



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***DESOXIDACIÓN DE COBRE LÍQUIDO USANDO
ESPECIES GASEOSAS***

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

P R E S E N T A

LAMBERTO DÍAZ DAMACILLO



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: FIDEL REYES CARMONA**

VOCAL: **Profesor: JOSE BERNARDO HERNANDEZ MORALES**

SECRETARIO: **Profesor: JOSE ANTONIO BARRERA GODINEZ**

1er. SUPLENTE: **Profesor: ALBERTO INGALLS CRUZ**

2° SUPLENTE: **Profesor: ANTONIO HUERTA CERDAN**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: EDIFICIO D, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

ASESOR DEL TEMA: _____
DR. FIDEL REYES CARMONA

SUSTENTANTE: _____
LAMBERTO DIAZ DAMACILLO

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, a mis padres (Reyna Damacillo Ahuejote y Lamberto Díaz Mauricio) por su comprensión, tolerancia y motivación que me brindaron para lograr una de las metas de mi vida; a mis hermanos, Dervilia D. D., Doyny D. D. y Darío D. D. por su solidaridad; a mí **"Mamarina"** por ser el pilar que me sostuvo en el esfuerzo diario en mi afán de progresar como persona y profesionista.

A Wendy Anadelia Gasparillo Carrera, por su presencia, lo cual condujo a que retomara el sentido de mi vida profesional, así como por su cariño y amistad. Muchas Gracias Amor.

A mi asesor de tesis, Fidel Reyes Carmona, por su tiempo, conocimiento y experiencia compartida, por el cual, fue posible realizar el desarrollo teórico de este trabajo.

Al Programa Universitario México Nación Multicultural (PUMC), por la beca otorgada (2010-1 – 2011-1), el cual hizo posible la conclusión de mis estudios de licenciatura.

Al Ing. Jacobo Vargas Orihuela por su ejemplo como persona y profesionista, así como; por la beca complementaria (Diciembre 2009-Enero 2011), el cual hizo que mi estancia en la Universidad y en la Ciudad de México fuese digna.

A mis profesores que hicieron posible que me formara como un Ingeniero Químico Metalúrgico: Dr. José Antonio Barrera Godinez, Dr. José Bernardo Hernández Morales, Dr. José Alejandro García Hinojosa, Ing. Eusebio Candido Atlatenco Tlapanco, Dr. Guillermo Fausto Salas Banuet, Dr. Marco Aurelio Ramírez Argaez, Dr. Alberto Ingalls Cruz, Ing. Sergio García Galán, Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez, Ing. Leopoldo A. Rodríguez Reyes, Dr. Carlos González Rivera, Ing. Arturo Alejandro Sánchez Santiago, M. C. Antonio Huerta Cerdán, Ing. José Guadalupe Ramírez Vieyra, Ing. Juan Manuel de la Rosa Canales, Oscar Jesús Rendón Gómez, Marco Antonio Talavera Rosales, Dr. Jorge Ornelas Tabares, Ing. Agustín Gerardo Ruíz Tamayo.

A todos mis amigos que hicieron amena los días de clase y mi estancia en la Cd. de México; por su convivencia y ayuda: Gerardo Ríos Águila, Celerino Benigno Damiano, Wiener Fernando Cruz Méndez, Gerardo Ayuzo González, Delia Xochitl García Hernández, Mauricio Axel Soto Rodríguez, Francisco Topiltzin Esteves Alcazar, Aline Hernández Carbajal, Omar Espinoza Jiménez, Aldo Aguirre González, Jorge Luis Rojas Díaz, Andrés Méndez, Monserrat Paulina Jiménez Escobar.

YEH CAMPA nel nozoc tiazque, ca timacehualti? Tipolihuini, timiquini, yeh mahca timiquican, yeh mahca tipolihuican, tel ca teteu in omique.

DEDICATORIAS

Dedico este trabajo de tesis a:

Lamberto Díaz Mauricio, Mi padre.

"Todos los hombres que conocemos son superiores a nosotros en algún sentido; y en este sentido podemos aprender de ellos" (Emerson).

Judith Nejapa Lara, Mi Mamarina.

"Si seguimos haciendo lo que estamos haciendo, seguiremos consiguiendo lo que estamos consiguiendo" (Stephen Covey).

ÍNDICE

RESUMEN.....	1
1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. NATURALEZA DEL PROBLEMA.....	7
3. ANTECEDENTES DEL FENÓMENO DE DESOXIDACIÓN.....	9
3.1 Química de la desoxidación de Cobre.....	10
3.2.1 Reacciones de Combustión.....	10
3.2.2 Relaciones entre el cobre y sus óxidos.....	12
3.2 Termodinámica de la Desoxidación de Cobre Líquido	13
3.1.1 Estado Estándar Henriano.....	13
3.1.2 Óxidos de Cobre.....	14
3.3 Dinámica de Fluidos.....	17
3.3.1 Burbujas en Metales Líquidos.....	17
3.3.2 Sistemas Heterogéneos (líquido-gas).....	17
3.3.3 Formación de burbujas a través de un orificio.....	19
3.3.4 Movimiento de burbujas gaseosas en Líquidos.....	21
3.4 Transferencia de Masa de burbujas aisladas en Líquidos.....	23
3.4.1 Cálculo de coeficientes de transferencia de masa.....	23
3.4.2 Cálculo de la razón de transferencia de masa.....	25
4. MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA.....	27
4.1 Definición del problema.....	27
4.2 Equilibrios.....	29
4.3 Consideraciones para el desarrollo del modelo.....	29
4.4 Desarrollo del modelo de transferencia de masa para los sistemas H ₂ /H ₂ O y CO/CO ₂	32
4.5 Validación del modelo.....	36
4.6 Análisis de las variables de proceso de la desoxidación	40
4.7 Discusión de Resultados.....	42
5. CONCLUSIONES.....	44
REFERENCIAS.....	45
APÉNDICE A. Diagramas de las relaciones $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ y $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$ vs T (°C).....	46
Notación.....	48

RESUMEN

El propósito de este trabajo es proponer un modelo de transferencia de masa para el proceso de desoxidación de cobre líquido desde concentraciones de oxígeno disuelto de 1% peso, hasta alcanzar niveles de partes por millón. Se propuso utilizar especies gaseosas como agentes desoxidantes, entre los que se consideran al $H_{2(g)}$ y $CO_{(g)}$. Con el objetivo de dilucidar cuales especies gaseosas son las más adecuadas, se realizaron varios estudios, esto es: químico, termodinámico y cinético del sistema metal fundido/burbuja.

El estudio químico revela las relaciones posibles entre el oxígeno disuelto en el cobre líquido y los gases reductores, a través de reacciones que probablemente se llevan a cabo en la interfase metal líquido/burbuja. El análisis termodinámico del sistema indica que los gases reductores, en equivalentes molares, son iguales en relación a su potencial de desoxidación. Si el $CH_{4(g)}$ se usara como gas reductor, podría tener un mayor potencial (por mol de gas) de desoxidación que el $CO_{(g)}$ e $H_{2(g)}$. En cambio, al mezclar $CH_{4(g)}$ con $H_2O_{(g)}$ o con $CO_{2(g)}$, se genera una mezcla de gases: $H_{2(g)}$, $H_2O_{(v)}$, $CO_{(g)}$, $CO_{2(g)}$ con una cantidad mínima de $CH_{4(g)}$. Este equilibrio gaseoso es el que resulta de la reacción de desplazamiento de vapor de agua (*water vapour shift reaction*), que tiene lugar dentro de la burbuja.

En el modelo de transferencia de masa del oxígeno disuelto en el metal hacia la burbuja en cobre líquido, se caracterizaron: el diámetro de la burbuja, el tiempo de residencia y el número de burbujas, en función del diámetro del orificio de la lanza y de la profundidad de esta en el baño metálico. Con base a estos parámetros y usando correlaciones reportadas en la literatura se estimó el coeficiente de transferencia de masa para el sistema.

El modelo de transferencia de masa se validó con resultados experimentales reportados en la literatura. De donde se encuentra que el modelo es congruente y fiable. Del análisis de los parámetros de desoxidación del modelo matemático se puede pronosticar una mejor operación del proceso.

A partir del estudio de los equilibrios químicos entre el fundido y los gases reductores, y de la racionalización de la cinética en las inmediaciones de la burbuja, se encontró que el mecanismo controlante de la rapidez de desoxidación del cobre líquido, a potenciales de oxígenos bajos, es el transporte de oxígeno disuelto en el baño metálico. Mientras que a altos potenciales, son las condiciones en la burbuja las que regulan el transporte de masa. Esta condición se cumple cuando los coeficientes estequiométricos entre los reactivos y productos correspondientes, presentan una relación equimolar, 1:1.

1. INTRODUCCIÓN

Si el oro es el metal más antiguo conocido por el hombre, se puede afirmar que el segundo metal en importancia en la historia de la humanidad es el cobre. Ello se debe al hecho de que el cobre se puede encontrar en estado nativo, gracias a su nobleza electroquímica.

Se puede así, decir que el cobre es el más barato y más común de los metales nobles, puesto que se sitúa inmediatamente detrás del platino, el oro y la plata. Este hecho basta para explicar su insustituibilidad en muchas aplicaciones para las que la resistencia a la corrosión es un factor esencial. La segunda característica importante del cobre es su conductividad eléctrica. Únicamente la plata le supera ligeramente. Actualmente más del 50% del consumo de cobre se usa en la industria eléctrica. Además, el cobre presenta una gran ductilidad y maleabilidad que facilita su trabajado mecánico. También la recuperación de chatarra de cobre es particularmente fácil y contribuye en una parte importante al abastecimiento del mercado, este reciclaje del oro rojo, cobre, es posible realizarlo un sinnúmero de veces.

El cobre existe en la naturaleza, como se mencionó previamente, en estado nativo; pero también, en forma de minerales. Los primeros artefactos (estatuas, utensilios cotidianos, muebles, etc.) de cobre fueron fabricados a partir del cobre nativo. Sin embargo, el uso extensivo del cobre tuvo que esperar hasta su recuperación a partir de sus minerales.

La Malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) fue probablemente el primer mineral metálico fundido en una escala significativa. Para fundir el cobre de la malaquita se requiere de una temperatura de por lo menos $1083\text{ }^\circ\text{C}$ (punto de fusión del cobre puro) y una atmósfera reductora (pobre en oxígeno).

La demanda del cobre fue impulsada por los avances técnicos, en particular la conducción de la electricidad. En 1729 Stephen Gray utiliza alambre de bronce para el primer intento conocido de transmitir corriente eléctrica. En 1747, Watson tuvo éxito en la transmisión de una corriente a través de 735 m, en el puente de Westminster utilizando el río Támesis, como el hilo de retorno. Esto, entre otros experimentos,

demonstró que los metales eran los mejores conductores de electricidad, y que de éstos, el cobre, incluso en su estado relativamente impuro, era superior a todos, exceptuando la plata.

Prácticamente todo el cobre producido pirometalúrgicamente es posteriormente electrorrefinado. Este último proceso requiere de ánodos con bajos contenidos de azufre (S), metales blancos (As, Sb, Bi, etc.), hierro (Fe) y oxígeno (O). Por lo que se practica la remoción de estos elementos a través de la pirorefinación.

El cobre blíster líquido proveniente del convertidor Peirce-Smith contiene aproximadamente 0.01% S y 0.5% O, mientras que el cobre blíster de la colada continua contiene hasta 1% S y 0.3% O. Estos niveles de azufre y oxígeno disueltos permitirán la formación de burbujas de SO_2 durante la solidificación, debilitando mecánicamente al cobre. Además, se espera la formación de defectos superficiales de los ánodos. En términos estequiométricos, 0.01 % de azufre disuelto y 0.01 % de oxígeno disuelto combinados producen aproximadamente 2cm^3 de SO_2 ($1083\text{ }^\circ\text{C}$) por cm^3 de cobre.

Durante la pirorefinación se abate el contenido de azufre y de oxígeno del cobre líquido utilizando:

- i. Aire oxidante para la remoción del azufre, produciendo SO_2 , disminuyendo este hasta aproximadamente 0.001% S.
- ii. Hidrocarburos para la remoción del oxígeno, produciendo $\text{CO}_{2(\text{g})}$ y $\text{H}_2\text{O}_{(\text{v})}$, disminuyendo el oxígeno hasta aproximadamente 0.15% O.

Para el caso del azufre y del hierro se da una reacción de oxidación y para el oxígeno una reacción de reducción.

Los contenidos de azufre y oxígeno en el cobre en las diferentes etapas se muestran en la Tabla 1.1

Etapa	S % masa	O % masa	H %masa
Cobre Blister de Peirce-Smith	0.02-0.1	0.5-0.8	-----
Después de la oxidación	0.001-0.003	0.6-1.0	-----
Después de la reducción ("poling")	0.001-0.003	0.05-0.2	2×10^{-5}
Ánodos	0.001-0.003	0.05-0.3 (como Cu ₂ O)	1×10^{-6}

Tabla 1.1. Contenidos de azufre y oxígeno en las distintas etapas de la pirorefinación, [8].

En la mayoría de los casos, los ánodos son pirorefinados directamente del baño de cobre blíster. Ocasionalmente en algunas plantas de fundición el cobre blíster es vaciado a moldes y es transportado para su pirorefinación a otra planta que se encuentra a varios kilómetros de allí, de donde resulta necesario refundir el blíster (por ejemplo en Townsville, Australia). En estos casos también se puede refundir el cobre blíster con chatarra de cobre (material de reciclaje) y chatarra de ánodos.

La elección más común para remover el azufre del cobre es el aire. En cambio, para la desoxidación existen varios gases reductores que pueden ser usados para la remoción de oxígeno disuelto en cobre, en su mayoría, hidrocarburos: butanol, queroseno, nafta, gas natural, gas licuado, propano, propanol, amoníaco, postes de madera, etc.

Los hidrocarburos, gaseoso o líquido, son inyectados dentro de los baños de cobre líquido a través de toberas usadas para la inyección de aire. El gas natural se insufla directamente, mientras que el gas licuado, propano, nafta, amoníaco, butanol y propanol son insuflados después de su vaporización. El problema principal que trae consigo el uso de hidrocarburos es la tendencia a producir hollín. Esto requiere que los gases producidos deban ser colectados a través de una campana que esté por encima del horno de tratamiento. Para evitar la producción de hollín, se pueden reformar los hidrocarburos obteniendo H_{2(g)} y CO_(g) (utilizarlos como gases reductores); para este caso, las relaciones $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$ y $\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}}$, mostradas en el Apéndice "A", serán las responsables de establecer el equilibrio y el potencial de desoxidación.

La reformación de los gases se realiza por combustión incompleta de hidrocarburos (usualmente gas natural) con aire en un pequeño convertidor catalítico de Ni-Al₂O₃. Esta tecnología ha sido exitosamente usada por muchos años en fundiciones Phelps Dodge en EUA.

El amoníaco también evita el problema de producción de hollín; es utilizado ampliamente en las fundiciones japonesas. Sin embargo, el uso del amoníaco es caro y tiende a formar un hidruro de cobre precipitado, visible en el gas efluente. El precipitado debe ser recuperado por razones de cuidado con el ambiente y económicas.

Los postes de madera (≈ 0.3 m de diámetro y aproximadamente la misma longitud del horno de refinación) se usan en todos los hornos de refinación, tipo reverbero. La utilización de madera (*poling*) es burda, pero esto proporciona hidrocarburos (agentes desoxidantes) y agitación a lo largo del horno de refinación.

La remoción de oxígeno típicamente requiere de 5 a 7 kg de hidrocarburo gas o líquido (o amoníaco) por tonelada de cobre. Esto es aproximadamente dos veces el requerido para satisfacer la estequiometría, considerando que los productos de reacción son CO_(g) y H₂O_(v). Para el caso del madereo (*poling*), se necesita aproximadamente 20 kg de postes de madera por tonelada de cobre [8].

La insuflación de gases en baños metálicos es uno de los procesos mas importantes que se realizan durante la refinación de metales. En el caso de los fundidos de cobre, los procesos neumáticos se usan para desoxidar así como para desulfurar. A pesar de que estos procesos son **sustitutos del "madereo" o de la combustión del carbón vegetal**, como métodos para reducir el contenido de oxígeno disuelto en cobre, el número de trabajos publicados acerca de este tópico es incipiente.

2. NATURALEZA DEL PROBLEMA

Una forma alterna de obtener cobre de alta pureza es refundiendo chatarra selecta de cobre (reciclaje). Por lo que es factible, para su estudio, no considerar el efecto de las impurezas, tales como: Mg, Al, Sr, Ti, Si, Cd, Ag y Fe.

Sin embargo, durante la fusión de la chatarra de cobre, el oxígeno presente en la atmósfera (0.21 atm.), se solubiliza en el fundido alcanzándose una concentración de ~6000 ppm de oxígeno disuelto, finalmente durante la solidificación precipitará el óxido $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}$, afectando negativamente las propiedades físicas requeridas del cobre (ductilidad, conductividad eléctrica y dureza).

La condición química inicial que se indujo en el cobre líquido fue aquella que haya resultado del equilibrio con el oxígeno atmosférico (0.21 atm). Este efecto se observa posteriormente en el cobre sólido como un alto contenido de inclusiones (Figura 2.1 y 2.2). Su composición fue tal que su relación atómica de cobre a oxígeno fue exactamente de 2 a 1 indicando la presencia de la fase Cu_2O . La figura 2.1 (a), corresponde a la metalografía de un alambre de cobre sin desoxidar, los puntos oscuros muestran los óxidos correspondientes. La figura 2.1 (b), corresponde a la metalografía de un alambre de cobre comercial, cabe notar que; la cantidad de óxidos están en menor cantidad con respecto a la figura 2.1 (a).

Es así, que el principal propósito de este trabajo es dilucidar las condiciones químicas y cinéticas, teórico-prácticas, que permitan decrecer el potencial de oxígeno en un fundido de cobre. De donde es necesario establecer los límites entre los cuales se desarrolle el proceso. Sin embargo, este cometido no puede alcanzarse si no se define la naturaleza de los agentes reductores y la forma de lograr la mejor interacción entre el fundido y tales reactivos. Si tales especies se introducen al baño como burbujas, la temperatura de éste será un grado de libertad que se le reste al sistema reaccionante, mientras que los grados restantes se emplearán para definir las relaciones de presiones parciales y la posible presencia de una fase sólida. La intensidad del poder desoxidante, usando medios gaseosos, dependerá de la extensión a la cual se realice su combustión y del grado de dilución a que se sujete la mezcla gaseosa.

Finalmente, es pertinente representar este proceso de desoxidación a través de un modelo matemático para su análisis y optimización.

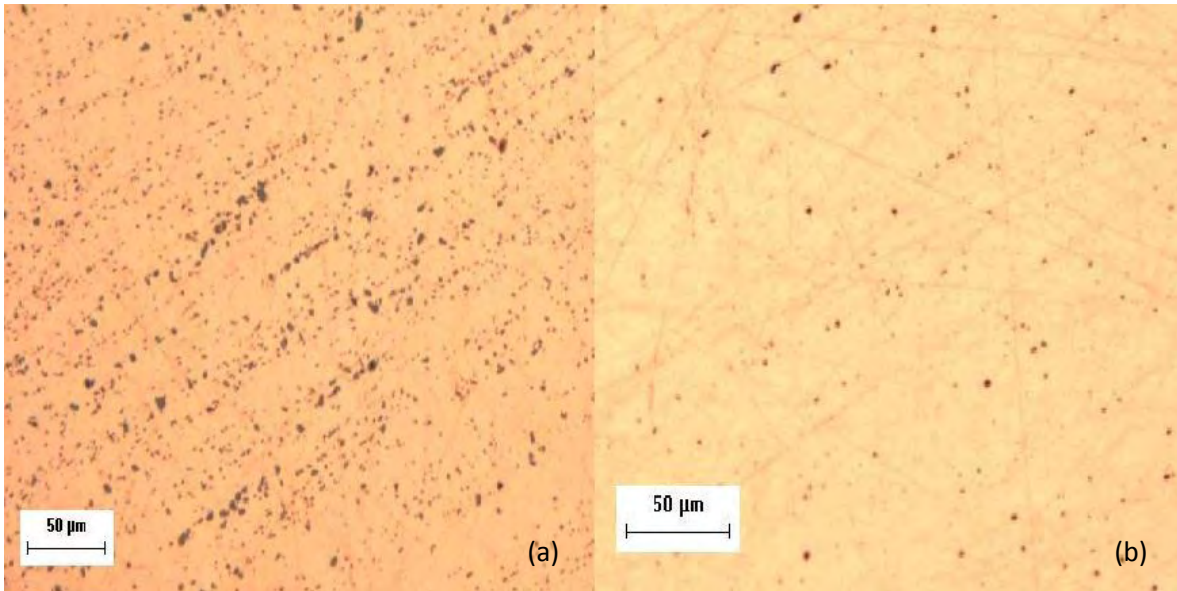


Figura 2.1. Metalografías de cobre, a 200X sin ataque químico, Cu_2O (puntos oscuros): (a) alambre de cobre sin desoxidar; (b) alambre de cobre comercial.

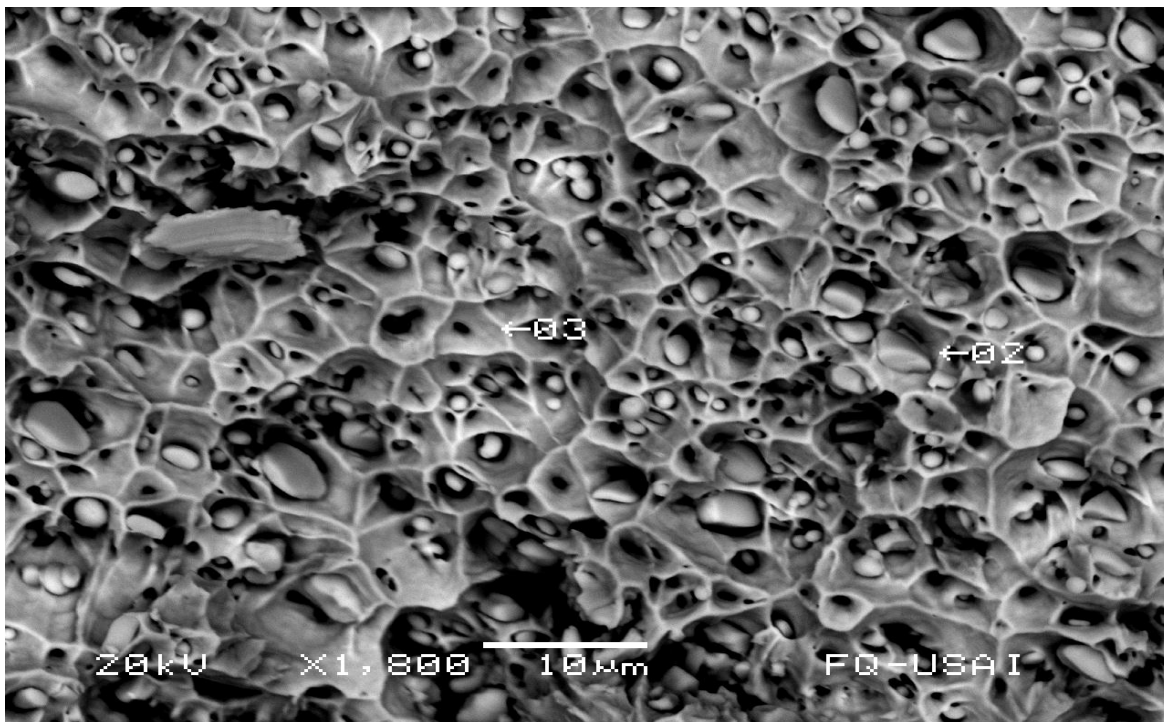


Figura 2.2. Fractografía de alambre de cobre sin desoxidar. Punto 03 (Cobre puro (matriz): $\text{Cu}=99.64\%$ atómico y $\text{O}=0.34\%$ atómico). Punto 02 (Cu_2O : $\text{Cu}=65.96\%$ atómico y $\text{O}=34.04\%$ atómico).

3. ANTECEDENTES DEL FENÓMENO DE DESOXIDACIÓN DEL COBRE LÍQUIDO

En este apartado se desglosan aspectos relacionados con la naturaleza química del cobre cuando éste, durante la fusión, se expone a la atmósfera. Asimismo se ponderan las condiciones de reducción que debe reunir una atmósfera para decrecer el potencial oxidante de un fundido. Así se puede optar por la mezcla gaseosa que ofrezca el mejor potencial reductor, para que consecuentemente se diseñe el proceso más adecuado para alcanzar el más alto grado de pureza del cobre. De otra manera, por el efecto de la presión parcial del oxígeno de la atmósfera a la temperatura de proceso, el cobre se supersaturará y durante su cristalización se debe esperar, como se muestra en las Figuras 2.1 y 2.2, la precipitación de la fase Cu_2O .

Las reacciones que determinan el contenido de oxígeno disuelto en el cobre líquido pueden representarse por el marco de reacciones siguiente:



además



y



Así, para reducir el efecto del potencial de oxígeno en el cobre líquido a una temperatura en la que un proceso sea viable, se debe esperar que $K_{(4),T}$ ó $K_{(5),T}$ se represente por variaciones de los cocientes $\frac{p_{CO}}{p_{CO_2}}$ ó $\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}$, respectivamente (**Apéndice "A"**).

Sin embargo, los postulados previos, establecidos por la serie de reacciones (1 al 5), y/o por los cocientes descritos, pueden ajustarse a lo que demande el proceso reductor en la medida en que se pre-establezca el origen de la atmósfera. Esto es, si se opta por la insuflación de combustibles gaseosos (gas natural ó gas L.P.), se debe estipular si este proviene de condiciones endotérmicas ó exotérmicas de combustión o si estos gases se hacen reaccionar ya sea con la presencia de $H_2O_{(v)}$ ó de $CO_{2(g)}$; ó si se establece que la reducción del oxígeno disuelto se induce al insuflar $CO_{(g)}$ ó $H_{2(g)}$, solamente.

Adicionalmente, es importante mencionar que si se desea reducir el potencial de oxígeno del fundido, se tendrá que saber cuál es la extensión máxima inicial que debe esperarse de este parámetro. El discernimiento de esta cuestión es aquella (aunque excesiva) que se prediga con la Ley de Sievert, o aquella que resulte del efecto de la presión parcial del oxígeno de la atmósfera en equilibrio con el metal líquido. Tales conceptos se concretan al usar los principios que se desglosan en la siguiente sección.

3.1 Química de la desoxidación de cobre líquido

3.1.1 Reacciones de combustión

La forma esquemática en la que se presentan las reacciones de combustión de las especies gaseosas insufladas, se representan como relaciones atómicas ternarias de **C-O-H**. Donde el ternario representa a las reacciones de combustión del **CH₄, H₂ y CO**. Adicionalmente, también se pueden evaluar las relaciones en las que se satisfagan las condiciones de equilibrio con gases reformados o bien con mezclas insufladas de **CO/CO₂, H₂/H₂O** ó **CO/H₂O-H₂/CO₂**. En la Figura 3.1 se muestra esta conducta.

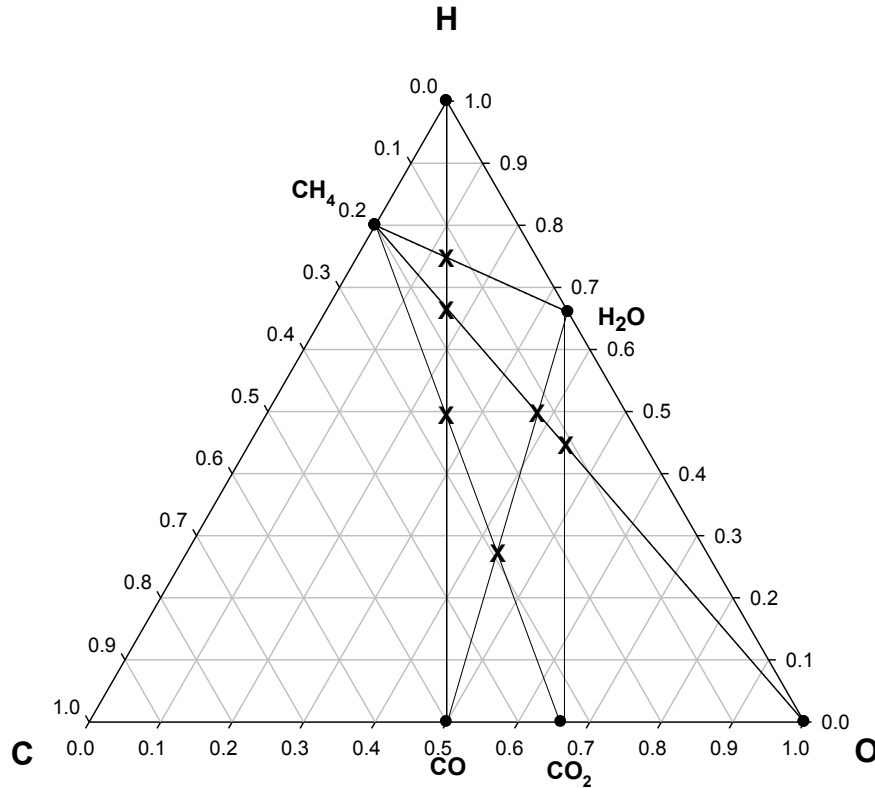
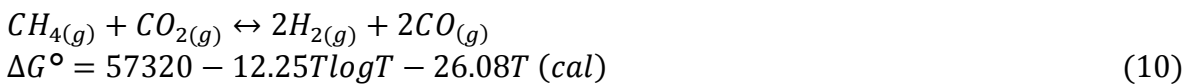
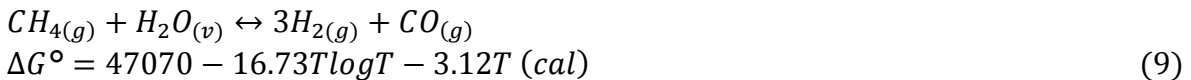
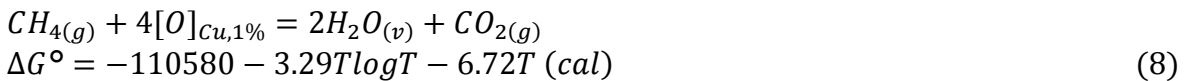
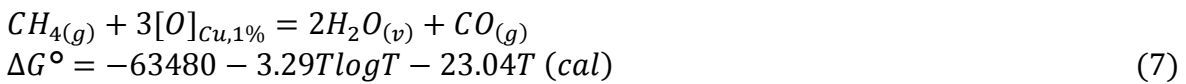
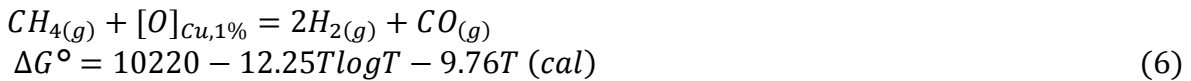


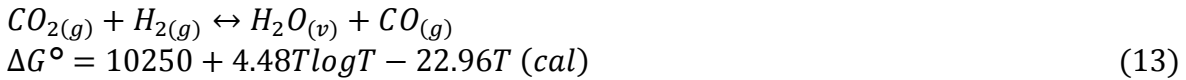
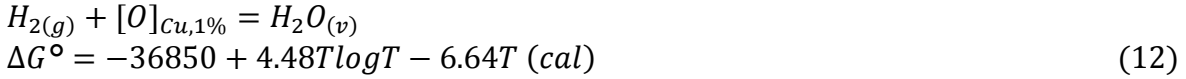
Figura 3.1. Diagrama ternario C-H-O, para las reacciones de combustión del CH_4 .

Con respecto a las Figura 3.1, se pueden establecer las siguientes reacciones químicas primarias y combinadas:

1) las que involucran al CH_4



2) Las que involucran $\text{CO}_{(g)}$ y $\text{H}_2(g)$



3.1.2 Relaciones entre el cobre y sus óxidos

Una forma sencilla de representar las fases en equilibrio para el subsistema $\text{Cu}_2\text{O}_{(s)}\text{-Cu}_{(s)}$ es aquella en la que se considera la conducta cuasi-ternaria ***Cu-Cu₂O-CuO***. El análisis se basa en definir a ***f*** como el cociente atómico de oxígeno a cobre, el cual varía desde cero hasta la unidad.

El subsistema ***Cu-Cu₂O-CuO*** que se muestra en la Figura 3.2. Es importante señalar que las distribuciones de las especies consideradas en estos nomogramas se acotan en forma tal que las variaciones en el eje ***Cu₂O-CuO*** se representan por ***N'*** en función de ***f*** como: ***N' = 2(1-f)*** y que en el eje ***Cu₂O-Cu*** se tiene ***N = 2f*** y finalmente ***n = f***.

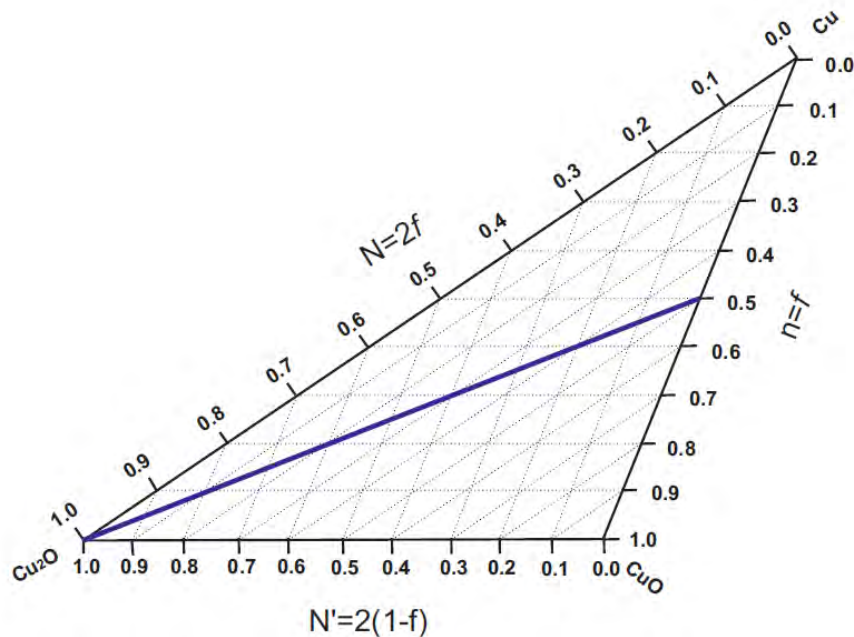


Figura 3.2. Subsistema $\text{Cu-Cu}_2\text{O-CuO}$, el cual describe las relaciones entre el cobre y sus óxidos a partir del diagrama de fases binario Cu-O .

3.2 Termodinámica de la desoxidación de cobre líquido

3.2.1 Estado estándar Henriano

En situaciones en el cual el componente puro existe en un estado físico distinto al de la solución, el estado estándar Henriano puede ser más conveniente que el estado estándar de referencia Raoultiano. Esta situación incluye la solución de un gas en un sólido o un solvente líquido y la solución de un sólido en un solvente líquido. El estado estándar Henriano se obtiene al considerar la Ley de Henry, la cual está estrictamente limitada a que el soluto B debe considerarse como una solución infinitamente diluida, la cual se expresa como

$$\frac{a_B}{X_B} \rightarrow k_B \quad \text{cuando } X_B \rightarrow 0 \quad (3-1)$$

Donde a_B es la actividad de B en la solución con respecto al estado estándar Raoultiano, y k_B es la constante de la Ley de Henry a la temperatura T . Alternativamente, la Ley de Henry puede ser escrita como

$$\frac{a_B}{X_B} \rightarrow \gamma_B^\circ \quad \text{cuando } X_B \rightarrow 0 \quad (3-2)$$

Donde $\gamma_B^\circ (= k_B)$ es la constante del coeficiente de actividad el cual cuantifica la diferencia entre un comportamiento de la solución Raoultiana de B y el comportamiento de la solución Henriana de B.

Habiendo definido el estado estándar Henriano, la actividad henriana de B en una solución está dada por

$$h_B = f_B X_B \quad (3-3)$$

Donde h_B es la actividad henriana

f_B es el coeficiente de actividad Henriano

X_B es la fracción mol de B

La fracción mol de B en una solución de A-B se relaciona con el porcentaje en peso de B por

$$X_B = \frac{\frac{wt\%B}{MW_B}}{\frac{wt\%B}{MW_B} + \frac{(100 - wt\%B)}{MW_A}} \quad (3 - 4)$$

Donde MW_A y MW_B son, respectivamente, los pesos moleculares de A y B. Por lo tanto en una solución diluida, la fracción molar de B se puede simplificar como

$$X_B \sim \frac{wt\%B \times MW_A}{100 \times MW_B} \quad (3 - 5)$$

Se puede establecer un tercer estado de referencia, este es el estado estándar al 1 por ciento en peso, el cual se define como

$$\frac{h_{B(1wt\%)}}{wt\%B} \rightarrow 1 \quad \text{para la situación en la que el } wt\%B \rightarrow 0 \quad (3 - 6)$$

Con respecto a lo anterior, la actividad henriana de B está dada por

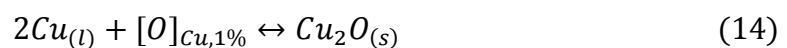
$$h_{B(1wt\%)} = f_{B(1wt\%)} wt\%B \quad (3 - 7)$$

Donde $f_{B(1wt\%)}$ es el coeficiente de actividad referido al 1 por ciento en peso, donde el rango de validez en términos de composición es aquel en el que el soluto B obedece a la Ley de Henry, $f_{B(1wt\%)} = 1$ y por lo tanto

$$h_{B(1wt\%)} = wt\%B \quad (3 - 8)$$

3.2.2 Óxidos de cobre

Debido a que los contenidos de oxígeno en el cobre líquido son relativamente bajos ($f_{B(1wt\%)} = 1$), se puede esperar que el oxígeno disuelto dé lugar, durante la solidificación, a la precipitación de $Cu_2O_{(s)}$, a partir de la reacción siguiente



Para la cual: $\Delta G^\circ_{(14)} = -19850 + 12.6T \text{ cal}$

Es importante notar que la reacción (14) incluye a la energía de disolución del oxígeno en el cobre líquido, esto es



Para la cual: $\Delta G^\circ_{(15)} = 20400 - 4.43T \text{ cal}$

Con el propósito de establecer las condiciones de equilibrio entre el cobre y el oxígeno se muestra el diagrama binario de equilibrio de fases (Cu-O) en la Figura 3.3. En este diagrama se exhiben las variaciones de composición de oxígeno respecto de la temperatura. Con la ayuda del diagrama de equilibrio se puede encontrar que el proceso de desoxidación debe realizarse a una temperatura mayor a 1080 °C (1353 K)

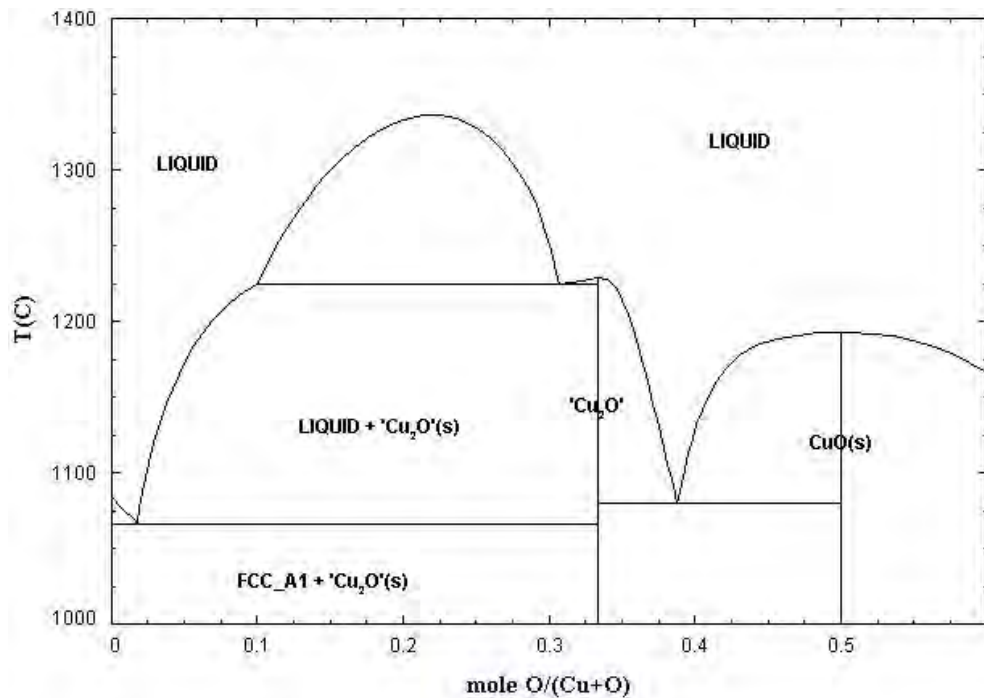


Figura 3.3. Diagrama de Fases Binario, Cu-O [18].

Sin embargo, debe notarse que el $Cu_2O_{(s)}$ es consecuencia de la reacción eutéctica. Este estado de equilibrio se muestra claramente en la Figura 3.4, donde la condición invariante se ubica a una temperatura cercana a 1333 K y se limita por una presión parcial de oxígeno de aproximadamente $2 \times 10^{-6} \text{ atmósferas}$.

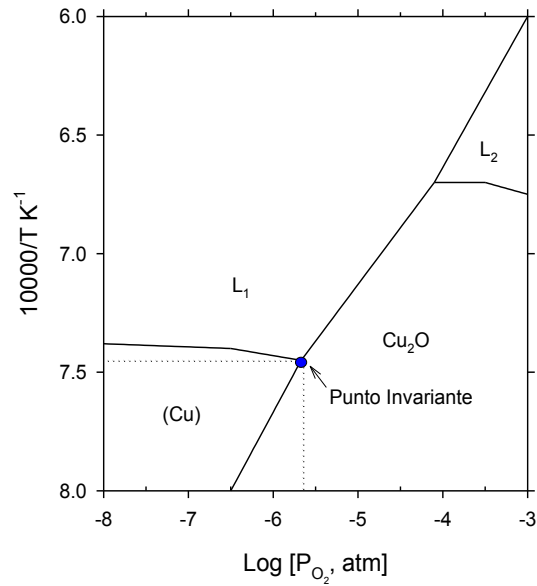


Figura 3.4. Diagrama de predominancia, Cu-Cu₂O [11].

La presión de oxígeno en equilibrio entre Cu_(l)-Cu₂O_(s) está dada por la siguiente reacción y su energía libre



Para la cual: $\Delta G^\circ_{(16)} = -79600 + 33.76T \text{ cal}$

Tal que a 1333K, el diagrama de predominancia, {Cu} | <Cu₂O>, quedará como muestra la Figura 3.5. El punto de transición corresponde a **log p_{O₂} = -5.673**

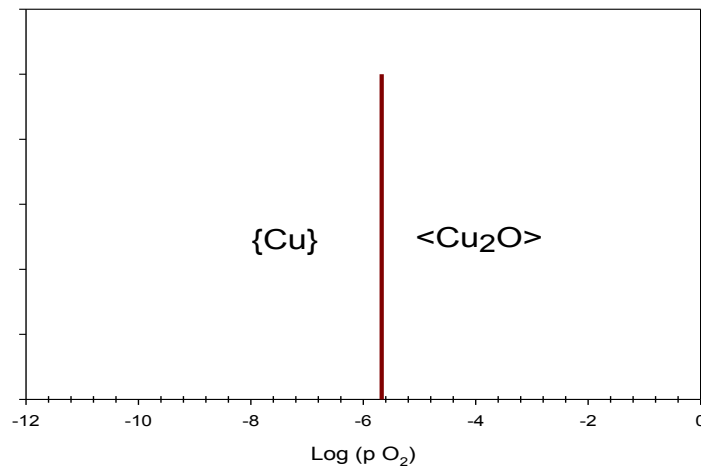


Figura 3.5. Diagrama de predominancia, Cu|Cu₂O, a 1333K.

3.3 Dinámica de Fluidos [13]

3.3.1 Burbujas en metales líquidos

La formación y reacción de las burbujas de gases en sistemas líquidos es un tema de gran importancia en las operaciones pirometalúrgicas tal como la descarburización del arrabio, la conversión del cobre, la desgasificación al vacío del acero y la desgasificación de metales ferrosos y no ferrosos. En algunos de estos procesos la formación de burbujas es espontánea, mientras que en otros; las burbujas de gas se introducen al baño metálico a través de tapones porosos, lanzas u otros dispositivos de distribución.

Todos los procesos que tienen lugar entre gases y líquidos son sistemas heterogéneos, y por lo tanto la velocidad del proceso podrá incrementarse al aumentar la relación de área interfacial a volumen gaseoso.

Las burbujas de gas se pueden formar en un líquido cuando está sobresaturada con respecto a un componente, el cual es estable en forma de vapor a esas condiciones de temperatura y presión. Alternativamente, las burbujas pueden formarse por la introducción de un flujo de gas a través de una lanza sumergida en el líquido.

Se ha propuesto que en la mayoría de los sistemas de interés práctico, la rapidez global con la que una fase se dispersa en forma de burbujas y reacciona con un fundido. Esta no se controla por la cinética química sino por los procesos físicos, tales como la difusión y la naturaleza de la dispersión "formación de la pluma" de la misma.

3.3.2 Sistemas heterogéneos (Líquido-Gas)

En general, se requiere de un alto grado de sobresaturación en un líquido para que la nucleación de las burbujas sea homogénea. Así, en la mayoría de los casos el proceso de nucleación es heterogéneo, es decir, las burbujas se forman ya sea en una superficie sólida en contacto con el líquido o en partículas sólidas arrastradas por el líquido.

Por ejemplo, si existe una pequeña cavidad en una superficie en contacto con un líquido sobresaturado, se puede atrapar una pequeña

cantidad de gas y servir como un centro activo para la nucleación de pequeñas burbujas. Para rapidezces moderadas de crecimiento de la burbuja, el radio de la burbuja está dado aproximadamente por la ecuación (3-9):

$$R = 2\beta\sqrt{D_{A-B}t} \quad (3 - 9)$$

Donde D_{A-B} es la difusividad de transferencia del componente **A** en el líquido y β la constante de crecimiento de la burbuja.

La constante de crecimiento es una función de la diferencia entre la concentración de la especie **A** en el seno del líquido sobresaturado y la concentración de equilibrio. Para valores de $\beta > 10$ la constante de crecimiento es aproximadamente proporcional a esta diferencia de concentración:

$$\beta \sim \frac{C_b - C_e}{\rho_g} \quad (3 - 10)$$

Donde C_b = concentración de A en el líquido sobresaturado

C_e = concentración de A al equilibrio

ρ_g = densidad del gas (en las mismas unidades que C_b y C_e)

Las ecuaciones (3-9) y (3-10) pueden usarse para estimar la rapidez de crecimiento de una burbuja mientras que ésta esté todavía conectada a un sitio de nucleación (activo). La burbuja se desprende cuando la fuerza boyante supera la fuerza de tensión superficial, que tiende a mantenerlo unido a la superficie sólida.

El diámetro de la burbuja presente en el desprendimiento, se puede estimar por medio de la siguiente fórmula:

$$d_b = 0.015\theta \left(\frac{2\sigma}{g_c(\rho_l - \rho_g)} \right)^{1/2} \quad (3 - 11)$$

Donde θ = ángulo de contacto en grados

σ =tensión superficial

ρ_l = densidad del líquido

Las ecuaciones (3-9)-(3-11) se pueden combinar para obtener el tiempo necesario para que la burbuja crezca a su diámetro de desprendimiento, d_b . Dado que las burbujas se forman sucesivamente en un sitio de nucleación, la frecuencia de su formación, f , es igual al recíproco del tiempo de crecimiento, t_g :

$$f = \frac{1}{t_g} = \frac{16D_{A-B} (C_b - C_e)^2}{d_b^2 \rho_g^2} \quad (3 - 12)$$

La ecuación (3-12) solo se puede utilizar para cálculos aproximados, debido a la simplificación considerada en su derivación. Adicionalmente para valores muy altos de β , esta expresión ya no es válida, ya que la razón de crecimiento de las burbujas en este caso es controlada por la inercia del líquido en lugar de la difusión. En algunos líquidos, las burbujas pueden desprenderse del sitio de nucleación con un diámetro de burbuja considerablemente menor que la predicha por la ecuación (3-11). Esta separación se puede atribuir a la presencia de corrientes de convección natural o forzada en el líquido, las cuales ejercen una fuerza de arrastre sobre la burbuja.

3.3.3 Formación de burbujas a través de un orificio

A rapideces de flujo de gas bajas a través de un orificio sumergido en un líquido, el diámetro de la burbuja y la frecuencia de formación de burbujas se determina por medio de un balance entre la fuerza de flotación y la tensión superficial:

$$\frac{\pi}{6} d_b^3 g (\rho_l - \rho_g) = \pi d_0 \sigma \quad \text{para } N_{Re_0} < 500 \quad (3 - 13)$$

Donde d_b , d_0 = diámetro de la burbuja y del orificio, respectivamente
 σ = tensión superficial
 N_{Re_0} = Número de Reynolds en el orificio

Por lo tanto, en este rango, el diámetro de la burbuja es independiente de la velocidad de flujo y es proporcional a la raíz cúbica del diámetro del orificio. En estas condiciones, la frecuencia de formación de burbujas es proporcional a la velocidad del flujo volumétrico y el diámetro del orificio.

A razones de flujo más alto ($500 < N_{Re_0} < 2100$), las fuerzas predominantes en la formación de burbujas, son las fuerzas de flotación e inercial que se asocian con el desplazamiento del líquido por el ascenso de las burbujas. La variación del diámetro promedio de la burbuja en relación al flujo de gas y al diámetro del orificio, se expresa a través de la siguiente ecuación:

$$\bar{d}_b = 0.286d_0^{0.5}N_{Re_0}^{0.33} \quad (3 - 14)$$

La ecuación (3-14) fue derivada experimentalmente al satisfacer razones de flujo de aire de $2.5-38 \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ y diámetros de orificios de $0.04-0.32 \text{ cm}$.

Hasta hace poco, se había investigado someramente la formación de burbujas gaseosas en sistemas con metales líquidos, debido principalmente a las dificultades experimentales que esto implica. Sin embargo, varias publicaciones recientes aclaran el comportamiento de estos sistemas principalmente las de Guthrie y Irons [16], Andreini y Foster [1], y Sano y Mori [17]. Así, para sistemas con metal líquido a bajas velocidades de flujo de gas, el balance entre las fuerzas de tensión superficial y la de flotación da la relación siguiente:

$$d'_{B,d} = \left[\frac{6d_{n,0}\sigma}{g(\rho_l - \rho_g)} \right]^{1/3} \quad (3 - 15)$$

Donde $d_{n,0}$ = diámetro exterior del orificio.

Andreini y sus colaboradores [1] en su estudio de caracterización de burbujas de gas inyectados dentro de metales fundidos, encuentran que el número de Reynolds del orificio no es significativo con respecto a la predicción de las distribuciones de los diámetros de burbujas en los metales fundidos. Para el caso del cobre la regresión empírica propuesta en tal trabajo es:

$$\left(\frac{d_b}{d_0} \right)_{Cu} = (N_{Fro})^{0.221} (N_{We_0})^{-0.076} \quad (3 - 16)$$

3.3.4 Movimiento de burbujas gaseosas en líquidos

La velocidad con la que las burbujas ascienden a través de un líquido está determinada principalmente por la fuerza de flotación que empuja a la burbuja hacia arriba y el arrastre debido a la viscosidad y a la forma que estas adquieren, lo que en general tiende a retardar su movimiento. Cuando estas fuerzas se balancean, la burbuja se eleva a velocidad constante. Es importante notar que:

- i. Por lo general, la burbuja no es rígida; así que las fuerzas que actúan sobre ella pueden cambiar su forma.
- ii. El gas que está dentro de la burbuja puede circular; lo que a su vez afecta a la fuerza de arrastre.

Se ha realizado una gran cantidad de trabajo teórico acerca de la velocidad de ascenso y la forma de las burbujas de gas en líquidos; en la mayoría de los casos, concuerdan teoría y mediciones.

Los parámetros principales que caracterizan el movimiento de las burbujas son los números adimensionales. Para este caso, los números adimensionales de interés son:

El número de Reynolds de la burbuja

$$N_{Re_b} = \frac{d_b u_b \rho_l}{\mu_l} = \frac{d_b u_b}{\eta} \quad (3 - 17)$$

Donde d_b = diámetro de la burbuja, esférica

u_b = velocidad de ascenso

ρ_l, μ_l = densidad y viscosidad del líquido, respectivamente

$\eta = \mu_l / \rho_l$

El número de Weber

$$N_{we} = \frac{d_b u_b^2 \rho_l}{\sigma} \quad (3 - 18)$$

Donde σ = tensión superficial

El número de Morton

$$N_{Mo} = \frac{g\mu_l^4}{\rho_l\sigma^3} \quad (3 - 19)$$

Donde g es la aceleración debido a la fuerza gravitacional

Una burbuja en ascenso dentro de un líquido se expandirá en relación al tamaño inicial, esto se debe a que la presión dentro de la burbuja disminuye, tal que se cumple la siguiente expresión:

$$P_x = P_0 - g\rho_l x \quad (3 - 20)$$

Donde P_x = presión en el interior de la burbuja en función de la altura sobre el orificio, P_0 = presión en el interior de la burbuja a la altura que se encuentra el orificio y g = constante gravitacional.

Puesto que la velocidad de la burbuja está relacionado con su tamaño, el cálculo del tiempo de residencia en el líquido debe tomar en cuenta el cambio de tamaño que sufre la burbuja.

En el caso de burbujas con forma de "casquete esférico" (*spherical-cap*), la velocidad terminal de ascenso se puede relacionar con el volumen de la burbuja de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$u_t \sim 0.8g^{\frac{1}{2}}V_b^{\frac{1}{6}} \quad (3 - 21)$$

Donde $V_b = \pi d_b^3/6$, el volumen de la burbuja.

Si se representa a la distancia que hay entre la burbuja y el orificio, en forma vertical y consideramos que la velocidad terminal que corresponde a un determinado tamaño de burbuja se alcanza muy rápidamente, entonces, se puede escribir la siguiente ecuación:

$$u_t = \frac{dx}{dt} = 25V_b^{0.167} \quad (3 - 22)$$

A fin de integrar la ecuación (3-22), es necesario relacionar el volumen de la burbuja con respecto a x (distancia vertical). Para un sistema

isotérmico, la relación presión-volumen en la burbuja puede expresarse por la ley de los gases ideales

$$P_x V_x = P_0 V_0 \quad (3 - 23)$$

Donde V_x , V_0 son los volúmenes de la burbuja con respecto a la distancia vertical y el del orificio, respectivamente.

La presión en el orificio es igual a la presión atmosférica más la presión ejercida por el baño líquido:

$$P_0 = P_{atm} - g\rho_l H \quad (3 - 24)$$

Donde H es la profundidad a que se encuentra el orificio en el líquido, sustituyendo la ecuación (3-24) en (3-22) e integrando en los límites correspondientes se obtiene la siguiente expresión que define al tiempo de residencia (τ) de la burbuja en líquido:

$$\tau = \frac{P_0^{1.167} - (P_0 - g\rho_l H)^{1.167}}{29.2g\rho_l(P_0 V_b)^{0.167}} \quad (3 - 25)$$

3.4 Transferencia de masa de burbujas aisladas en líquidos

3.4.1 Cálculo de coeficientes de transferencia de masa

La transferencia de masa entre las burbujas y el líquido circundante se ha estudiado ampliamente. La mayoría de esos trabajos se refieren a los sistemas acuosos, aunque recientemente, se dispone también de información referente a sistemas de metales fundidos. La comparación entre los valores experimentales de coeficientes de transferencia de masa indica que los valores no son idénticos; sin embargo estos son del mismo orden de magnitud. Esto se debe a numerosos factores, tales como la circulación de gas, la deformación de la burbuja, y así sucesivamente. Estos influyen en el proceso de transferencia de masa y no pueden evaluarse fácilmente con las correlaciones semiempíricas o empíricas.

En una revisión extensa de estudios experimentales sobre este tema, Szekely [13] presenta cuatro regiones principales de la conducta de una burbuja. Estas regiones se definieron en términos del número de Reynolds de la siguiente manera:

1. Burbujas muy pequeñas: $N_{Re_b} < 1.0$. Las burbujas pequeñas se comportan como esferas rígidas, por lo que es posible obtener una solución exacta, y el coeficiente de transferencia (k_A) se puede expresar como:

$$\frac{k_A d_b}{D_{A-B}} = N_{Sh} = 0.99(N_{Re_b} N_{Sc})^{\frac{1}{2}} \quad (3 - 26)$$

2. Burbujas en la región $1 < N_{Re_b} < 100$; sin circulación de gas. La ecuación que se puede utilizar para proporcionar una estimación del coeficiente de transferencia de masa es:

$$\frac{k_A d_b}{D_{A-B}} = N_{Sh} = 2 + 0.552 N_{Re_b}^{0.50} N_{Sc}^{0.33} \quad (3 - 27)$$

3. Burbujas en la región $100 < N_{Re_b} < 400$. El comportamiento de transferencia de masa de burbujas en esta región no está bien definido debido a los efectos de la circulación de gas, deformación, oscilaciones, etc., como se señaló anteriormente.

4. Burbujas de gran tamaño, de casquete esférico: $N_{Re_b} > 400$. Se sugiere la siguiente correlación:

$$\frac{k_d d_b}{D_{A-B}} = N_{Sh} = 1.28(N_{Re_b} N_{Sc})^{\frac{1}{2}} \quad (3 - 28)$$

Esta última ecuación se puede combinar con la ecuación de la velocidad de ascenso de las burbujas de casquete hemisférico para producir la siguiente correlación:

$$k_d = 1.08 g^{1/4} D_{A-B}^{1/2} d_b^{1/4} \quad (3 - 29)$$

3.4.2 Cálculo de la rapidez de transferencia de masa

La transferencia de masa desde el seno del líquido a la superficie de una burbuja está relacionada con el coeficiente de transferencia de masa mediante la siguiente ecuación:

$$N_A = \frac{1}{A_b} \frac{dm}{dt} = k_A (C_A^b - C_A^*) \quad (3 - 30)$$

Donde N_A = flux molar

C_A^b = concentración de la especie **A** en el seno del líquido

C_A^* = concentración de la especie **A** en la interface liquido-gas

k_A = coeficiente de transferencia de masa de la especie **A**

A_b = Área interfacial líquido-burbuja

dm/dt = transferencia de masa por unidad de tiempo

Si bien esta ecuación permite calcular la transferencia de masa de la burbuja en cualquier instante, el cálculo de la transferencia de masa total de la burbuja durante su viaje de ascenso no es sencillo. En general, k_A , y A pueden variar durante el ascenso de la burbuja, tanto por la difusión como por los cambios en la presión metalostática. Esta será una consecuencia de la ubicación de la burbuja en el líquido.

Entre los primeros informes de estudios sobre la reducción de oxígeno en baño de cobre está realizado por Klein [2]. En este trabajo se demostró que el gas natural reformado tiene un potencial enorme para reducir. También se ha demostrado que este es un proceso económicamente rentable en relación a la sustitución de postes de madera como agentes reductores, conocidos como "madereo" o *poling*. El estudio fue puramente comercial y no muestra ningún aspecto cinético.

Por otro lado, Themelis y Schmidt [3], a través de su trabajo experimental y teórico, en el que consideran los efectos de dispersión y reacción de chorros de $CO_{(g)}$ en el cobre líquido, encuentran que los parámetros que se deben controlar durante la desoxidación son: el diámetro de las toberas, la profundidad de insuflación, y la velocidad del gas.

En tanto que, Chitta y Geiger [4], en experimentos realizados en cobre y sus aleaciones, establecen que a contenidos de oxígeno disuelto menores de 0.05%, la etapa controlante del procesos de desoxidación es la migración de oxígeno en el líquido metálico.

Andreini y sus colaboradores [5] han reportado resultados experimentales y teóricos acerca del uso del $\text{CO}_{(g)}$ para dilucidar el efecto del contenido de azufre disuelto sobre la cinética de desoxidación del cobre líquido. Los experimentos realizados en Cu con contenidos de azufre disuelto entre 10 a 200 ppm a las temperaturas de 1113°C a 1173 °C mostraron que la cinética de desoxidación no se afecta por el efecto de tal impureza. En cambio, ellos establecen que el transporte de oxígeno es el parámetro que afecta definitivamente al fenómeno de desoxidación.

Soltanieh y Karimi [6] han realizado estudios comparativos de eficiencia de desoxidación, usando combustóleos gaseoso y líquido. Sus resultados experimentales muestran que al usar gas natural el proceso es más eficiente que al usar el combustóleo líquido. Asimismo, concluyen que el proceso, al menos en los primeros siete minutos de insuflación del combustóleo gaseoso, se controla por un transporte difusivo del oxígeno disuelto en el baño de cobre.

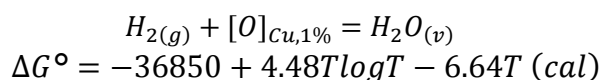
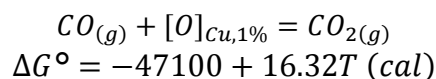
Marin y colaboradores [7] en su estudio cinético de reducción de cobre con grafito, encontraron que al reaccionar el grafito en forma de disco o barra, el primer producto de reacción es el $\text{CO}_{(g)}$ aunque posteriormente el $\text{CO}_{2(g)}$ es el producto predominante. También muestran los valores de la constante cinética de primer orden así como la energía de activación calculados a partir de sus resultados experimentales.

4. MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA

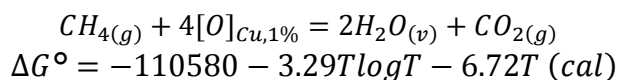
4.1 Definición del problema

Para el proceso de desoxidación de cobre líquido, usando especies gaseosas, se insufla un gas reductor a través de una lanza que se encuentra sumergida a una cierta profundidad del baño metálico, y es a través de la formación de burbujas por lo que se induce el decremento del potencial de oxígeno disuelto en el fundido. Las reacciones entre el oxígeno disuelto y el gas reductor tienen lugar en la interfase burbuja/metal líquido, tal como se muestra la Figura 4.1.

El marco de reacciones que se consideran en el modelo de transferencia de masa, el cual relaciona al fenómeno de desoxidación con los gases insuflados, es el siguiente: (11) y (12) del capítulo 3.1.1

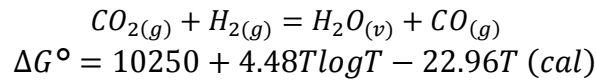


Desde el punto de vista químico la forma más simple de inducir la desoxidación es a través de la reacción (11) o la reacción (12). En estas reacciones se espera la existencia de una relación molar de reactivos, ya sea $CO_{(g)}$ ó $H_{2(g)}$, a productos, $CO_{2(g)}$ ó $H_2O_{(v)}$, unitaria. Sin embargo, si se evalúa la energía libre del sistema reaccionante se encuentra que, por ejemplo a la temperatura de 1200°C, la reacción (13) (capítulo 3.1.1) es la más viable.



Es importante señalar que esta temperatura representa una condición de proceso mayor que aquella en la que se representa el eutéctico donde coexiste $Cu_{(l)}$ con la fase $Cu_2O_{(s)}$.

Adicionalmente, es necesario mencionar que la reacción (8) a su vez debe regularse por el equilibrio expresado por la reacción (13) (capítulo 3.1.1).



El esquema con el que desglosa la interacción de las especies reactivas y el producto de la reacción, se muestra en la Figura 4.1. En esta figura se muestra una burbuja en ascenso con la potencialidad para reaccionar en la intercara. En este sitio, debe formarse una película hidrodinámica en cada lado de la interfase donde puede discernirse si ésta influye o no en el transporte global.

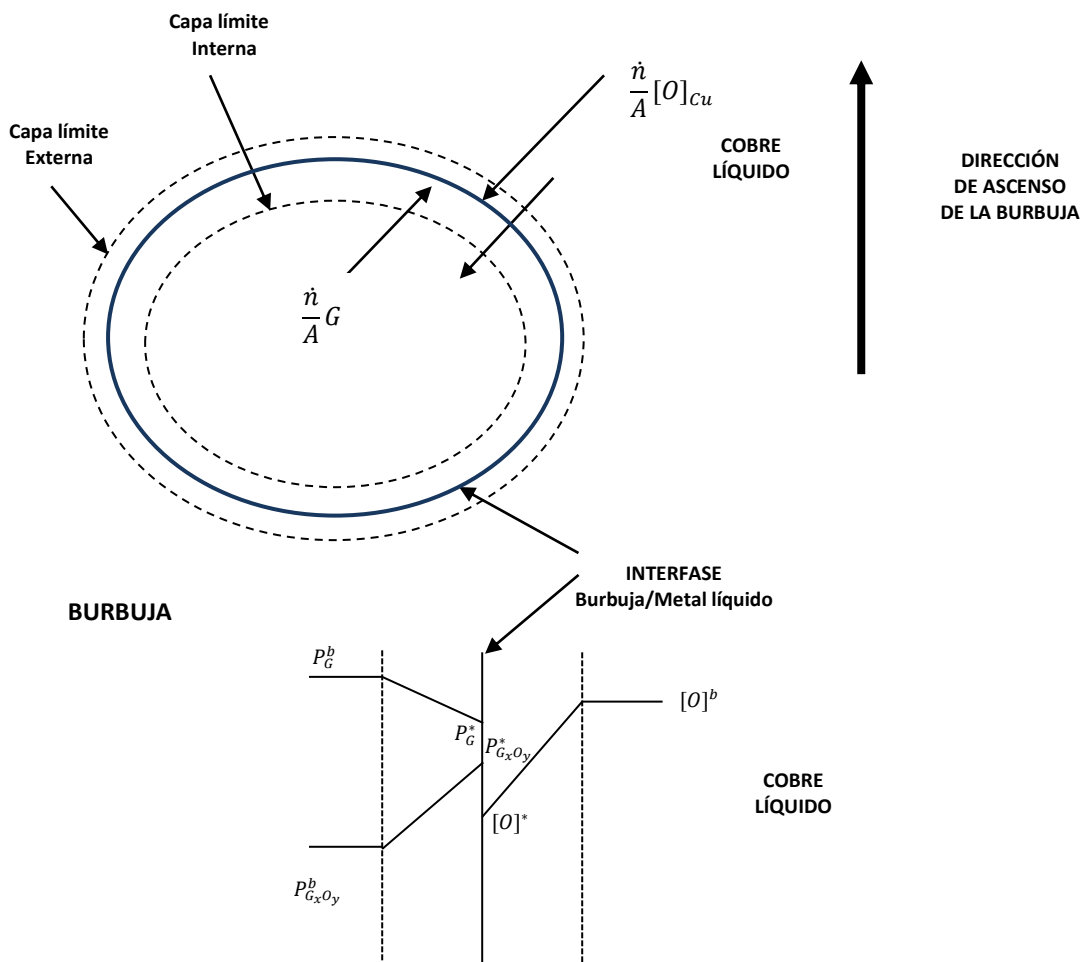


Figura 4.1. Esquema general de la sección transversal de una burbuja de gas reductor ascendiendo en un baño de cobre. Se muestran los flujes de los principales componentes y los perfiles de concentración esperados.

4.2 Equilibrios

Con los valores de la energía libre de las reacciones (11) y (12), evaluadas a 1200°C (1473 K), se pueden calcular sus constantes de equilibrio, $K_{[RX]}$, de cada una de estas reacciones. De donde, con los valores de energía libre por unidad de átomo de oxígeno disuelto se puede dilucidar cual es el equilibrio de desoxidación más promisorio.

$$K_{(11)}^{1473K} = \frac{p_{CO_2}^*}{p_{CO}^*[O]_{Cu,1\%}^*} = 2.64 \times 10^3 \quad (4-1)$$

$$K_{(12)}^{1473K} = \frac{p_{H_2O}^*}{p_{H_2}^*[O]_{Cu,1\%}^*} = 6.56 \times 10^3 \quad (4-2)$$

4.3 Consideraciones para el desarrollo del modelo

Debido a que la desoxidación de cobre líquido se lleva a cabo a la temperatura de 1200 °C, las reacciones se pueden considerar instantáneas, esto es la cinética química no resulta ser un mecanismo controlante del proceso de desoxidación del cobre. Esta aseveración emerge de la evaluación de las constantes de equilibrio, descritas en (4-1) y (4-2). De donde se infiere, que la transferencia de masa es la que dicta la cinética en el sistema, la cual se puede gobernar ya sea por la transferencia de especies desde o hacia la intercara burbuja-metal líquido. Los resultados encontrados por varios investigadores [4,5] confirman esta propuesta.

Estudios cinéticos llevados a cabo por varios autores, a escala laboratorio, muestran los resultados que se presentan en la Figura 4.2. Las variables de proceso utilizados por los distintos autores fueron los siguientes:

- Variables de proceso de R. J. Andreini, J. S. Foster y R. B. Phillips [5]

V_m = volumen del baño metálico = 500 cm³

d_0 = diámetro de orificio de la lanza = 0.05 cm

$C_{[O]}$ inicial = 1000 ppm = 0.1% peso

H = profundidad de inmersión de la lanza = 15 ± 0.05 cm

T = 1113°C

- Variables de control de Chitta R. Nanda y Gordon H. Geiger [4]

V_m = volumen del baño metálico = 20 cm^3

d_0 = diámetro de orificio de la lanza = $3/16 \text{ in} = 0.476 \text{ cm}$

$C_{[O]}$ inicial = $500 \text{ ppm} = 0.05\% \text{ peso}$

H = profundidad de inmersión de la lanza = $1/2 \text{ in} = 1.27 \text{ cm}$

$T = 1408 \text{ K} = 1135^\circ \text{C}$

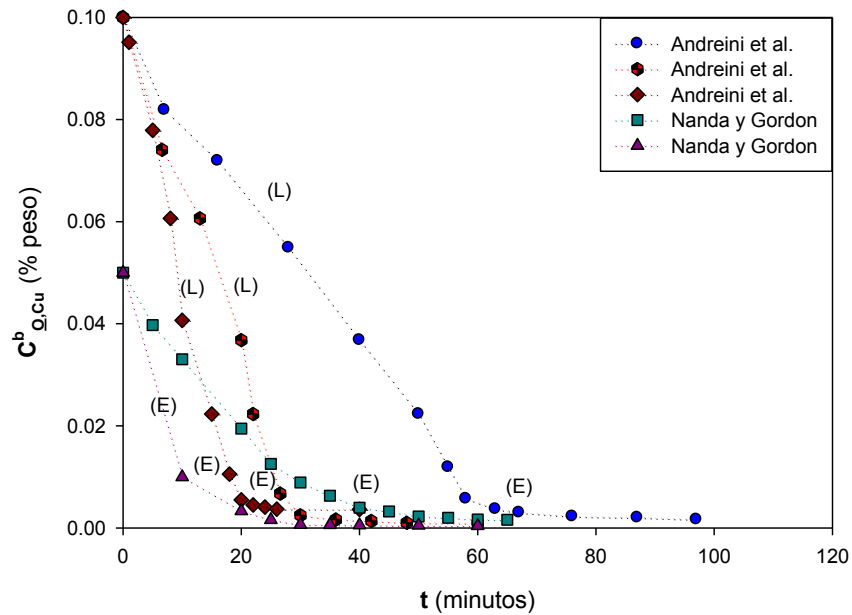


Figura 4.2 Resultados experimentales de la remoción del contenido de oxígeno en el seno del metal fundido como función del tiempo, utilizando monóxido de carbono como gas reductor [1, 4].

De acuerdo a la figura 4.2, se observan en principio, dos conductas: (L) donde la razón de desoxidación es lineal y (E) donde la razón de desoxidación presenta una dependencia exponencial con el contenido de oxígeno disuelto.

La rapidez de desoxidación del cobre líquido, puede ser controlada por el transporte de masa del oxígeno disuelto en el cobre líquido o por el gas reductor dentro de la burbuja (Ver Figura 4.1). Considerando lo anterior, los perfiles de concentración esperados, en cada situación, se presentan en la Figura 4.3.

En base al discernimiento del mecanismo químico de las reacciones que se efectúan en el sistema burbuja-cobre líquido, se establece que éste se puede categorizar como un sistema reaccionante equimolar a contradifusión, ver las reacciones (11) y (12). Donde los reactivos gaseosos, $\text{CO}_{(g)}$ y $\text{CO}_{2(g)}$, encapsulados en la burbuja migran en contra sentido, mientras que el oxígeno disuelto en el cobre líquido se transporta desde el seno del líquido metálico hacia la interfase burbuja-metal, en la dirección opuesta (Figura 4.1).

La integración de las constantes de equilibrio que deben incluirse en el modelo del transporte de masa toman en cuenta el equilibrio local en la interfase metal/burbuja que se expresa de una manera general como:

$$K_{(Rx)}^{T(K)} = \frac{p_{G_x O_y}^*}{p_G^* [O]_{Cu,1\%}^*} \quad (4 - 3)$$

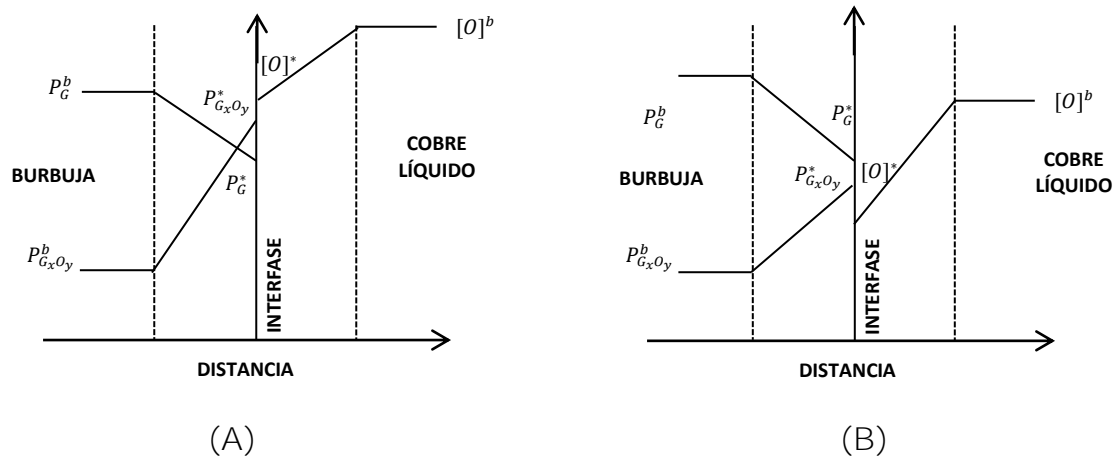


Figura 4.3. Perfiles de concentración esperados de los principales componentes. (A) Control por transporte del gas reductor en la fase gaseosa, (B) Control por transporte de oxígeno disuelto en la fase líquida.

4.4 Desarrollo del modelo de transferencia de masa para los sistemas H₂/H₂O y CO/CO₂

Si en primera instancia se establecen los fluxes molares, en función de los potenciales químicos, tal como se muestra en la Figura 4.1, se tiene:

$$\frac{\dot{n}_{[O]}}{A} = -k_{[O]}(C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \quad (4-4)$$

$$\frac{\dot{n}_G}{A} = -\frac{k_G}{RT}(p_G^b - p_G^*) \quad (4-5)$$

$$\frac{\dot{n}_{GxOy}}{A} = -\frac{k_{GxOy}}{RT}(p_{GxOy}^* - p_{GxOy}^b) \quad (4-6)$$

Estas ecuaciones representan a los fluxes molares de oxígeno disuelto, del gas reductor (el cual puede ser H_{2(g)} ó CO_(g)) y del producto gaseoso, respectivamente. Al considerar la estequiometría de las reacciones de interés (11) y/o (12), como las más importantes se obtiene la igualdad siguiente:

$$-\frac{\dot{n}_{[O]}}{A} = -\frac{\dot{n}_G}{A} = \frac{\dot{n}_{GxOy}}{A} \quad (4-7)$$

Esta igualdad se establece debido a que los coeficientes estequiométricos de las especies de las reacciones (11) y (12) son todos uno.

Tomando como referencia los resultados que se muestran en la Figura 4.2, se deduce que la conducta de la desoxidación del cobre fundido puede ser controlada por dos mecanismos diferentes. El primero es aquel que representa un mecanismo controlado por el transporte de oxígeno disuelto en el Cu_(l) desde el seno del fundido hasta la interfase y el segundo será aquel que represente un control por transporte en la fase gaseosa (Ver Figura 4.3).

Si el oxígeno disuelto es el que limita la rapidez de desoxidación (Ver Figura 4.3 (B)), entonces se puede realizar el siguiente análisis matemático.

Las ecuaciones (4-4) y (4-6), se pueden reescribir como:

$$\frac{\dot{n}_{[O]}}{A} \left[\frac{1}{-k_{[O]}} \right] = (C_{[O]}^b - C_{[O]}^*) \quad (4-8)$$

$$\frac{\dot{n}_{G_x O_y}}{A} \left[\frac{RT}{-k_{G_x O_y}} \right] = (p_{G_x O_y}^* - p_{G_x O_y}^b) \quad (4-9)$$

Despejando $C_{[O]}^*$ de (4-3) y sustituyendo en (4-8), y reescribiendo a ésta misma, se tiene:

$$\frac{\dot{n}_{[O]}}{A} \left[\frac{p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)}}{-k_{[O]}} \right] = (C_{[O]}^b p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^*) \quad (4-10)$$

Considerando (4-7) y sumando las ecuaciones (4-9) y (4-10), se tiene:

$$\frac{\dot{n}_{[O]}}{A} = - \left[\frac{1}{\frac{p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)}}{k_{[O]}} + \frac{RT}{k_{G_x O_y}}} \right] (C_{[O]}^b p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^b) \quad (4-11)$$

Teniendo la ecuación (4-11), se puede definir la constante global de velocidad del proceso como:

$$K_{global1} = \left[\frac{1}{\frac{p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)}}{k_{[O]}} + \frac{RT}{k_{G_x O_y}}} \right] \quad (4-12)$$

Por lo tanto, el flux de $[O]_{Cu}$, se reescribe como:

$$\frac{\dot{n}_{[O]}}{A} = -K_{global1} (C_{[O]}^b p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^b) \quad (4-13)$$

En la circunstancia en la que el gas reductor sea el que controle la rapidez de desoxidación (Ver Figura 4.3 (A)), el análisis matemático puede realizarse de la siguiente manera

El flux del gas reductor, se puede reescribir como:

$$\frac{\dot{n}_G}{A} \left[\frac{RT}{-k_G} \right] = (p_G^b - p_G^*) \quad (4-14)$$

Despejando p_G^* de (4-3) y sustituyendo en (4-14), así como también; reescribiendo ésta misma, se tiene:

$$\frac{\dot{n}_G}{A} \left[\frac{RT C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)}}{-k_G} \right] = \left(p_G^b C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_G^* \right) \quad (4-15)$$

Considerando (4-7) y sumando las ecuaciones (4-9) y (4-15), se logra obtener la expresión siguiente:

$$\frac{\dot{n}_{[O]}}{A} = - \left[\frac{1}{\frac{RT C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)}}{k_G} + \frac{RT}{k_{G_x O_y}}} \right] \left(p_G^b C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^b \right) \quad (4-16)$$

Así mismo, se puede definir la constante global de velocidad del proceso para (4-16) como:

$$K_{global2} = \left[\frac{1}{\frac{RT C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)}}{k_G} + \frac{RT}{k_{G_x O_y}}} \right] \quad (4-17)$$

Por lo tanto, la ecuación (4-16), se reescribe como:

$$\frac{\dot{n}_{[O]}}{A} = -K_{global2} \left(p_G^b C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^b \right) \quad (4-18)$$

Para la condición en la que se considere la transición desde la conducta (L) hasta la (E), es decir donde el mecanismo de transferencia de masa se limita tanto por el oxígeno disuelto como el gas, se obtiene la siguiente expresión (considerando (4-13) y (4-18))

$$-K_{global1} \left(C_{[O]}^b p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^b \right) = -K_{global2} \left(p_G^b C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^b \right) \quad (4-19)$$

De donde

$$(C_{[O]}^b) = \frac{\frac{K_{global2}}{K_{global1}} \left(p_G^b C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^b \right) + p_{G_x O_y}^b}{p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)}} \quad (4-20)$$

Ahora bien, si las expresiones dadas por (4-13) y (4-18) se desean usar para representar a las conductas acotadas por (E) o (L), es necesario aplicar a ellas un balance molar macroscópico, de tal operación se obtienen respectivamente las ecuaciones siguientes:

$$\frac{dC_{[O]}^b}{dt} = - \frac{-K_{global1} \left(C_{[O]}^b p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^b \right)}{V_m} A \quad (4-21)$$

$$\frac{dC_{[O]}^b}{dt} = - \frac{K_{global2} \left(p_G^b C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^b \right)}{V_m} A \quad (4-22)$$

Con el objeto de evaluar a los modelos propuestos para las conductas (E) y (L) es necesario incluir las variables de proceso*. Al introducir estas variables, partiendo de las ecuaciones (4-21) y (4-22), las cuales deben integrarse, se obtienen respectivamente

$$C_{[O]}^b = \frac{\left(C_{[O]}^b p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^b \right)}{p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)}} * \exp \left(- \frac{K_{global1} p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)} A_I}{V_m} t \right) \quad (4-23)$$

$$C_{[O]}^b = - \left(\frac{K_{global2} \left(p_G^b C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)} - p_{G_x O_y}^b \right) p_G^b A_I}{V_m} \right) t + C_{[O]}^0 \quad (4-24)$$

Donde $A_I = n * A_b$

Las variables de proceso son: 1.- concentración inicial y 2.- condiciones hidrodinámicas; en estas últimas debe incluirse el diámetro del orificio, la profundidad de inmersión de la lanza y la razón de flujo de gas.

4.5 Validación del modelo

Para fines prácticos, las ecuaciones (4-23) y (4-24) se les puede aplicar las siguientes consideraciones numéricas, respectivamente

$$\frac{p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)}}{k_{[O]}} \gg \frac{RT}{k_{G_x O_y}}; C_{[O]}^b p_G^* K_{(Rx)}^{T(K)} \gg p_{G_x O_y}^b$$

$$\frac{RT C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)}}{k_G} \gg \frac{RT}{k_{G_x O_y}}; p_G^b C_{[O]}^* K_{(Rx)}^{T(K)} \gg p_{G_x O_y}^b$$

De esta manera, las expresiones matemáticas a validar son:

$$C_{[O]}^b = C_{[O]}^0 * \exp\left(-\frac{k_{[O]} A_I}{V_m} t\right) \quad (4 - 25)$$

$$C_{[O]}^b = -\left(\frac{k_G p_G^b A_I}{RT V_m}\right) t + C_{[O]}^0 \quad (4 - 26)$$

Las correlaciones utilizadas para determinar los valores de los parámetros contemplados en el modelo de transferencia de masa; y así validar la propuesta con respecto a los datos experimentales, reportados en [4] y [5], son:

Para el área interfacial $A_I = n * A_b$, se toma la ecuación dada por Nanda y Geiger [4], donde n (número de burbujas) es:

$$n = \frac{F\tau}{V_b}$$

Para el diámetro de la burbuja se considera la correlación dada por Andreini y sus colaboradores [1]

$$\left(\frac{d_b}{d_0}\right)_{cu} = (N_{FrO})^{0.221} (N_{WeO})^{-0.076}$$

Para el tiempo de residencia de la burbuja en el baño metálico y el coeficiente de transferencia de masa, se toman correlaciones establecidos por Szekely y Themelis [13].

$$\tau = \frac{P_0^{1.167} - (P_0 - g\rho_l H)^{1.167}}{29.2g\rho_l(P_0V_b)^{0.167}}$$

$$k_A = 1.08g^{1/4}D_{A-B}^{1/2}d_b^{1/4}$$

Los valores de D_{O-Cu} y D_{CO-CO_2} (coeficientes de difusión) a 1200K son 0.0002 cm²/s [4] y 1.92 cm²/s [15], respectivamente.

Los valores calculados de d_b , $k_{[O]}$ y $k_{[CO]}$, a sus respectivas condiciones, se muestran en la siguiente tabla (Tabla 4.1).

Variable	Andreini y Colaboradores [5]			Nanda y Geiger [4]	
	$d_0=0.05\text{cm}, V_m=500\text{cm}^3, H=15\text{cm}$			$d_0=0.476\text{cm}, V_m=50\text{cm}^3, H=1.3\text{cm}$	
	$N_{Re}=60$	$N_{Re}=120$	$N_{Re}=180$	$N_{Re}=24$	$N_{Re}=56$
d_b	0.34 cm	0.41 cm	0.46 cm	0.66 cm	0.84 cm
$k_{[O]}$	2.06×10^{-2} cm/s	2.17×10^{-2} cm/s	2.23×10^{-2} cm/s	2.43×10^{-2} cm/s	2.59×10^{-2} cm/s
$k_{[CO]}$	2.02 cm/s	2.12 cm/s	2.19 cm/s	-----	-----

Tabla 4.1. Valores de d_b , $k_{[O]}$ y $k_{[CO]}$, calculados a partir de las correlaciones anteriores, utilizadas en el modelo para su validación.

Como se aprecia en la Figura 4.4, la disminución de oxígeno disuelto en el baño de cobre, representa dos mecanismos de transporte. Un mecanismo a potenciales altos de oxígeno (0.1 % peso), y otro, a potenciales de oxígeno menores a 0.02 % peso. Al comparar con los datos experimentales obtenidos por Andreini y sus colaboradores [5], se encuentra que ambas conductas son prácticamente iguales. Así los resultados obtenidos, mediante la aplicación de las ecuaciones (4-25) y (4-26), en las distintas conductas, establecen un grado aceptable de validez de los modelos de cálculo propuestos en este trabajo.

Adicionalmente se tiene también resultados experimentales obtenidos por Nanda y Geiger [4], a diferencia de que los niveles de oxígeno son relativamente bajos (500 ppm), por lo que la ecuación (4-25) es idóneo para validar el proceso de decremento del potencial de oxígeno en el fundido de cobre, así como se muestra en la Figura 4.5.

Sobre las Figuras 4.4 y 4.5, estrictamente hablando, existe en algunas curvas una significativa desviación entre el modelo propuesto y los resultados experimentales, dicha incongruencia se debe principalmente a la hidrodinámica del sistema, es decir la incapacidad de caracterizar a detalle los fenómenos físicos que se llevan a cabo en el interior del

fundido, tales como el diámetro de la burbuja, la forma de la burbuja y los patrones de flujo.

Por lo que, se dilucida que el mecanismo controlante de la remoción de oxígeno mediante la insuflación de especies reactivas al baño metálico estará dictaminada principalmente por el nivel de oxígeno en el baño metálico.

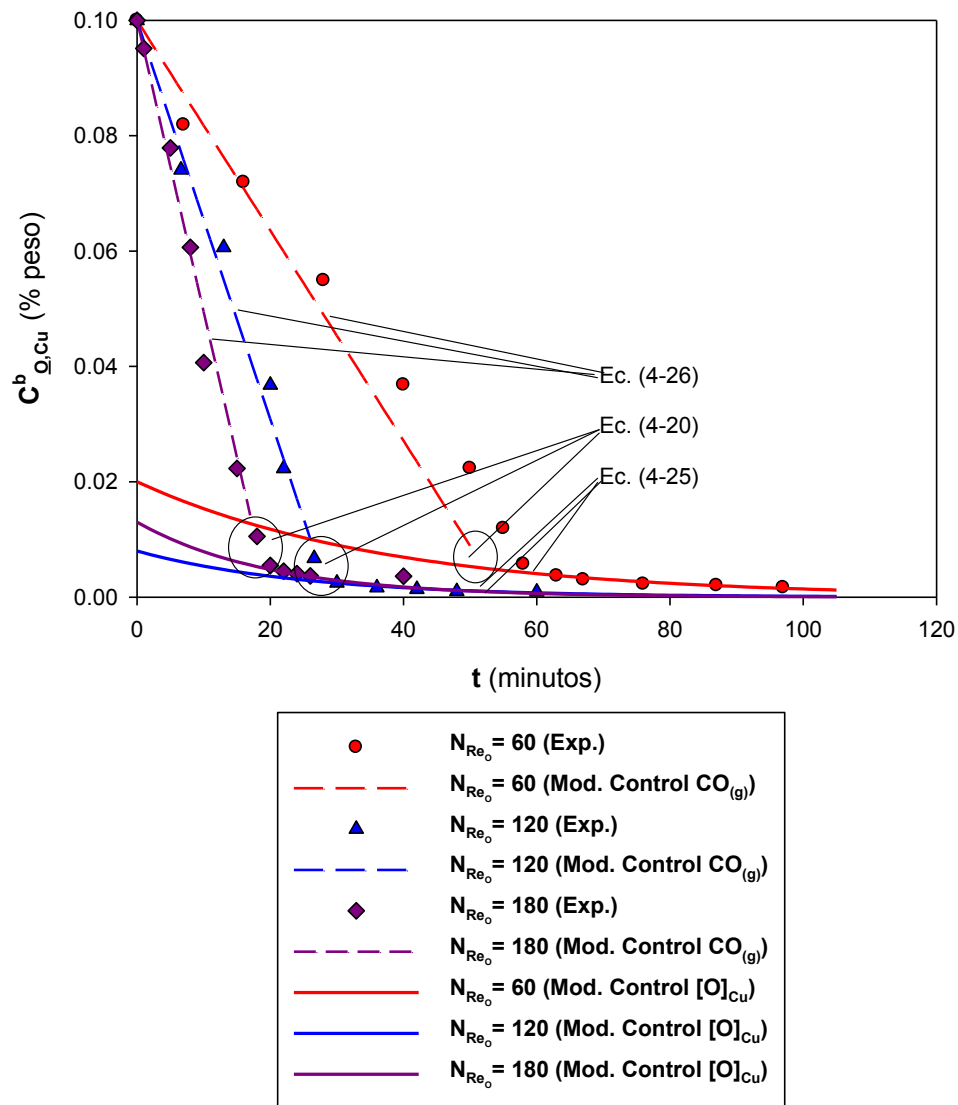


Figura 4.4. Variación de la concentración de oxígeno disuelto en el cobre como función del tiempo: valores experimentales (símbolos); valores calculados (líneas). Desoxidación con $CO_{(g)}$, a $1113^{\circ}C$, Diámetro de orificio=0.050 cm, $V_m = 500 \text{ cm}^3$. Los datos experimentales están tomados de la referencia [5].

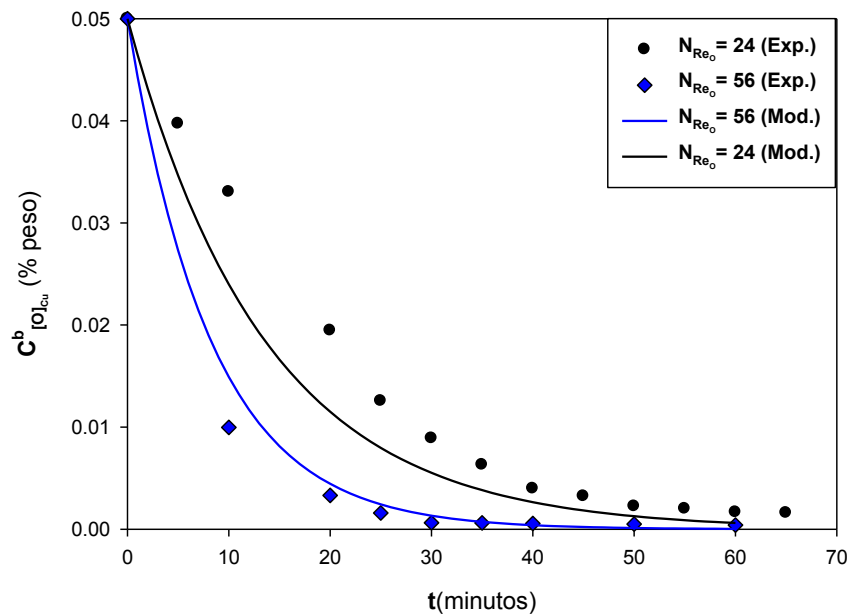


Figura 4.5. Variación de la concentración de oxígeno disuelto en el cobre como función del tiempo: valores experimentales (símbolos); valores calculados (líneas). Desoxidación con $CO_{(g)}$, a $1113^{\circ}C$, Diámetro de orificio=0.476 cm, $V_m = 20 \text{ cm}^3$. Los datos experimentales están tomados de la referencia [4].

4.6 Análisis de las variables de proceso de la desoxidación

Una vez que se han validado los modelos de transferencia, las cuales se representan mediante las ecuaciones (4-25) y (4-26), es importante establecer la influencia de los parámetros mediante los cuales se puede optimizar al proceso.

Como se mencionó anteriormente (Capítulo 3.3.1), la velocidad del proceso puede incrementarse al aumentar la relación de área interfacial a volumen gaseoso, desde esta óptica se tiene el siguiente análisis numérico

$$A_I = n \cdot A_b = \frac{F\tau}{V_b} A_b = \frac{2F\tau}{d_b}$$

Por lo que, para aumentar el área interfacial, es necesario incrementar el Flujo de gas y/o disminuir el tamaños de burbuja y/o aumentar el tiempo de residencia de la burbuja. Para disminuir el tamaño de burbuja, se tiene que introducir lanzas con orificios relativamente pequeños.

Aunque el análisis de las variables de proceso se puede realizar directamente de las ecuaciones propuestas, indicando si es proporcional o inversamente proporcional a la rapidez de desoxidación, es conveniente, presentarlos en forma gráfica. Los resultados ponderados se muestran en la Figuras 4.6 y 4.7 respectivamente.

Para el análisis de las variables de proceso, se consideró solamente un tipo de mecanismo controlante, transporte en la fase líquida, es decir con bajos niveles de oxígeno; no obstante, el efecto de tales parámetros son ponderables a los que se esperarían en un proceso controlado por transferencia en la fase gaseosa.

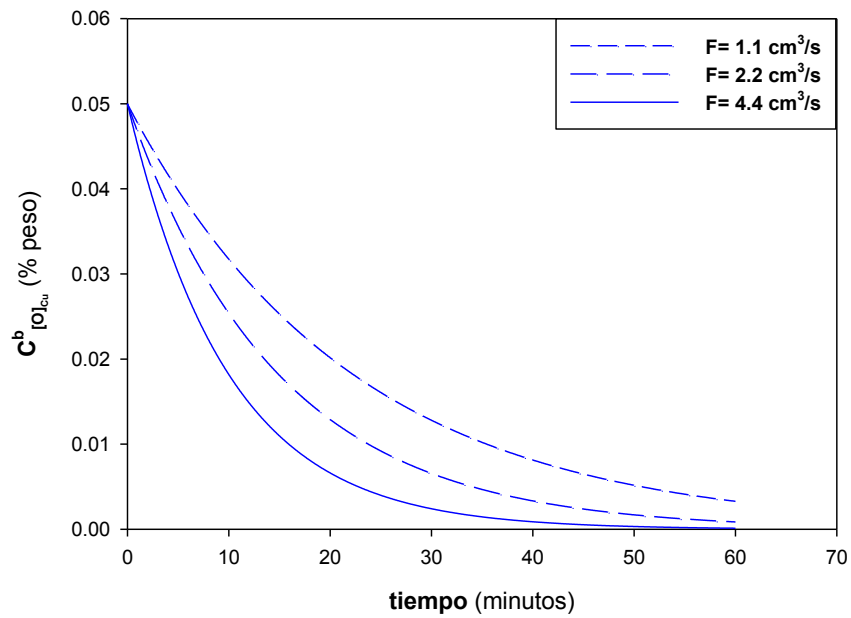


Figura 4.6. Efecto de la razón de flujo sobre la desoxidación de cobre líquido, $d_o = 0.1 \text{ cm}$, $Vm = 500 \text{ cm}^3$ y $H=15 \text{ cm}$.

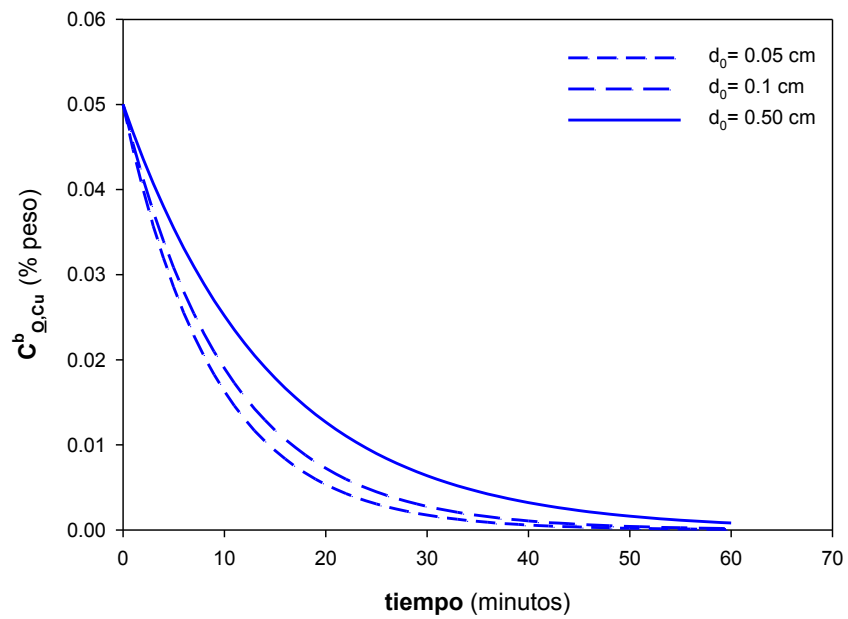


Figura 4.7. Efecto del diámetro de la lanza de insuflación, $F = 4.4 \text{ cm}^3/\text{s}$, $Vm = 500 \text{ cm}^3$ y $H=15 \text{ cm}$.

4.7 Discusión de resultados

A partir de los datos experimentales reportados por los distintos autores, los cuales se muestran en las figuras 4.2, 4.4 y 4.5, es importante notar que el comportamiento de los distintos procesos de desoxidación difieren entre ellos. Para el primer caso, niveles de oxígeno relativamente altos (1000 ppm), el proceso de desoxidación con $\text{CO}_{(g)}$ se puede describir con dos modelos que actúan separadamente, uno para la parte lineal (control en la fase gaseosa) y el otro para la zona controlada por el transporte de oxígeno desde el seno del fundido hacia la inter fase burbuja/fundido (niveles de oxígeno relativamente bajos), ecuaciones (4-26) y (4-25), respectivamente.

Puesto que inicialmente el contenido de oxígeno disuelto en el fundido es relativamente alto, se puede inferir que el transporte de éste no sería inicialmente el mecanismo controlante que dicte la rapidez de desoxidación. Adicionalmente, observando las pendientes de la Figura 4.2 o de la Figura 4.4, la rapidez de desoxidación inicial no depende del contenido de oxígeno, por lo que se reafirma que la rapidez de desoxidación debe ser controlado por el transporte en la fase gaseosa. A concentraciones extremadamente bajas de oxígeno disuelto, la rapidez de desoxidación disminuye proporcionalmente al contenido de oxígeno, por lo que se considera que la rapidez de desoxidación se ve controlada por la migración del oxígeno disuelto en la película líquida.

La zona de transición, en donde coexisten en paralelo los dos mecanismos controlantes, se puede calcular con la ecuación (4-20), y será un punto fijo a una cierta condición de proceso. Sin embargo, no se asegura que el cambio de mecanismo de control sea repentino (Ver Figura 4.4).

Cuando los niveles de oxígeno en un baño de cobre sean bajos (~500 ppm), el comportamiento de desoxidación no muestra dos etapas, sino solo una; esta es la controlada por el transporte de oxígeno, es así que el modelo que describe el decremento del potencial de oxígeno es solamente la ecuación (4-25) (Ver Figura 4.5).

Por otro lado, los resultados mostrados en la Figura 4.6, permiten establecer que la intensidad de insuflación (cm^3/s) de los gases reactivos (H_2 o CO) es directamente proporcional al decremento del contenido de oxígeno en el baño metálico. Mientras que, los resultados mostrados en la Figura 4.7 indican que al incrementar el diámetro del orificio de la lanza (a través de la cual se insuflan los gases reactivos) se disminuye la capacidad de desoxidación del cobre líquido.

Por lo que, al reducir el diámetro del orificio de la lanza se induce un mayor número de burbujas con un menor diámetro, de esta forma las burbujas ofrecen una mayor relación de área a volumen, de donde se espera una mayor eficiencia en la rapidez del decremento del oxígeno disuelto en el baño de cobre. De estos resultados, se anticipa que el diseño de una lanza en la que se favorezca la formación de burbujas pequeñas y el control del flujo másico del gas reactivo son los parámetros de control, para alcanzar la optimización del proceso de desoxidación de cobre líquido.

5. CONCLUSIONES

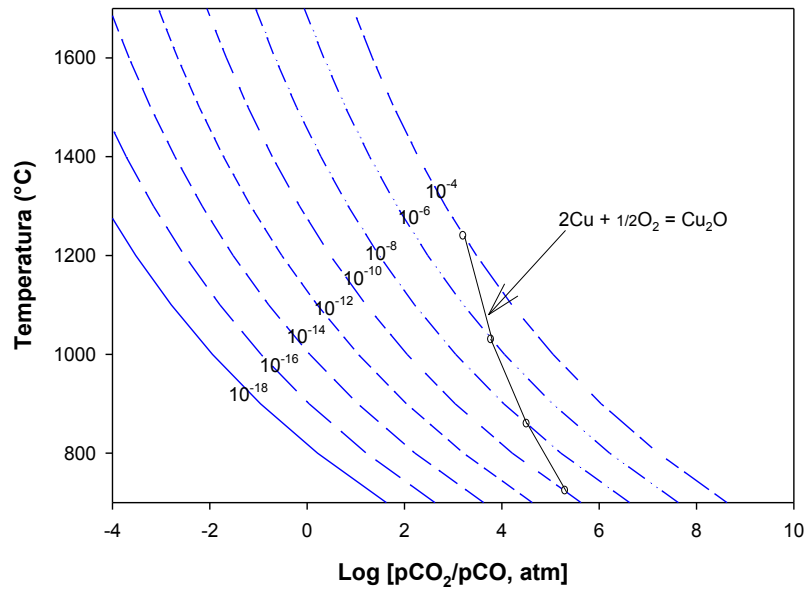
Del estudio teórico realizado para evaluar la remoción de oxígeno disuelto en un baño de cobre, en el que se evaluó tanto las condiciones de equilibrio como al fenómeno de transporte, se concluye lo siguiente:

1. Es importante conocer el fenómeno químico que se desarrolla dentro de la burbuja, así como determinar las constantes de equilibrio a la temperatura de proceso para dilucidar: *(i)* las condiciones de equilibrio en la inter fase burbuja/metal, y *(ii)* la cinética del transporte de especies. De esta manera se puede establecer el mecanismo que rige al fenómeno de transferencia de masa en este sistema.
2. Existen dos mecanismos controlantes durante el proceso de desoxidación de cobre: *(i)* El transporte del gas reductor, desde el seno de la burbuja hacia la intercara burbuja/metal líquido (en los primeros minutos con altos niveles de oxígeno), *(ii)* El transporte de oxígeno disuelto desde el seno del fluido hacia la intercara metal líquido/burbuja (en los últimos minutos con bajos contenidos de oxígeno).
3. Cuando el mecanismo controlante del proceso se presenta en la fase líquida, la insuflación individual de $\text{CO}_{(g)}$ ó de $\text{H}_{2(g)}$ inducirá la misma rapidez de decremento molar del oxígeno disuelto en el cobre líquido.
4. Cuando el mecanismo controlante del proceso se presenta en la fase gaseosa, la naturaleza del gas reductor será el responsable de dictar la rapidez de desoxidación.
5. El control de la dinámica del flujo de gas reductor en el cobre líquido apropiadamente ponderado, conducirá a mejorar el transporte del oxígeno disuelto en el baño.

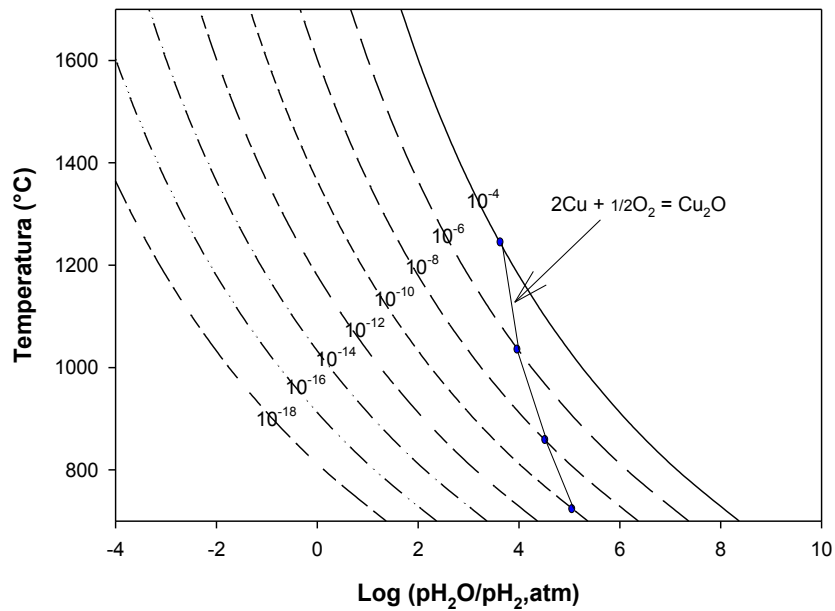
REFERENCIAS

1. R. J. Andreini, J. S. Foster y R. W. Callen, "Metallurgical Transactions B", Vol. 8B, pp. 625-631, December 1977.
2. L. Klein, "Journal of Metals", pp. 545-547, August 1961.
3. N. J. Themelis y P. R. Schimdt, "Transactions of the Metallurgical Society of AIME", Vol. 239, pp. 1313-1317, September 1967.
4. R. Nanda y H. Geiger, "Metallurgical Transactions", Vol. 2, pp. 1101-1106, April 1971.
5. R. J. Andreini, J. S. Foster y Phillips, "Metallurgical Transactions B", Vol. 8B, pp. 633-638, December 1977.
6. M. Soltanieh y Y. Karimi, "Canadian Metallurgical Quarterly", Vol. 44, No. 3, pp.429-434, July 2005.
7. T. Marin y T. Utigard, "JOM", Vol. 57, No. 7, pp. 58-62, July 2005.
8. K. Biswas y W. G. Davenport, "Extractive Metallurgy of Copper", 2nd Ed., Pergamon International Library of Science and Technology, 1980.
9. P. Taskinen, "Acta Politecnica Scand., Chemistry Including Metallurgy Series No. 145", Helsinki, 1981.
10. R. D. Holmes, A. B. Kersting y R. J. Arculus, "Journal of Chem. Thermodynamics 21", pp. 351-361, 1989.
11. Hallstedt, D. Risold & L. J. Gauckler, "Journal of Phase Equilibria", Vol. 15 No.5, pp. 483-499, 1994.
12. K. Biswas y W. G. Davenport, "Extractive Metallurgy of Copper", 2nd Ed., Pergamon International Library of Science and Technology, 1980.
13. J. Szekely y N. J. Themelis, "Rate Phenomena in Process Metallurgy", Wiley-Interscience (New York), 1971.
14. D. R. Gaskell, "Introduction to the Thermodynamics of Materials", 4th Edition, Tylor y Francis Group, New York.
15. E. L. Cussler, "Diffusion, Mass Transfer in Fluid Systems", Second Edition, pp. 104-107.
16. G. A. Irons y R. I. L. Guthrie, "Metallurgical Transactions B", Vol. 9B, pp. 101-110, March 1978.
17. K. Mori y M. Sano, "Metallurgical Transactions B", Vol. 10B, pp. 678-680, December 1979.
18. <http://www.factsage.cn/fact/documentation/>

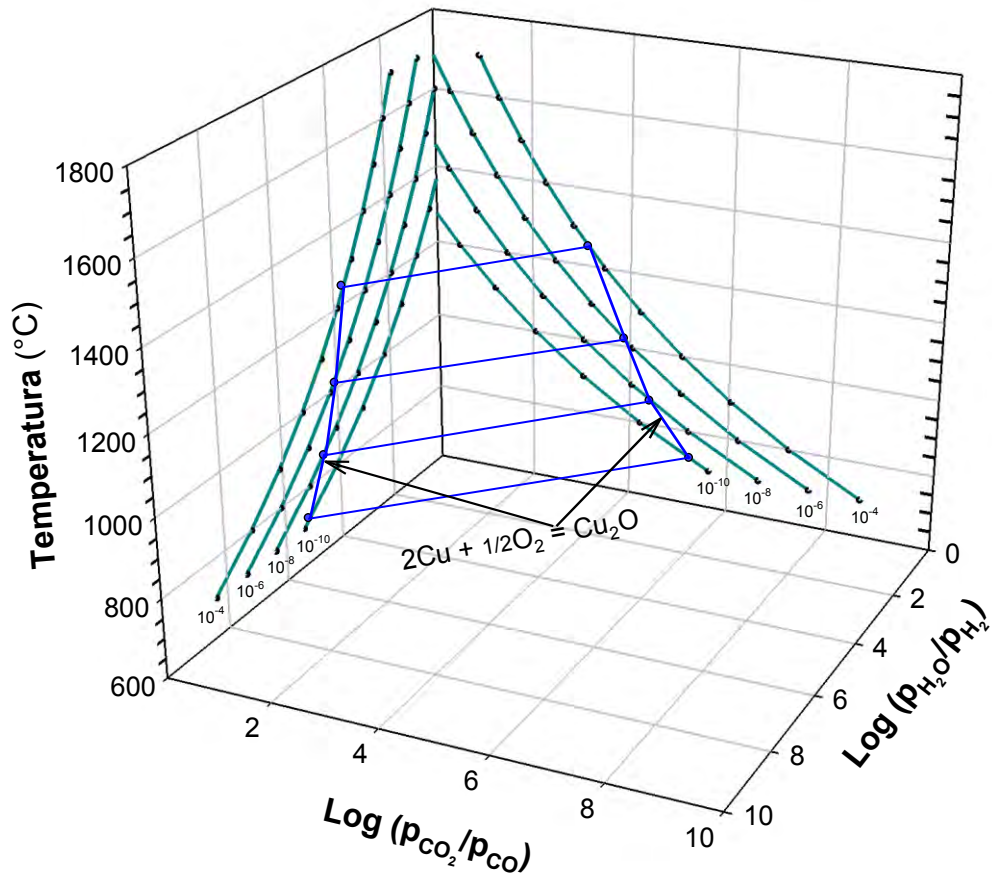
APÉNDICE A



A.1. Líneas de equilibrio entre el Oxígeno (O₂) y la relación CO₂/CO a distintas temperaturas.



A.2. Líneas de equilibrio entre el Oxígeno (O₂) y la relación H₂O/H₂ a distintas temperaturas.



A.3. Acoplamiento de las líneas de equilibrio descritas en las figuras A.1 y A.2.

NOTACIÓN

- p_G^b = presión parcial del gas insuflado, en el seno de la burbuja, atm,
 p_G^* = presión parcial del gas insuflado, en la interfase gas – líquido, atm,
 $[O]^b$ = concentración del oxígeno disuelto, en el seno del fundido, % peso,
 $[O]^*$ = concentración del oxígeno disuelto, en la interfase líquido – gas, % peso,
 $p_{G_xO_y}^*$ = presión parcial del producto gaseoso, en la interfase líquido – gas, atm,
 $p_{G_xO_y}^b$ = presión parcial del producto de reacción gaseoso, en el seno de la burbuja, atm,
 k_A = coeficiente de transporte de masa de la especie A, $\frac{cm}{s}$,
 $\frac{F\tau}{V_b} = n$, número de burbujas,
 $F = \text{flujo de gas, } \frac{cm^3}{s}$,
 $\tau = \text{tiempo de residencia de la burbuja, s}$,
 $V_b = \text{volumen de la burbuja, } cm^3$,
 $V_m = \text{Volumen del baño de cobre, } cm^3$,
 $t = \text{tiempo, s}$,
 $A_I = A_b * n = \text{Área interfacial, } cm^2$,
 $A_b = A = \text{Área de la burbuja, } cm^2$,
 $k_{[O]}$ = coeficiente de transporte masa del oxígeno disuelto en el cobre, $\frac{cm}{s}$,
 $k_G = \text{coeficiente de transporte del gas reductor, } \frac{cm}{s}$,
 $d_0 = \text{diámetro del orificio, } cm$,
 $H = \text{profundidad de inmersión, } cm$,
 $V_b = \text{volumen de la burbuja, } cm^3$,
 $N_{Re_0} = \text{Número de Reynolds con condiciones en el orificio, } d_0 v_0 [v_G]^{-1}$,
 $N_{Fr_0} = \text{Número de Froude con condiciones en el orificio, } v_0^2 [g d_0]^{-1}$,
 $N_{We_0} = \text{Número de Weber con condiciones en el orificio, } d_0 v_0^2 \rho_G [\sigma]^{-1}$,
 $v_0 = \text{velocidad del gas en el orificio, } \frac{cm}{s}$,
 $\nu_G = \text{viscosidad cinemática del gas, } \frac{cm^2}{s}$,
 $\sigma = \text{tensión superficial, } \frac{dyne}{cm}$,
 $D_{A-B} = \text{difusividad de la especie A en B, } \frac{cm^2}{s}$,
 $\rho_l = \text{densidad del cobre líquido, } \frac{g}{cm^3}$,
 $\rho_G = \text{densidad del gas, } \frac{g}{cm^3}$,