxígeno inyectado; una etapa intermedia con valores de eficiencia máxima, y una etapa final donde la eficiencia disminuye progresivamente debido al agotamiento del azufre.

#### **5.1.2 Comparación entre simulaciones y datos experimentales**

- En general, los resultados simulados muestran una buena concordancia con los datos experimentales, especialmente en la etapa intermedia del proceso, donde el modelo captura adecuadamente los valores máximos de la tasa de desulfuración.
- Las mayores discrepancias se observan en las etapas finales, donde el modelo tiende a sobreestimar la velocidad de desulfuración para algunas simulaciones.
- En general, los resultados del modelo cinético sobre la velocidad de desulfuración y la evolución del contenido de azufre concuerdan razonablemente con los datos experimentales, lo que refuerza la validez y la capacidad predictiva del modelo.

#### **5.1.3 Desempeño de la simulación**

- Las simulaciones fueron implementadas en VBA para Excel, lo que permitió modelar de manera detallada el proceso. VBA fue elegido por su accesibilidad, trabajo visual y facilidad para integrar cálculos iterativos, lo que facilitó la manipulación de datos y el desarrollo inicial del modelo.

- El tiempo requerido por cada simulación fue considerable. Algunas simulaciones tomaron más de 4 horas en realizarse debido a la naturaleza iterativa y la dependencia de los cálculos de iteraciones anteriores.
- Aunque el código fue optimizado, la complejidad del modelo generó cuellos de botella computacionales. Esto resalta la necesidad de explorar herramientas alternativas para optimizar los tiempos de simulación.
- Se recomienda explorar el uso de funciones de Array (o funciones matriciales) en Excel, las cuales permiten realizar operaciones en bloque para manejar grandes volúmenes de datos de manera más eficiente. Estas funciones pueden reducir significativamente el tiempo de procesamiento al eliminar la necesidad de iteraciones individuales.

#### **5.1.4 Relación con el contenido inicial de azufre (%S)**

- Se identificó una relación directa entre el %S inicial y la eficiencia máxima alcanzada. Un mayor contenido inicial de azufre genera un gradiente de concentración favorable que mejora la utilización del oxígeno, especialmente en las etapas inicial e intermedia.

#### **5.1.5 Influencia del caudal ( $Q_g$ ) y la masa del fundido**

- No se encontró una correlación clara entre la eficiencia y el caudal o la masa inicial del fundido sobre la velocidad de desulfuración. Sin embargo, valores de caudal menores muestran una ligera tendencia hacia mayores valores de eficiencia debido a una menor pérdida de oxígeno durante el rompimiento de las burbujas en la superficie del fundido.

## **5.2 Recomendaciones**

### **5.2.1 Optimizar las condiciones iniciales**

- Evaluar la posibilidad de suministrar el oxígeno de manera más uniforme para mejorar la interacción inicial entre el oxígeno y el azufre.

### **5.2.2 Ajustar el modelo en las etapas finales**

- Determinar los valores reales de los coeficientes de transferencia de masa y las constantes de velocidad de reacción, así como analizar detalladamente su influencia cuantitativa en los resultados finales de las simulaciones. Este enfoque permitirá mejorar la representación del comportamiento del proceso, especialmente en las etapas finales.

### **5.2.3 Validación experimental adicional**

- Realizar mediciones experimentales adicionales para reducir incertidumbres en los datos y mejorar la calibración del modelo.

### **5.2.4 Optimizar el tiempo de simulación**

- Explorar el uso de funciones matriciales en Excel para realizar cálculos masivos y reducir los tiempos computacionales.
- Considerar alternativas como el uso de software especializado o lenguajes de programación optimizados para operaciones iterativas intensivas, como Python.

### **5.2.5 Mejorar el manejo del oxígeno inyectado**

- Investigar la posibilidad de ajustar el caudal ( $Q_g$ ) en tiempo real según las condiciones de reacción para optimizar el consumo de oxígeno y minimizar las pérdidas por escape.

En síntesis, el estudio realizado ofrece una base sólida para comprender los factores críticos en el proceso de desulfuración de cobre blíster. Las recomendaciones propuestas buscan no solo optimizar la operación del proceso, sino también mejorar la representación del modelo numérico, logrando un equilibrio entre la precisión predictiva y la aplicabilidad práctica.

## **6.- Referencias**

- [1] **U Díaz, J. M., & Parra, C. A. (2012).** *Cinética de conversión de mata de cobre y distribución de impurezas en reactor de lecho empacado.* [Tesis de Magíster, Universidad de Chile]. Universidad de Chile.
- [2] **Roa Jofré, M. F. (2019).** *Estudio teórico-experimental de la cinética intrínseca de desulfuración de cobre blíster considerando la dinámica de inyección de aire en la forma de burbujas aisladas.* Universidad de Concepción. Facultad de Ingeniería.
- [3] **Maass, C. F. (2019).** *Aplicaciones de GLP para refinado a fuego (RAF) de cobre blíster* [Tesis de Magíster, Universidad de Chile]. Universidad de Chile.
- [4] **Puga, C. F. (2012).** *Estudio de la cinética de reducción de cobre oxidado mediante carbón vegetal para el proceso de refino a fuego continuo en lecho empacado* [Tesis de Magíster, Universidad de Chile]. Universidad de Chile.
- [5] **Harris, R., & Stopford, M. (2010).** *Pyrometallurgical refining processes for base metals.* Metallurgical Transactions B, 41(3), 456–468.
- [6] **Richardson, P. T., & Taylor, J. B. (2008).** *Oxidation and reduction processes in fire refining of blister copper.* Journal of Metallurgical Processing, 23(6), 89–96.
- [7] **Dimitrijević, M.; Kostov, A.; Tasić, V.; Milosević, N.** Influence of pyrometallurgical copper production on the environment. J. Hazard. Mater. 2009, 164, 892–899.
- [8] **Schlesinger, M. E., King, M. J., Sole, K. C., & Davenport, W. G. (2011).** *Extractive Metallurgy of Copper* (5th ed.). Elsevier.
- [9] **Riffo, J., & Pulgar, J. (2022).** Predictive model of the percentage of copper in the matte of the Teniente converter through an artificial neural network. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy*, 58(2), 207–216.
- [10] **Biswas, A. K., & Davenport, W. G. (1994).** *Extractive Metallurgy of Copper* (4th ed.). Pergamon.
- [11] **Levenspiel, O. (1999).** *Chemical Reaction Engineering* (3rd ed.). Wiley.
- [12] **Bird, R. B., Stewart, W. E., & Lightfoot, E. N. (2007).** *Transport Phenomena* (2nd ed.). Wiley.
- [13] **Cussler, E. L. (2009).** *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems* (3rd ed.). Cambridge University Press.

- [14] **FUKUNAKA, Y., K. NISHIKAWA, H. S. SOHN a Z. ASAKI.** Desulfurization kinetics of molten copper by gas bubbling. *Metallurgical Transactions B.* 1991, 22(1), 5–11 [vid. 2019-01-06]. ISSN 0360-2141.
- [15] **Sano, N., & Mori, K. (1981).** "Surface Tension of Molten Metals and Alloys." *Metallurgical Transactions B*, 12B(2), 223-229.
- [16] **Liu, Y., Ersson, M., Liu, H., Jönsson, P., & Gan, Y. (2019).** Comparison of Euler-Euler approach and Euler–Lagrange approach to model gas injection in a ladle.
- [17] **Clift, R., Grace, J. R., & Weber, M. E. (1978).** *Bubbles, Drops, and Particles.* Academic Press.
- [18] **Yan, X., Zheng, K., Su, W., Wang, L., Zhang, H., Cao, Y., & Guo, C. (2021).** *Predictions of terminal rising velocity, shape and drag coefficient for particle-laden bubbles.* *Minerals Engineering.*
- [19] **Schiller, L., & Naumann, A. (1933).** Über die grundlegenden Berechnungen bei der Schwerkraftaufbereitung. *Zeitschrift des Vereines Deutscher Ingenieure*, 77, 318–320.
- [20] **Walkenbach, J. (2013).** *Excel 2013 Power Programming with VBA.* Wiley.
- [21] **Burden, R. L., & Faires, J. D. (2010).** *Numerical Analysis* (9th ed.). Cengage Learning.
- [22] **Winston, W. L. (2004).** *Microsoft Excel Data Analysis and Business Modeling.* Microsoft Press.
- [23] **Yazawa, A. (Ed.). (1980).** *Non-ferrous Metallurgy.* Sendai, Japan: Japan Institute of Metals.
- [24] **Seow, H. P., & Biswas, A. K. (1973).** Kinetics of slag-metal reactions. *Proceedings of the Australian Institute of Mining and Metallurgy*, 245, 39–45.
- [25] **YAZAWA, Akira a Takeshi AZAKAMI.** Thermodynamics of removing impurities during copper smelting. *Canadian Metallurgical Quarterly.* 1969, 8(3), 257–261

## **7.- Anexos**

### **7.1 Tablas de Variables y Parámetros para las Simulaciones**

**Tabla 4. Resumen de los valores iniciales y resultados intermedios de las simulaciones realizadas, incluyendo masa fundida, temperatura y concentraciones de oxígeno y azufre disueltos. Estos datos corresponden a los parámetros base utilizados para evaluar el proceso.**

<b>SIMULACION</b>	<b>Masa Fundido (kg)</b>	<b>Temperatura (K)</b>	<b>%O disuelto</b>	<b>%S disuelto</b>
S1	2.55	1274	0.041	0.711
S2	4.72	1221	0.062	0.534
S3	4.9	1212	0.072	0.36
S4	2.55	1270	0.051	0.983
S5	2.5	1273	0.062	0.916
S6	4.81	1278	0.062	0.475
S7	2.44	1211	0.031	0.641
S8	4.93	1250	0.072	0.567
S9	4.81	1219	0.062	0.641

**Tabla 5. Se muestran parámetros relacionados con el flujo de gas, la presión parcial de oxígeno y las características geométricas de la lanza. Estos resultados son cruciales para analizar la eficiencia del proceso.**

<b>SIMULACION</b>	<b>Qg (m³/s)</b>	<b>Presión Parcial de oxígeno (kPa)</b>	<b>Inmersión de la Lanza (mm)</b>	<b>Diametro boquilla interna (mm)</b>
S1	3.44E-05	21.277	47.0	3.0
S2	3.79E-05	21.277	75.0	5.0
S3	2.91E-05	21.277	75.0	3.0
S4	3.18E-05	21.277	41.0	3.0
S5	3.93E-05	21.277	40.0	5.0
S6	3.56E-05	21.277	75.0	4.0
S7	2.88E-05	21.277	39.0	3.0
S8	3.79E-05	21.277	75.0	5.0
S9	3.50E-05	21.277	74.0	4.0

## 7.2 Código VBA

Se incluye a continuación el código VBA para Excel, utilizado en las simulaciones del proceso de desulfuración de cobre blíster. Este código permite ejecutar el modelo descrito y automatizar el cálculo de resultados.

El código es de acceso abierto y puede ser modificado para futuras aplicaciones o estudios relacionados

```
Private Sub simular_Click()  
  
Dim masa As Double  
Dim masakg As Double  
Dim temperatura As Double  
Dim temperaturak As Double  
Dim porcentajes As Double  
Dim porcentajeo As Double  
Dim caudal As Double  
Dim presionoxi As Double  
  
Dim inmersion As Double  
Dim fechaActual As Date  
Dim horaActual As String  
Dim concentracions As Double  
Dim concentraciono As Double  
  
'SE DECLARAN LAS VARIABLE  
  
If masatxt.Value = vbNullString Then MsgBox "Ingrese el dato numérico  
correspondiente para la Masa Fundido.", vbExclamation, "Masa fundido"  
If txttemperatura.Value = vbNullString Then MsgBox "Ingrese el dato  
numérico correspondiente para Temperatura Fundido.", vbExclamation,  
"Temperatura fundido"  
If porcentajeoxi.Value = vbNullString Then MsgBox "Ingrese el dato  
numérico correspondiente para el Porcentaje de oxígeno disuelto.",  
vbExclamation, "Porcentaje de oxígeno disuelto"
```

```

If porcentajeazu.Value = vbNullString Then MsgBox "Ingrese el dato
numérico correspondiente para el Porcentaje de azufre disuelto.",
vbExclamation, "Porcentaje de azufre disuelto"
If txtcaudal.Value = vbNullString Then MsgBox "Ingrese el dato numérico
correspondiente para el Caudal de gas inyectado.", vbExclamation, "Caudal
da gas inyectado"
If txtpresionoxi.Value = vbNullString Then MsgBox "Ingrese el dato
numérico correspondiente para la presión parcial de oxígeno en el gas
inyectado.", vbExclamation, "Presión parcial de oxígeno"
If txtinmersion.Value = vbNullString Then MsgBox "Ingrese el dato
numérico correspondiente para la inmersión de la lanza.", vbExclamation,
"Inmersión"
'Se utiliza la función if para entregar un "error" en caso de que algún
dato sea omitido

If masatxt.Value = vbNullString Or txttemperatura.Value = vbNullString Or
porcentajeoxi.Value = vbNullString Or porcentajeazu.Value = vbNullString
Then Exit Sub
'Se utiliza la función if para detener el proceso en caso de que algún
datao sea omitido

masa = masatxt 'paso de formulario a la variable
temperatura = txttemperatura 'paso de formulario a la variable
porcentajeo = porcentajeoxi 'paso de formulario a la variable
porcentajes = porcentajeazu 'paso de formulario a la variable
caudal = txtcaudal 'paso de formulario a la variable
presionoxi = txtpresionoxi 'paso de formulario a la variable
inmersion = txtinmersion 'paso de formulario a la variable

If kilogramo = True Then masakg = masa Else masakg = masa / 1000
If kelvin = True Then temperaturak = temperatura Else temperaturak =
temperatura + 273
'se hace la convesión de ton a kg o se mantiene ton según el formulario

Cells(33, 8) = masakg
Cells(40, 8) = temperaturak
'se cargan los datos de masa y temperatura a las casillas
correspondientes

```

```

If Not IsNumeric(porcentajes) Or porcentajes > 10 Then porcentajes = "0":
MsgBox "Ingrese un valor numérico hasta 10% y utilice solo dígitos y coma
(,) para declarar decimales."
If Not IsNumeric(porcentajeo) Or porcentajeo > 10 Then porcentajeo = "0":
MsgBox "Ingrese un valor numérico hasta 10% y utilice solo dígitos y coma
(,) para declarar decimales."
'si el valor ingresado no corresponde a un número se entrega un error

Cells(37, 8) = porcentajes
Cells(38, 8) = porcentajeo
'se cargan los datos de porcentaje de "azufre y oxígeno disuelto" en las
casillas correspondientes

Cells(44, 5) = caudal
Cells(46, 5) = presionoxi
Cells(50, 9) = inmersion
'se cargan los datos de caudal, presion e inmersión en las casillas
correspondientes.

'
'
'
'DESDE ESTA LINEA HACIA ABAJO SE PROGRAMA EL SISTEMA DE ITERACIÓN PARA LA
OBTENCION DE LO VALORES DE LA EVOLUCION DE LAS CONCENTRACIONES DE AZUFRE
Y OXIGENO

Sheets("SIM").Select

'Prueba SOLVER por columna a hasta b de forma automática

Dim resultado As Single 'Se define la variable resultado, que corresponde
al número entero de casillas con datos
Dim letra_columna As String

```

```

Dim columnalimite As String

resultado = Cells(59, 4)

'resultado = WorksheetFunction.Match(inmersion, Range("23:23"), 0)

SolverReset
Application.ScreenUpdating = False
Application.Calculation = xlCalculationManual
Application.EnableEvents = False
ActiveSheet.DisplayPageBreaks = False
Application.CutCopyMode = False
Application.DisplayStatusBar = False

For i = 10 To resultado + 8
e = i - 1 ' Letra para indicar casill anterior a i
letra_columna_anterior = Split(Cells(24, e).Address, "$")(1) 'Esta linea
indica la letra de la columna en el rango de trabajo

letra_columna = Split(Cells(24, i).Address, "$")(1) 'Esta linea indica la
letra de la columna en el rango de trabajo de la colima anterior

casilla_restriccion1 = "$" & letra_columna & "$60"
casilla_restriccion2 = "$" & letra_columna & "$52"
casilla_restriccion3 = "$" & letra_columna & "$59"
casilla_restriccion4 = "$" & letra_columna & "$54"

casillas_solver = "$" & letra_columna & "$24,$" & letra_columna & "$25"
'ByChange:="$D$3,$E$3"

```

'Para las resricciones se declaran las casillas como variables para variar la columna dependiendo de la iteración

SolverReset

SolverOk SetCell:=Cells(60, i), MaxMinVal:=2, ValueOf:=0,  
ByChange:=casillas\_solver, \_

Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"

SolverAdd CellRef:=casilla\_restriccion4, Relation:=3,  
FormulaText:="0"

SolverAdd CellRef:=casilla\_restriccion3, Relation:=2,  
FormulaText:="0"

SolverAdd CellRef:=casilla\_restriccion2, Relation:=3,  
FormulaText:="0"

SolverAdd CellRef:=casilla\_restriccion1, Relation:=3,  
FormulaText:="0"

SolverSolve True

Next i

'Application.Calculation = xlAutomatic

'La líneas anteriores ingresan en la casilla de itteración el valor correspondiente de Csb y Cof después de que la primera burbúja termine su ciclo

For ite = 1 To 4000

If ite = 1 Then

concentraciones = Cells(27, 9).Value + Cells(68, 10).Value

concentraciono = Cells(26, 9).Value + Cells(69, 10).Value

pso2 = Cells(68, 12).Value

'Se le indica al programa que para la iteración número 1 se utilicen los datos obtenidos en la partida. Para las posteriores iteraciones se utilizarán el cuadro BURBUJA n (iteración)

Else

```

concentraciones = Cells(77, 9).Value + Cells(68, 20).Value
concentraciono = Cells(76, 9).Value + Cells(69, 20).Value
pso2 = Cells(68, 16).Value
'Para la iteración mayo o igual a 2 se utilizan los datos del mismo
cuadro "BURBUJA n (iteración)
End If

'MsgBox concentracions
'MsgBox concentraciono

Cells(109 + ite, 9) = concentraciones
Cells(109 + ite, 10) = concentraciono
Cells(109 + ite, 14) = pso2
Cells(77, 9) = concentraciones
Cells(76, 9) = concentraciono

For a = 10 To resultado + 8
b = a - 1
letra_columna_anteriorb = Split(Cells(24, b).Address, "$")(1) 'Esta linea
indica la letra de la columna en el rango de trabajo

SolverReset
letra_columnab = Split(Cells(24, a).Address, "$")(1) 'Esta linea indica
la letra de la columna en el rango de trabajo de la colima anterior

casilla_restriccion1b = "$" & letra_columnab & "$95"
casilla_restriccion2b = "$" & letra_columnab & "$87"
casilla_restriccion3b = "$" & letra_columnab & "$94"
casilla_restriccion4b = "$" & letra_columnab & "$89"

casillas_solverb = "$" & letra_columnab & "$74,$" & letra_columnab &
"$75"

SolverReset

```

```

SolverOk SetCell:=Cells(95, a), MaxMinVal:=2, ValueOf:=0,
ByChange:=casillas_solverb, _
Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
SolverAdd CellRef:=casilla_restriccion4b, Relation:=3,
FormulaText:="0"
SolverAdd CellRef:=casilla_restriccion3b, Relation:=2,
FormulaText:="0"
SolverAdd CellRef:=casilla_restriccion2b, Relation:=3,
FormulaText:="0"
SolverAdd CellRef:=casilla_restriccion1b, Relation:=3,
FormulaText:="0"

SolverSolve True

Next a

If concentracions < 0.1 Then

Exit For
End If

Next ite

Application.ScreenUpdating = True
Application.Calculation = xlCalculationAutomatic
Application.EnableEvents = True
ActiveSheet.DisplayPageBreaks = True
Application.CutCopyMode = True
Application.DisplayStatusBar = True

'las lineas anteriores se utilizan para crear un nuevo libro
.....
.....
'CAPTURA Y EDICIÓN DE DATOS OBTENIDOS'
.....

```

```

.....

Dim xSht As Worksheet
Dim xFolder As String
Dim xOutlookObj As Object
Dim xEmailObj As Object
Dim xUsedRng As Range
Dim Programa As String
Dim DatosFinales As String
Dim FilaFinal As String

horaActual = Format(Now(), "ddmmhhmm")
Worksheets.Add().Name = horaActual

''''''''''''''''CONTAR DATOS Y COPIARLOS EN LA HOJA DE
IMPRESION''''''''''''''''
Sheets("SIM").Select
DatosFinales = WorksheetFunction.Count(Range("I110:I8000"))
FilaFinal = DatosFinales + 109

Worksheets("SIM").Range(Cells(108, 8), Cells(FilaFinal, 14)).Copy
Worksheets(horaActual).Range("A1").PasteSpecial Paste:=xlPasteValues

''''''''''''''''IMPRESION DE VARIABLES''''''''''''''''

Sheets("SIM").Range("E44").Copy
Sheets("graficos").Range("D4").PasteSpecial Paste:=xlPasteValues

Sheets("SIM").Range("E46").Copy
Sheets("graficos").Range("D5").PasteSpecial Paste:=xlPasteValues

Sheets("SIM").Range("H33").Copy
Sheets("graficos").Range("D6").PasteSpecial Paste:=xlPasteValues

Sheets("SIM").Range("H37").Copy
Sheets("graficos").Range("D7").PasteSpecial Paste:=xlPasteValues

```

```

Sheets("SIM").Range("H38").Copy
Sheets("graficos").Range("D8").PasteSpecial Paste:=xlPasteValues

Sheets("SIM").Range("I50").Copy
Sheets("graficos").Range("D9").PasteSpecial Paste:=xlPasteValues

Sheets("SIM").Range("E37").Copy
Sheets("graficos").Range("D10").PasteSpecial Paste:=xlPasteValues

''''''''''''''''CREACION DE GRAFICOS''''''''''''''''

Dim cht1 As Chart
Dim cht2 As Chart
Dim s1s As Series
Dim s1o As Series
Dim s2pso2 As Series
Dim filafinaldatos As String
Sheets(horaActual).Select
filafinaldatos = WorksheetFunction.Count(Range("F1:F8000")) + 1

''Gráfico 1, evolución de azufre''
Sheets("graficos").Select
Set cht1 = ActiveSheet.ChartObjects("Grafico_1").Chart
Set s1s = cht1.SeriesCollection(1)
Sheets(horaActual).Select
s1s.XValues = Sheets(horaActual).Range(Cells(3, 6), Cells(filafinaldatos,
6))
s1s.Values = Sheets(horaActual).Range(Cells(3, 5), Cells(filafinaldatos,
5))

''Gráfico 1, evolución de oxígeno''
Sheets("graficos").Select
Set cht1 = ActiveSheet.ChartObjects("Grafico_1").Chart
Set s1o = cht1.SeriesCollection(2)
Sheets(horaActual).Select
s1o.XValues = Sheets(horaActual).Range(Cells(3, 6), Cells(filafinaldatos,
6))

```



```

Worksheets(horaActual).Copy
With ActiveWorkbook
    .SaveAs Filename:=xFolder2, FileFormat:=xlOpenXMLWorkbook
    .Close SaveChanges:=False
End With

'Crear correo y enviar
Set xOutlookObj = CreateObject("Outlook.Application")
Set xEmailObj = xOutlookObj.CreateItem(0)
With xEmailObj
    .Display
    .To = "seba_eor@hotmail.com"
    .CC = ""
    .Subject = "SIM" + horaActual + ".pdf"
    .Attachments.Add xFolder
    .Attachments.Add xFolder2
    .Send

End With
Call Shell("C:\Program Files\Microsoft Office\root\Office16\OUTLOOK.EXE",
1)
Application.DisplayAlerts = False
ActiveWorkbook.Close SaveChanges:=False
Application.DisplayAlerts = True
End Sub

```

### 7.3 Resultados de simulaciones en comparación con datos experimentales

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de la simulación de nueve experimentos. Estos resultados permiten comparar el comportamiento del modelo con datos experimentales y evaluar su capacidad para representar adecuadamente la realidad del proceso.

Se analizaron variables clave como la evolución del contenido de azufre en el tiempo, el error entre los valores simulados y los medidos, la velocidad de desulfuración y la eficiencia del oxígeno utilizado.

#### 7.3.1 Evolución del porcentaje de azufre simulado y experimental

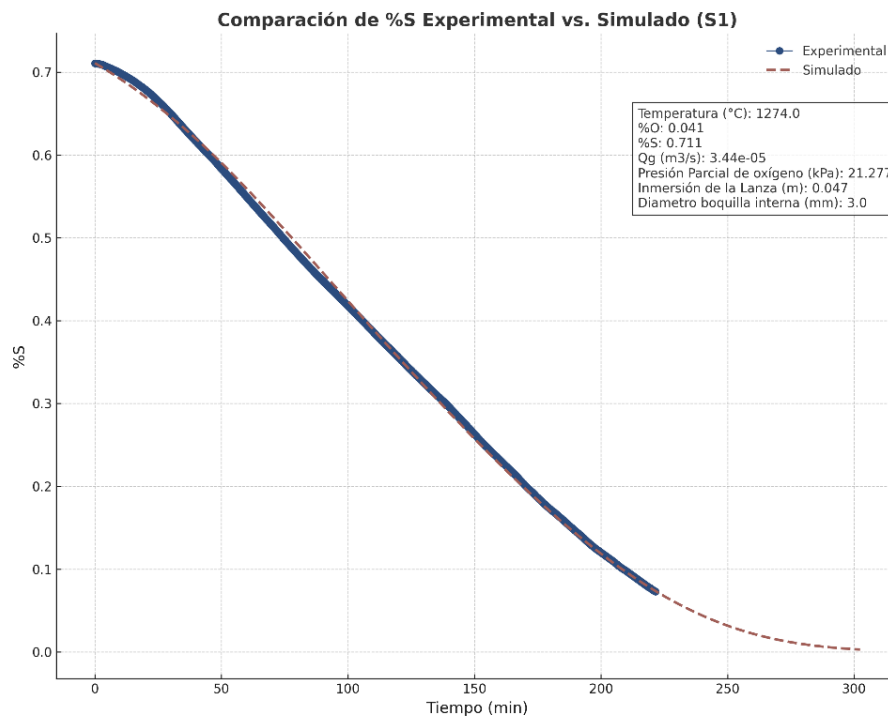
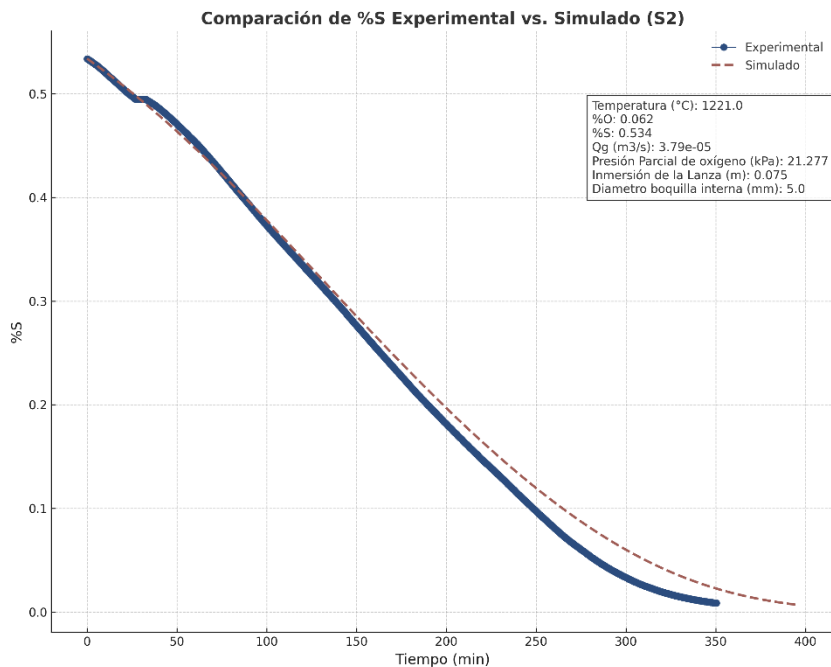
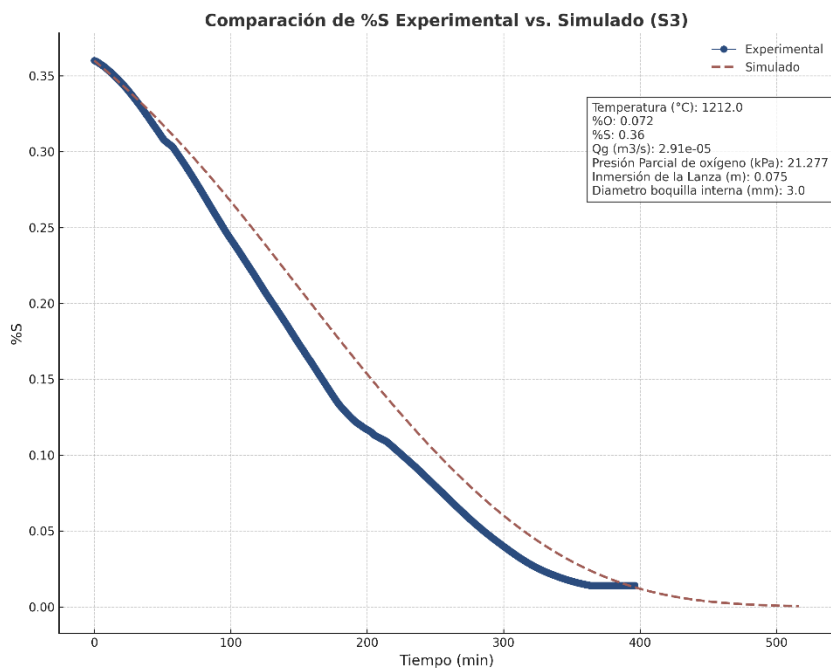


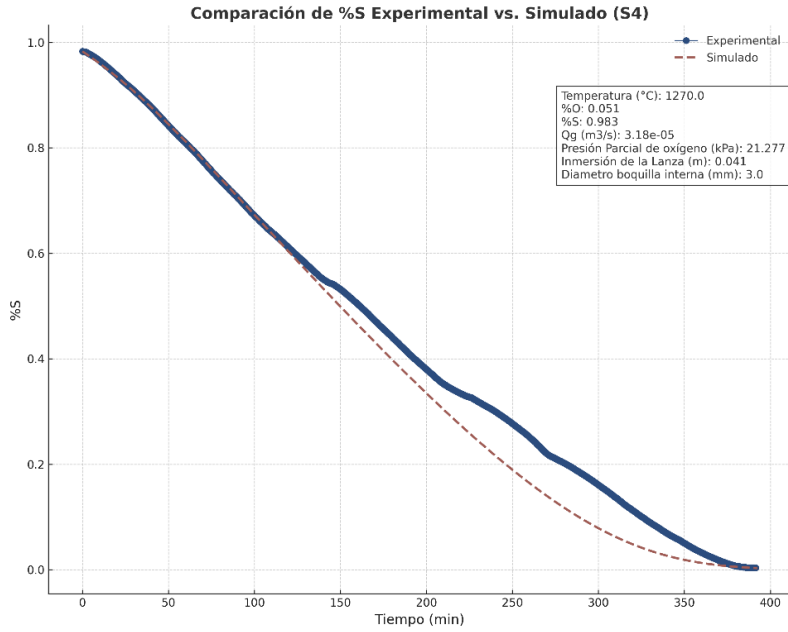
Figura 21. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 1.



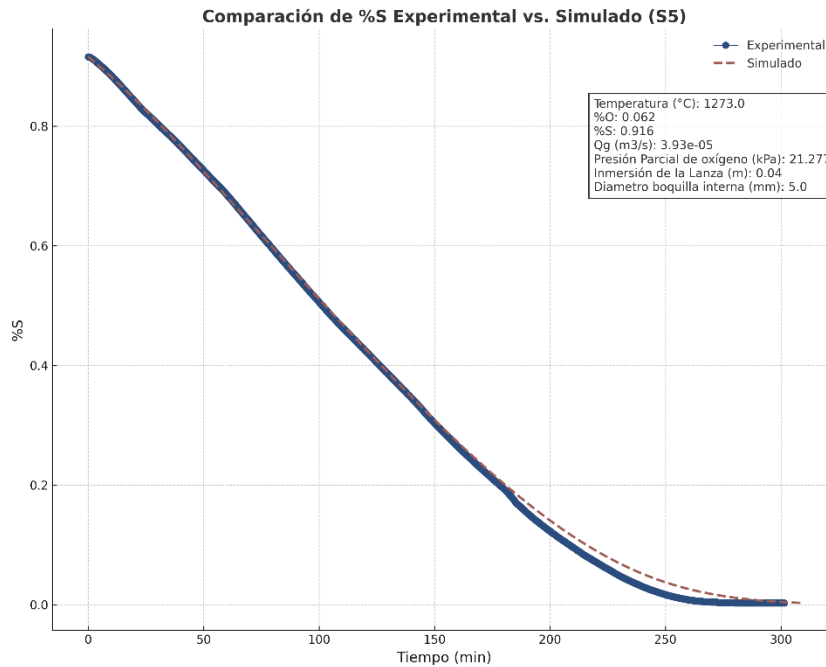
**Figura 22. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 2.**



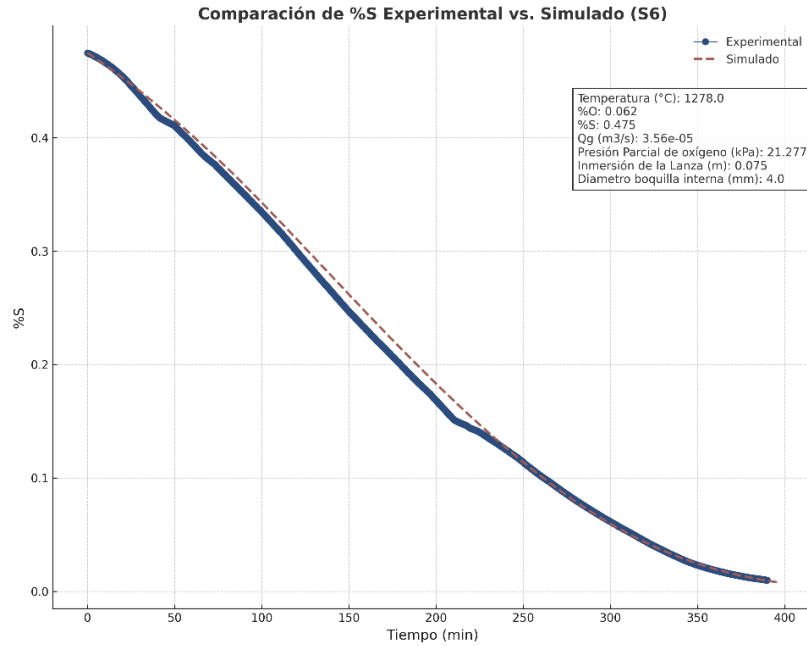
**Figura 23. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 3.**



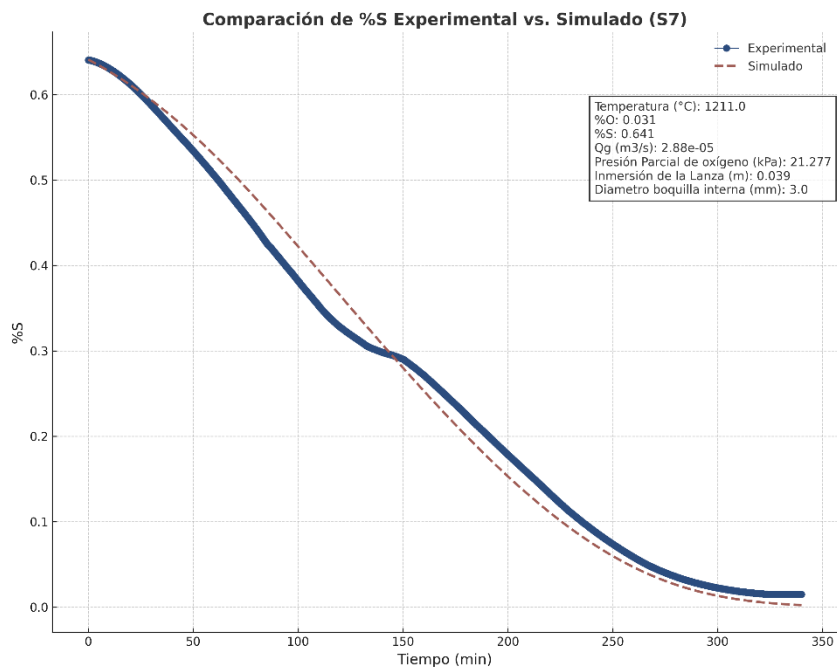
**Figura 24. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 4.**



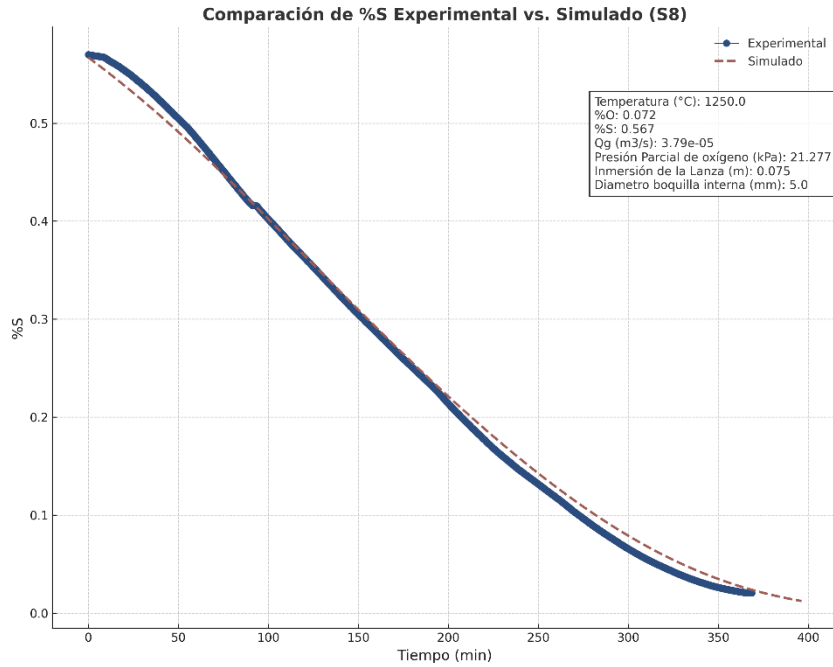
**Figura 25. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 5.**



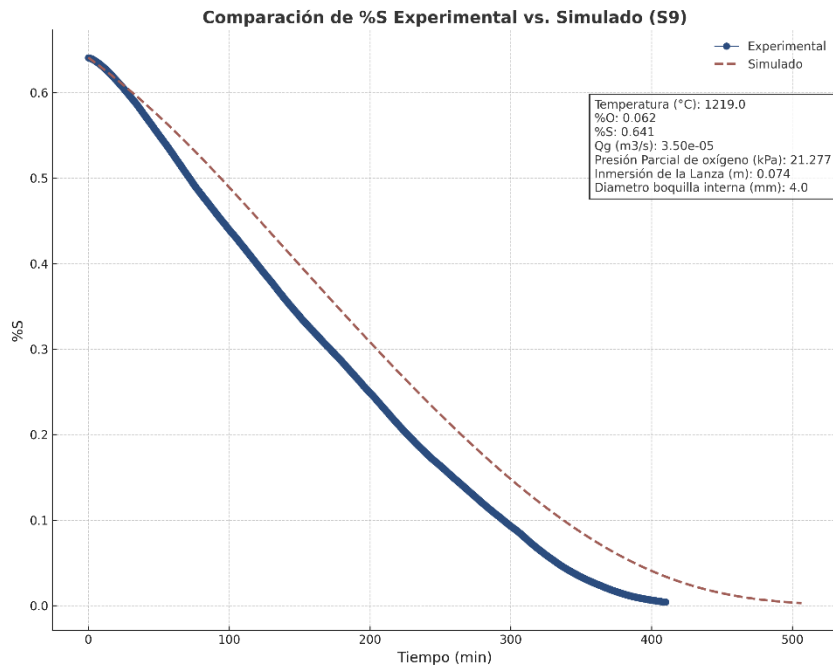
**Figura 26. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 6.**



**Figura 27. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 7.**

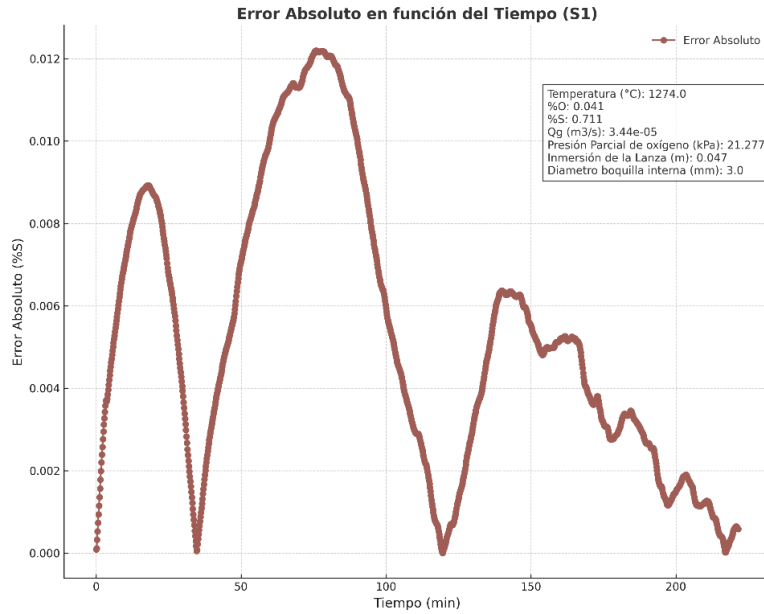


**Figura 28. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 8.**

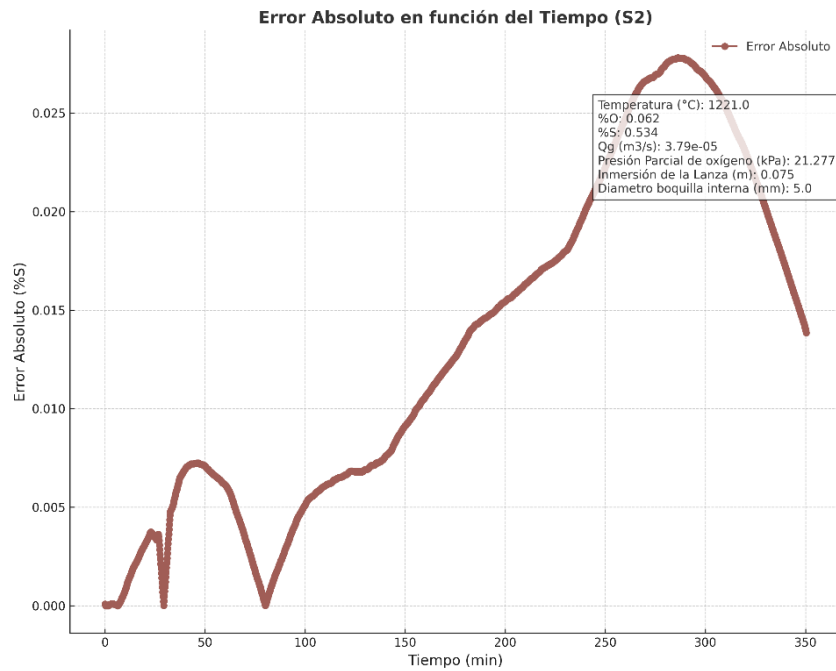


**Figura 29. Comparación de la evolución en el contenido de azufre (%S) experimental y simulado para la simulación 9.**

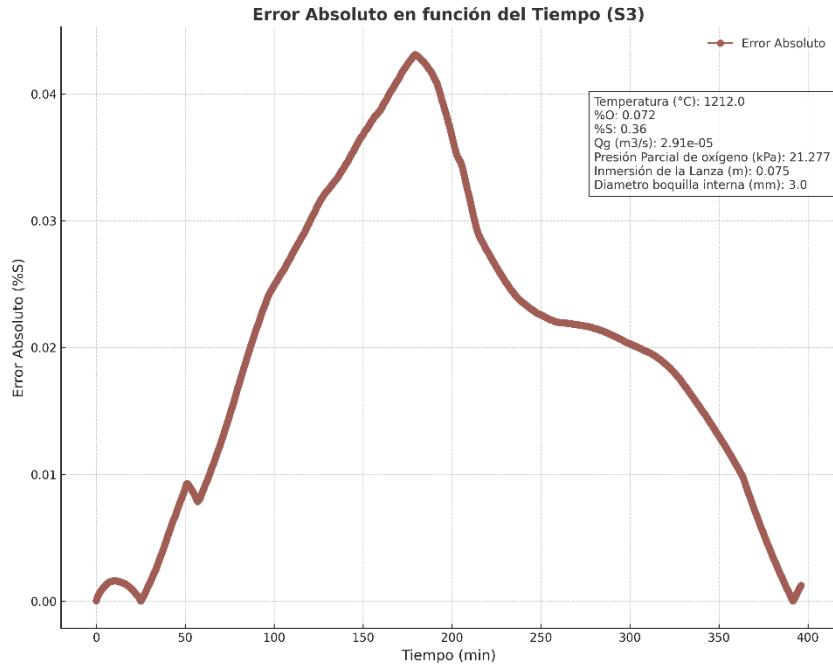
### 7.3.2 Error absoluto en %S entre experimental y simulado



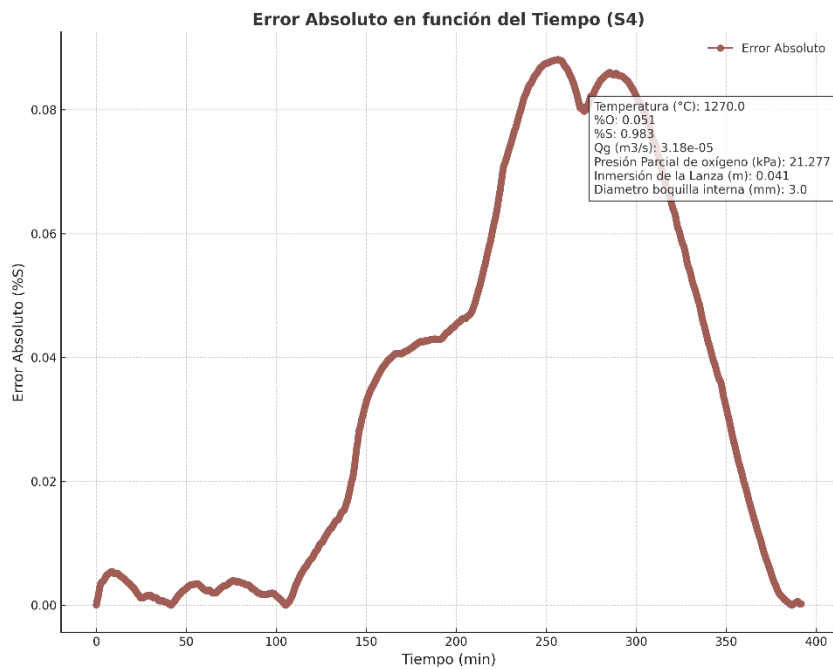
**Figura 30. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 1.**



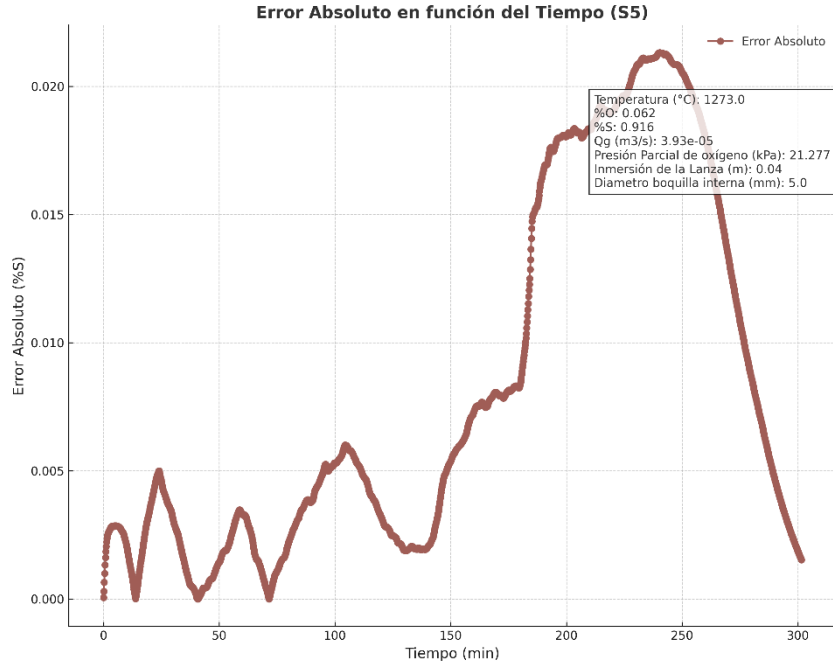
**Figura 31. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 2.**



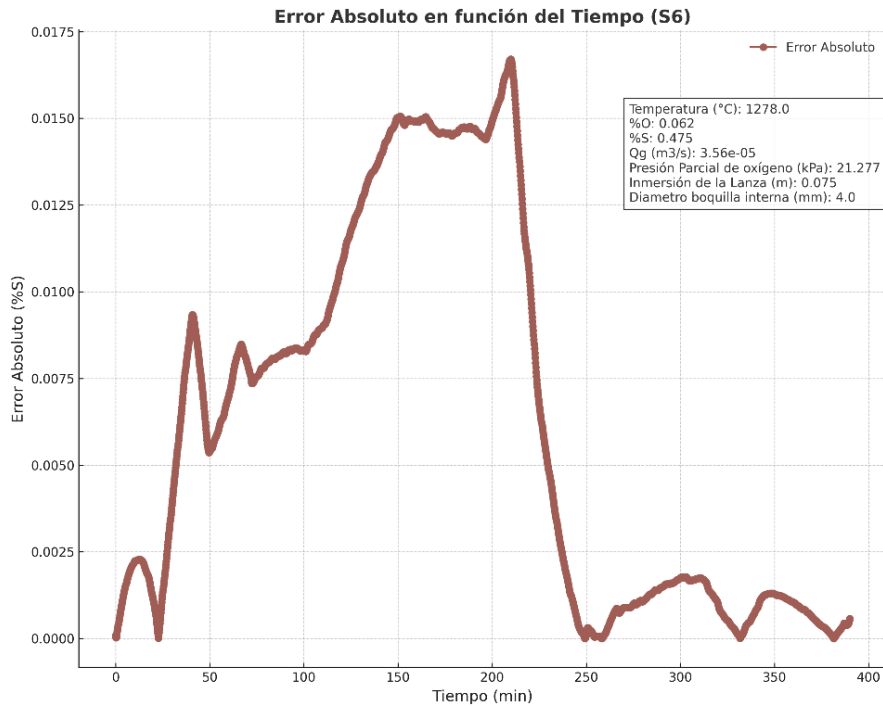
**Figura 32. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 3.**



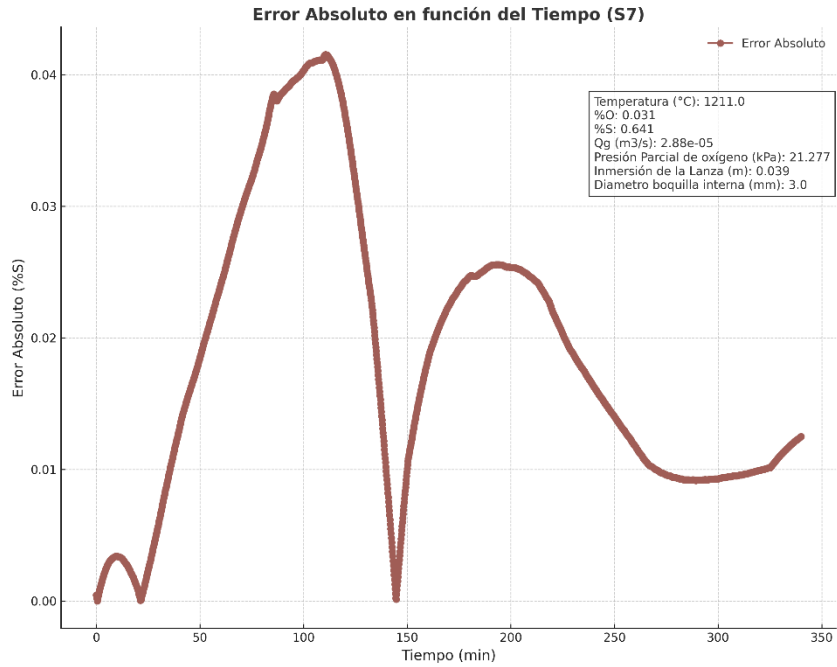
**Figura 33. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 4.**



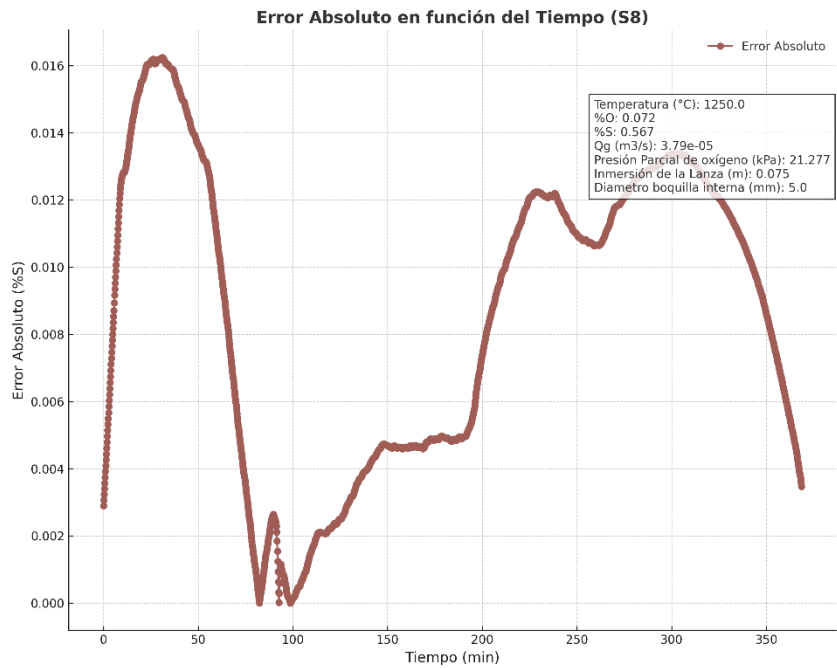
**Figura 34. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 5.**



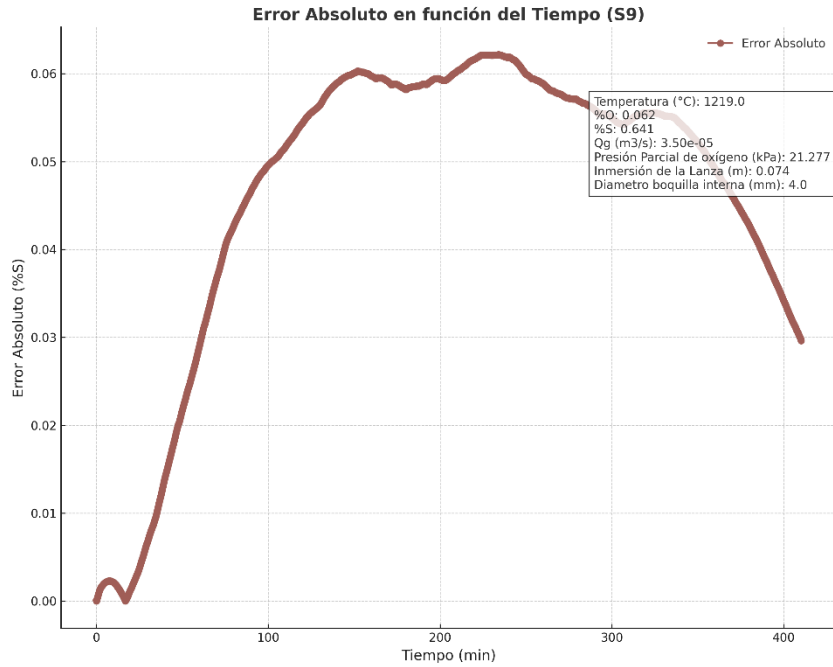
**Figura 35. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 6.**



**Figura 36. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 7.**

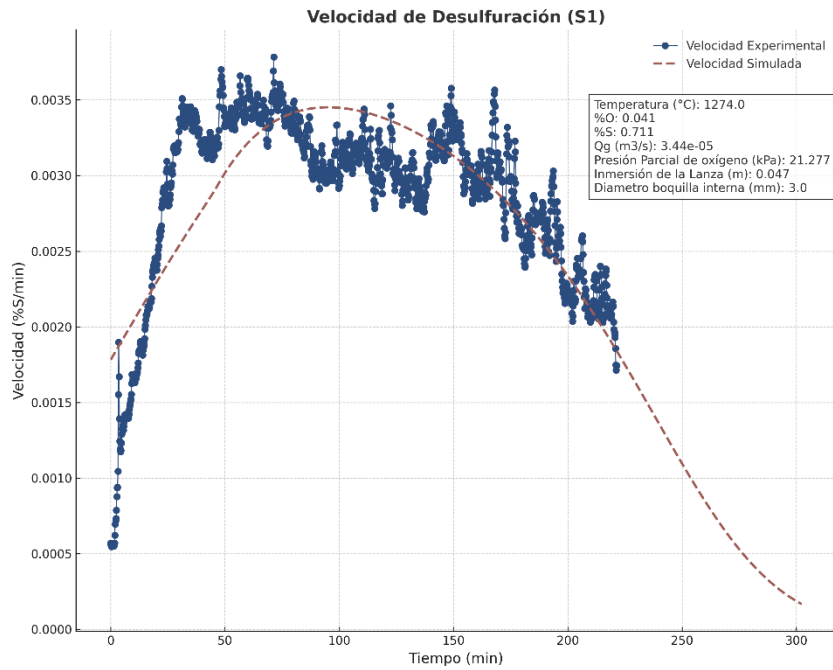


**Figura 37. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 8.**

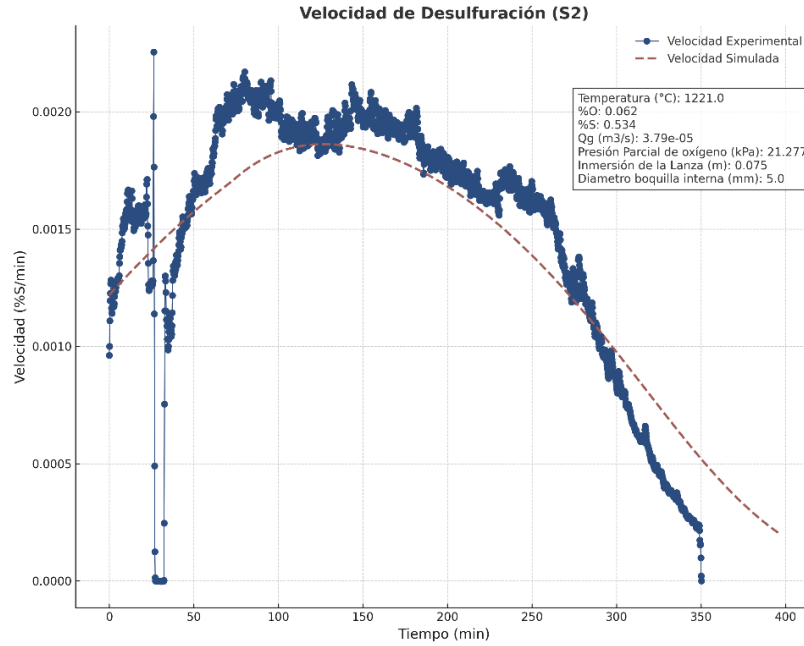


**Figura 38. Evolución a lo largo del tiempo del error absoluto entre los datos simulados y experimentales para la simulación 9.**

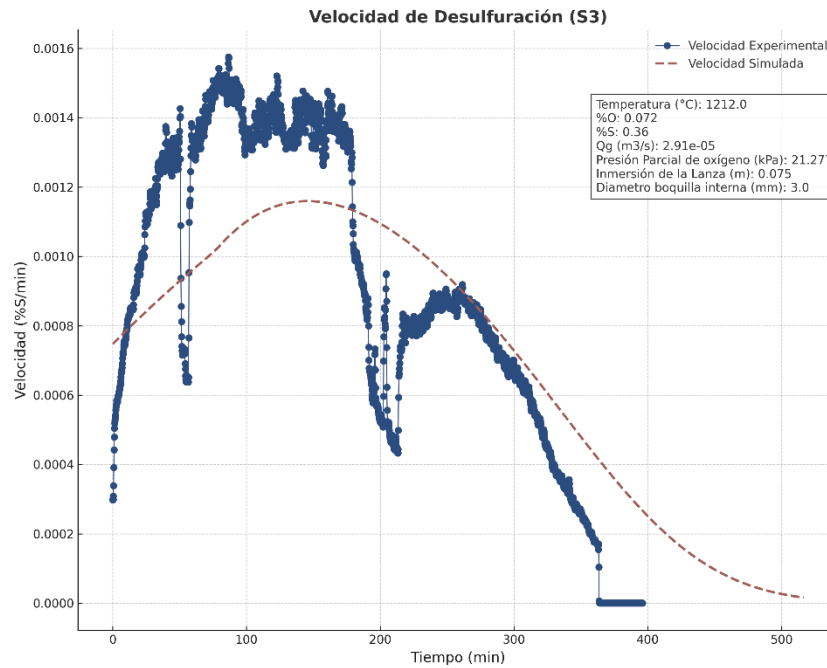
### 7.3.3 Velocidad de desulfuración



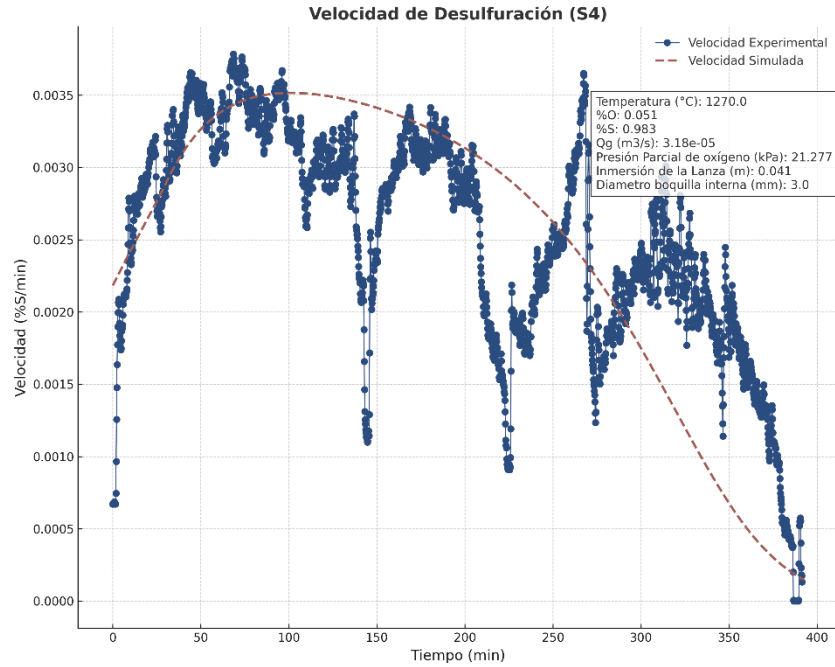
**Figura 39. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S1.**



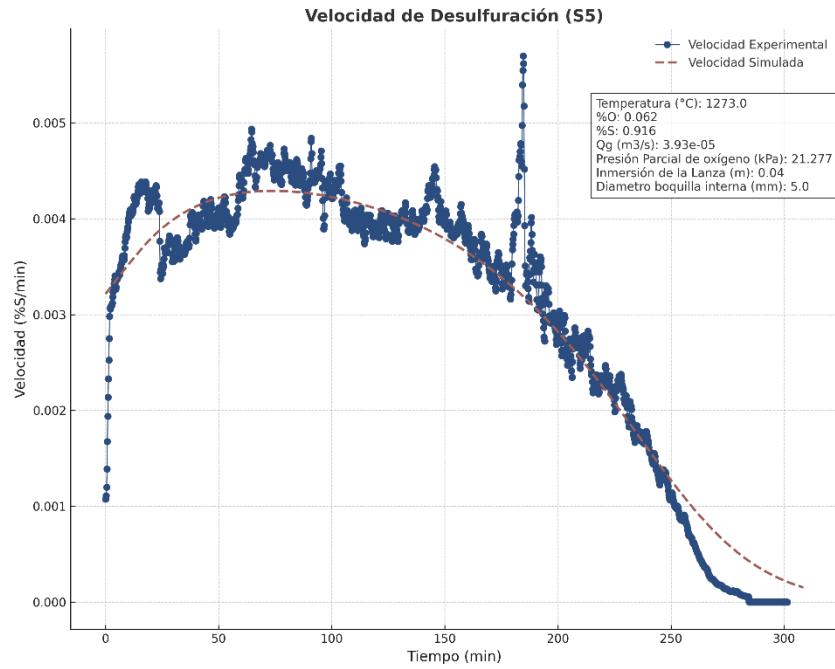
**Figura 40. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S2.**



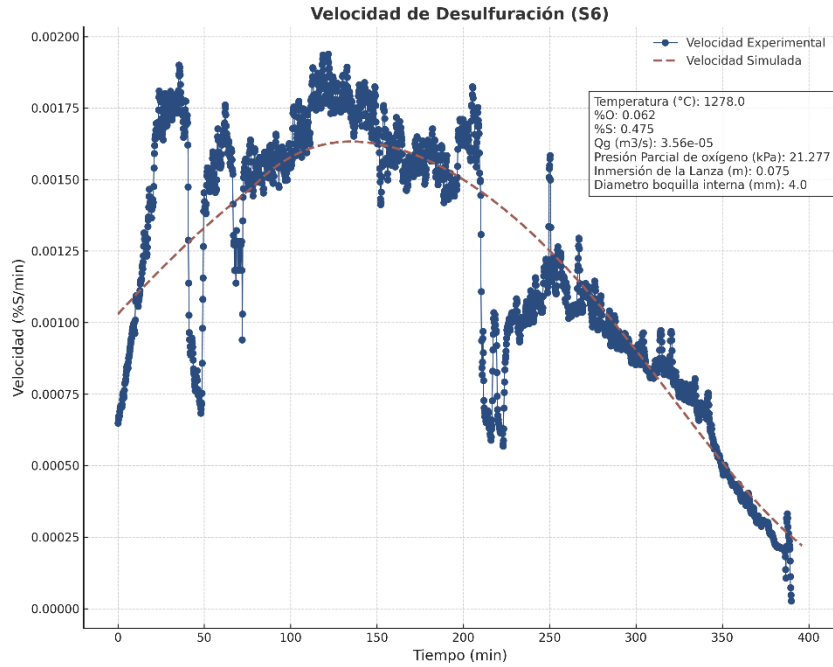
**Figura 41. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S3.**



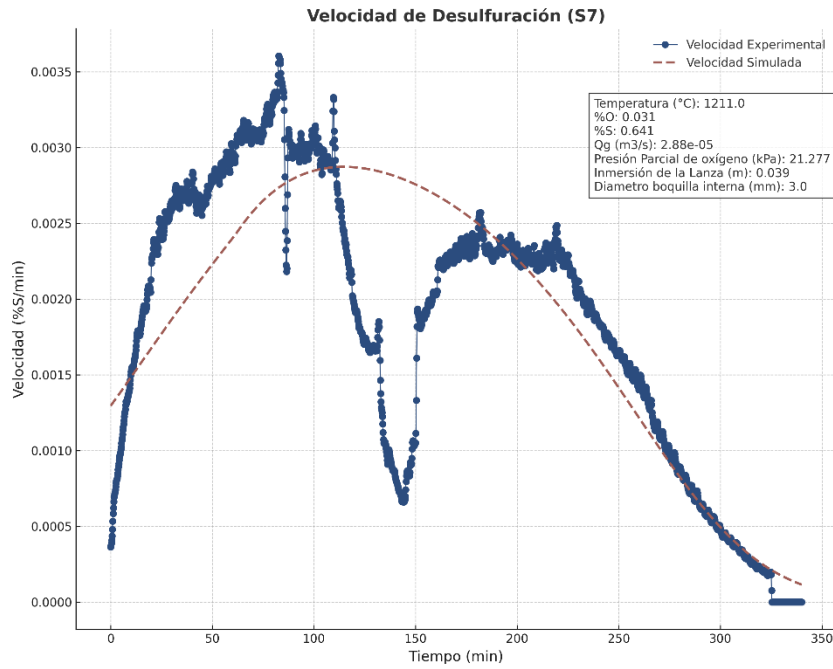
**Figura 42. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S4.**



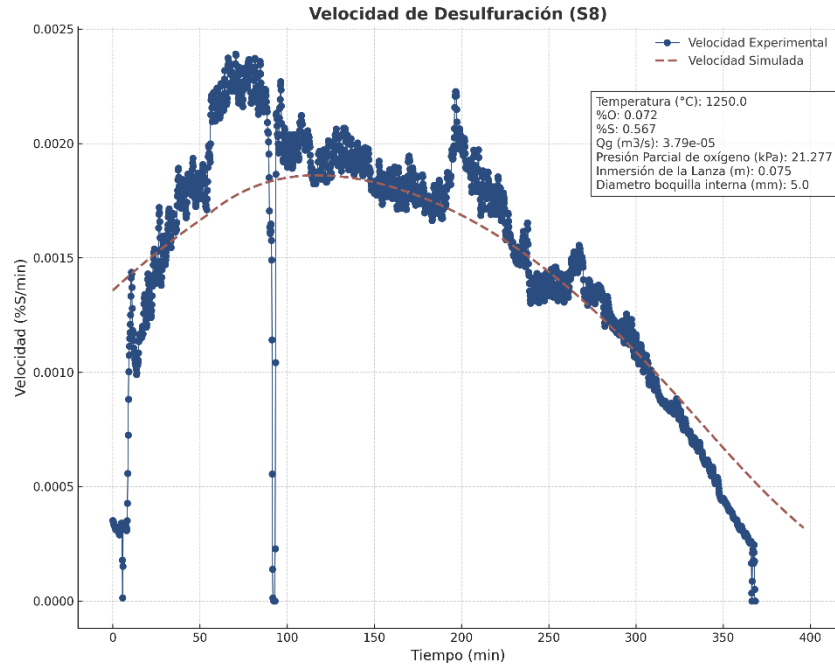
**Figura 43. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S5.**



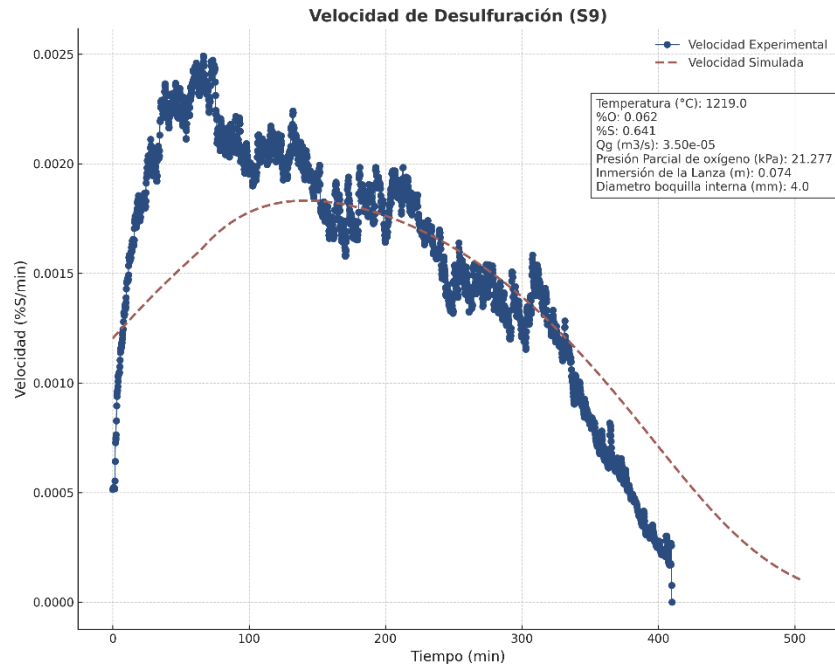
**Figura 44. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S6.**



**Figura 45. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S7.**



**Figura 46. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S8.**



**Figura 47. Velocidad de desulfuración experimental y simulada para simulación S9.**

### 7.3.4 Simulación de la eficiencia de oxígeno

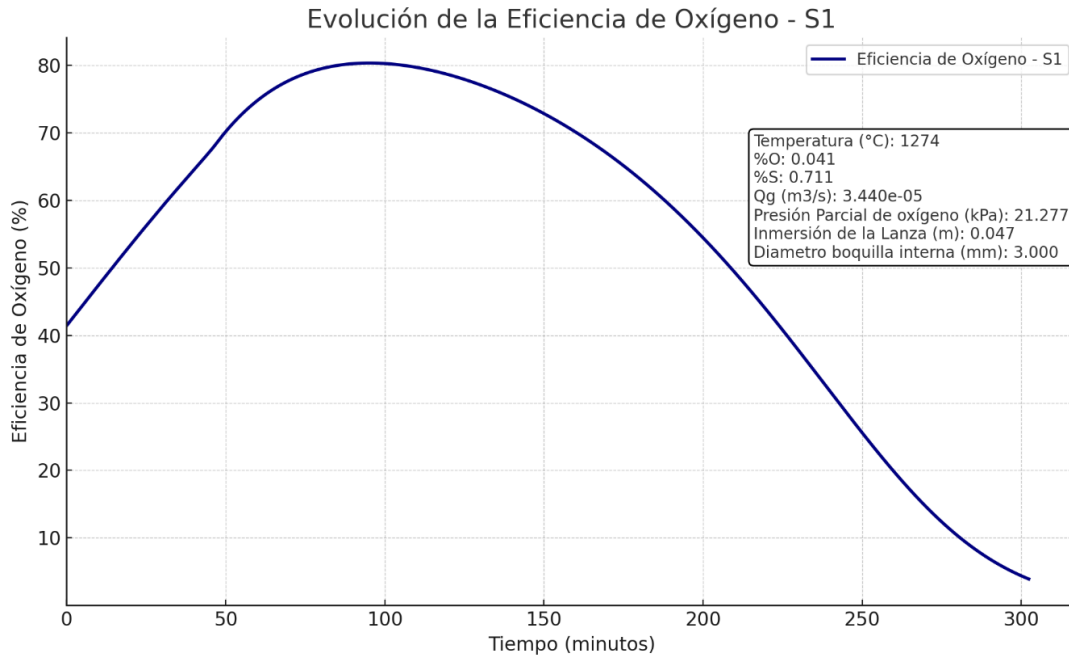


Figura 48. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S1.

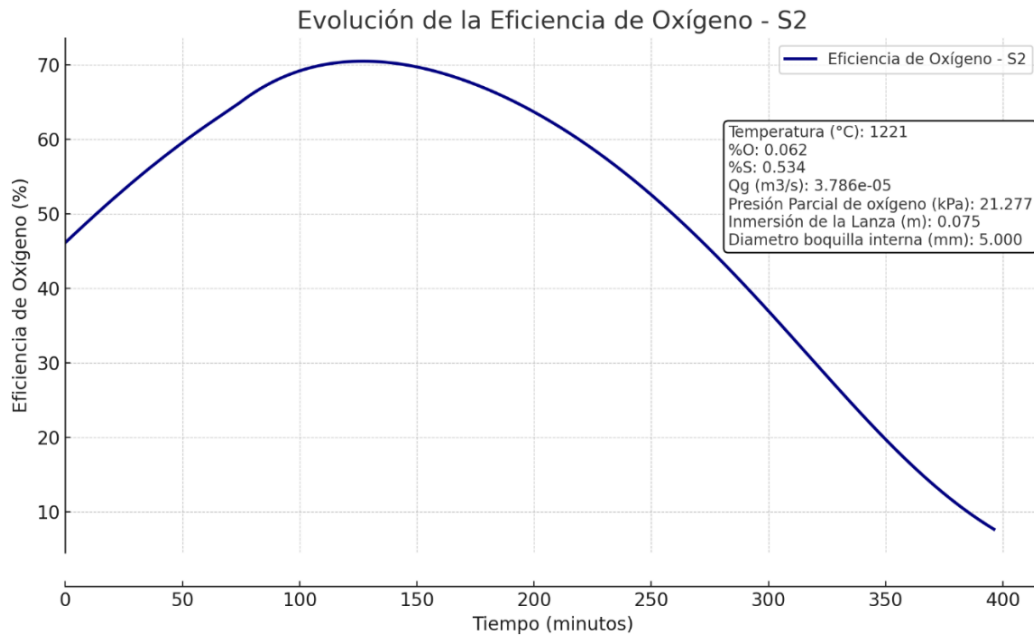
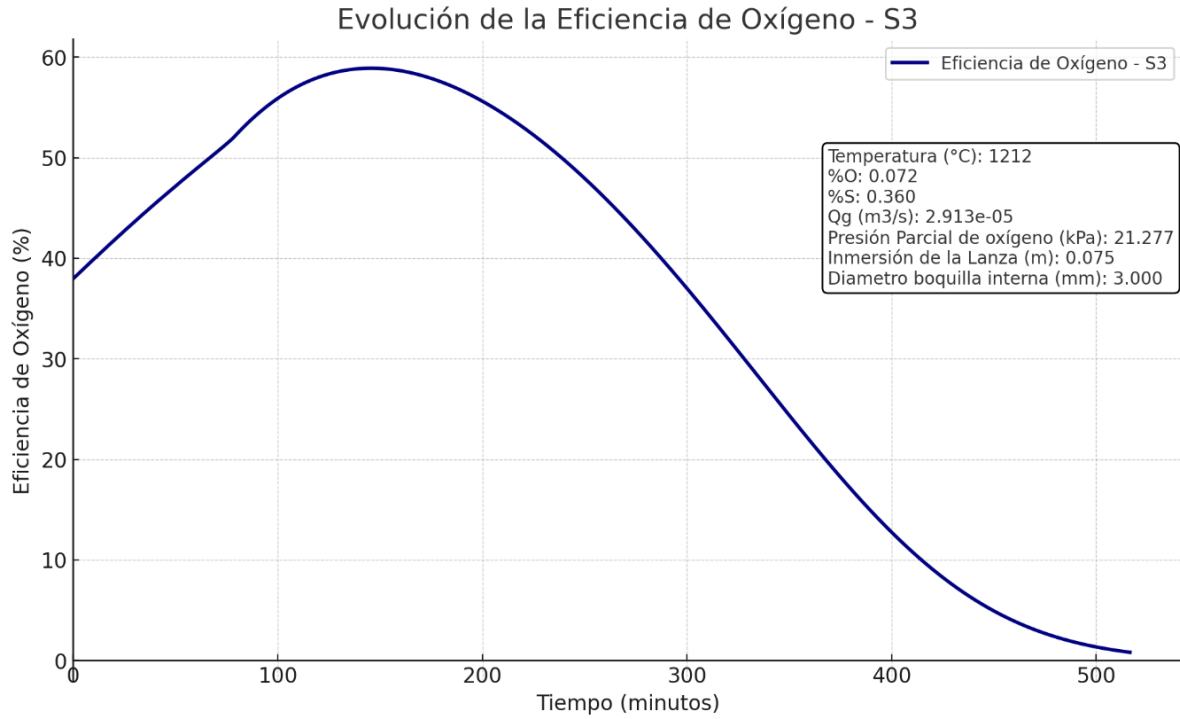
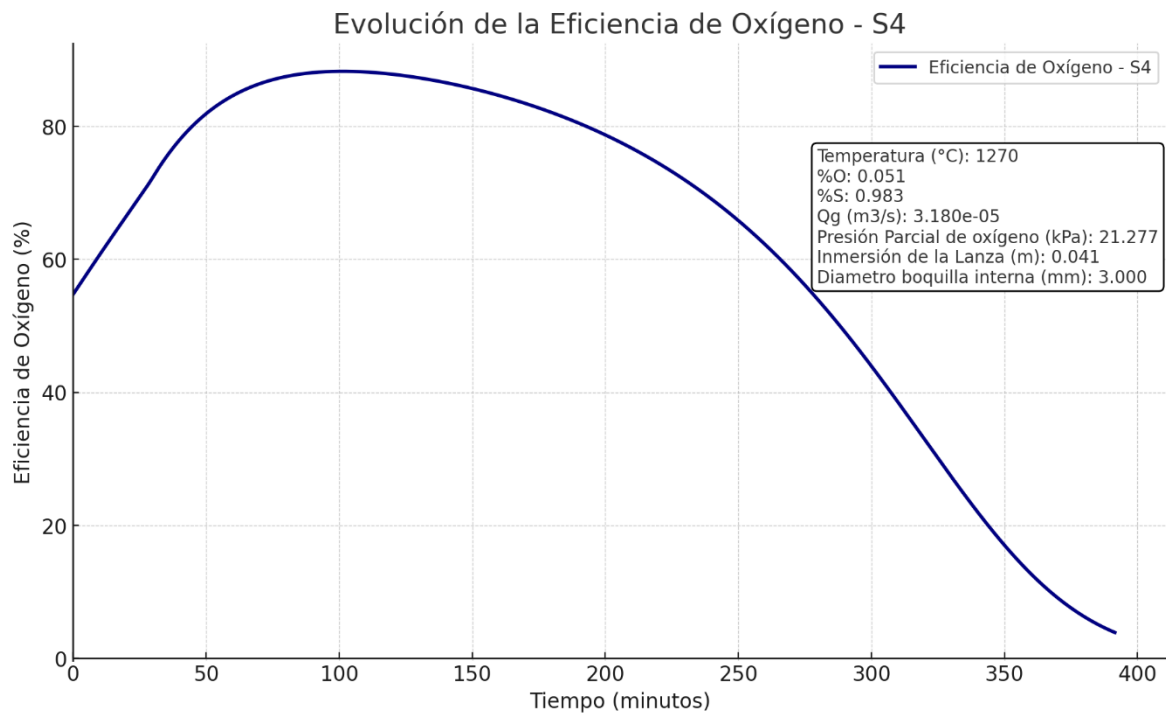


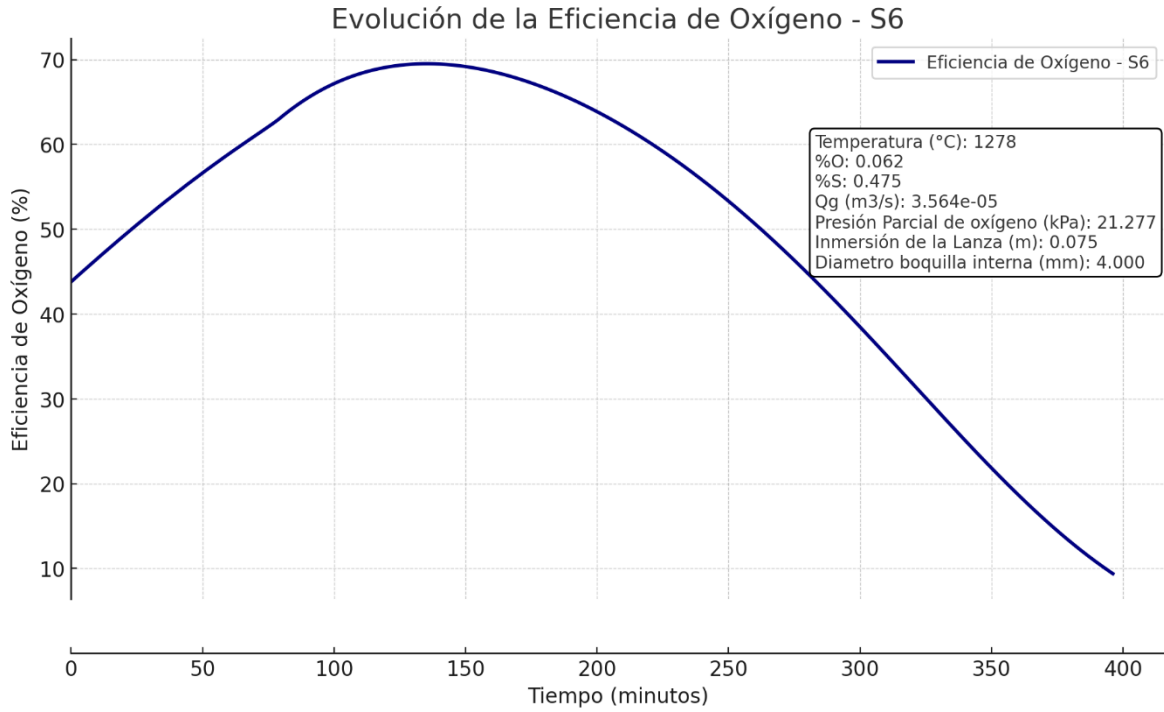
Figura 49. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S2.



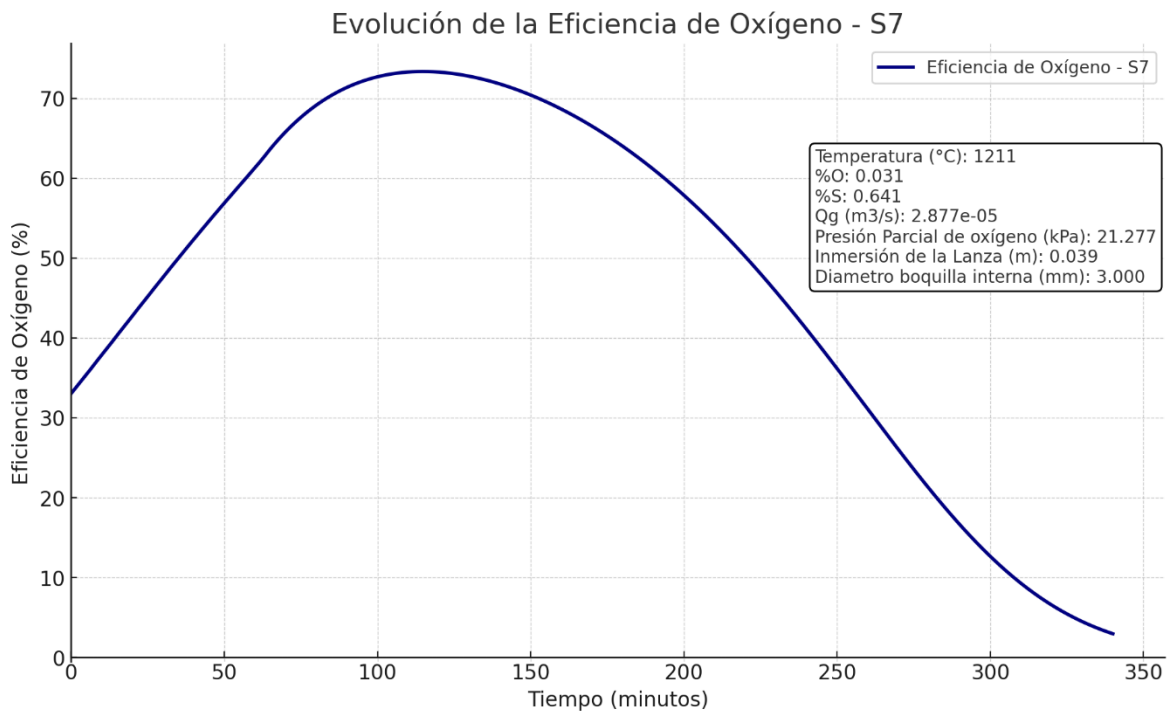
**Figura 50. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S3.**



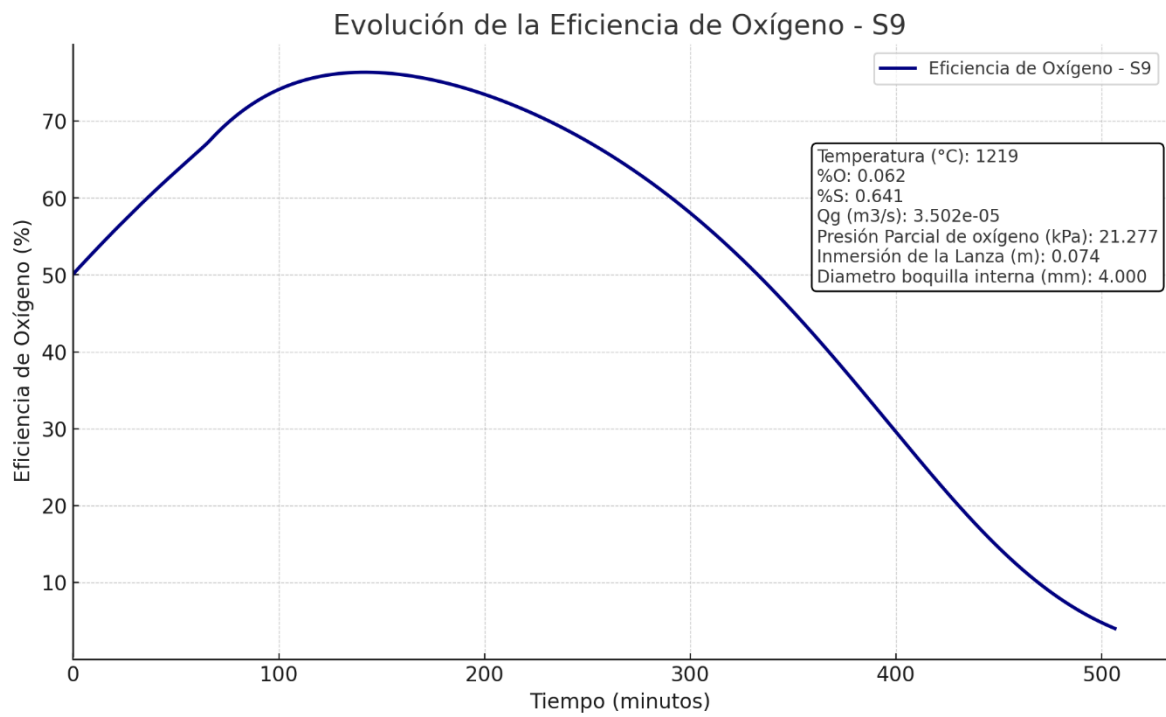
**Figura 51. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S4.**



**Figura 52. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S6.**



**Figura 53. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S7.**



**Figura 54. Evolución de la eficiencia de oxígeno para simulación S9.**

**UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**Departamento de Ingeniería Metalúrgica**  
 Hoja Resumen Memoria de Título

**Título:** Modelación dinámica de proceso de desulfuración de cobre blíster

**Nombre Memorista:** Sebastián Eduardo Olave Rodríguez

<b>Modalidad</b>	Investigación	<b>Profesor(es) Patrocinante(s)</b>
<b>Concepto</b>		
<b>Calificación</b>		
<b>Fecha</b>	22/01/2025	
Prof. <sup>a</sup> Eugenia Araneda H.		<b>Prof. E. Balladares    Prof. D. Sbarbaro</b>
		<b>Ingeniero Supervisor:</b>
		<b>Institución:</b>

**Comisión (Nombre y Firma)**

Prof. V. Parra	
----------------	--

**Resumen**

Este trabajo desarrolla un modelo dinámico para el proceso de desulfuración del cobre blíster, utilizando ecuaciones cinéticas implementadas en Excel con el lenguaje VBA (Visual Basic for Applications). El modelo permite simular el comportamiento del proceso bajo diferentes condiciones operativas, evaluando parámetros clave como temperatura, concentración de oxígeno y tiempo de reacción. La validación del modelo se realiza comparando los resultados simulados con datos experimentales obtenidos previamente, asegurando representatividad y precisión.

Entre los resultados más relevantes, el modelo ha mostrado una alta correlación con los datos experimentales, destacando su capacidad para predecir con exactitud la evolución de la concentración de azufre en el fundido a lo largo del tiempo. Además, se identificó que la eficiencia en la inyección de oxígeno juega un papel crítico en la mejora del proceso, sugiriendo que una comprensión más profunda de esta variable podría facilitar una operación más eficiente y controlada.

El modelo ofrece una base sólida para incentivar simulaciones más complejas que aborden las interacciones detalladas del proceso y sus implicancias a nivel industrial. Este enfoque permite explorar escenarios operativos avanzados y diseñar estrategias que mejoren la sostenibilidad y competitividad de la industria metalúrgica.

En conclusión, este modelo no solo contribuye al entendimiento del proceso de desulfuración del cobre blíster, sino que también resalta la importancia de integrar datos experimentales y modelación computacional como estrategia para optimizar procesos metalúrgicos y avanzar hacia soluciones más innovadoras en el campo.