



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE REDUCCIÓN DE COBRE OXIDADO
MEDIANTE CARBÓN VEGETAL PARA EL PROCESO DE REFINO A
FUEGO CONTINUO EN LECHO EMPACADO

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERIA MENCIÓN METALURGIA EXTRACTIVA

CARLOS FRANCISCO PUGA GÓMEZ

PROFESOR GUÍA:

LEANDRO VOISIN ARAVENA

CO-GUÍA:

JULIO OSSANDON GONZÁLEZ

MIEMBROS DE LA COMISIÓN

JACQUES WIERTZ

JULIO DÍAZ MARINOVIC

SANTIAGO DE CHILE

2021

RESUMEN

El presente trabajo corresponde al estudio de la cinética de reducción de cobre oxidado durante el proceso de refinación a fuego utilizando lecho empacado de carbón, y se enmarca en el proyecto FONDEF D01I1017 denominado “Refinación a fuego continua de cobre en lecho empacado”. La tecnología correspondiente considera la utilización de dos hornos dispuestos en cascada, uno de oxidación y otro consecutivo de reducción, ambos contienen en su interior material fragmentado y reactivo denominado lecho, en el caso del primero resulta ser ladrillo refractario y en el segundo carbón vegetal. Este trabajo se enfocó en investigar la fenomenología que ocurre en el segundo reactor de reducción y en específico, en determinar la constante cinética de la reducción del cobre oxidado mediante la utilización de carbón vegetal como lecho empacado, para ello se realizaron distintas pruebas experimentales a escala laboratorio y se determinó la dependencia de la constante cinética en función de tres variables; tamaño de grano del carbón vegetal (T_g), temperatura del proceso (T_p) y concentración inicial de oxígeno en el cobre oxidado de alimentación $[O_i]$.

La metodología de trabajo consistió en la realización de pruebas a escala crisol y el análisis de composición indirecto en continuo utilizando las técnicas de termogravimetría, e infrarrojo espectral para gases de salida obteniendo la razón $CO_{(g)}/CO_{2(g)}$. Lo anterior, permitió establecer balances de masa, construir curvas cinéticas de reacción, determinar parámetros asociados como son la constante cinética (k_c) y la energía de activación (E_A) y finalmente deducir el mecanismo de reducción correspondiente. El cobre oxidado de alimentación al reactor fue preparado utilizando cobre electrolítico y óxido cuproso (Cu_2O) resultando en una mezcla homogénea. Al finalizar las pruebas se realizó el enfriamiento bajo una atmósfera neutra de nitrógeno y posteriormente se obtuvieron muestras representativas mediante corte mecánico que fueron analizadas por ICP y LECO para determinar el contenido de cobre y oxígeno, respectivamente. Respecto a las pruebas experimentales, se realizaron 12 en total y se consideraron los siguientes valores para las 3 variables estudiadas; T_p (1403, 1453, 1503 y 1553 K), T_g (1, 5, 8 y 12 mm) y $[O_i]$ (0.22, 0.52 y 1% en peso).

De acuerdo los resultados experimentales y análisis correspondientes, se concluyó que en el proceso de reducción existen dos zonas con distinto mecanismo cinético controlante, para la zona 1 la constante cinética presentó valores entre 3 a 17 veces mayor que para la zona 2, con valores de energía de activación de 48 y 132 KJ/mol, respectivamente. La desoxidación del cobre presentó una fuerte dependencia de las tres variables estudiadas sobre la constante cinética, la que fue determinada mediante un análisis multivariable quedando definida por:

$$k_1 = 4.64 \times 10^{-6}T_g + 2.60 \times 10^{-7}T_p - 4.98 \times 10^{-4}[O]_i + 1.39 \times 10^{-4} \quad (\text{Primera zona})$$

$$k_2 = 1.52 \times 10^{-6}T_g + 1.49 \times 10^{-7}T_p - 1.2 \times 10^{-4}[O]_i - 9.82 \times 10^{-5} \quad (\text{Segunda zona})$$

Finalmente, se realizó un modelamiento matemático que permitió establecer una primera aproximación del dimensionamiento de un horno piloto-industrial de reducción en lecho empacado, dicho modelo fue calibrado y validado con los resultados obtenidos en pruebas a escala piloto industrial utilizado en la fundición Hernán Videla Lira de ENAMI llegando a obtener una predicción del comportamiento del oxígeno superior al 95%.

ABSTRAC

This work corresponds to the study of the reduction kinetics of oxidized copper during the fire refining process using packed bed of coal, and is part of the FONDEF D01I1017 project called “Continuous fire refining of packed bed copper”. The corresponding technology considers the use of two furnaces arranged in cascade, one for oxidation and the other consecutive for reduction, both contain fragmented and reactive material inside them called bed, in the case of the first it turns out to be refractory brick and in the second, charcoal. This work then focuses on investigating the phenomenology that occurs in the second reduction reactor and specifically, on determining the kinetic constant of the reduction of oxidized copper through the use of charcoal as packed bed, for this, different experimental tests were carried out to laboratory scale and the dependence of the kinetic constant was determined as a function of three variables; charcoal grain size (T_g), process temperature (T_p) and initial oxygen concentration $[O_i]$.

The work methodology consisted of carrying out crucible-scale tests and continuous indirect composition analysis using thermogravimetry and spectral infrared techniques for exhaust gases, obtaining the CO (g) / CO₂ (g) ratio. This allowed us to establish mass balances, build reaction kinetic curves, determine associated parameters such as kinetic constant (k_c) and activation energy (EA) and finally deduce the corresponding reduction mechanism. The oxidized copper feed to the reactor was prepared using electrolytic copper and cuprous oxide (Cu₂O) resulting in a homogeneous mixture. At the end of the tests, cooling was carried out under a neutral nitrogen atmosphere and later representative samples were obtained by mechanical cutting that were analyzed by ICP and LECO to determine the content of copper and oxygen, respectively. Regarding the experimental tests, 12 were carried out in total and the following values were considered for the 3 variables studied; T_p (1403, 1453, 1503 and 1553 K), T_g (1, 5, 8 and 12 mm) and $[O_i]$ (0.22, 0.52 and 1% by weight).

According to the experimental results and corresponding analysis, it was concluded that in the reduction process there are two zones with different controlling mechanisms, for zone 1 the kinetic constant presented values between 3 to 17 times higher than for zone 2, with energy values activation of 48 and 132 KJ / mol, respectively. Regarding the deoxidation of copper, it was determined that there is a strong dependence of the three variables studied on the kinetic constant, which was obtained by means of a multivariate analysis, being defined by:

$$k_1 = 4.64 \times 10^{-6}T_g + 2.60 \times 10^{-7}T_p - 4.98 \times 10^{-4}[O_i] + 1.39 \times 10^{-4} \quad (\text{Zone 1})$$

$$k_2 = 1.52 \times 10^{-6}T_g + 1.49 \times 10^{-7}T_p - 1.2 \times 10^{-4}[O_i] - 9.82 \times 10^{-5} \quad (\text{Zone 2})$$

Finally, a mathematical modeling was carried out that allowed establishing a first approximation of the dimensioning of an industrial packed-bed reduction furnace, said model was calibrated with the results obtained in industrial pilot-scale tests used in the Hernan Videla Lira smelter of ENAMI, obtaining a prediction of oxygen behavior greater than 95%.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a mi familia, a mis padres y hermano por apoyarme siempre y darme la oportunidad de ser un profesional.

A Marta que me ha acompañado durante estos años dándome amor, felicidad y apoyo en esta travesía que es la vida, gracias por ser mi compañera.

A todos los seres que me han dado ayudado en terminar este ciclo que fue mucho más largo de lo esperado, a los profesores Riveros, Warczok, a mi compañero Marcos Cáceres, a mis colegas Tanai Marín, Victor Montenegro, Martín Artigas, German Wastavino y Leandro Voisin, y en especial a mi colega y amigo que siempre me presionó para que terminará esta memoria de título Francisco Alcalde G.

Y finalmente quisiera agradecer a un ser muy especial que llego a mi vida a cambiar algunos de mis paradigmas y llenarla de felicidad. “Papá las cosas se empiezan y se terminan” fue la frase con que me alentó a terminar esto, gracias hija por darme esa lección de vida te amo Quetzalli.

TABLA DE CONTENIDO

1.	INTRODUCCION	1
1.1.	Problemática y Motivación	1
1.2.	Objetivos	1
1.2.1.	Objetivo General	1
1.2.2.	Objetivos específicos.....	1
1.3.	Justificación.....	2
1.4.	Evaluación.....	2
2.	ESTADO DEL ARTE.....	3
2.1.	Proceso convencional y actual de refinó a fuego	3
2.2.	Refinación a fuego continúa.....	4
3.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ANÁLISIS TEÓRICO	7
3.1.	Termodinámica de la reducción en el refinó a fuego	7
3.2.	Refinación reductora	8
3.3.	Cinética de reacciones heterogéneas	9
3.3.1.	Ley de acción de masas	9
3.3.2.	Dependencia térmica de la constante cinética	10
3.3.3.	Teoría del estado de transición	11
3.4.	Mecánica de fluidos	12
3.5.	Transporte de masa entre un sólido y fluido	15
3.5.1.	Difusión del fluido a través de los poros del sólido	15
3.5.2.	Flujos en medios porosos	16
3.6.	Estudios realizados en desoxidación de cobre	19
3.6.1.	Cinética de desoxidación de cobre y aleaciones por monóxido de carbono.....	19
3.6.2.	Cinética de desoxidación de cobre mediante partículas de grafito sumergidas en la inyección	22
3.6.3.	Cinética y mecanismo de reducción de cobre con grafito	28
3.6.4.	Estudio experimental de desoxidación de cobre mediante un filtro de carbón	31
3.6.5.	Modelamiento de la etapa de reducción de cobre mediante un reactor de lecho empacado	36
4.	PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL.....	45
4.1.	Variables del sistema.....	45
4.1.1.	Variables de control.....	45
4.1.2.	Variables medidas	45

4.1.3.	Variables no medidas	46
4.2.	Arreglo experimental.....	46
4.3.	Equipos y materiales	49
4.3.1.	Equipos	49
4.3.2.	Materiales	49
4.4.	Procedimiento experimental.....	49
4.5.	Pruebas experimentales	50
5.	RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	52
6.	DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	58
6.1.	Calculo de la constante cinética normalizada.....	60
6.2.	Calculo del orden cinético de la reacción.....	62
6.3.	Dependencia térmica de la constante cinética	65
6.3.1.	Comportamiento regular de la solución.....	67
6.3.2.	Modelo de Arrhenius.....	68
6.3.3.	Modelo Eyring - Polanyi	69
6.4.	Dependencia de la constante cinética respecto del tamaño de grano del carbón vegetal	71
6.4.1.	Zonas cinéticas de reducción en función del tamaño del carbón vegetal	72
6.5.	Dependencia de la $[O]_i$ sobre la k de reducción de cobre empleando carbón vegetal	74
6.6.	Modelo Multi-lineal de constante cinética dependiente de T_g , T_p y $[O]_i$	76
6.7.	Modelo matemático de reducción en lecho empacado.....	77
6.7.1.	Diseño del horno industrial	79
6.7.2.	Sensibilización de parámetros en lecho empacado.....	81
6.8.	Implicancias Industriales.....	87
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	89
	BIBLIOGRAFIA	91
	ANEXO A	93

ÍNDICE FIGURAS

Figura 1 Esquema del proceso de Refinación a fuego continuo	6
Figura 2 Variación de oxígeno en el baño sin inyección de gas	23
Figura 3 Variación de oxígeno en el baño con inyección de gas	24
Figura 4 Variación de oxígeno en el baño con inyección de gas y grafito.....	26
Figura 5 Calculo de constantes cinéticas normalizadas	29
Figura 6 Calculo de energía de activación	30
Figura 7 Curva y razón de gases de salida	31
Figura 8 Esquema del segundo set de pruebas	32
Figura 9 Desoxidación de cobre mediante barras de grafito	33
Figura 10 Esquema del tercer set de pruebas filtro de carbón.....	34
Figura 11 Horno propuesto para refinación semi-continua de cobre oxidado	36
Figura 12 Modelo esquemático del horno de reducción	37
Figura 13 Arreglo experimental modelado	38
Figura 14 Comparación utilizando distintas alturas de lecho.....	41
Figura 15 Comparación utilizando distintos tamaños de obertura	42
Figura 16 Comparación utilizando distintos tamaños de partículas.....	43
Figura 17 Arreglo experimental	47
Figura 18 Arreglo experimental dentro del horno.....	48
Figura 19 Esquema de crisol con cobre oxidado y carbón vegetal	48
Figura 20: %CO, %CO ₂ y delta masa total v/s tiempo.....	53
Figura 21: %CO, %CO ₂ y delta masa total v/s tiempo.....	53
Figura 22: %CO, %CO ₂ y delta masa total v/s tiempo.....	54
Figura 23: %CO, %CO ₂ y delta masa total v/s tiempo.....	54
Figura 24: %CO, %CO ₂ y delta masa total v/s tiempo.....	55
Figura 25: %CO, %CO ₂ y delta masa total v/s tiempo.....	55
Figura 26: %CO, %CO ₂ y delta masa total v/s tiempo.....	56
Figura 27: %CO, %CO ₂ y delta masa total v/s tiempo.....	56
Figura 28: %CO, %CO ₂ y delta masa total v/s tiempo.....	57
Figura 29: %CO, %CO ₂ y delta masa total v/s tiempo.....	57
Figura 30 Calculo de constante cinética, set de pruebas I.....	60
Figura 31 Cinética de reducción considerando A/V, set de pruebas I.....	61
Figura 32, Zonas con distintas constantes cinéticas normalizadas k°	62
Figura 33 Modelo de orden 0 para la primera zona	63
Figura 34 Modelo de orden 1 para la primera zona	63

Figura 35 Modelo de orden 1 para ambas zonas	64
Figura 36 Cinéticas de reducción, set de pruebas II.....	66
Figura 37 k° versus temperatura, set de pruebas II.....	67
Figura 38 Comportamiento regular de la solución.....	67
Figura 39 Calculo de energía de activación zona 1.....	68
Figura 40 Calculo de energía de activación zona 2.....	69
Figura 41 Calculo de entropía y entalpía zona 1.....	70
Figura 42 Calculo de entropía y entalpía zona 2.....	71
Figura 43, k° versus tamaño de grano, set de pruebas I.....	72
Figura 44, Dependencia de cambio de zona con el tamaño de grano.....	72
Figura 45, Concentración de oxígeno [O]% v/s T_g	73
Figura 46, Esquema convectivo comparativo entre tamaño de grano durante la reducción de cobre líquido.....	74
Figura 47 Constante cinética zona 1 versus concentración inicial de [O] _i	75
Figura 48 Constante cinética zona 2 versus concentración inicial de [O].....	75
Figura 49 Comparación modelo multi-lineal k_1 versus k_1 reales.....	76
Figura 50 Comparación modelo multi-lineal k_2 versus k_2 reales.....	77
Figura 51 Horno de reducción de lecho empacado.....	80
Figura 52 Altura de horno versus factor de uso (α).....	82
Figura 53 Esquema de horno en cascada con una sola entrada de flujo de cobre.....	83
Figura 54 Concentración final de oxígeno versus porosidad del lecho empacado.....	83
Figura 55 Concentración final de oxígeno versus tamaño de grano (T_g).....	84
Figura 56 Concentración final de oxígeno versus temperatura de proceso (T_p).....	85
Figura 57 Concentración inicial de oxígeno versus concentración final de oxígeno.....	85

ÍNDICE TABLAS

Tabla 1: Compuesto de interés de refinación reductora.....	8
Tabla 2 Modelos cinéticos de orden 0 y 1.....	10
Tabla 3 Variables y resultados de pruebas sin inyección.....	23
Tabla 4 Variables y resultados de pruebas con inyección como agitador.....	24
Tabla 5 Variables y resultados de pruebas con inyección de gas y grafito como agitador.....	26
Tabla 6 Constante cinética de primer orden.....	29
Tabla 7 Resultados principales del primer set de pruebas.....	32
Tabla 8 Resultados obtenidos cinética de desoxidación.....	33
Tabla 9 Resultados de las pruebas utilizando un filtro de carbón.....	35

Tabla 10 Principales parámetros utilizados en las simulaciones	39
Tabla 11 Principales condiciones de borde	40
Tabla 12 Principales parámetros resultados de las simulaciones	41
Tabla 13 Coeficientes de regresión utilizados para modelar ecuación.....	44
Tabla 14 Condiciones experimentales.....	51
Tabla 15 Información para el cálculo de A/V	61
Tabla 16 Comparación de modelos de orden 0 y 1	64
Tabla 17 Constantes cinéticas para ambas zonas	66
Tabla 18 Parámetros diseños de horno reducción fundición Paipote.....	79
Tabla 19 Parámetros y resultados de pruebas industriales	80
Tabla 20 Calibración modelo matemático.....	81
Tabla 21 Parámetros de sensibilización altura de horno vs alfa.....	82
Tabla 22 Constantes cinéticas y oxígeno final	86

1. INTRODUCCION

1.1. Problemática y Motivación

La presente investigación, fue desarrollada en el Laboratorio de Pirometalurgia de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile en el marco del proyecto FONDEF D0111017, y corresponde al estudio de la cinética de la reducción de cobre oxidado durante el proceso de refinación a fuego continuo en un lecho empacado [1].

En la actualidad, mayoritariamente el refinación a fuego de cobre blíster se realiza de manera batch en hornos denominados anódicos basculantes, en un proceso que consta de dos etapas consecutivas, la primera llamada oxidación en la cual se inyecta aire como agente oxidante para eliminar azufre y otras impurezas disueltas en baño de cobre a través de la formación de anhídrido sulfuroso gaseoso y escoria fundida, respectivamente, y la segunda denominada reducción o desoxidación, en donde se busca eliminar el oxígeno disuelto del cobre mediante la presencia de agentes reductores a través de la formación de vapor de agua, monóxido y dióxido de carbono gaseosos.

Considerando lo anterior, resulta evidente que, en el proceso de refinación a fuego, la variable principal la constituye el oxígeno disuelto en el metal, tanto para la eliminación de impurezas durante la oxidación como en la determinación de la calidad del cobre anódico a producir durante la reducción. De aquí, que la fundamental estrategia de control debiese estar basada en la determinación y el comportamiento del oxígeno disuelto y por ende en los factores que influyen en su cinética durante el proceso.

En el proceso convencional el hidrocarburo líquido o gaseoso, en calidad de reductor, es inyectado al baño fundido de cobre oxidado para remover su oxígeno disuelto a una fase gaseosa mediante reacciones de combustión, mientras que, en el proceso propuesto es el cobre oxidado y fundido el que desciende gravitacionalmente a través del lecho reductor de carbón vegetal contenido en el reactor generando así la remoción del oxígeno disuelto a una fase gaseosa que asciende en contracorriente.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Estudiar en forma cualitativa y cuantitativa la remoción del oxígeno disuelto en el cobre oxidado durante el proceso de refinación continua en lecho empacado de carbón vegetal.

1.2.2. Objetivos específicos

- Determinar el mecanismo de reacción (eliminación de oxígeno).
- Identificar y determinar variables que influyen en la cinética de desoxidación.
- Determinar un modelo integrado y representativo de la reducción de cobre oxidado.
- Obtener un modelo predictivo con alcance piloto-industrial.

1.3. Justificación

La actual operación industrial de refinación de cobre blíster en Chile para la producción de ánodos de cobre es de carácter discontinuo (Batch) y conlleva varias etapas (carguío, oxidación, reducción, escorificación y moldeo) resultando en ineficiencias térmicas y en la emisión de gases fugitivos en un ciclo que puede durar entre 2 y 8 horas, dependiendo principalmente del tipo y concentración de impurezas. La tecnología propuesta de refinación en lecho empacado puede ser aplicada en forma continua resolviendo las problemáticas antes mencionadas y reduciendo los tiempos de operación.

Económicamente, resulta muy atractiva la nueva tecnología puesto que al tratarse de un proceso continuo e intensivo se maximiza la utilidad operacional, disminuye el costo correspondiente al emplear un reductor comparativamente más económico y se reduce la inversión por requerir equipos de menor tamaño o bien un menor número de ellos.

Ambientalmente también existen ventajas comparativas puesto que, por diseño la nueva tecnología considera una campana captadora de gases fija sobre el horno cubilote durante toda la operación lo que reduce la generación de gases fugitivos y conlleva un incremento de la eficiencia térmica del proceso. Lo anterior, se ajusta con la nueva normativa DS28 para fundiciones [2] que busca disminuir emisiones fugitivas gaseosas en fundiciones de cobre.

Considerando que los esfuerzos en innovación tecnológica para fundiciones de cobre se han centrado en procesos continuos de fusión de concentrados y conversión de mata a blíster, así como en la limpieza continua de escorias, el presente proyecto se sitúa de manera ideal en dicho contexto abordando la última y faltante operación unitaria para la obtención de cobre anódico, completando así la proyección de fundición continua.

1.4. Evaluación

Para determinar el efecto del lecho de carbón vegetal sobre la desoxidación de cobre líquido oxidado se realizaron pruebas de laboratorio a escala crisol en sistema hermético, en donde se determinaron las propiedades reductoras del carbón vegetal teniendo como método principal de evaluación el análisis continuo de gases CO/CO₂ y la termogravimetría, debido a que el carbón al reaccionar con el oxígeno disuelto en el cobre forma CO y CO₂ y estos gases son transportados fuera del sistema, fue importante el análisis continuo de los gases a la salida del horno y el conocer la razón CO/CO₂, además se aseguró la obtención de datos continuos de la masa dentro del sistema (termogravimetría) ya que con ello fue posible determinar de manera propicia el balance de masa por elemento en el tiempo y calcular la cinética de desoxidación del cobre oxidado, producto de la interacción con el carbón vegetal.

A partir de los datos obtenidos se determinó el orden de la reacción de reducción, la constante cinética correspondiente y el mecanismo de control de reducción. Finalmente, para determinar la predominancia de las variables principales que influyen en la cinética de reducción; temperatura del proceso (Tp), tamaño de grano del carbón (Tg) y concentración inicial de oxígeno en el cobre oxidado ([O_i]), se realizaron modelaciones matemáticas del proceso que complementaron los resultados de las pruebas experimentales.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. Proceso convencional y actual de refinado a fuego

En Chile, la mayor parte del cobre es electro refinado, por esto los ánodos deben cumplir con ciertas condiciones químicas y físicas que mejoran el desarrollo del proceso electrolítico. Esto requiere que el cobre sea refinado a fuego para así remover las principales impurezas de azufre y oxígeno, así como eventualmente otras secundarias y menores como; arsénico, antimonio, bismuto, plomo, níquel, selenio y telurio.

El cobre blister proveniente de la conversión contiene aproximadamente 500 ppm de azufre y 5000 ppm de oxígeno, a estos niveles pueden reaccionar durante la solidificación y formar SO₂ gaseoso lo que origina ampollas superficiales, obteniéndose así ánodos de mala calidad. El refinado a fuego consta de dos etapas principales, las cuales son oxidación o desulfurización y reducción o desoxidación.

Actualmente la tecnología más utilizada es un horno anódico tipo rotatorio o basculante, revestido de magnesita o cromo-magnesita de 4m de diámetro y 10 m de largo, con capacidad de tratamiento de blister del orden de 250 toneladas. El ciclo de operación de refinado se inicia con la carga de cobre blister fundido transportado en ollas refractarias o bien mediante bloques sólidos (cuando las distancias entre conversión y refinado son grandes) proveniente de convertidores CPS. El nivel de llenado de cobre es de un 45%. La carga de 10 ollas de cobre tarda aproximadamente 1 hora, y la misma considerando bloques sólidos demora de 2 a 4 horas. El tiempo de fusión de la carga está relacionado con el tipo de carga.

Una vez completada y fundida la carga, comienza la oxidación de las impurezas y separación de escoria, que tarda entre 2 y 4 horas. Bajo la superficie del metal fundido se introduce aire comprimido entre 2 a 6 atm de presión (203 a 608 kPa, o 29 a 88 psi), a un caudal entre 5 y 15 Nm³/min (177 y 529 pie³/min “scfm”) con el objetivo de evitar salpicaduras y lograr un control preciso de la composición del baño.

El aire comprimido inyectado al baño produce una acción de burbujeo y agitación que provoca la oxidación del cobre blister y la formación de óxido cuproso (Cu₂O). El óxido de cobre se disuelve en el baño metálico, lo satura de oxígeno, y oxida las impurezas presentes. El óxido de cobre reacciona con el sulfuro de cobre presente para formar SO₂, que se libera en fase gaseosa y produce la eliminación virtualmente completa de todo el azufre presente.

La oxidación de las impurezas se lleva a cabo inyectando aire en el seno del metal líquido. La principal impureza eliminada en esta etapa es el azufre en forma de SO_{2(g)}, de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



Hasta alcanzar niveles cercanos a 10 – 30 ppm el contenido de oxígeno es alrededor de 7000 ppm, en esta etapa el cobre está en su punto de máxima oxidación (“set copper”) y una muestra

enfriada de cucharilla se reconoce fácilmente a simple vista por el aspecto deprimido de su superficie al enfriarse, porque se fractura fácilmente y la superficie de fractura es de color rojo ladrillo y de grano grueso. Datos indican que el tiempo efectivo que demora esta etapa, considerando niveles iniciales de oxígeno y azufre de 5000 y 500 ppm respectivamente, es del orden de 180 minutos.

Otras impurezas como As, Sb, Bi, Pb, Ni, Se y Te también son removidas principalmente por escorificación en este proceso, se empieza con la eliminación del plomo y níquel inyectando fundente tipo sílice y granalla (fundente ácido) en el baño, este proceso dura entre 20 a 45 minutos y prosigue la agitación del baño para favorecer la reacción entre óxidos y fundente. Luego continúa con la eliminación de arsénico y antimonio inyectando carbonato de calcio y carbonato de sodio. La remoción de As y Sb requiere en general de tres tratamientos que demoran entre 15 a 25 minutos.

En la etapa de reducción se elimina el oxígeno disuelto presente en el cobre líquido, originado tanto en la conversión como en la etapa de oxidación del refinado a fuego, este oxígeno es removido mediante la inyección al baño de agentes reductores, en estos momentos el agente más utilizado en la industria es el petróleo Diésel reformado con vapor de agua (para formar $\text{CO}_{(g)}$ y $\text{H}_{2(g)}$), otro medio reductor puede ser el kerosene o incluso en algunos lugares se utilizan hasta troncos de eucaliptos aunque con una muy baja eficiencia reductora alrededor del 50% [3].

Los agentes reductores consiguen disminuir desde 8000 hasta alrededor de 1200 ppm el nivel de oxígeno en el baño, también durante esta etapa parte del hidrógeno se disuelve en el cobre líquido, y éste reacciona con algo del oxígeno residual, evolucionará en forma de vapor de agua durante la colada, con lo cual se compensa la contracción del metal logrando una superficie lisa en el ánodo.

Como etapa final de refinación se realiza la remoción de Selenio y Teluro siempre y cuando sea requerido porque la suma de estas impurezas sobrepasan 100 ppm y en cuyo caso el oxígeno disuelto en el baño debe ser menor a 300 ppm (Lo que requiere prolongar el tiempo de reducción de oxígeno) . El mecanismo de eliminación de estas impurezas es vía inyección de un fundente que es una mezcla de carbonato de sodio y carboncillo.

La etapa de moldeo se realiza durante un periodo de 4 a 5 horas y para evitar la oxidación del cobre se mantiene una atmosfera ligeramente reductora en el horno, se cubre con carbón vegetal la cuchara de moldeo y se utiliza llama reductora en los canales de traspaso. Durante esta etapa se toman muestras cada media hora con el fin de cumplir las especificaciones de calidad.

2.2. Refinación a fuego continúa

El nuevo proceso de refinación continua de cobre, incorpora la tecnología de lecho empacado en dos reactores en cascada, para llevar a efecto en forma separada las conocidas etapas de oxidación y reducción a fuego de cobre blíster [4].

El proceso puede operar continuamente mediante la alimentación de cobre blíster proveniente de un proceso fusión-conversión continuo, o bien utilizando un horno de retención en el caso tradicional de conversión “batch” o discontinua en reactores Peirce-Smith.

Como se observa en la Figura 1, el cobre líquido se contacta en el primer reactor con una fase sólida porosa de material refractario, que tiene por finalidad maximizar la área de reacción específica entre la fase líquida y la fase gaseosa oxidante, proveniente de los gases de combustión. Los gases de combustión en contra corriente con el cobre líquido que cae a través del lecho empacado provocan la oxidación del cobre según la reacción:



Mientras que la reacción principal para la remoción de S es:



El cobre oxidado fluye a través de un sifón y canal al interior del segundo reactor, de idénticas dimensiones al primero, pero en este caso cargado con carbón vegetal. La operación adecuada de los quemadores ubicados en la zona inferior del reactor, mediante la variación de flujos y la razón aire/gas natural, permite no sólo producir calor necesario para cubrir las pérdidas de calor y mantener la temperatura del cobre, sino también lograr la reducción del cobre en la interfase carbón/cobre y en la interfase gas/cobre, debido a la formación de monóxido de carbono. Las reacciones principales involucradas en esta etapa son:



Los gases de reacción que dejan el lecho empacado de carbón contienen CO, CO₂, H₂, H₂O y N₂. El quemador en la parte superior del reactor operando con exceso de aire asegura una post-combustión completa de dichos gases. Los gases limpios contendrían sólo CO₂, H₂O y N₂ que irían a un sistema de recuperación de calor o directamente al tratamiento de gases de combustión para su posterior descarte por chimenea dependiendo de las concentraciones de CO₂.

El cobre reducido es colectado en fondo del horno de lecho empacado y fluye en forma continua a través del sifón, para ser posteriormente transportado a través de una canal directa a la rueda de moldeo o a un horno de retención. El moldeo continuo de ánodos requiere de la operación en paralelo de dos carruseles.

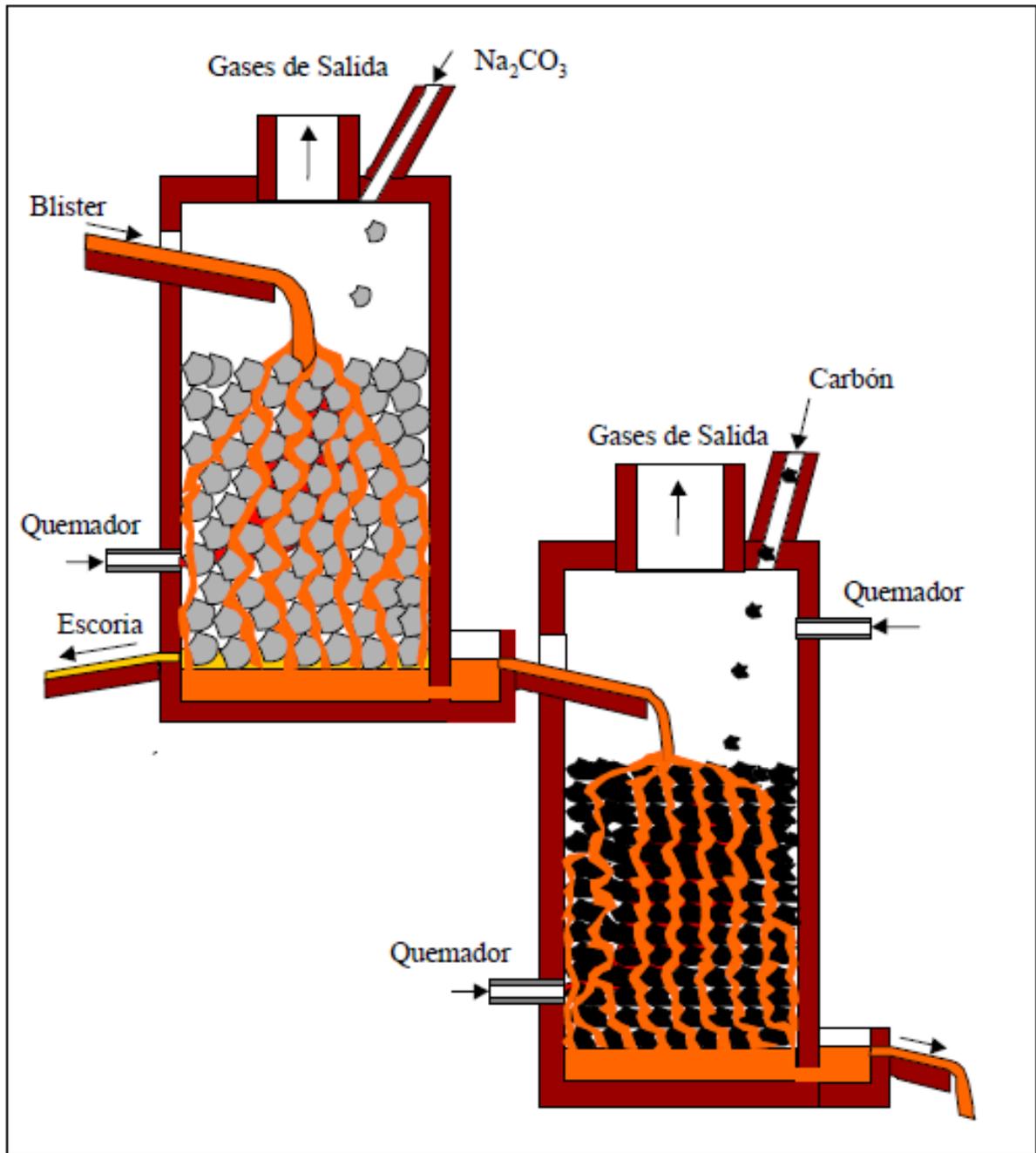


Figura 1 Esquema del proceso de Refinación a fuego continuo

3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y ANÁLISIS TEÓRICO

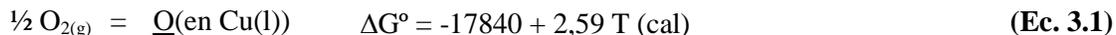
En este capítulo, se establecen las bases termodinámicas, cinéticas y de fenómenos de transporte, para la descripción teórica del problema, así como para plantear el modelo cinético que describe el mecanismo de desoxidación.

Para dar una descripción termodinámica del sistema de estudio, es necesario revisar los antecedentes para la solución Cu – O. Además de describir la interacción del oxígeno disuelto en el cobre con el elemento reductor que es carbón vegetal, por lo que se presentarán estudios anteriores realizados con reductores sólidos (grafito y coque), así también para reductores gaseoso del tipo CO/CO₂. También se presenta un estudio preliminar con una idea similar de utilizar un lecho de carbón para la desoxidación de cobre y un trabajo en donde se realiza un modelo de la etapa de reducción del proceso refino a fuego continuo.

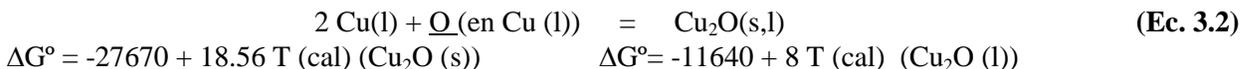
3.1. Termodinámica de la reducción en el refino a fuego

Terminada la etapa de oxidación se debe eliminar el oxígeno que se ha disuelto en el cobre líquido durante la etapa de conversión y oxidación, que puede haber llegado a niveles sobre los 7000 ppm y se debe llevar a niveles inferiores a 500 ppm para cobre RAF. Ello es logrado mediante el uso de agentes reductores, sólidos, líquidos o gaseosos, los que contribuyen con monóxido de carbono (CO) y carbón en el caso del reductor sólido (C).

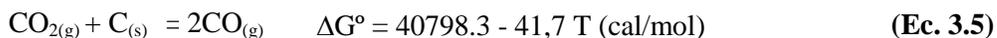
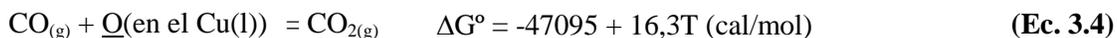
El cobre líquido contiene oxígeno que se ha disuelto según la reacción:



En que el estado estándar para el oxígeno disuelto en el cobre es la solución de 1% en peso. Por otra parte, si las condiciones de temperatura del proceso, 1423 – 1473 K, se ha alcanzado el estado de saturación con oxígeno, coexistirá con el cobre líquido una fase de óxido cuproso (Cu₂O) que se separará según el equilibrio:



Las reacciones básicas del O (en el Cu (l)) con el carbón toman la forma:



Con estas ecuaciones el valor de las constantes de equilibrio, suponiendo una concentración cercana a 1% de oxígeno y por ende una solución infinitamente diluida con respecto al oxígeno, y a la temperatura de trabajo (1250°C aprox.) nos da valores de:

$$K_C = \frac{P_{CO}}{f_o(\%O) \cdot a_c} = 3 \times 10^6 \quad (\text{Ec. 3.6})$$

$$K_{CO} = \frac{P_{CO2}}{f_o(\%O) \cdot P_{CO}} = 3 \times 10^3 \quad (\text{Ec. 3.7})$$

$$K_{CO_2} = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} a_C} = 1.85 \times 10^3 \quad (\text{Ec. 3.8})$$

Los valores de las constantes de equilibrio indicarían que al reaccionar el carbón con el oxígeno disuelto en el cobre las reacciones tienden a estar completamente desplazadas hacia la derecha.

Esto indica que, si se utiliza carbón para desoxidar cobre no existirían problemas desde el punto de vista termodinámico, para lograr altas eficiencias en la desoxidación del cobre; aún para cantidades relativamente pequeñas de oxígeno disuelto. No obstante, en la práctica ellas distan mucho de alcanzar valores sobre el 50%; de aquí que sea importante conocer las limitaciones cinéticas que afectan al proceso [3].

3.2. Refinación reductora

Además de eliminar impurezas del cobre por oxidación a una escoria, es posible hacerlo con algunos casos por formación de compuestos que no implican oxidación. Desde el cobre, es posible eliminar Selenio por este método, habiéndose probado la efectividad de fundentes del tipo mezcla soda/carbón. Calcio/carbón y magnesio también han sido probados y aunque se conoce la existencia de sus seleniuros, los resultados no han sido buenos.

Los compuestos de interés y las propiedades que se encuentran en la literatura se muestran en la Tabla 1 y son:

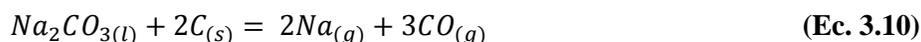
Tabla 1: Compuesto de interés de refinación reductora

	$\Delta H_{f,298K}^\circ$ (Kcal/mol)	Densidad (g/cc)	Punto Fusión (K)
Na ₂ Se	-63	2,63	>1148
Na ₂ S	-89,2	1,86	1453
CaSe	-	3,57	
MgSe	-	4,21	

Para formar los compuestos mencionados en la Tabla 1, el sodio debe encontrarse al estado elemental, de forma que reaccione con el selenio según:



El sodio se ha denotado como gaseoso ya que su punto de ebullición es 1156 K. La reacción de reducción de la soda es como sigue:



Esta reacción presenta una termodinámica favorable a alta temperatura. La efectividad de reducción de la soda dependerá de que exista un buen contacto y tiempo de reacción entre el Na_2CO_3 y el medio reductor. A su vez, una vez producido el vapor de sodio, este tiene que entrar en contacto con el cobre líquido para ejercer su acción.

Al agregar una mezcla de Na_2CO_3/C , es posible que, en ausencia de agitación, ella reaccione produciendo vapores de sodio que desprenden sin llegar a reaccionar con el selenio disuelto en el cobre. De aquí la importancia de agitar el baño al efectuar el tratamiento por selenio. Esta agitación debe ser reductora, ya que de lo contrario el tratamiento no sería efectivo por falta de las condiciones adecuadas para generar el vapor de sodio. En laboratorio se ha determinado que el nivel de oxígeno inicial, al inicio del proceso de deselenización, debe ser menor a 1000 ppm y el final menor que 500 ppm para una buena eliminación del selenio.

Bajo condiciones oxidantes, se puede revertir la reacción de acuerdo a:



En el caso de utilizar la inyección de la mezcla soda/carbón al baño el problema de posible falta de contacto entre los vapores de sodio generados y el cobre líquido se obviaría, pues el contacto entre la fase gaseosa y el cobre es muy bueno, lo que está probado por las altas eficiencias alcanzadas en los procesos de oxidación y reducción mediante toberas y lanzas. Por otra parte, una limitante en este caso sería que la reducción de la soda debe efectuarse en forma casi instantánea en el momento de la inyección. Se ha propuesto la inyección de la mezcla soda/carbón junto con el reductor gaseoso para proporcionar una alta velocidad de reducción de la soda.

3.3. Cinética de reacciones heterogéneas

3.3.1. Ley de acción de masas

Consideremos una reacción fluido – sólido, como sería en el caso del carbón vegetal (sólido) con el cobre oxidado (fluido):

a A (fluido) + b B (sólido) = c C (fluido) + d D (fluido) + ..., la velocidad de desaparición de la sustancia A viene dada por la ecuación siguiente:

$$R_A = \frac{\partial x}{\partial t} = -\frac{\partial n_A}{\partial t} = K \cdot n_A^\alpha \cdot n_B^\beta = K \cdot (n_{A0} - x)^\alpha \cdot \left(n_{B0} - \frac{b \cdot x}{a} \right)^\beta \quad (\text{Ec. 3.12})$$

En este caso, n_{A0} , n_{B0} , son las cantidades iniciales de los reactantes, $x = n_{A0} - n_A$ corresponde a la disminución en el tiempo del número de moléculas de A.

El orden de la reacción (T) anterior es la suma de los exponentes α y β , en el caso que la estequiometría de la reacción representa el mecanismo verdadero, entonces el orden de la reacción es $T = a + b$.

Los modelos cinéticos más utilizados en la desoxidación del cobre oxidado mediante un agente reductor sólido o líquido son de orden 0 y 1. Voisin *et al.* [5] estudio la desoxidación de cobre líquido mediante gas natural determinando que para una concentración de oxígeno mayor a 2000 ppm la reacción es de orden 0 con respecto al oxígeno y bajo los 2000 ppm es de orden 1. Riveros, Marin *et al.* [6-7] por su parte estudió la desoxidación mediante grafito y utilizó un modelo de orden 1 para todo el rango de oxígeno. Ohno *et al.* [8] consideró cilindros rotatorios de grafito como reductor en argón y determinó que la reacción es de orden 1. Chang *et al.* [9] inyectó partículas de grafito al interior del cobre líquido y determinó una cinética de orden 1. Las ecuaciones que representan los modelos de orden 0 y 1 se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2 Modelos cinéticos de orden 0 y 1

Orden	Ecuación	Y	m	N
0	$[A]=[A]_0 - akt$	$[A]$	-ak	$[A]_0$
1	$\text{Log}[A]/c^0 = \text{Log}[A]_0/c^0 - akt$	$\text{Log}[A]/c^0$	-ak	$\text{Log}[A]_0/c^0$

Una de las formas para determinar el orden del modelo cinético que se ajusta de mejor forma a nuestra reacción, es mediante el análisis gráfico, para ello se representan los datos obtenidos y transformados, estos son ajustados a los distintos modelos cinéticos y se observa cuál de ellos presenta una mejor regresión lineal.

El proceso global puede incluir las siguientes etapas individuales; transporte de masa de reactivos y productos en el seno del fluido y la superficie exterior de la partícula sólida, difusión de reactivos y productos a través de los poros del sólido, reacción química entre los reactivos del fluido y los del sólido. Además de estas etapas que involucran sólo el cambio químico de las especies, hay que tomar en cuenta la transferencia de calor y los cambios de estructura del sólido durante la reacción.

3.3.2. Dependencia térmica de la constante cinética

En general a una temperatura más alta se provee más energía al sistema, lo que genera que haya más colisiones entre partículas, incrementando la velocidad de reacción (Teoría de Colisiones).

Sin embargo, la principal razón del por qué un incremento de temperatura conlleva un aumento de la velocidad de reacción, es que hay un mayor número de partículas que tienen la energía de activación necesaria para que suceda la reacción. La influencia de la temperatura está descrita por la ecuación de Arrhenius (1889), la cual tiene un fundamento más empírico que teórico, Arrhenius determinó que la dependencia térmica de la constante cinética es:

$$k(T) = \Lambda \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 3.13})$$

En donde Λ está relacionado con la frecuencia de encuentro y la geometría del sistema, en cambio la energía de activación (E_A) se relaciona con la fortaleza de los enlaces químicos que se rompen y forman. R es la constante de los gases y T la temperatura del proceso.

La energía de activación calculada por Marin *et al.* [7] para la desoxidación de cobre mediante grafito a rangos de temperatura de trabajo entre 1423 y 1573 K fue de 54 kJ, y el control de esta reacción estaba asociada a la difusión de oxígeno en el líquido. Ohno *et al.* [8] por su parte, determinó que una energía de activación de 146 kJ y definió que la reacción era controlada por la quimisorción de oxígeno en la superficie del grafito para su estudio en donde consideró un cilindro rotatorio de grafito como reductor y un rango de temperaturas entre 1400 y 1523 K.

3.3.3. Teoría del estado de transición

La ecuación de Arrhenius surge de observaciones empíricas e ignora toda consideración sobre el mecanismo cinético, por ejemplo, si están implicados o no uno o más estados intermedios en la conversión global de un reactivo en un producto. Fue necesario así, un desarrollo posterior para comprender los dos parámetros asociados con esta ley, el factor pre-exponencial (A) y la energía de activación (E_A).

La teoría que condujo a la ecuación de Eyring- Polanyi [10] trata con éxito las carencias de Arrhenius y utiliza la noción de que los complejos activados están en cuasi-equilibrio con los reactivos. La velocidad es por tanto directamente proporcional a la concentración de esos complejos multiplicado por la frecuencia ($k_b T/h$) con la que se convierten en productos. En donde k_b es la constante de Boltzmann, T la temperatura, y h la constante de Planck.

Si consideramos la reacción $A+B = [AB]' \rightarrow P$ en donde $[AB]'$ es el complejo activado, la teoría de transición postula a que aunque los reactivos y productos no estén en equilibrio entre sí, para cualquier instante del tiempo los complejos activados están en cuasi-equilibrio con los productos. Por lo que la constante de equilibrio tiene la siguiente forma:

$$k_{eq} = \frac{[AB]'}{[A][B]} \quad (\text{Ec. 3.14})$$

Por lo tanto, la concentración del estado de transición es:

$$[AB]' = k_{eq}[A][B] \quad (\text{Ec. 3.15})$$

y podemos así, determinar la velocidad de generación del producto de la siguiente forma:

$$\frac{d[P]}{dt} = k'[AB]' = k'k_{eq}[A][B] \quad (\text{Ec. 3.16})$$

En donde k' es directamente proporcional a la frecuencia del modo vibracional responsable de convertir el complejo activado a producto. La frecuencia de este modo vibracional es “ ν ”, y como no todas las vibraciones conducen a productos, se considera un valor k'' como efecto proporcional, por lo cual:

$$k' = k''\nu \quad (\text{Ec. 3.17})$$

Para la constante de equilibrio k_{eq} , la mecánica estadística proporciona una ecuación dependiente de la temperatura, esta es:

$$k_{eq} = \frac{k_b T k'''}{h\nu} \quad (\text{Ec. 3.18})$$

En donde:

$$k''' = e^{-\Delta G/RT} \quad (\text{Ec. 3.19})$$

y finalmente combinando las ecuaciones anteriores llegamos a:

$$k = k'k_{eq} = k''\frac{k_b}{h}Te^{-\Delta G/RT} \quad (\text{Ec. 3.20})$$

Si consideramos

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Ec. 3.21})$$

la expresión de la constante cinética queda definida por la ecuación de Eyring.

$$k = k''\frac{k_b}{h}Te^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT} \quad (\text{Ec. 3.22})$$

3.4. Mecánica de fluidos

Esta área comprende el estudio de gases o líquidos en reposo y en movimiento, siendo la estática de fluidos y la fluidodinámica, respectivamente. Al estudiar el flujo de líquidos, es a menudo deseable asumir que la densidad del material es casi constante (esto se asumió en la resolución del modelo). A este tipo de problemas se le denomina flujo de fluido incomprensible, y para su resolución se utilizan las ecuaciones de Navier-Stokes [11].

Las ecuaciones de Navier-Stokes describen el flujo de fluidos viscosos mediante balances de momento, para cada uno de los componentes del vector momentum en las distintas dimensiones espaciales, asumiendo además que la densidad y viscosidad del fluido modelado son constantes.

Así, las ecuaciones de Navier-Stokes se pueden describir por las siguientes expresiones:

$$\rho \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} - \nabla \eta \cdot (\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^t) + \rho (\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} + \nabla p = \vec{F} \quad (\text{Ec. 3.23})$$

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (\text{Ec. 3.24})$$

En donde, la ecuación (3.23) representa el balance de momentum, mientras que la ecuación (3.24) es la ecuación de continuidad para fluidos incomprensibles.

En las ecuaciones anteriores se tiene que η es la viscosidad dinámica, que describe la relación entre el esfuerzo de cizalle y el gradiente negativo de la velocidad local, ρ es la densidad del fluido, u el campo de velocidad, p es la presión y F es un campo de fuerza volumétrico, como la gravedad.

Cabe hacer notar que la formulación anterior permite la variación de la viscosidad. En el caso de los fluidos Newtonianos, cuya viscosidad es constante, el término que representa la contribución de la fuerza viscosa se reduce a $-\eta \Delta u$. Utilizando un cambio de variables adecuado, las ecuaciones de Navier-Stokes a menudo se reescriben en forma adimensional. En el caso estacionario, se obtiene:

$$-\nabla \left(\frac{1}{\text{Re}} (\nabla u' + (\nabla u')^t) \right) + (u' \cdot \nabla) u' + \nabla p' = F' \quad (\text{Ec. 3.25})$$

$$\nabla \cdot u' = 0 \quad (\text{Ec. 3.26})$$

$$\text{Re} = \frac{uL\rho}{\eta} \quad (\text{Ec. 3.27})$$

En que la magnitud de los efectos viscosos es cuantificada por el número adimensional de Reynolds y cuyo valor tiene gran influencia en el comportamiento del fluido, por lo general el régimen turbulento aumenta a medida que Re incrementa.

Las condiciones de borde más utilizadas para modelar los distintos sistemas son:

- El vector de velocidad en los bordes queda definido por la ecuación:

$$\vec{u} \cdot \hat{n} = u_0 \quad (\text{Ec. 3.28})$$

- La presión puede definirse en un borde por la ecuación:

$$p = p_0 \quad (\text{Ec. 3.29})$$

- Entrada. En el borde de entrada, el campo de velocidad del fluido se define como:

$$\vec{u} = (u, v, w) = (u_0, v_0, w_0) \quad (\text{Ec. 3.30})$$

- Salida. En el borde de salida, la presión y la fuerza viscosa son iguales a cero:

$$p = 0 \quad (\text{Ec. 3.31})$$

$$\eta(\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^t) \cdot \hat{n} = 0 \quad (\text{Ec. 3.32})$$

- Simetría o deslizamiento. La condición de simetría o de deslizamiento establece que no hay componentes de la velocidad perpendiculares a un borde y que la componente tangencial de la fuerza viscosa desaparece.

$$\vec{u} \cdot \hat{n} = 0 \quad (\text{Ec. 3.33})$$

$$\hat{t} \cdot (\eta(\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^t) \cdot \hat{n}) = 0 \quad (\text{Ec. 3.34})$$

- Condición de no-desplazamiento. Implica que la velocidad del fluido es igual a la velocidad del borde, usualmente cero. Esta condición se utiliza generalmente en las paredes del sistema por principio de adherencia.

$$\vec{u} = 0 \quad (\text{Ec. 3.35})$$

- Linealidad. En un borde de salida recto (straight-out), las componentes de la velocidad en la dirección tangencial, la presión y la componente normal de la fuerza viscosa son iguales a cero:

$$\vec{u} \cdot \hat{t} = 0 \quad (\text{Ec. 3.36})$$

$$p = 0 \quad (\text{Ec. 3.37})$$

$$\hat{n} \cdot (\eta(\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^t) \cdot \hat{n}) = 0 \quad (\text{Ec. 3.38})$$

- Neutralidad. La condición de borde de neutralidad establece que el transporte por esfuerzos de cizalle es cero a través del borde. Esta condición se denomina de neutralidad debido a que no impone restricciones en la velocidad y establece que no hay interacciones a través de la frontera modelada por lo que no hay fuerza viscosa.

$$\eta(\nabla\vec{u} + (\nabla\vec{u})^t) \cdot \hat{n} = 0 \quad (\text{Ec. 3.39})$$

3.5. Transporte de masa entre un sólido y fluido

Consideremos una situación en la cual se está transfiriendo la especie A desde la superficie sólida hasta la corriente fluida en movimiento. La concentración de A es C_{AS} y C_{AB} en la superficie y en el seno de la corriente fluida, respectivamente. Por lo tanto, la rapidez con que la masa es transferida por unidad de área superficial del sólido está dado por:

$$n_A = K_m(C_{Ab} - C_{As}) \text{ [mol/scm}^2\text{]} \quad (\text{Ec. 3.40})$$

Dónde: K_m es el coeficiente de transferencia de masa y n_A es el flujo de A, la correlación para determinar K_m se expresa en términos del número de Sherwood como función de los números de Reynolds y de Schmidt.

El valor del coeficiente de masa K_m depende de la geometría del sistema, las condiciones de agitación (Re), la viscosidad, densidad del fluido y de la difusividad del soluto al que se le aplica el K_m . En el mismo sistema, dos diferentes solutos con diferentes coeficientes de difusión generalmente tienen valores distintos de K_m .

3.5.1. Difusión del fluido a través de los poros del sólido

Cuando el reactivo sólido es poroso, la difusión a través de los poros es importante ya que, además de la superficie exterior, una porción mucho mayor del sólido está disponible potencialmente para la reacción.

La difusión en poros es mucho más complicada que la difusión en una fase fluida. Se presentan complicaciones debido a que en un sólido poroso las trayectorias de difusión no son simples sino tortuosas y es difícil estimar la existencia misma de estas tortuosidades, las cuales dependen de la estructuras de poros. Así mismo, cuando los poros son más pequeños que la trayectoria libre media de las distintas especies, las leyes de difusión molecular ya no son aplicables y es la difusión de Knudsen la que es importante.

La ley de Knudsen [12] nos dice que el flujo volumétrico, en un sistema en estado estacionario, a través de un poro cilíndrico de diámetro d y longitud L (igual al espesor de la película) se puede representar como:

$$n_{AK} = \frac{\pi d^2 D_{AK} (C_{A,1} - C_{A,2})}{4P_T \cdot L} \quad (\text{Ec. 3.41})$$

$$D_{AK} = \frac{d}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_A}} \quad (\text{Ec. 3.42})$$

y la difusión en un medio poroso se describe por la ley de Fick de la forma siguiente:

$$n_A = -D_e \nabla C_A \text{ [mol/scm}^2\text{]} \quad (\text{Ec. 3.43})$$

Donde D_e es la difusividad efectiva de la especie A en el medio poroso; D_e toma en consideración la porción del área transversal ocupada por el sólido (y por lo tanto no disponible para la

difusión) y también el hecho de que los poros no son rectos, lo cual tiene el efecto de aumentar la distancia de difusión. ∇C_A es el gradiente de concentración de A en el espacio de poros. En general, la difusividad efectiva de la especie A en un medio poroso se estima mediante la fórmula de Bosanquet:

$$\frac{1}{D_{Ae}} = \frac{\tau}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{AK}} + \frac{1}{D_{AB}} \right) \quad (\text{Ec. 3.44})$$

Donde D_{Ae} = es la difusividad efectiva de A, D_{AK} es la difusividad de Knudsen, D_{AB} es la difusividad molecular de A en la mezcla, τ es la tortuosidad de sólido y ε es la porosidad del sólido.

El factor de tortuosidad, que es la medida del incremento de la distancia de difusión en el medio poroso, tiene generalmente un valor entre 2 y 10. La porosidad ε en la ecuación, toma en cuenta el área transversal ocupada por el sólido y por tanto, no disponible para la difusión.

3.5.2. Flujos en medios porosos

Muchas operaciones de flujos involucran medios porosos. Reactores de lecho fijo, columnas de absorción empacadas y sistemas de filtros, son ejemplos comunes de tales operaciones. El problema del lecho empacado se enfrenta usualmente vía la ruta del factor de fricción. Se asumen que el medio poroso puede modelarse como un paquete de tubos capilares que presentan una resistencia al flujo equivalente.

Utilizando la ley de Darcy [12], se tiene que:

$$Q = -kA \frac{dh}{dx} \quad (\text{Ec. 3.45})$$

En donde Q es el flujo [m^3/s], k la permeabilidad [m^2], A es el área asociada al fluido [m^2], H es la energía en unidades de longitud (Bernoulli) y X es la dirección de movimiento del fluido.

Al dividir la ecuación 3.45 por el área obtenemos:

$$v_{\infty} = -k \frac{dh}{dx} \quad (\text{Ec. 3.46})$$

Un factor de fricción para el flujo en un lecho empacado se define en forma similar al caso de una tubería, excepto que se utiliza una velocidad y una longitud característica distinta.

$$\frac{\Delta p}{L} = -\frac{1}{2} \rho v^2 \frac{4f}{D_{eq}} \quad (\text{Ec. 3.47})$$

Donde v es la velocidad intersticial y D_{eq} es el diámetro equivalente empacado. La velocidad de aproximación se denomina en ocasiones velocidad superficial y corresponde a la velocidad obtenida al tomar el flujo volumétrico total y dividirlo por la sección transversal total, normal al flujo. En vez de utilizar el área transversal dividida por la superficie mojada, extendiendo de este modo una definición bidimensional a una tridimensional. Para lechos empacados, el radio hidráulico se define como:

$$R_H = \frac{\text{Volumen de vacío del lecho}}{\text{Área superficial de empacado}} \quad (\text{Ec. 3.48})$$

Si ε es la fracción de vacío del lecho, entonces:

$$\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} = \frac{(\text{Volumen de vacío})/(\text{Volumen Total})}{(\text{Volumen no vacío})/(\text{Volumen Total})} \quad (\text{Ec. 3.49})$$

y por lo tanto

$$\frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} x (\text{Volumen de partículas}) \quad (\text{Ec. 3.50})$$

es el volumen de vacío, y N es el número de partículas, además los lechos empacados son medios porosos en que los espacios intersticiales y las partículas que componen el medio son relativamente grandes. Si el volumen de partícula es V_p y el área superficial de la partícula es S_p , la superficie específica queda definida por:

$$S = \frac{S_p}{V_p} \quad (\text{Ec. 3.51})$$

Por lo cual el R_H queda será:

$$R_H = \frac{\frac{\varepsilon V_p N}{1 - \varepsilon}}{S_p N} = \frac{V_p \varepsilon}{S_p (1 - \varepsilon)} \quad (\text{Ec. 3.52})$$

Para partículas no esféricas el diámetro efectivo estará definido por:

$$D_p = \frac{6}{S} \quad (\text{Ec. 3.53})$$

y el radio hidráulico como:

$$R_H = \frac{D_p}{6} \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \quad (\text{Ec. 3.54})$$

y mientras que la porosidad en términos de la razón de áreas, sea igual a la porosidad volumétrica, donde v es la velocidad intersticial:

$$v_{\infty} = \varepsilon v \quad (\text{Ec. 3.55})$$

El número de Reynolds en función de la velocidad de aproximación y del diámetro efectivo de partícula será:

$$Re = \frac{4R_H v_{\infty} \rho}{\varepsilon \mu} = \frac{2D_p v_{\infty} \rho}{3(1 - \varepsilon)\mu} \quad (\text{Ec. 3.56})$$

La ecuación para el factor de fricción en términos del radio hidráulico y del diámetro efectivo de partícula será por lo tanto:

$$\frac{\Delta p}{L} = -\frac{1}{2} \rho v^2 \frac{4f}{D_{eq}} = \frac{3\rho v_{\infty}^2 (1 - \varepsilon)}{D_p \varepsilon^3} f \quad (\text{Ec. 3.57})$$

Puesto que el factor de fricción y el número de Reynolds se basan en argumentaciones empíricas y verificadas experimentalmente, se simplifican las ecuaciones sin considerar las constantes numéricas. Por lo cual estas quedan de la siguiente forma:

$$Re_p = \frac{D_p v_{\infty} \rho}{\mu(1 - \varepsilon)} \quad (\text{Ec. 3.58})$$

$$\frac{\Delta p}{L} = -\frac{\rho v_{\infty}^2 (1 - \varepsilon) f_p}{D_p \varepsilon^3} \quad (\text{Ec. 3.59})$$

f_p se obtiene a partir de datos experimentales de flujo de lecho empacado, y para un flujo laminar se considera $Re_p < 1$ obteniendo:

$$f_p = \frac{150}{Re_p} \quad (\text{Ec. 3.60})$$

Utilizando las ecuaciones 3.46, 3.59 y 3.60 se determina así la v_{∞} quedando de la siguiente forma:

$$v_{\infty} = \frac{D_p \varepsilon^3 g Re_p}{k(1 - \varepsilon) 150} \quad (\text{Ec. 3.61})$$

Finalmente se tiene un sistema de ecuaciones (ec.3.58 y 3.61) que se puede resolver iterativamente para determinar una v_{∞} que os permita determinar el menor tiempo de residencia del fluido dentro del lecho empacado, equivalente en el contexto del estudio, al peor caso para la desoxidación del cobre oxidado líquido.

3.6. Estudios realizados en desoxidación de cobre

3.6.1. Cinética de desoxidación de cobre y aleaciones por monóxido de carbono

En la investigación realizada por Chitta *et al.* [13], se estudió la desoxidación de cobre líquido, y de aleaciones con plata (50% Ag) y con estaño (40% Sn) mediante el uso de monóxido de carbono como reductor. Para determinar la concentración de oxígeno en el tiempo se utilizó la técnica del electrolito sólido (EMF). El gas (CO) fue inyectado al sistema por orificios de tamaño variable para formar burbujas de distintos tamaños: Los resultados determinaron que para rangos bajo el 0,05% de oxígeno y hasta 0,005% la reacción era controlada por transferencia de masa en la fase líquida, donde la velocidad química de reacción fue deducida y llegó a ser significativa en el control total de la velocidad. Correlaciones de Hughmark *et al.* [14] son usadas para predecir el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida.

Calderbank *et al.* [15] ha presentado correlaciones para predecir el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida, estas relacionan los números de Sherwood, Schmidt y Reynolds:

$$Sh = f(Sc, Re) \quad (\text{Ec. 3.62})$$

$$\left[\frac{k_l d_b}{D_l} \right] = f \left\{ \left[\frac{\mu_l}{\rho_l D_l} \right]^{1/2} \left[\frac{d_b u_t \rho_l}{\mu_l} \right]^{0.766} \right\} \quad (\text{Ec. 3.63})$$

Donde D_l es el coeficiente de difusión en la fase líquida [$\text{cm}^{1/2}/\text{seg}$], μ_l es la viscosidad del líquido [kg/ms], u_t es la velocidad final de la burbuja [cm/s], d_b es el diámetro de la burbuja [cm], ρ_l es la densidad del líquido [g/cm^3] y k_l es el coeficiente de transferencia de masa [cm/s].

De igual forma, Calderbank *et al.* [15] encontró que para burbujas grandes, k_l era proporcional a $d_b^{0.86}$ en cambio para burbujas pequeñas ($d_b < 2\text{mm}$) k_l era proporcional a $d_b^{0.67}$ y concluyó que estas se comportan como esferas rígidas.

Por su parte, Hughmark *et al.* derivó una ecuación semi-teórica, como sigue:

$$Sh = 2 + a \left[(Re)^{0.484} (Sc)^{0.339} \left[\frac{d_b g^{1/3}}{D_l^{2/3}} \right]^{0.072} \right]^b \quad (\text{Ec. 3.64})$$

Donde $Sh = k_l d_b / D_l =$ número de Sherwood, $Sc = \mu_l / \rho_l D_l =$ número de Schmidt, $a = 0.061$ y $b = 1.61$ para burbujas solas, mientras que, $a = 0.0187$ y $b = 1.61$ para una agitación con burbujas.

El modelo de penetración de transferencia de masa de Hirbics puede ser usado para determinar k_l , Así, para una esfera en un líquido la teoría predice que:

$$k_l = 2 \sqrt{\frac{D_l u_t}{\pi d_b}} \quad (\text{Ec. 3.65})$$

El trabajo de investigación realizado por Chitta *et al.* [13] tuvo por objetivo determinar la aplicabilidad de las correlaciones de transferencia de masa en un sistema gas – metal líquido; para determinar qué cantidad de oxígeno puede ser removido desde el cobre líquido por medio del monóxido de carbono (CO), y determinar sobre que rango de oxígeno la reacción es controlada por transferencia de masa en la fase líquida.

En las pruebas realizadas, utilizó monóxido de carbono como reductor y lanzas de alúmina con distintos tamaños de diámetros interno (1/16, 3/32, 3/16 pulgadas) para ingresar el CO_(g) al baño de cobre puro, o de aleaciones Cu–Ag y Cu–Sn. El contenido de oxígeno inicial en el baño varió desde 200 hasta 500 ppm. La inmersión de lanza se mantuvo siempre a ½ pulgada bajo la superficie del baño, la profundidad del baño era de 1 pulgada, y la temperatura de trabajo fue de 1135 °C.

La reacción que toma lugar es en dicho arreglo y condiciones experimentales es:



$$K_{CO} = \frac{P_{CO_2}}{f_o(\%O) \cdot P_{CO}} \quad (\text{Ec. 3.67})$$

A la temperatura de estudio (1135 °C) la constante de equilibrio, si suponemos que el contenido de oxígeno es 1% en peso, tiene por valor $k_{eq} = 1,26 \times 10^3$. Esto nos indica que a valores sobre 0.1% de oxígeno, todo el CO_(g) reacciona y forma CO_{2(g)}, sin embargo, como el nivel de oxígeno en el cobre disminuye, el contenido de CO_{2(g)} en el equilibrio también disminuye; a niveles de 100 ppm de oxígeno en el cobre la razón CO_{2(g)}/CO_(g) es de 51:1 y para un nivel de 10 ppm esta razón disminuye a 5:1. En la aleación cobre plata la razón se ve amplificada por 1,19 veces con respecto al cobre puro y para el caso del cobre estaño esta razón se ve disminuida por un factor de 25,6 veces con respecto al caso del cobre puro.

Si la transferencia de masa en la fase líquida controla la reacción, la ecuación de remoción de oxígeno se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{\partial C_o}{\partial t} = \frac{6k_l F \tau}{d_b V_m} (C_o^\otimes - C_{ot}) \quad (\text{Ec. 3.68})$$

Donde C_o^\otimes es la concentración de oxígeno en la interfase líquido gas, C_{ot} es la concentración de oxígeno en el seno del líquido, V_m es el volumen del líquido [cm³], d_b es el diámetro de la burbuja [cm], k_l es el coeficiente de transferencia de masa del líquido [cm/s], F es el flujo de gas [cm³/s] y τ es el tiempo de residencia de la burbuja en el baño [s].

Para calcular el tamaño de la burbuja se utilizó la siguiente ecuación:

$$d_b = \frac{6d_0\sigma}{g(\rho_l - \rho_g)} \quad (\text{Ec. 3.69})$$

Donde d_o es el diámetro del orificio de la lanza [cm], σ es la tensión interfacial [dina/cm], g es la constante de gravedad, ρ_l y ρ_g son las densidades del líquido y gas respectivamente [g/cm^3].

Integrando la ecuación 3.68 entre el tiempo $t = 0$ hasta $t = t$, y asumiendo que la concentración de oxígeno en la interfase, C_o^\otimes , es constante obtenemos:

$$\ln \left[\frac{C_o - C_o^\otimes}{C_{oi} - C_o^\otimes} \right] = - \frac{6k_l F \tau}{d_b V_m} \quad (\text{Ec. 3.70})$$

Bajo ciertas circunstancias la concentración de oxígeno en la interfase líquido gas (C_o^\otimes) se puede asumir como cero, por lo cual la ecuación 3.70 queda de la siguiente forma:

$$\ln \left[\frac{C_o}{C_{oi}} \right] = - \frac{6k_l F \tau}{d_b V_m} \quad (\text{Ec. 3.71})$$

Se determinó que alrededor de los 30 o 40 ppm de oxígeno la reacción es controlada por transferencia de masa en la fase líquida para el caso del cobre puro y cobre – plata, en el caso de cobre – estaño, éste se presenta a valores más altos de oxígeno.

Al aumentar el flujo de gas (CO) el valor de k_l disminuye, esto se debe principalmente a que el tiempo de residencia de la burbuja en el baño aumenta con el aumento del flujo, además a altos flujos se pueden formar burbujas en columnas y esto hace que disminuya el área de reacción para la transferencia de masa, los valores obtenidos de k_l para burbujas de columnas son menores a los obtenidos para burbujas solas.

Al aumentar el tamaño de burbuja, el coeficiente de transferencia de masa en la fase líquida aumenta hasta un cierto tamaño (0,513 – 0,587 mm), luego empieza a disminuir, esto se debe que al aumentar el tamaño de la burbuja, ésta ya no es una esfera si no una elipse lo que genera una disminución en el área de reacción.

Se determinó que el valor de k_l es de $1,58 \times 10^{-1}$ [cm/s] para el cobre puro, usando una lanza con diámetro de 1/16 pulgadas a una temperatura de 1135 °C. Este valor se comparó con las distintas correlaciones definidas por Hughmark [14], Frösling [16] y Highbie [17] cuyos valores fueron de; $1,64 \times 10^{-1}$, $0,28 \times 10^{-1}$ y $0,98 \times 10^{-1}$ [cm/s], respectivamente.

La correlación de Frösling es:

$$Sh = 2 + 0.6 \cdot (Sc)^{1/3} (Re)^{1/2} \quad (\text{Ec. 3.72})$$

Finalmente, se concluyó que la tasa de desoxidación del cobre puro y de aleaciones (Cu–Ag y Cu–Sn) es controlada por transferencia de masa en la fase líquida para contenidos de oxígeno entre 0.05% a 0.005%. El coeficiente de transferencia de masa obtenido varió entre 0.04 y 0.3 [cm/s], dependiendo del tamaño de la burbuja, flujo de gas, temperatura y composición de la fase

líquida, y que la correlación de Hugmark [14] tuvo una buena predicción comparada con los valores obtenidos en el trabajo.

3.6.2. Cinética de desoxidación de cobre mediante partículas de grafito sumergidas en la inyección

En este estudio realizado por Chang *et al.* [9], se desoxidó cobre líquido mediante el uso de partículas de grafito con bajo contenido de azufre (<0.03 %) y un jet de gas como agitador del baño en atmósferas de N₂, CO₂ y aire. Aparentemente, la cinética del proceso de desoxidación es de primer orden con respecto a la concentración de oxígeno disuelto en el cobre.

En el estudio, se utilizaron por prueba, 20 kg de cobre, un crisol de grafito de 17 cm de diámetro y 26,5 cm de alto. Para oxidar el cobre líquido se inyectó aire al baño durante 30 a 60 minutos a una temperatura entre 1100 y 1250 °C, mientras que para reducir el cobre oxidado, se utilizó una capa de partículas de grafito con un tamaño de 3,5 cm las cuales fueron dispuestas en la superficie del baño de cobre. Para determinar el progreso de la desoxidación, se tomaron muestras del baño cada tres minutos, la cantidad de oxígeno fue determinada mediante un LECO RO-16.

El ingreso del N₂, CO₂ y aire con el polvo de grafito se hizo a través de lanzas de alúmina de 2–3 mm de diámetro interno, a una profundidad de 6cm dentro del baño. Las partículas de grafito (DESULCO) contenían menos de 0.1% de impurezas y un tamaño promedio 260 micrones.

Asumiendo que, si la tasa de desoxidación es una reacción heterogénea de primer orden, entonces con un simple balance de oxígeno en el cobre líquido los autores se permitieron plantear la siguiente ecuación diferencial:

$$W \frac{\partial O\%}{\partial t} = -Ak_l \rho_l O\% \quad (\text{Ec. 3.73})$$

Dónde:

- W es la masa de cobre en el baño [kg].
- A es el área donde ocurre la reacción [m²].
- ρ_l es la densidad del cobre líquido [kg/m³].
- $O\%$ es la concentración de oxígeno en el baño [%].
- k_l es la constante cinética de primer orden [m/s].

Los experimentos realizados sin inyección de gas como agitador fueron 5 en total a una temperatura entre 1170 – 1230 °C (1143 – 1523 K), en 3 de ellos (9, 10 y 13) se dejó el crisol sin tapa abierto a la atmósfera de aire, mientras que en los otros se utilizó la tapa. En estos últimos, la atmósfera fue de N₂ (11) y de CO₂ (12). La Figura 2 muestra la cinética de desoxidación del cobre líquido, mientras que en la Tabla 3 se puede identificar variables y resultados para los 5 experimentos.

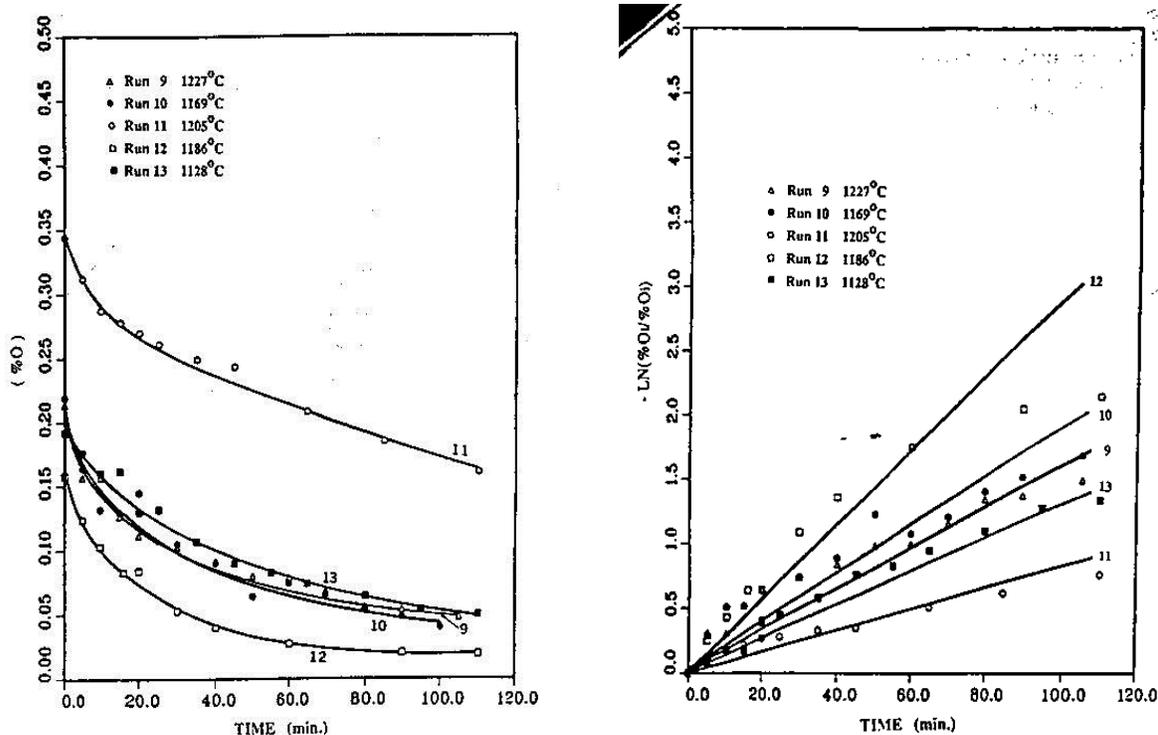


Figura 2 Variación de oxígeno en el baño sin inyección de gas

Tabla 3 Variables y resultados de pruebas sin inyección

Prueba [N°]	Atmósfera	Tempera [°C]	O _i [%]	O _f [%]	Tiempo [min]	k ₁ [cm/s]
9	Aire	1230	0.214	0.0303	150	0.0045
10	Aire	1170	0.219	0.0240	150	0.0048
11	N ₂	1210	0.344	0.142	150	0.0016
12	CO ₂	1190	0.158	0.0131	150	0.0048
13	Aire	1130	0.191	0.0304	150	0.0029

El siguiente set de pruebas se realizó inyectando gas de (N₂, CO₂ y aire) como agitador del baño, para ver como afectaba la tasa de desoxidación del cobre líquido. Los autores observaron que ésta tasa aumento considerablemente, por lo cual se puede suponer que la reacción total es controlada por transferencia de masa en la fase líquida o en la fase gaseosa, además pudieron ver que los datos obtenidos se ajustaban mejor, que en el caso sin gas, a una cinética de reacción de primer orden. En la Figura 3 se observa la variación de oxígeno en el baño considerando la inyección de gas como agitador.

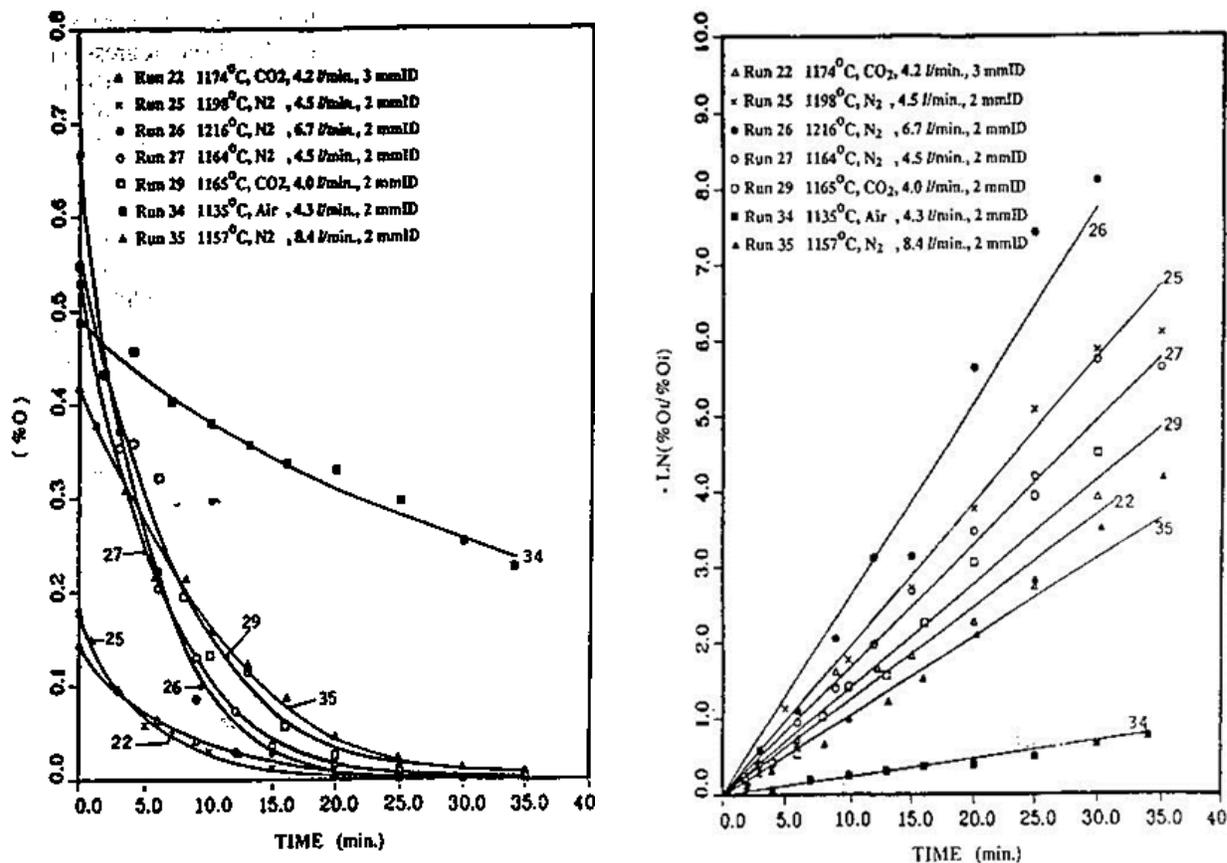


Figura 3 Variación de oxígeno en el baño con inyección de gas

Las constantes cinéticas obtenidas (k_l) para los casos con de inyección de gas como agitador fueron de 5 a 8 veces más altas que aquellos casos sin inyección de gas. Si la concentración de CO en los gases de salida fuese proporcional a la concentración de oxígeno en el baño, la tasa de desoxidación debería ser de primer orden con respecto a la concentración de oxígeno en el baño y proporcional al flujo. La presión parcial del CO en equilibrio con el grafito y con el oxígeno disuelto en el cobre líquido es mayor que una atmósfera. Esto nos indica que la transferencia de masa en la fase gaseosa no puede ser el paso controlante de la reacción. En la Tabla 4 se detallan variables y resultados de éste segundo set de pruebas.

Tabla 4 Variables y resultados de pruebas con inyección como agitador

Prueba [N°]	Atmósfera	Flujo [l/min]	Tempera [°C]	O _i [%]	O _r [%]	Tiempo [min]	k _l [cm/s]
22	CO ₂	4.18	1170	0.144	0.0038	45	0.024
25	N ₂	4.47	1200	0.177	0.0005	30	0.033
26	N ₂	6.74	1220	0.667	0.0004	25	0.042
27	N ₂	4.48	1160	0.529	0.0006	55	0.028
29	CO ₂	4.01	1170	0.548	0.0033	65	0.023
34	Aire	4.30	1140	0.488	0.227	34	0.0048
35	N ₂	8.40	1160	0.417	0.0004	56	0.020

La agitación que se produce en el baño debido a las burbujas de gas, aumenta la tasa de transferencia de masa en la fase líquida, por esto, la tasa de desoxidación se incrementa con el flujo de gas inyectado, para el caso del N₂ y CO₂ como gas agitador. El CO₂ como gas agitador se comporta igual que el N₂, esto debido a la gran estabilidad de este en estas condiciones de trabajo, no así para el caso del aire, que inhibe el aumento de la tasa desoxidación, debido a la disolución de oxígeno en el baño desde este.

La constante cinética de primer orden de desoxidación del cobre líquido depende tanto de la temperatura como del flujo de gas inyectado, esto nos indicaría que estamos en un control mixto de la reacción, por lo que la constante cinética se puede expresar de la siguiente forma:

$$k_1 = k_R + k_m \quad (\text{Ec. 3.74})$$

Donde k_1 es la constante cinética de primer orden combinado, k_R es la constante cinética de primer orden de la reacción química y k_m es la constante cinética de primer orden de transferencia de masa en la fase líquida.

Según resultados experimentales obtenidos por Ohno *et al.* [8], k_R tiene una alta energía de activación por lo cual es muy sensible a las variaciones de temperatura, estas son descritas adecuadamente por la ecuación 3.75.

$$k_R = 1.016 \times 10^4 \exp(-146,000(J/mol)/RT) \quad (\text{Ec. 3.75})$$

El k_m se puede calcular utilizando la siguiente ecuación:

$$k_m = \left(\frac{100DQ}{d^2} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 3.76})$$

Donde D es el coeficiente de difusión del oxígeno en el cobre líquido, Q es el flujo de gas, d es el diámetro del crisol.

El último set de pruebas se realizó con inyección de grafito pulverizado en el baño junto con la mezcla gaseosa de (N₂, CO₂ y aire), en la mayoría de las pruebas se inyectó entre 4 a 7 [g/min] de grafito (0.93 a 1.74 [kg/m³]), pero para el experimento en donde el diámetro de lanza fue de 3 mm la inyección aumento a 24.7 [g/min] (6.8 [kg/m³]). Esto no es bastante grande como para cambiar las características del flujo de jet gas - partícula.

La cinética de desoxidación se comportó muy similar al caso anterior (sólo con gas), manteniendo un comportamiento de primer orden con respecto a la concentración de oxígeno en el cobre líquido, en la Figura 4 se puede apreciar esto:

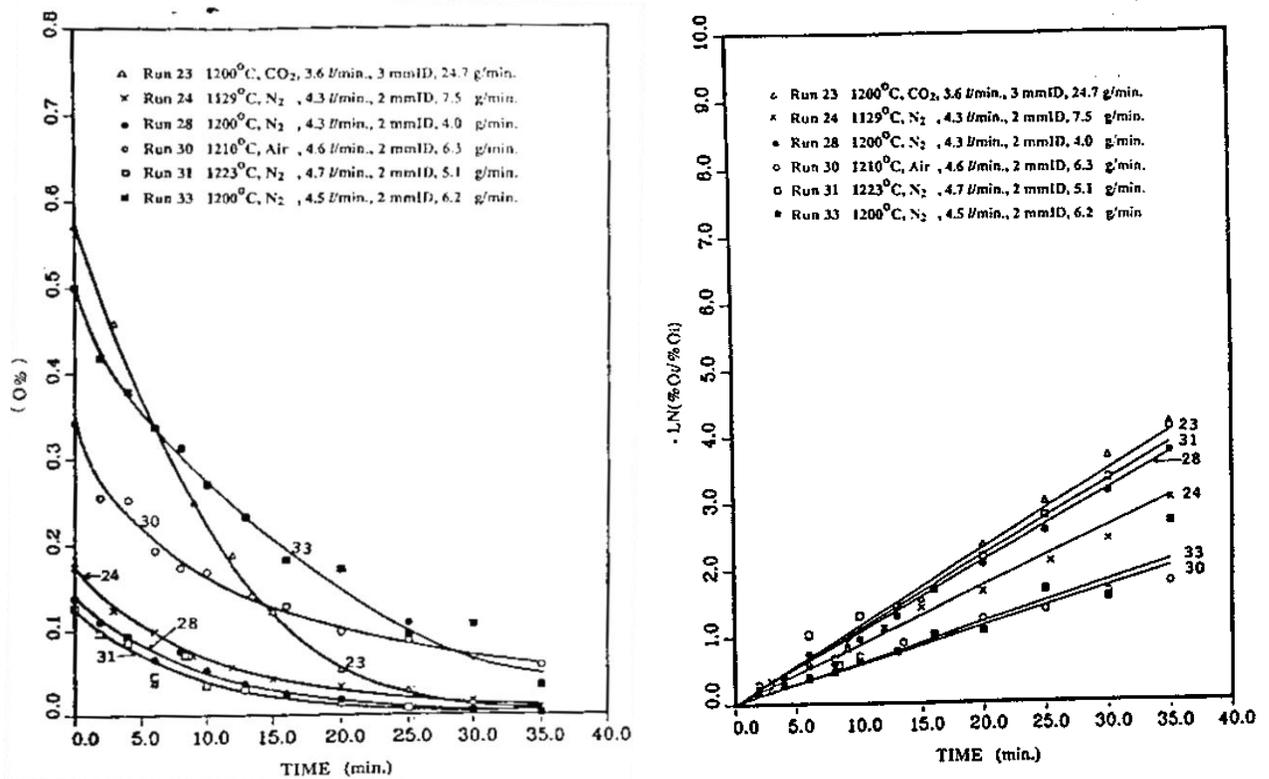


Figura 4 Variación de oxígeno en el baño con inyección de gas y grafito

El efecto del ingreso de las partículas de grafito en el baño no se puede apreciar muy bien debido a que el crisol es pequeño, por lo cual, el tiempo de residencia de las partículas dentro del baño es muy breve.

Al determinar la constante cinética de estas pruebas, sorprendentemente fueron menores que en el caso de inyección solamente de gas, además la concentración final de oxígeno en el baño alcanzó niveles superiores. En la Tabla 5 se resumen variables y resultados del tercer set de pruebas.

Tabla 5 Variables y resultados de pruebas con inyección de gas y grafito como agitador

Prueba [N°]	Atmósfera	Flujo [l/min]	Tempera [°C]	O _i [%]	O _f [%]	Tiempo [min]	k ₁ [cm/s]
23	CO ₂	3.61	1200	0.573	0.0088	35	0.018
24	N ₂	4.26	1130	0.174	0.0012	50	0.017
28	N ₂	4.25	1200	0.138	0.0001	56	0.018
30	Aire	4.61	1210	0.342	0.0482	40	0.013
31	N ₂	4.72	1220	0.126	0.0010	40	0.020
33	N ₂	4.50	1200	0.500	0.0022	35	0.011

La explicación para la disminución en la constante cinética de desoxidación del cobre líquido se debe a dos factores, a la disminución de la temperatura, y a la presencia de impurezas contenidas en el grafito.

La disminución de la temperatura se debe según los autores al ingreso de grafito a baja temperatura, este hace que la temperatura dentro del baño disminuya, aunque los mismos autores concluyeron que no era significativa. Si se observa la ecuación 3.74, la constante cinética tiene una componente asociada a la reacción química, al disminuir la temperatura en 10 °C, disminuye la constante cinética de desoxidación en un 10 %.

La presencia de impurezas en el grafito, como el azufre, puede hacer que disminuya el área de reacción, en el caso de inyección de solamente gas, las partículas que flotan sobre el baño son las causantes de dicha disminución y se consumen con esta acción. En las experiencias cuando la concentración de oxígeno disuelto en el baño es alta, el azufre podría removerlo como SO₂. En las experiencias donde es inyectado gas – grafito, continuamente partículas sin reaccionar reemplazan a las partículas sobre el baño, y estas pueden llevar contaminantes, con lo cual hay una disminución en la tasa de desoxidación del cobre líquido.

Finalmente, los autores concluyen que el oxígeno puede ser eliminado desde el cobre líquido por una capa de grafito y un jet de gas inerte como agitador. En este estudio, el contenido de oxígeno fue reducido desde 0.66 hasta 0.0004% en peso en 25 minutos de inyección. La cinética de desoxidación es de primer orden con respecto a la concentración de oxígeno en el baño y es controlada tanto por reacción química como por transferencia de masa, es decir, control mixto. La cinética de desoxidación disminuye con la presencia de partículas pequeñas de grafito en la inyección del gas, esto se debe a la presencia de azufre en ellas.

El primer set de pruebas realizados por Chang *et al.* [9] en donde se utiliza solo el grafito sobre el baño como agente reductor, es más comparable con los resultados de las pruebas obtenidas en la presente tesis. Los demás sets utilizan algún agente para generar agitación dentro del baño.

Los autores definen que existe una cinética de orden 1 con respecto al [O] en el baño, y el control cinético es mixto. Utilizan resultados de la energía de activación calculado por Ohno *et al.* [8] para modelar la constante cinética. Esto es bastante arbitrario ya que hay otros autores que han encontrado que la energía de activación para un proceso similar es de 50 kJ y no de 146 kJ como lo definió Ohno, además la configuración de las pruebas es muy distinta.

Lamentablemente los autores no realizan pruebas dejando fijo algunos de los parámetros importantes en la cinética como son; la concentración inicial de [O] en el cobre líquido, el flujo de gas reductor y/o agitador y la temperatura, por lo cual no se puede realizar una buena comparación de cómo afectan estas variables en la cinética del proceso.

3.6.3. Cinética y mecanismo de reducción de cobre con grafito

Marín *et al.* [7], estudió la cinética y el mecanismo de desoxidación de cobre líquido a escala de laboratorio mediante barras de grafito sobre el baño e inmersas.

Para este estudio se utilizaron 10 kg de una aleación de Cu – O, la cual se formó a partir de cobre refinado y polvo con grado analítico de CuO a una temperatura de 1200 °C, se obtuvo un cobre con 0,5% en peso de oxígeno. En cada prueba se utilizó 600 g de esta aleación, un crisol de MgO de 51 y 44 mm de diámetros externo e interno, respectivamente, N₂ extra puro a un flujo aproximado de 2.3 l/min que fue controlado por un flujómetro de masa digital. El horno fue del tipo eléctrico con 6 calefactores y dos termocuplas (Pt/Pt-Rh 13%), una de medición y otra de control referido. Se consideraron dos sets de pruebas experimentales.

El primer set experimental fue realizado con dos barras de grafito de 6.3 mm de diámetro, las cuales fueron colocadas sobre el baño a 1 cm, una vez llegada a la temperatura de trabajo (1200 °C), se tomaba una muestra de la aleación para análisis químico, y se sumergían las barras dentro del baño, considerando la geometría y densidad del cobre líquido, el área de reacción inmersa fue de 19.9 cm². Los gases fueron analizados mediante infrarrojo el cual media continuamente el porcentaje de CO_(g) y CO_{2(g)}.

El segundo set de pruebas se realizó con un disco de grafito de 34.5 mm de diámetro y 14 mm de alto, lo que resulta en un área de reacción es de 14.6 cm², este disco fue colocado sobre el cobre sin tocarlo, una vez alcanzada la temperatura (1200 °C) se deja caer y se da inicio al análisis continuo de gases por infrarrojo.

Cuando los porcentajes de CO_(g) y CO_{2(g)} en los gases llega a cero, las barras, o el disco, es son retirados del horno y este se enfría. Una vez llegada a una temperatura de 600 – 700 °C, el tubo de reacción es abierto, el crisol retirado y sumergido en agua para terminar de enfriarlo. El cobre es muestreado para determinar el contenido de oxígeno, en el caso del disco se toman muestras en el centro, arriba y abajo del botón de cobre.

Los autores determinaron que la reacción de desoxidación era de primer orden, esto quiere decir que la tasa de desoxidación se expresa como una variación de concentración en el tiempo, y es proporcional a la concentración del oxígeno en el baño, en la Figura 5 se aprecia que existen dos zonas de control, la primera desde los 0.5 a 0.1% de [O], y la otra bajo 0.1% de [O], en el caso de barras de grafito para una temperatura de 1473 K se determinó que la constante cinética de la primera zona era de 3.3×10^{-4} m/s y para el caso del disco baja a 2×10^{-4} m/s.

En el presente trabajo de tesis, y en contraste al trabajo de Marín *et al.*, se fijó la concentración de oxígeno disuelto en el cobre líquido inicial cercana al 1% en peso, por lo cual, si bien los resultados no son directamente comparables, si nos pueden ayudar a entender mejor el proceso de desoxidación mediante grafito.

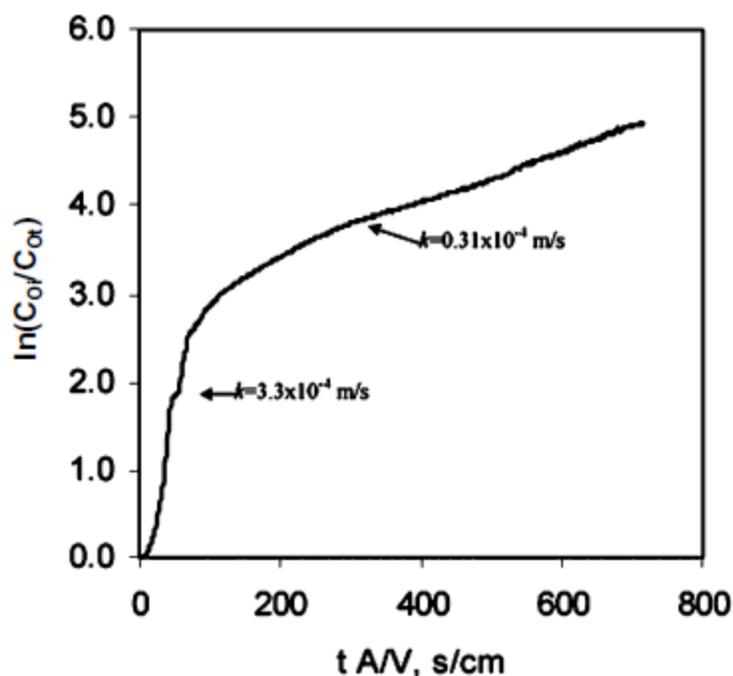


Figura 5 Cálculo de constantes cinéticas normalizadas

Los valores obtenidos de los k para la primera y segunda zona en las distintas pruebas se muestran en la Tabla 6

Tabla 6 Constante cinética de primer orden

Prueba [N°]	Tipo	Temperatura [K]	k_1 [m/s]	k_2 [m/s]
3	Disco	1473	2.0×10^{-4}	0.27×10^{-4}
4	Barras	1473	3.3×10^{-4}	0.31×10^{-4}
7	Barras	1423	2.7×10^{-4}	0.37×10^{-4}
9	Barras	1573	4.1×10^{-4}	0.42×10^{-4}
11	Barras	1523	3.9×10^{-4}	0.44×10^{-4}

Esta diferencia se debe al aspecto geométrico del reductor, se observó que la tasa de reducción por unidad de área, a la misma temperatura y concentración inicial de oxígeno para el caso de las barras y disco son distintos, esto se debe según el autor a dos factores principalmente.

El primero, cuando usamos el disco de grafito la agitación del baño es mucho menor que cuando se usa las barras, esto está relacionado con el tiempo de residencia de las burbujas de $\text{CO}_{(g)}$ y $\text{CO}_{2(g)}$ en el cobre líquido. La agitación del baño es muy importante para aumentar la transferencia de masa del oxígeno disuelto en el baño en el área de reacción.

El segundo aspecto, está relacionado con el mecanismo de la reacción. Cuando se usa el disco de grafito, los gases producidos se unen probablemente a la superficie de reacción hasta que salen a la atmósfera, esto hace que la superficie de reacción de gas – sólido y gas – líquido exista casi al mismo tiempo, para el caso de las barras, esto no es así. Lo más probable es que las burbujas generadas en la superficie del sólido sean rápidamente removidas debido a la agitación del baño. Así, sólo la interfase gas - líquido permanece hasta que las burbujas son expulsadas. Esta diferencia en el mecanismo de reacción es muy importante debido a que la reacción de Boudouard (Ec. 2.1.7) solo ocurre si la interfase gas – sólido está presente.

Para barras de grafito, la burbuja de $\text{CO}_{(g)}$ que se forma inicialmente en la superficie es rápidamente separada de este debido a la agitación del baño, lo que definitivamente no da tiempo para formar la reacción de Boudouard.

El autor no presenta resultados de la composición de los gases de salida en las pruebas asociadas al disco, lo que podría haber ayudado a clarificar si efectivamente se genera en mayor medida la reacción de Boudouard, además considerando que esta reacción es endotérmica, en estricto rigor, la temperatura del proceso debería disminuir, por ello aumenta la viscosidad y esto afecta la tasa de reducción debido a la mayor dificultad de desplazamiento de las partículas de oxígeno dentro del baño.

La energía de activación que se determinó a partir de los resultados de las constantes cinéticas a distintas temperaturas y utilizando la ecuación de Arrhenius, para la primera zona (mayor de 0.1% de [O]) fue de 54 kJ/mol (Figura 6). Este valor sugiere que el control de la reacción se debe a la difusión, en otras palabras, a la transferencia de masa. En la segunda etapa de la curva el autor no pudo definir el valor de energía de activación debido a que no se ajustaba de buena forma con la ecuación de Arrhenius.

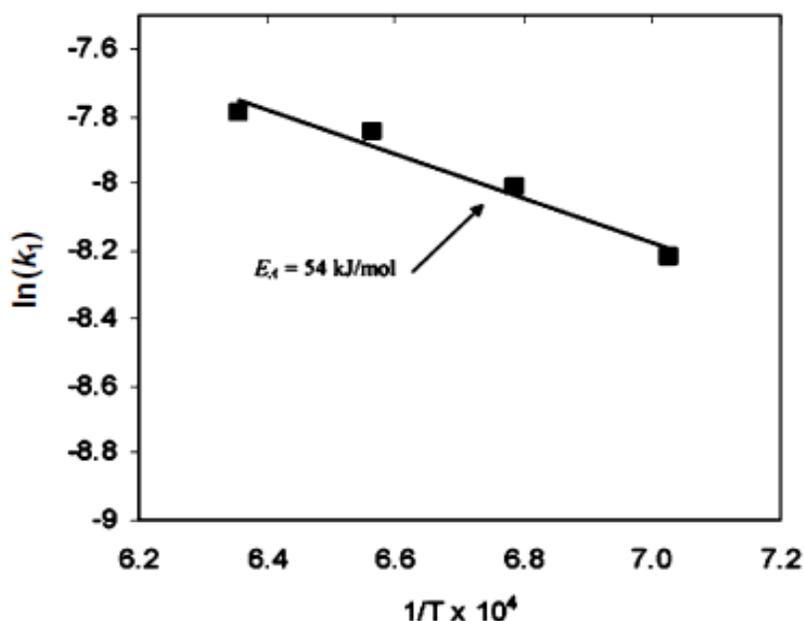


Figura 6 Calculo de energía de activación

Según el autor, la desoxidación del cobre es mediante una reducción indirecta, es decir que la reducción mayoritaria proviene de la reacción del $\text{CO}_{(g)}$ para formar $\text{CO}_{2(g)}$, esto lo sugiere el bajo valor de energía de activación (54 kJ/mol) y la baja razón de CO/CO_2 de los gases de salida, como se puede observar en la Figura 7.

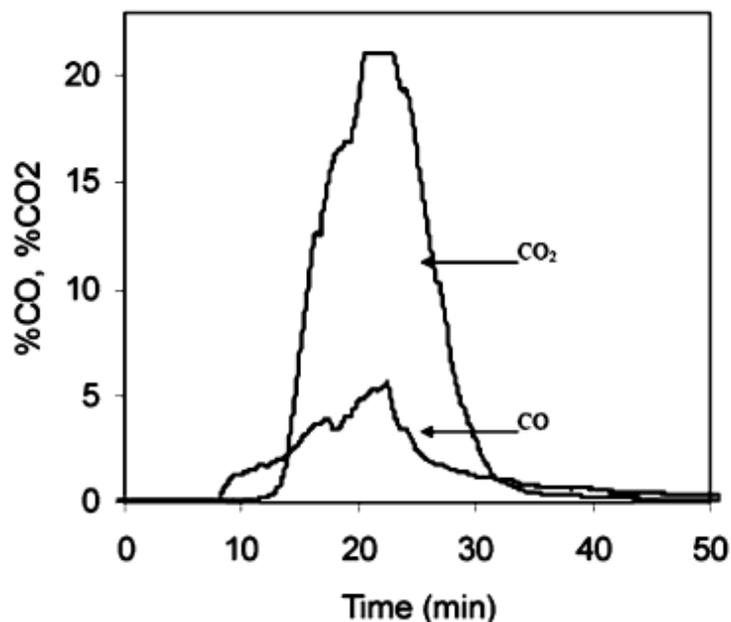


Figura 7 Curva y razón de gases de salida

3.6.4. Estudio experimental de desoxidación de cobre mediante un filtro de carbón

En este estudio Geskin *et al.* [18] revisaron tres distintos procesos de desoxidación de cobre mediante carbón o sales reductoras, el primero es mediante una cobertura de algún agente reductor, el segundo es mediante barras de carbón sumergidas en el baño, y el tercero a través del traspaso de cobre oxidado por un filtro de carbón.

Según los autores los principales agentes reductores utilizados en la desoxidación de cobre son fósforo, litio, calcio y boro, pero todos ellos dejan residuos en el cobre lo cual hace que este no tenga las mejores propiedades conductivas y/o de ductibilidad, por ello los autores recomiendan usar carbón ya que este además de ser barato, no genera residuos que pudiesen contaminar el cobre y desde el punto termodinámico podría reducir hasta valores de 10^{-4} ppm de [O].

El primer set de pruebas fue realizado en un horno de inducción de 50 kW de alta frecuencia. En él se fundió 1kg de cobre catódico de alta pureza en crisoles de grafito. El contenido inicial de oxígeno varió entre 300 a 500 ppm y se utilizó un analizador LECO para determinar las concentraciones de oxígeno. Se trabajó en un rango de temperatura entre 1473 a 1523 K. Una vez fundido el cobre, en la mayoría de las pruebas, se dispuso sobre el baño de una cobertura reductora por un período entre 2 a 60 minutos. En la Tabla 7 se resumen los resultados de estas pruebas.

Tabla 7 Resultados principales del primer set de pruebas

Cobertura	Tiempo [min]	O _{final} [ppm]
Sin cobertura	5	450
Grafito	5	1
Criolita + CaC ₂	60	1
Criolita	2	2
50% KP + 50% MgF ₂	5	83
Se usaron crisoles de grafito		
Antes de aplicar cobertura la concentración de O era entre 300-600 ppm		

Al analizar los resultados, es posible apreciar que la reducción es factible con todas los agentes propuestos, el más efectivo es el grafito (si suponemos que todas las pruebas tienen el mismo oxígeno inicial) y el menos efectivo es la mezcla del 50% KP y 50% MgF₂.

Considerando los resultados, no fue posible realizar un análisis con mayor profundidad respecto de qué agente es mejor reductor, ya que no se reportan las concentraciones iniciales de oxígeno en cada prueba. Si se deseaba ver que tan bueno era el agente reductor no tenía sentido haber realizado las pruebas en un crisol de grafito ya que desde el momento en que el cobre se funde, el crisol lo empieza a reducir. Además los autores no realizan cálculos de constantes cinéticas ni del orden de la reacción.

En el segundo set de pruebas se utilizaron 10 barras de grafito de 3/8 pulgadas de diámetro inmersas en el baño, además de una cobertura de grafito sobre el este (Figura 8), se utilizaron 10 kg de cobre catódico fundido en crisoles de sílice de 5 pulgadas de diámetro, a una temperatura entre los 1200 a 1250 °C. La concentración inicial de oxígeno en el cobre varió entre 1000 a 3000 ppm. Para estas pruebas se tomaron muestras del baño de cobre cada de 2 minutos buscando tener una curva de desoxidación lo suficientemente continua en función del tiempo.

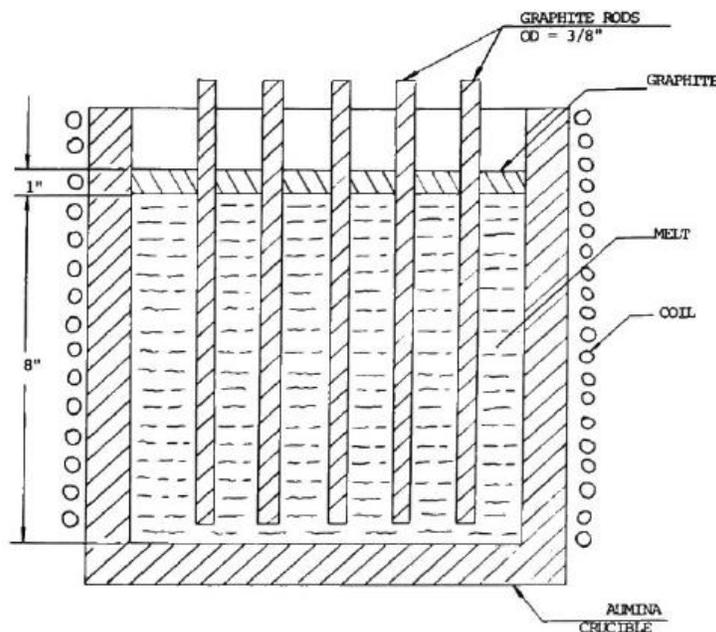


Figura 8 Esquema del segundo set de pruebas

Los resultados obtenidos de una de las pruebas se presentan en la Tabla 8, en ella se aprecia que la tasa de desoxidación disminuye con la disminución de oxígeno en el baño, lo cual nos podría estar indicando que la cinética es de orden 1 (Figura 9).

Tabla 8 Resultados obtenidos cinética de desoxidación

Tiempo [min]	O [ppm]	Tasa [ppm/min]
0	1276	
1.3	138	855
3.6	73	29
6.8	62	12
8.8	0.7	31

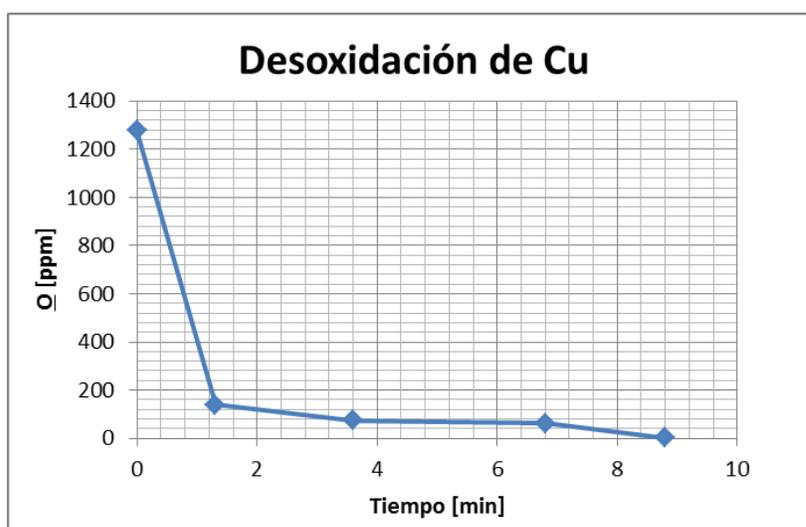


Figura 9 Desoxidación de cobre mediante barras de grafito

Los resultados obtenidos muestran la factibilidad técnica de lograr reducir el cobre oxidado con grafito, pero los autores no entregan toda la información necesaria para realizar un cálculo detallado del tipo de desoxidación, por ejemplo, faltan las concentraciones iniciales de oxígeno de cada prueba, el tamaño y forma final de las barras utilizadas y temperatura de trabajo, entre otros.

Finalmente se realizaron pruebas de desoxidación de cobre mediante un filtro de carbón, para ello se utilizaron partículas de carbón con un tamaño aproximado de 0.05 x 1 x 2 pulgadas y se filtró aproximadamente 1 kg de cobre oxidado con distintas concentraciones iniciales de oxígeno. Una filtrado el cobre se mantuvo desoxidado en un ambiente neutro (N₂) hasta alcanzar su solidificación, para así evitar la re-oxidación del mismo. En la Figura 10 se muestra la configuración de las pruebas y en la Tabla 9 se resumen los resultados de estas.

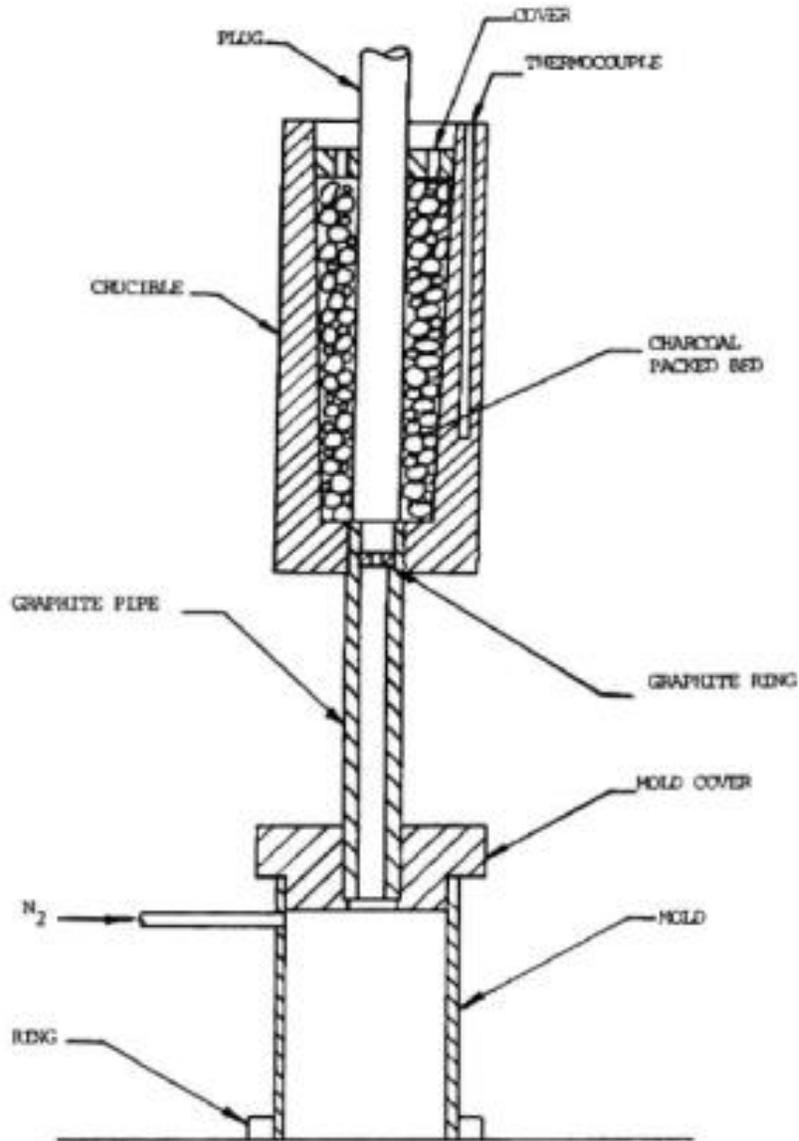


Figura 10 Esquema del tercer set de pruebas filtro de carbón

Los resultados obtenidos demuestran que es factible realizar una desoxidación de cobre mediante un filtro de carbón, aumentó la tasa de reducción en comparación con las pruebas que utilizaron barras para desoxidar. Lamentablemente como en todo este estudio [18] no se mencionan todas las variables importantes de cada prueba por lo cual no se puede realizar un análisis más detallado de los resultados.

También existen algunas inconsistencias en los resultados ya que para la misma concentración inicial de oxígeno disuelto y mayor tiempo de residencia, el valor final de oxígeno resulto ser mayor (pruebas 11 y 12).

Tabla 9 Resultados de las pruebas utilizando un filtro de carbón

Prueba [N°]	Tiempo [min]	O i [ppm]	Of [ppm]	Tasa [ppm/min]
1	0	1050	44	
2	0	980	65	
3	0	1900	158	
4	0.5	1310	3.7	2520
5	0.5	1470	6.4	2928
6	0.5	2500	50	4900
7	0.5	8000	73	15854
8	1	1815	1.1	1814
9	1	1880	4.7	1170
10	1.5	1320	1.9	880
11	1.5	1126	4.6	750
12	2	1130	7.8	561
13	3	1180	2.7	392

Los autores no calculan en ninguna de las pruebas la constante cinética ni las áreas efectivas de contacto, además no entregan fundamentos teóricos de los distintos procesos, es más bien un trabajo para demostrar la factibilidad técnica de poder realizar una reducción de cobre oxidado mediante carbón.

Los autores entregan un bosquejo de un horno industrial semi continuo que podría ser utilizado para la refinación de cobre oxidado, en él, se considera un lecho empacado de carbón precalentado para que el cobre líquido no se solidifique, luego una zona en donde se traspa el cobre al moldeo, para evitar una re-oxidación trabajando en una atmósfera neutra o reductora. Y en la zona de moldeo se consideró utilizar alguna cobertura reductora. Los autores recomiendan abordar consideraciones ambientales producto de utilizar carbón y sus impurezas inherentes, como agente reductor. Finalmente, se concluye que para definir el tamaño del horno y el tamaño de grano del lecho, se requieren experimentos y que, en ambos casos, serán dependientes del flujo de cobre a tratar y de la concentración inicial de [O]. En la Figura 11 se muestra el esquema de la tecnología propuesta.

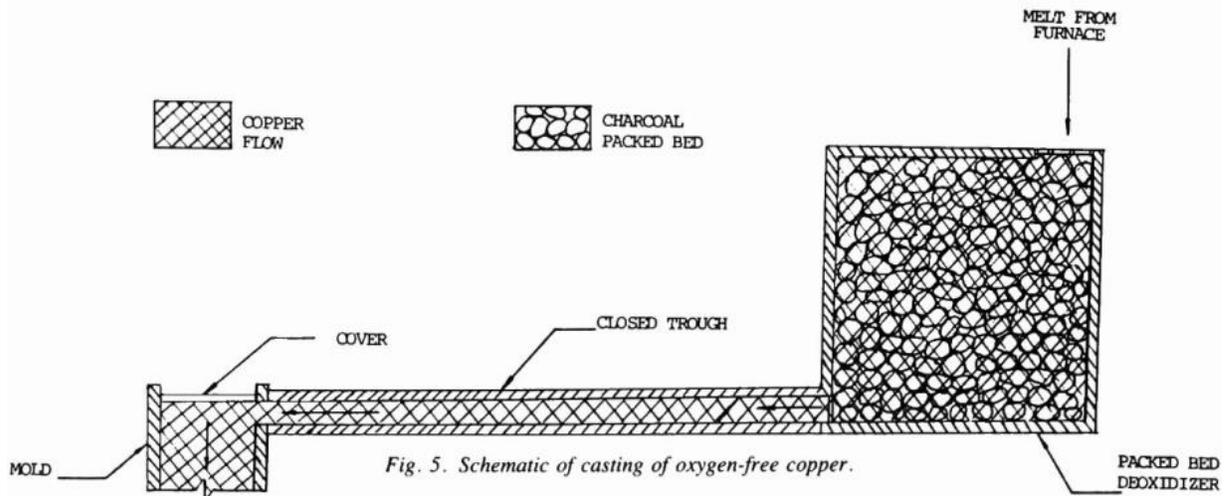


Figura 11 Horno propuesto para refinación semi-continua de cobre oxidado

3.6.5. Modelamiento de la etapa de reducción de cobre mediante un reactor de lecho empacado

Mansilla *et al.* [19] investigaron el modelamiento fisicoquímico a escala de laboratorio de una nueva tecnología de refinación continua de cobre blíster, enfocado en la etapa de reducción de cobre oxidado. El estudio consideró 4 parámetros principales: la concentración inicial de oxígeno en el baño de cobre, la altura del lecho empacado, el diámetro de salida del horno y el diámetro de esferas de carbón constituyentes del lecho reductor.

La modelación buscó clarificar la trayectoria del flujo de cobre oxidado que desciende a través del lecho y la distribución de la concentración de oxígeno en el sistema, verificando si era o no factible obtener cobre con contenidos bajo los 1500 ppm de oxígeno.

En la actualidad la mayoría de los procesos de refinación de cobre son del tipo Batch, en el año 2002 el DIMin (Departamento de Minas de la Universidad de Chile) realizó el estudio de una nueva tecnología de refinación continua, esta consideraba básicamente dos hornos cilíndricos verticales de lecho empacado dispuestos en cascada, el primero con un lecho empacado de ladrillo refractario en donde se realiza la etapa de oxidación o desulfurización, y el segundo consecutivo, con un lecho empacado de carbón vegetal en donde se realiza la reducción.

Los autores, desarrollaron la modelación de la etapa de reducción a escala de laboratorio de esta nueva tecnología, para encontrar valores escalables y así obtener un diseño industrial afín y clarificar la operación a una escala mayor. La Figura 12 muestra el modelo esquemático de la tecnología de reducción de cobre oxidado en un reactor de lecho empacado.

El estudio se llevó a cabo en una escala de laboratorio, se utilizaron crisoles de grafito y para cada prueba 600 g. de cobre oxidado con distintos arreglos del lecho empacado.

Una vez más, el utilizar crisoles de grafito afecta el objetivo de aislar el efecto reductor del lecho refractario, puesto que el crisol presenta una composición distinta a la del lecho y sus paredes también reducen el cobre.

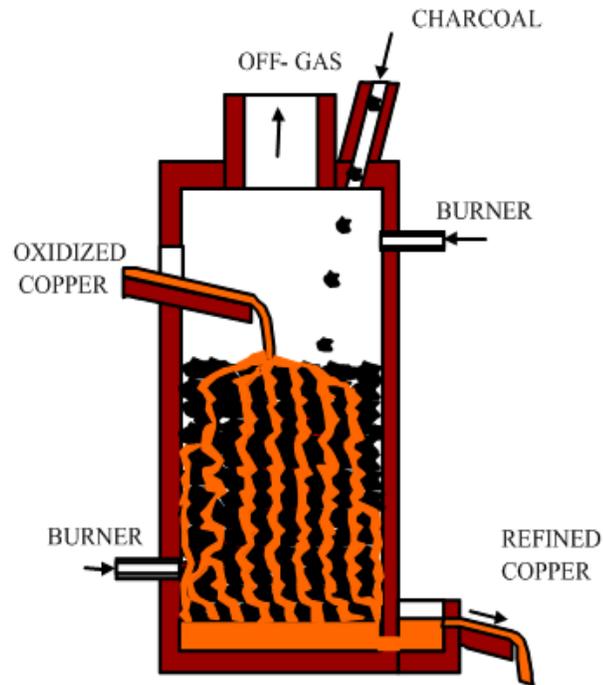


Figura 12 Modelo esquemático del horno de reducción

Para realizar el modelamiento fluidodinámico se utilizó los softwares; Matlab para generando distintos arreglos y configuraciones geométricas de lecho, y Comsol [20] para realizar la modelación misma.

El crisol utilizado tenía un diámetro interno de 4.5 cm, las esferas utilizadas tres tamaños distintos de 1.608, 0.993 y 0.784 cm de diámetro (en cada prueba se utilizó un solo tamaño), se analizaron tres alturas de lecho empacado de 10, 7.5 y 5 cm y 3 alturas distintas de cobre oxidado contenido de 11.2, 8.4 y 5.7 cm respectivamente, y que a su vez, están asociadas a la altura de lecho.

Finalmente se modelo la abertura de salida del fluido con 3 diámetros distintos de 0.3, 0.2 y 0.12 cm. En la Figura 13 se detalla el arreglo experimental correspondiente.

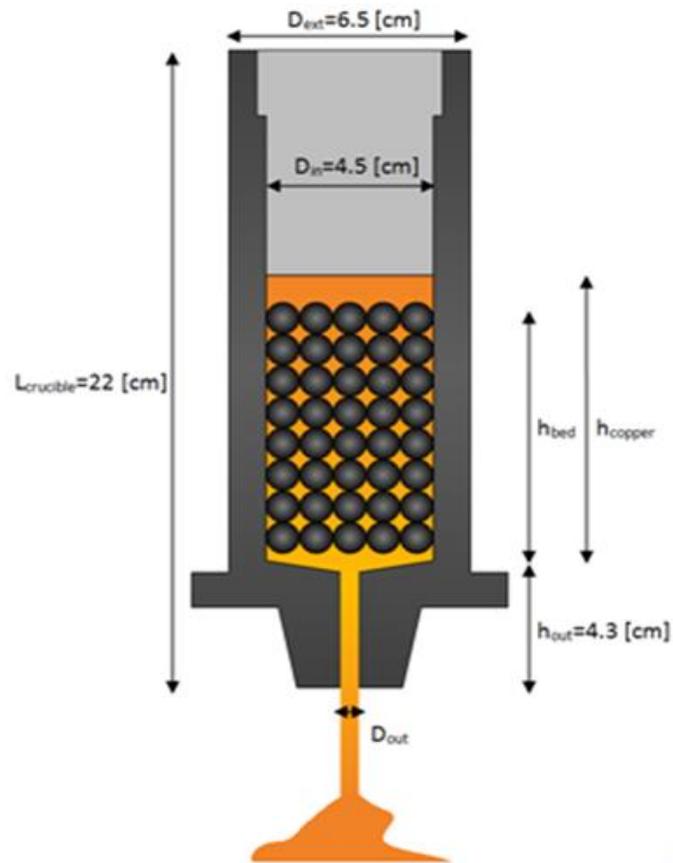
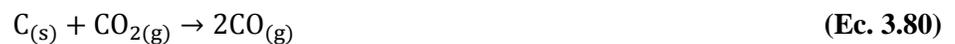


Figura 13 Arreglo experimental modelado

El transporte de oxígeno desde el seno del cobre líquido fue modelado asumiendo un modelo estacionario de difusión – convección regulado por la siguiente ecuación:

$$\nabla \cdot (-D \nabla c) + u \nabla c = 0 \quad (\text{Ec. 3.77})$$

y se consideraron las 3 reacciones químicas asociadas a la reducción de cobre con carbón:



A la temperatura de trabajo y las concentraciones iniciales de oxígeno, los autores asumen una reacción de primer orden con la siguiente forma:

$$R = -k \cdot c \quad (\text{Ec. 3.81})$$

En el modelo, la reacción química fue implementada utilizando la ecuación de Robín como condición de borde, en toda la superficie de grafito, es decir, esferas y crisol.

La fluidodinámica fue modelada mediante las ecuaciones de Navier-Stokes sin considerar el término de inercia en un flujo libre (Fluido Stokes), esto debido a la baja velocidad y alta viscosidad del fluido, las ecuaciones que regulan el fenómeno son:

$$0 = \nabla \cdot [-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] + \rho g \quad (\text{Ec. 3.82})$$

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (\text{Ec. 3.83})$$

La Tabla 10 detalla los principales parámetros utilizados en las distintas simulaciones:

Tabla 10 Principales parámetros utilizados en las simulaciones

Parámetro	Valor
Temperatura	1473 [K]
Densidad del Cu	7900 [kg/m ³]
Viscosidad del Cu	4.3 x 10 ⁻³ [kg/ms]
Constante Cinética, k	3.3 x 10 ⁻⁴ [m/s]
Coefficiente de Difusión, D	6.9 x 10 ⁻⁴ e ^(-12900/RT) [m ² /s]
Gravedad	9.8 [m/s ²]

Mientras que la Tabla 11 resume las principales condiciones de bordes utilizadas para resolver el sistema:

Tabla 11 Principales condiciones de borde

Borde	Expresión
Dentro	Velocidad Normal interna
	$u = u_0 \hat{n}$
	Concentración $C=C_0$ (10000, 6000 y 4000 [ppm])
Superficie esfera	Sin deslizamiento
	$u = 0$
	Reacción de la superficie $-\hat{n}(-D\nabla c + uc) = R = -kc$
Superficie crisol	Sin deslizamiento
	$u = 0$
	Reacción de la superficie $-\hat{n}(-D\nabla c + uc) = R = -kc$
Afuera	Presión
	$p = p_0 = 0$
	Atmosférica
	Sin stress viscoso $[\mu(\nabla u + (\nabla u)^T)]\hat{n}$
	Flujo afuera
	$-\hat{n}D\nabla c = 0$

Los autores, determinaron a través de las simulaciones, que el flujo dentro del lecho empacado es laminar y que el número de Reynolds aumenta con el aumento de la abertura de salida.

Como era esperable, al disminuir el tamaño de las esferas de carbón y el diámetro de salida del fluido, la velocidad disminuyó. Con el aumento de la altura del lecho la presión hidrostática aumentó por lo cual la velocidad también aumentó.

Se concluye que es posible mediante esta tecnología obtener cobre reducido con menos de 1500 ppm de oxígeno, en la actual industria los valores esperados en la etapa de reducción son de alrededor de 500 ppm. Al revisar los resultados presentados por Mansilla *et al.* [19] (ver Tabla 12) solo en 2 de las 11 pruebas se lograron concentraciones finales de oxígeno menores o iguales a 1500 ppm.

Tabla 12 Principales parámetros resultados de las simulaciones

N° Simulación	$u_o \times 10^{-4}$ [m/s]	$D_p \times 10^{-3}$ [m]	H_{bed} [m]	H_{copper} [m]	$D_{out} \times 10^{-3}$ [m]	Re_{out}	f_{Cu} [kg/hr]	C_o [ppm]	C_f [ppm]
1	4.03	16.08	0.1048	0.112	1.2	1249	17.7	10000	3912
2	3.49	9.93	0.1035	0.112	1.2	1082	15.4	10000	1646
3	3.2	7.84	0.1059	0.112	1.2	992	14.2	10000	658
4	2.81	7.84	0.0776	0.084	1.2	8871	12.3	10000	1060
5	2.49	7.84	0.0532	0.057	1.2	773	11.1	10000	1865
6	9.56	7.84	0.1059	0.112	2	1779	41.7	10000	2097
7	21.2	7.84	0.1059	0.112	3	2624	92.4	10000	3749
8	21.2	7.84	0.1059	0.112	3	2624	92.4	6000	2267
9	21.2	7.84	0.1059	0.112	3	2624	92.4	4000	1511

En las figuras 14 a 16, se muestran los resultados de las modelaciones. La Figura 14 señala la comparación de distintas alturas de lecho, con el mismo tamaño de partícula y abertura de salida, en ella se puede apreciar que a mayor altura es menor la concentración de oxígeno de salida, en el caso de mayor altura de lecho (10 cm) la concentración final de oxígeno en el baño de cobre es alrededor de 1500 ppm, y en para la menor altura de lecho (5 cm) resultó de 3500 ppm de oxígeno.

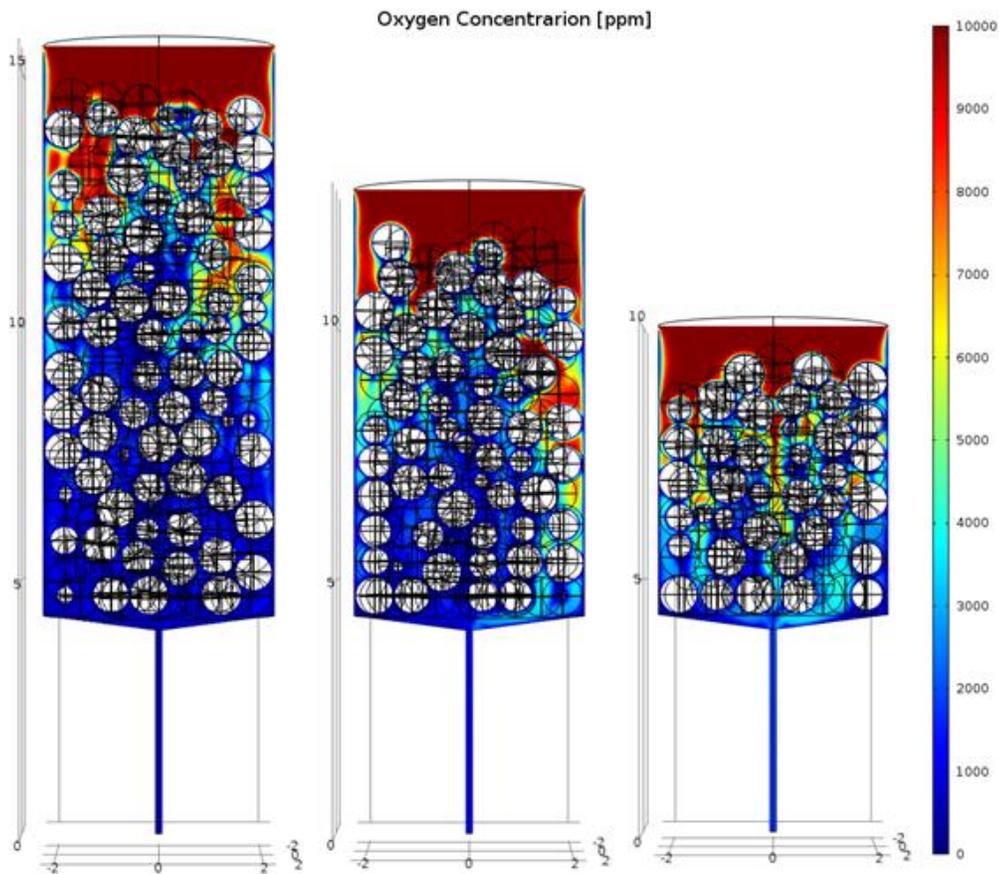


Figura 14 Comparación utilizando distintas alturas de lecho

Por otro lado la Figura 15, muestra una comparación entre distintos tamaños de apertura final de descarga, y se puede apreciar que a mayor tamaño hay una mayor concentración de oxígeno fina en el cobre, esto es debido al aumento de la velocidad y a la disminución del tiempo de residencia. Los autores, no consideran que al aumentar la velocidad del fluido, la constante cinética debería también aumentar debido a que el proceso está relacionado al control de masa del oxígeno en el cobre.

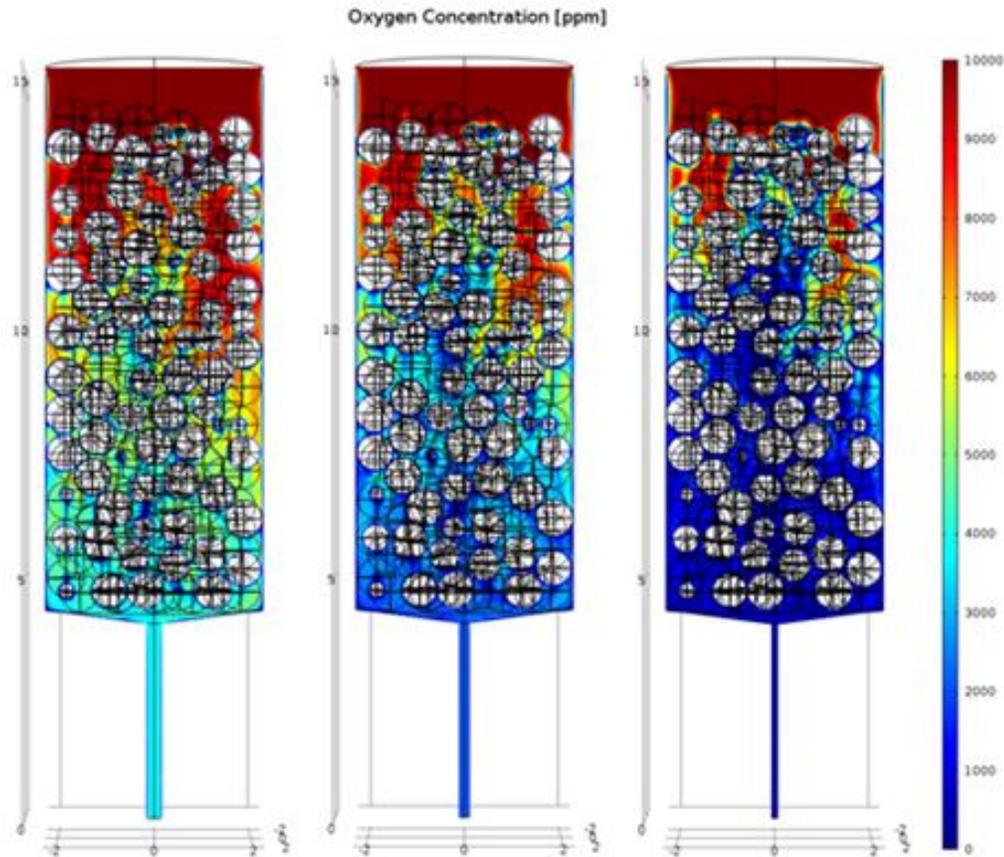


Figura 15 Comparación utilizando distintos tamaños de abertura

Finalmente, en la Figura 16 se muestra una comparación con distintos tamaños de partícula de lecho (esferas), al tener un mayor tamaño de partícula hay menor área de reacción por lo cual menos posibilidades de interacción reductora lo que resulta en una mayor concentración de oxígeno en el baño al compararla con partículas de lecho de menor tamaño.

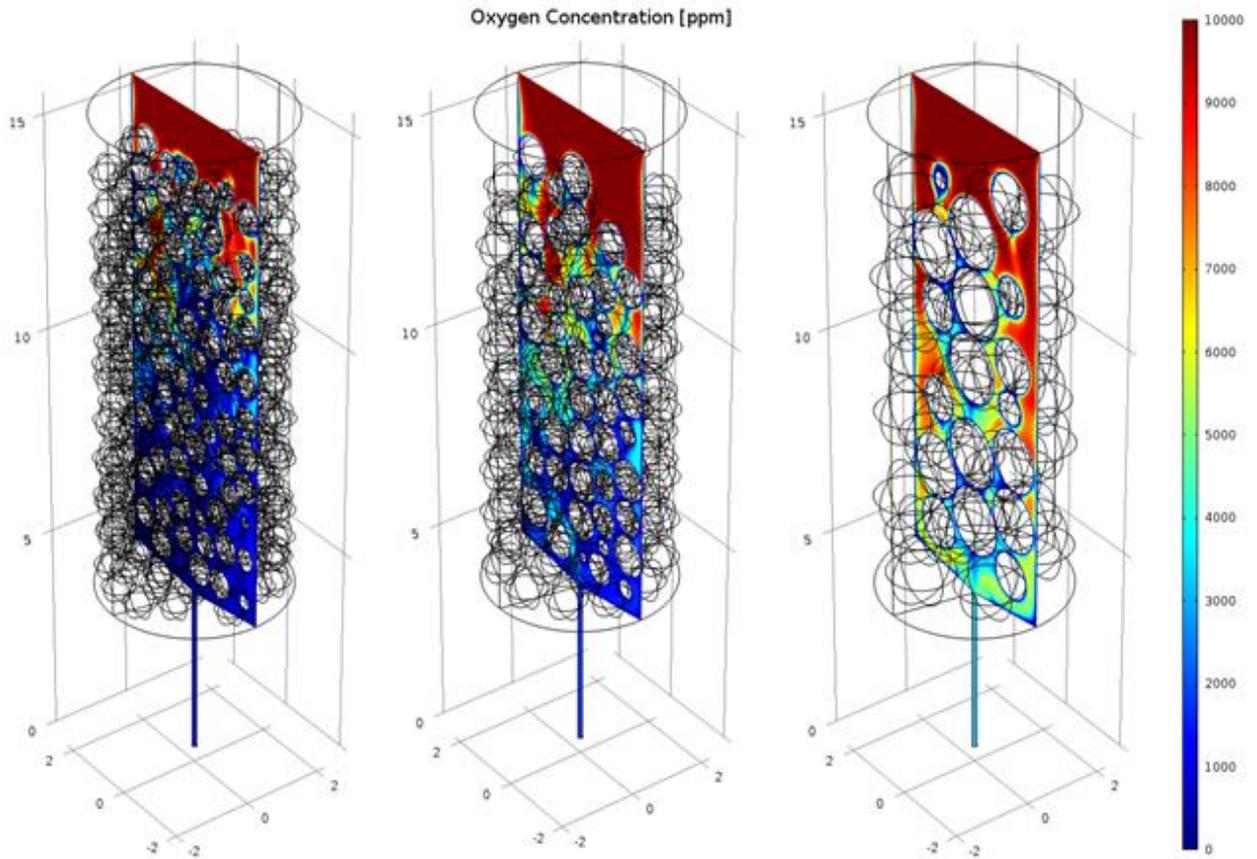


Figura 16 Comparación utilizando distintos tamaños de partículas

Los autores, a partir de los resultados modelados sugieren ecuaciones con la cuales se podría determinar futuras pruebas o prototipos a distintas escalas del modelo. Estas ecuaciones son:

$$C_f = \beta_1 \cdot C_0 + \beta_2 \cdot \left(\frac{h_{bed}}{D_{in}} \right) + \beta_3 \cdot \left(\frac{D_{in}}{d_p} \right) + \beta_4 \cdot F_{Cu} \quad (\text{Ec. 3.84})$$

$$F_{Cu} = \frac{u_0 \cdot \pi \cdot D_{out}^2 \cdot \rho}{4} \quad (\text{Ec. 3.85})$$

En donde C_f y C_0 son las concentraciones finales e iniciales de oxígeno en el cobre líquido y están en [ppm], F_{Cu} corresponde al flujo másico de cobre oxidado en [kg/h] y finalmente los β_i son las distintas constantes de regresión. La Tabla 13, detalla dichos valores.

Tabla 13 Coeficientes de regresión utilizados para modelar ecuación

Coeficiente	Valor
β_1	0.518
β_2	-337.173
β_3	-688.840
β_4	41.011

Al comparar los resultados de estas ecuaciones utilizando los parámetros y condiciones de las pruebas modeladas, las concentraciones finales resultantes no se ajustan de muy buena forma con las concentraciones obtenidas, en promedio la diferencia es del 20%, en la prueba 3 (Tabla 12) que es el caso con mayor diferencia, ésta llega a un valor de un 65%, en tres simulaciones las número 4, 6 y 8 la diferencia es menor a un 10%, siendo de 8.8, 2.4 y 5 % respectivamente.

Los resultados obtenidos en esta modelación nos pueden ayudar a definir posibles tamaños de prototipos para esta nueva tecnología. Sin embargo, falta un análisis más detallado de resultados experimentales. Otros autores [5, 7, 21] hablan de dos zonas con distintas constantes cinéticas, mientras que en el estudio de Mansilla *et al.* solo se consideró una. La constante cinética utilizada no se modificó en ninguna prueba y según los resultados obtenidos, esta constante cinética depende del tamaño de grano, de la concentración inicial de oxígeno en el baño de cobre, y de la temperatura.

4. PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

Para establecer la planificación del estudio experimental que permita determinar la cinética de desoxidación de cobre blister mediante carbón vegetal como agente reductor, es necesario tomar en cuenta las variables relevantes que se desprenden del análisis del estado del arte realizado en el capítulo 3 de esta tesis, y que se ajusten a la descripción del modelo termodinámico y fenomenológico, como por ejemplo, la temperatura del proceso (T_p), el tamaño de grano del carbón vegetal (T_g) y la concentración inicial de oxígeno en el baño de cobre ($[O_i]$).

Uno de los factores que hay que considerar es que la desoxidación del cobre blister se supone vía la remoción de burbujas de $CO_{(g)}$ y $CO_{2(g)}$, por tal motivo es necesario cuantificar de manera indirecta o directa la presencia de estos compuestos en los gases de salida durante las experiencias.

Respecto al T_g , su consideración tiene relación con la determinación del área efectiva de reacción entre el cobre oxidado y el carbón vegetal en su calidad de agente reductor.

Se decidió utilizar en estas pruebas cobre electrolítico (99.99% Cu), el cual fue previamente oxidado mediante la fusión conjunta con cantidades medidas de óxido de cobre (Cu_2O), de ésta forma, se pudo determinar el efecto directo y específico sobre la eliminación de oxígeno desde el baño de cobre y no de otros elementos menores, como podría haber resultado al utilizar cobre blister en las pruebas.

4.1. Variables del sistema

4.1.1. Variables de control

- Temperatura del horno, utilizando termocupla lo más cercano al baño fundido
- Nivel de oxidación del cobre
- Atmósfera de trabajo (flujo constante de nitrógeno en la cámara del horno)
- Tamaño de grano del carbón vegetal
- Cantidad de cobre a utilizar

4.1.2. Variables medidas

- Concentración de gases de salida (% CO, % CO_2)
- Temperatura del baño líquido
- Cantidad de masa total de oxígeno en el tiempo
- Cantidad másica de carbón no remanente
- Cantidad másica de cobre reducido

4.1.3. Variables no medidas

- Convección natural dentro del baño
- Espesor de la capa límite de transferencia de masa y calor
- Coeficiente de transferencia de calor (h). Hay que recordar que esta variable no es una propiedad del material, sino depende del tipo de fluido, del régimen del flujo y de las características geométricas del sistema. Sin embargo, se puede considerar una propiedad del sistema global.

Es importante notar que las variables medidas son fundamentales para plantear el modelo cinético del proceso, por lo que deben ser determinadas de alguna manera y bajo ciertos supuestos fundados.

4.2. Arreglo experimental

La Figura 17 representa una visión general del arreglo experimental con los flujos de gases y el sistema de captación de datos. Corresponde básicamente a un crisol de alúmina que contiene el cobre líquido oxidado y granos de carbón vegetal. Todo esto se ubica dentro de la termobalanza que consiste en un horno con cuatro elementos calefactores de carburo de silicio dispuestos verticalmente y que suministran el calor uniformemente a la zona central.

Al interior del horno hay un tubo de reacción de alúmina que se mantiene sellado herméticamente por dos tapas de bronce refrigeradas con agua. La tapa inferior posee dos orificios, uno por donde ingresa una termocupla que mide la temperatura del baño, y el otro para el ingreso del nitrógeno que permite mantener una atmósfera neutra en la cámara. La tapa superior posee una salida lateral de gases y una conexión, con ajuste de sello hermético, hacia la balanza electrónica de precisión.

El crisol es ubicado en la zona media del tubo de reacción y a menos de 1cm bajo el mismo, se ubica la termocupla de medición de temperatura del horno. El crisol se suspende desde la balanza mediante un alambre de platino. La termobalanza tiene un controlador de temperatura programable, que recibe como señal de entrada la medición de la termocupla del horno, éste ajusta la corriente que pasa a través de los elementos calefactores.

El sistema de conducción de gases de entrada está compuesto por un flujómetro másico de rango de operación entre 0 a 10 l/min, rotámetros y mangueras, lo que permite asegurar flujos específicos y la inyección de nitrógeno al tubo de reacción.

Los gases de salida del sistema que contienen principalmente nitrógeno más los gases de combustión asociados a reducción del cobre oxidado ($\text{CO}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$) son evacuados desde el tubo de reacción con la ayuda de una bomba de vacío, y pasan a través de un filtro de lana de vidrio y sílica gel, el cual retiene elementos menores y la humedad, respectivamente que pudieran dañar el analizador infrarrojo CO/CO_2 .

Los datos obtenidos en forma continua por el analizador son enviados a un sistema de adquisición de datos que a su vez transmiten las señales equivalentes para ser interpretadas y almacenadas en un computador, en conjunto con la medición de potencia y temperatura que entregan la balanza electrónica y la termocupla, respectivamente.

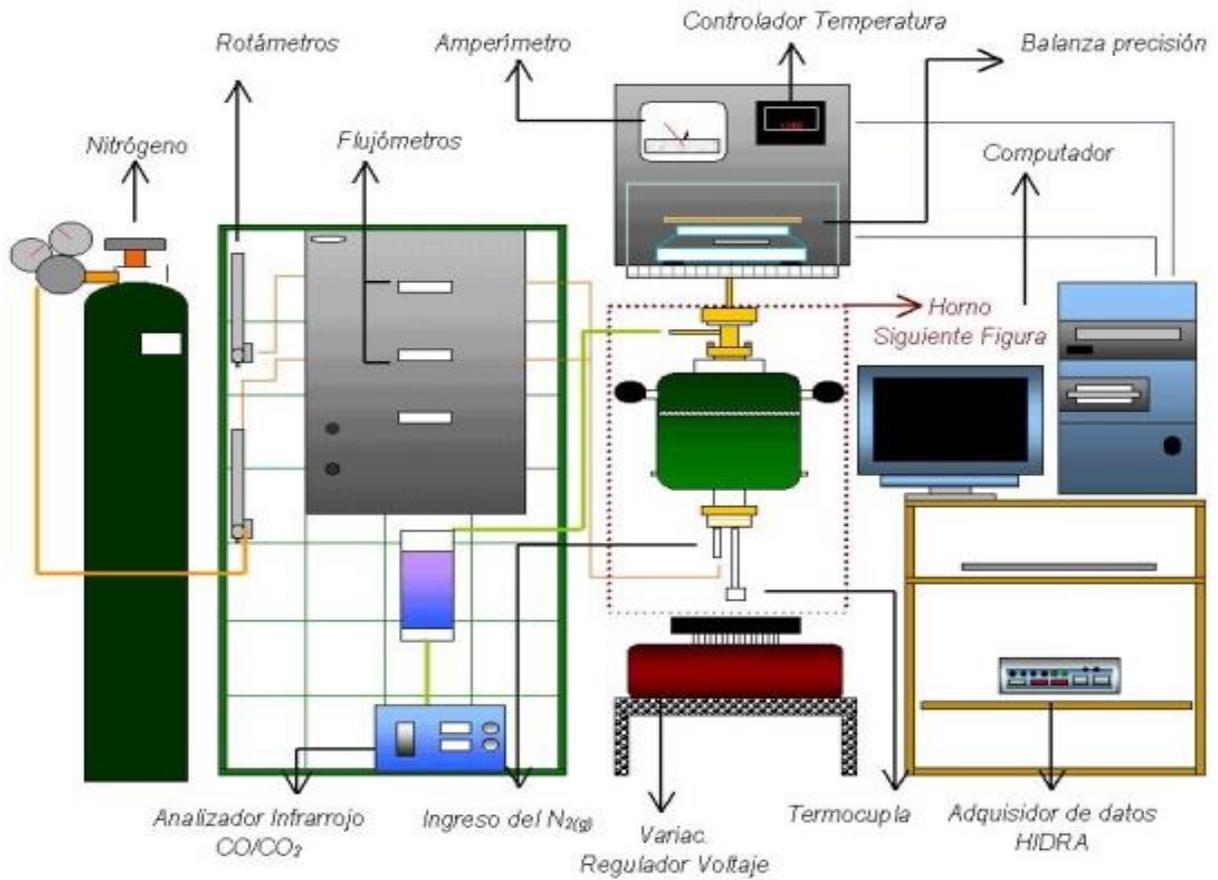


Figura 17 Arreglo experimental

En la Figura 18 se muestra el arreglo experimental al interior del horno, el sistema de calefacción, el sistema de salida de gases y la conexión a la termobalanza, mientras que en la Figura 19 se muestra un zoom del interior del horno, donde se aprecia el cobre fundido con el carbón vegetal y la termocupla a 1cm del crisol.

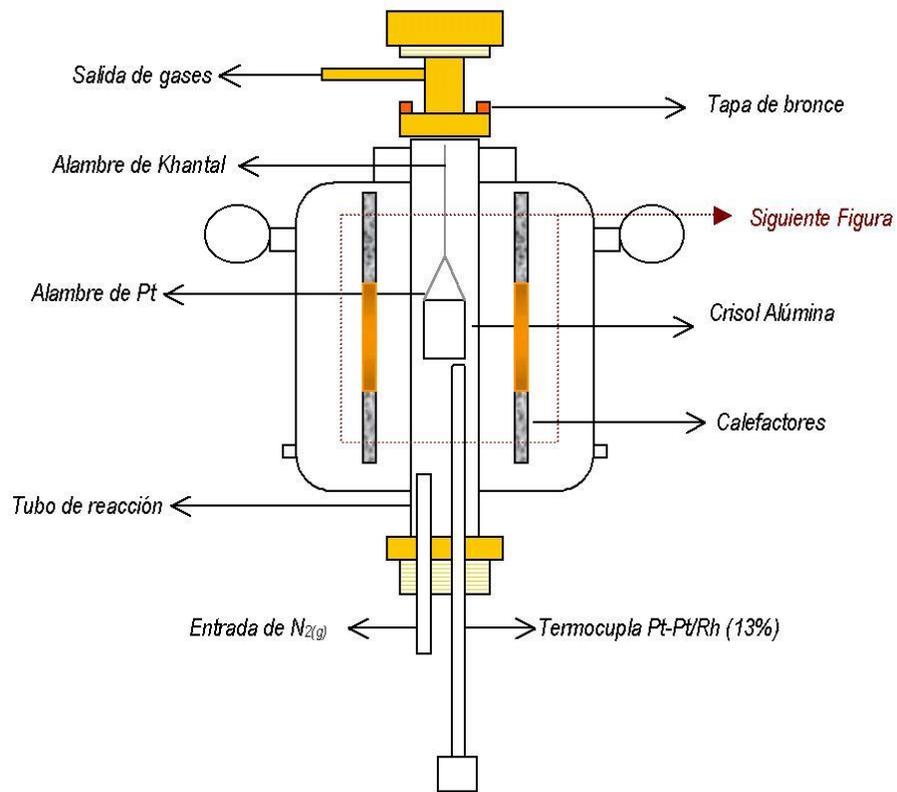


Figura 18 Arreglo experimental dentro del horno

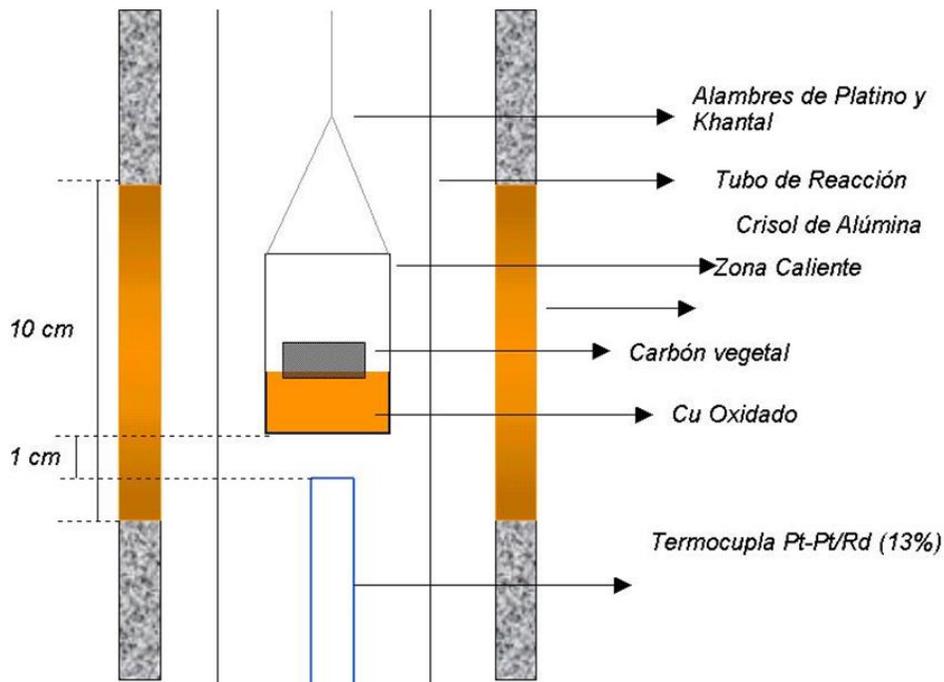


Figura 19 Esquema de crisol con cobre oxidado y carbón vegetal

4.3. Equipos y materiales

4.3.1. Equipos

- Horno con 4 calefactores de carburo de silicio
- Controlador de temperatura Omega CN8500
- Termocupla de Platino – Platino/Rodio13%, con cubierta de alúmina
- Balanza de precisión (0,001g)
- Sistema de adquisición de datos Fluke Hydra Series II
- Analizador Infrarrojo CO/CO₂ Nova, rango 0 – 20%
- Computador
- Flujómetros máxicos Omega 0 a 10 l/min
- Calibrador de flujos Brooks, con sello de mercurio

4.3.2. Materiales

- Tubo de reacción de alúmina, dimensiones 41mm diámetro externo, 440 mm de alto
- Tapa de bronce con aberturas, sistema de sello y sistema de refrigeración
- Crisoles de alúmina, dimensiones 20 mm diámetro interno, 31 mm de alto
- Vaina de alúmina para inyección de nitrógeno, dimensiones 3 mm diámetro interno, 400 mm de largo
- Alambre de Platino 0.35 mm
- Barras de Cobre electrolítico industrial (99,998% Cu), dimensiones 16mm diámetro
- Cu₂O pro-análisis
- Nitrógeno extra puro, gases especiales Indura (99,998% N₂)
- Carbón vegetal proveniente de la Fundición Ventanas ENAMI
- Lana de vidrio
- Sílica gel
- Silicona

4.4. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental consiste en lo siguiente:

- Verificación e iniciación de los equipos.
- Preparación y peso de la muestra inicial de Cobre oxidado y carbón vegetal.
- Se introduce el crisol con la muestra dentro del tubo de reacción.
- Se cierra el tubo de reacción con las tapas de bronce refrigeradas.
- Conexión de mangueras de entrada y salida de gases.
- Se abre la llave de paso del nitrógeno, fijando a 0.5 l/min.
- Se programa el calentamiento del horno a la temperatura deseada.
- Alcanzada la temperatura 900 °C se inicia la captación de los datos.

- Durante el experimento se registran todas las variables de salida, cuando la concentración de CO y CO₂ en los gases de salida se mantienen cercanos a cero y la balanza no registra cambios durante un periodo de tiempo, se da por terminada la prueba.
- Se detiene la grabación de los datos y se programa el enfriamiento del horno.
- Cuando se llega a una temperatura inferior a 200 °C se cierra la llave de nitrógeno y se abre el tubo de reacción. Adicionalmente, se detiene el sistema de enfriamiento y se revisan los equipos.
- Finalmente, se pesan las muestras obtenidas del cobre reducido y el carbón vegetal sin reaccionar. Se preparan muestras para análisis químico.

4.5. Pruebas experimentales

En relación con los objetivos propuestos, la planificación debe incluir un número adecuado de pruebas a fin de estudiar el comportamiento fenomenológico y la cinética de reducción del cobre oxidado con carbón vegetal en función de las variables de interés T_p , T_g y $[O_i]$ antes definidas.

Para ver cómo afectaba el tamaño de grano del carbón vegetal en la cinética de desoxidación del cobre, se realizó el primer set de pruebas con 4 tamaños de grano distintos (1, 5, 8 y 12 mm de diámetro aparente), a una temperatura de 1453 K (temperatura de operación industrial) y una concentración inicial de oxígeno en el baño cercana a 10000 ppm.

Para determinar la energía de activación del proceso y así identificar el posible paso controlante de la cinética, se realizó un segundo set de pruebas con 4 temperaturas distintas (1403, 1453, 1503 y 1553 K), a una concentración inicial de oxígeno en el baño cercana a 10000 ppm y con un tamaño de grano de carbón vegetal grueso de 12 mm.

Finalmente, para investigar cómo afecta la concentración de oxígeno en la cinética de desoxidación del cobre, se realizó el tercer set de pruebas a 3 diferentes concentraciones de oxígeno (0.2, 0.5 y 1%) a una temperatura constante de 1453 K, y un tamaño de grano de carbón vegetal de 8 mm.

La Tabla 14 resume las condiciones experimentales de todas las pruebas realizadas.

Tabla 14 Condiciones experimentales

Número	masa Cu [g]	masa O [g]	masa C [g]	masa Total [g]	Tamaño C, T _c [mm]	Flujo N ₂ [l/min]	[O] _i [%]	Temperatura , T _p [K][K]
--------	----------------	---------------	---------------	-------------------	----------------------------------	---------------------------------	-------------------------	--

Set de pruebas I: Distintos tamaños de grano del carbón vegetal

P2	16.761	0.170	0.200	17.131	5	0.5	1.00	1453
P3	19.108	0.196	0.152	19.456	12	0.5	1.01	1453
P5	16.235	0.167	0.152	16.554	1	0.5	1.02	1453
P9	16.382	0.166	0.158	16.706	8	0.5	1.01	1453

Set de pruebas II: Distintas temperaturas

P6	17.444	0.177	0.146	17.767	12	0.5	1.00	1403
P3	19.108	0.196	0.152	19.456	12	0.5	1.01	1453
P7	17.208	0.176	0.147	17.531	12	0.5	1.01	1503
P8	16.748	0.169	0.156	17.074	12	0.5	1.00	1553

Set de pruebas III: Distintas concentraciones de oxígeno inicial en el cobre

P9	16.382	0.166	0.158	16.706	8	0.5	1.01	1453
P11	17.052	0.088	0.113	17.253	8	0.5	0.52	1453
P12	17.008	0.038	0.096	17.142	8	0.5	0.22	1453

Caso Base y repetición de P5

P5	20.014	0.202	0.000	20.216	1	0.5	1.00	1473
P10A	18.143	0.187	0.155	18.485	1	0.5	1.02	1453

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

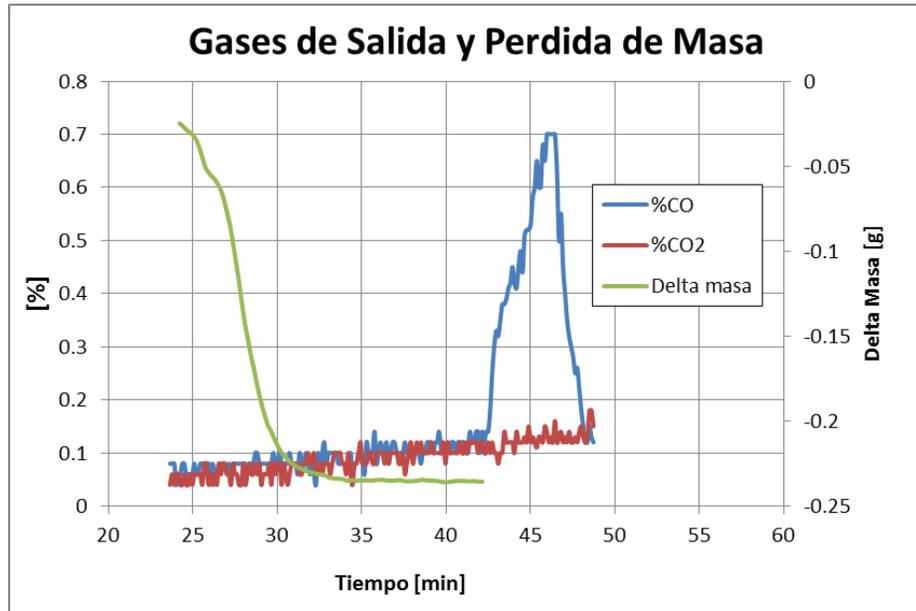
Como se esclareció en los capítulos precedentes resulta necesario medir la razón de concentración de CO y CO₂ en los gases de salida (asumiendo que la desoxidación solo ocurre mediante el carbón vegetal y no por vía de posibles impurezas contenidas en éste) y la masa de la muestra en la termobalanza de forma continua, con ello y un balance de materia se puede determinar la concentración de oxígeno en el baño de cobre; Adicionalmente y a modo de corroborar los resultados, al final de cada prueba se muestreó el cobre reducido y fue analizado para determinar la concentración contenida de oxígeno. La Tabla 15 resume la concentración inicial y final de oxígeno en el cobre, ésta última fue determinada por balance de masa y por análisis químico.

Tabla 15 Oxígeno inicial y final determinado por balance de masa y análisis químico

Prueba N°	Balance masa		Análisis químico
	Conc. Inicial de [O _i] [%]	Conc. Final de [O _f] [%]	Conc. Final de [O _f] [%]
10	1.00	0.157	0.165
5	1.00	0.180	0.185
9	1.00	0.189	0.191
2	1.00	0.227	0.245
3	1.00	0.178	0.186
6	1.00	0.398	0.434
7	1.00	0.242	0.247
8	1.00	0.195	0.200
11	0.52	0.077	0.084
12	0.22	0.014	0.015

Al comparar los resultados de la concentración de oxígeno final en el cobre se observa que para todas las pruebas el análisis químico entrega un valor mayor que el determinado por balance de masa, esta diferencia resultó siempre menor al 10 % y en promedio fue de un 5 %. Lo anterior, se atribuye a que aunque el enfriamiento de las pruebas se realizó en una atmosfera neutra (Nitrógeno) puede existir una reabsorción de oxígeno del ambiente en el baño de cobre debido a las bajas concentraciones, situación muy común en el proceso industrial de colada de cobre anódico en la rueda de moldeo. A continuación se proporcionan los resultados de todas las pruebas realizadas.

Las **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** a 23 corresponden a los registros de los análisis continuos de gases y de la variación de masa total en el tiempo para el set de pruebas I, que consideró 4 tamaños distintos de grano, T_g , de 1, 5, 8 y 12 mm, respectivamente, a una temperatura de 1453 K y una concentración inicial de oxígeno en el cobre cercana a 1 % en peso.



**Figura 20: %CO, %CO₂ y delta masa total v/s tiempo
Prueba N°5: T_p 1453 K, T_g 1 mm, $[O]_i$ 1.02 %**

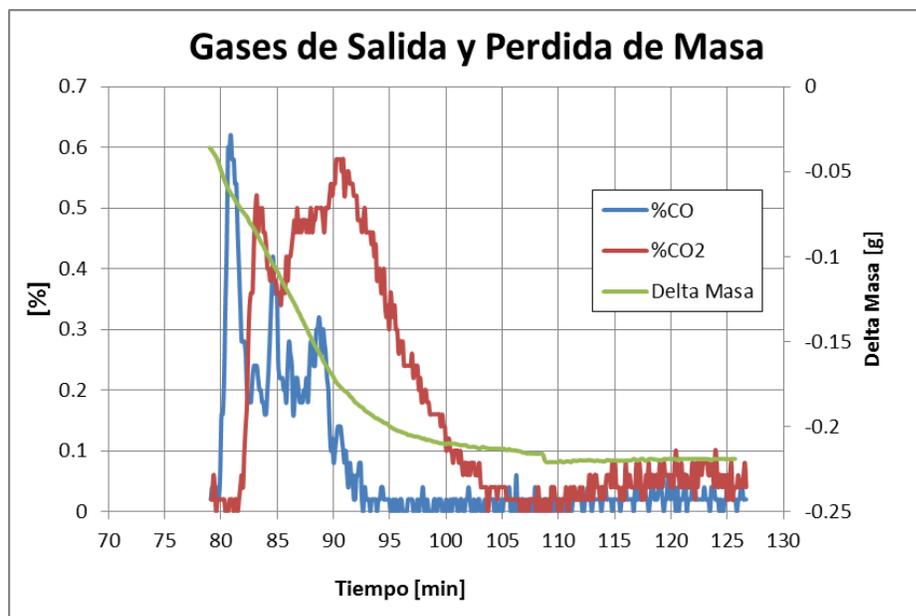


Figura 21: %CO, %CO₂ y delta masa total v/s tiempo

Prueba N°2: T_p 1453 K, T_g 5 mm, $[O]_i$ 1 %

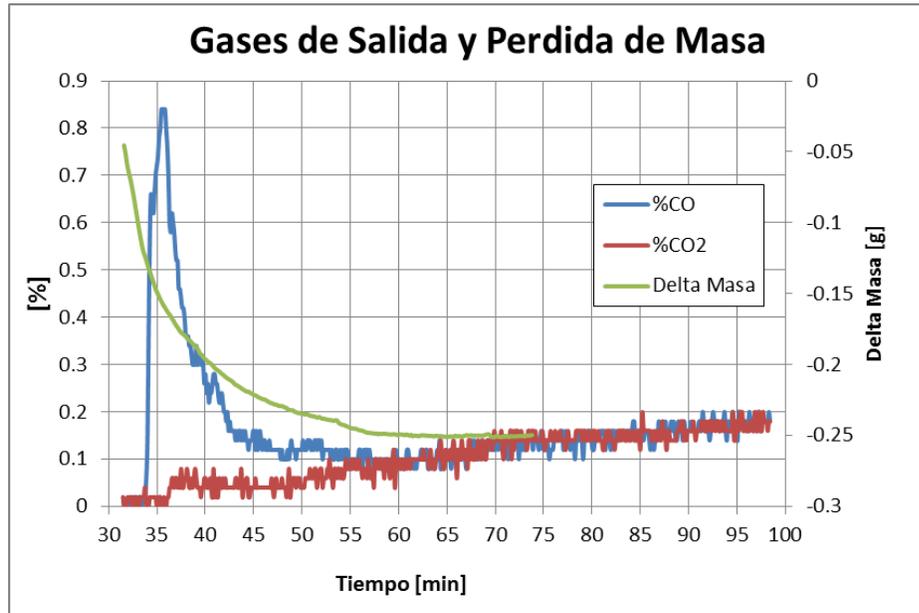


Figura 22: %CO, %CO₂ y delta masa total v/s tiempo
Prueba N°9: T_p 1453 K, T_g 8 mm, $[O]_i$ 1.01 %

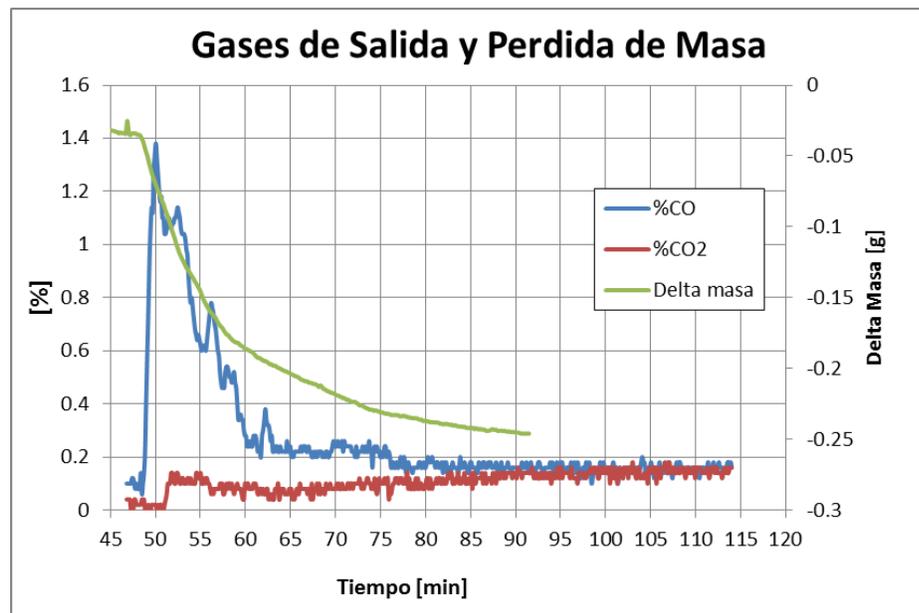
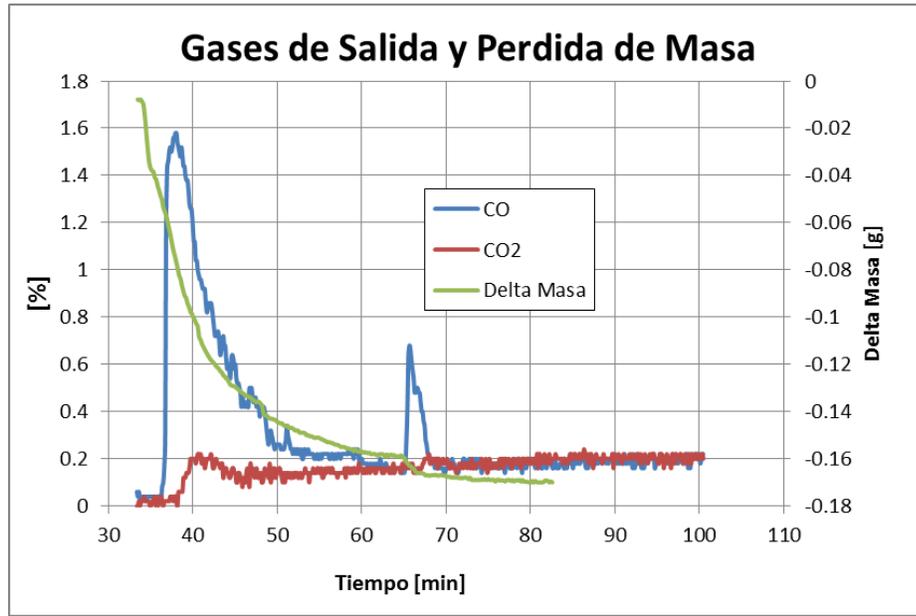
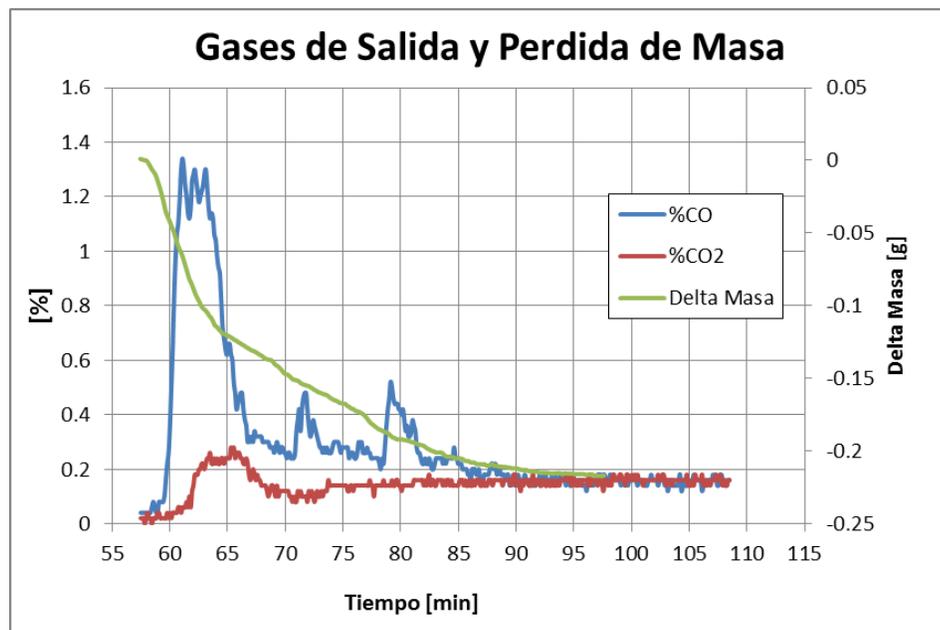


Figura 23: %CO, %CO₂ y delta masa total v/s tiempo
Prueba N°3: T_p 1453 K, T_g 12 mm, $[O]_i$ 1.01 %

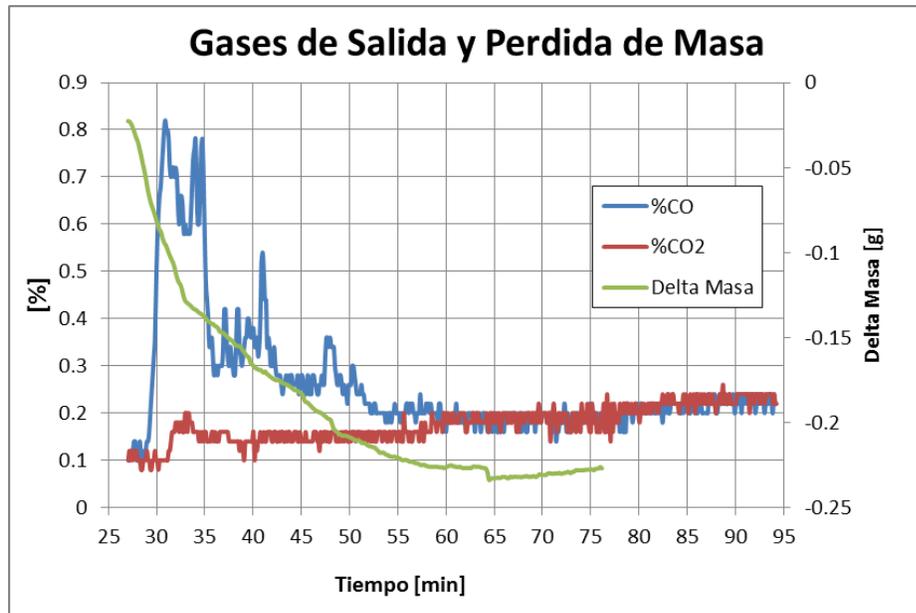
Las **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** a 26 corresponden a los registros de los análisis continuos de gases y de la variación de masa total en el tiempo para el set de pruebas II, que consideró 4 distintas temperaturas de proceso, T_p , de 1403, 1503 y 1553 K, respectivamente, y T_p de 1453 K que ya fue presentado previamente en la Figura 23 (Prueba P3). Todas a un tamaño de grano de carbón vegetal de 12 mm y una concentración inicial de oxígeno en el cobre cercana a 1 % en peso.



**Figura 24: %CO, %CO₂ y delta masa total v/s tiempo
Prueba N°6: T_p 1403 K, T_g 12 mm, $[O]_i$ 1 %**

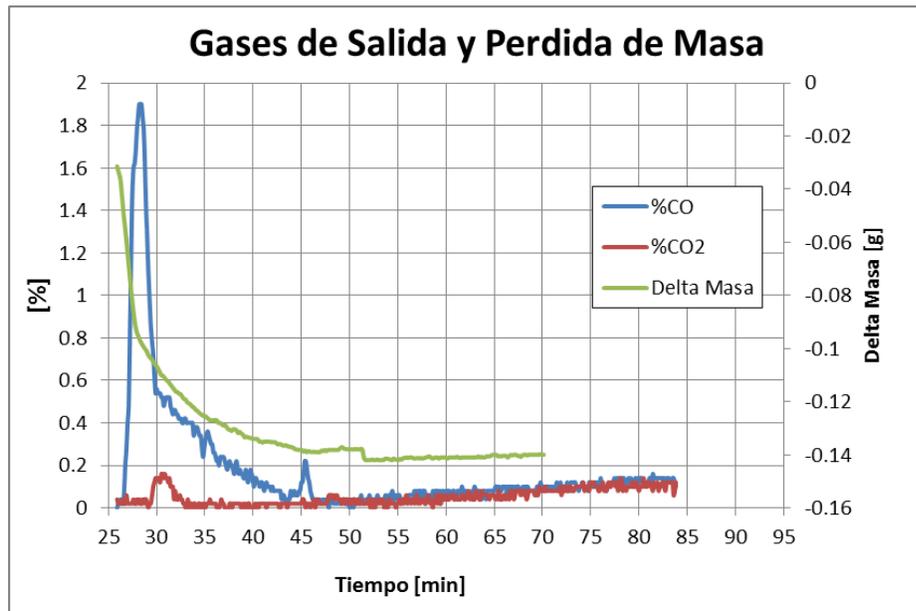


**Figura 25: %CO, %CO₂ y delta masa total v/s tiempo
Prueba N°7: T_p 1503 K, T_g 12 mm, $[O]_i$ 1,01 %**

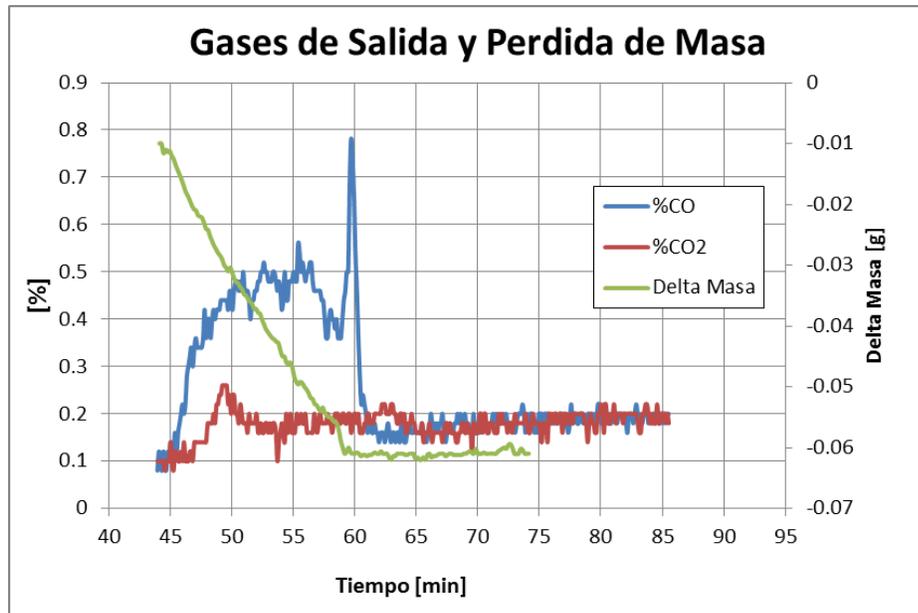


**Figura 26: %CO, %CO₂ y delta masa total v/s tiempo
Prueba N°8: T_p 1553 K, T_g 12 mm, [O]_i 1 %**

El set de pruebas III, consideró 3 experiencias a distintas concentraciones iniciales de oxígeno [O]_i en el baño de; 1.01% que ya fue presentado previamente en la Figura 22 (Prueba P9), 0.52% y 0.22% cuyos resultados de análisis continuo de gases y la variación de masa en el tiempo se presentan en las Figuras 27 y 28, respectivamente. Todas estas pruebas a una Temperatura de 1503 K y tamaño de grano de 8 mm.

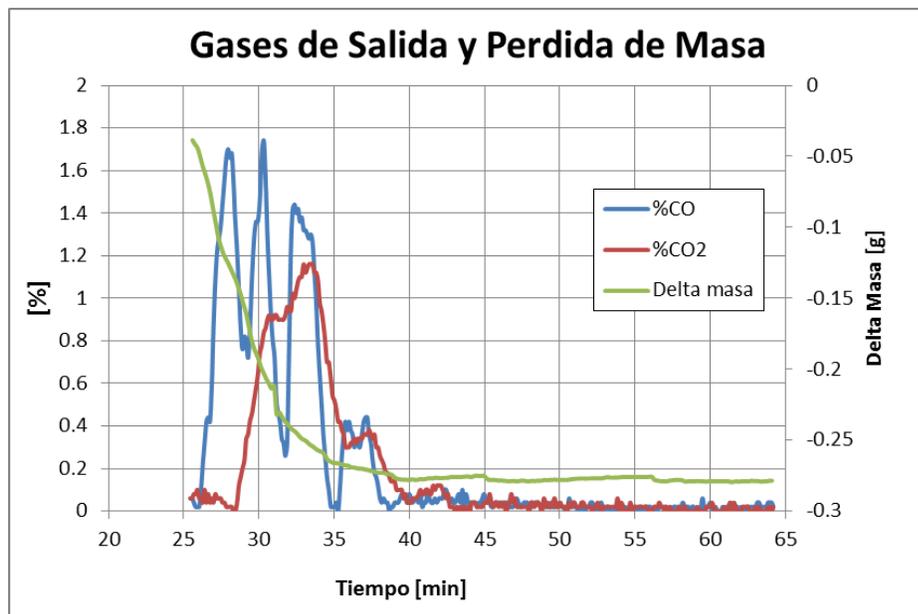


**Figura 27: %CO, %CO₂ y delta masa total v/s tiempo
Prueba N°11: T_p 1503 K, T_g 8 mm, [O]_i 0.52 %**



**Figura 28: %CO, %CO₂ y delta masa total v/s tiempo
Prueba N°12: T_p 1503 K, T_g 8 mm, [O]_i 0.22 %**

Finalmente, la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra los registros de los análisis continuos de gases y de la variación de masa total en el tiempo para la prueba N° 10A, esta prueba es una repetición de aquella N°5.



**Figura 29: %CO, %CO₂ y delta masa total v/s tiempo
Prueba N°10A: T_p 1453 K, T_g 1 mm, [O]_i 1.02 %**

6. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como se mencionó en el capítulo 1, el objetivo principal del estudio fue determinar el mecanismo de desoxidación de cobre líquido mediante la utilización carbón vegetal como agente reductor. Antes de identificar y proponer el modelo cinético correspondiente, es necesario caracterizar el sistema para establecer un modelo de reacción, en este sentido hay que considerar lo siguiente:

- El área de reacción corresponde a la superficie de contacto entre los granos de carbón vegetal y el cobre fundido.
- El mecanismo de transporte de masa es por convección natural. La remoción de oxígeno es vía reducción mediante carbono (C) y todo reacciona a la forma $CO_{(g)}$ o $CO_{2(g)}$.
- Se asume que no hay impurezas reductoras en el carbón vegetal, como azufre, y las reacciones que ocurren son las siguientes:

$\underline{O} + C_{(s)} \xrightarrow{k1} CO_{(g)}$	Reacción del oxígeno disuelto en el cobre líquido con el carbono constituyente del carbón vegetal para producir monóxido de carbono. En este caso puede plantearse una adsorción del oxígeno disuelto en la superficie del carbón, reacción en la superficie y liberación de monóxido. <p style="text-align: right;">(Ec. 6.1)</p>
$\underline{O} + CO_{(g)} \xrightarrow{k2} CO_{2(g)}$	Reacción de una capa superficial de monóxido de carbono formada en la superficie del carbón vegetal con el oxígeno disuelto en el cobre líquido, para formar dióxido de carbono. <p style="text-align: right;">(Ec. 6.2)</p>
$CO_{2(g)} + C_{(s)} \xrightarrow{k3} CO_{(g)}$	Reacción de Boudouard, que se produce en la superficie del carbón vegetal. <p style="text-align: right;">(Ec. 6.3)</p>

Para el análisis correspondiente, primero se realizó el cálculo de la masa removida de oxígeno desde el cobre líquido mediante el carbón vegetal a través de la cuantificación de los gases de CO y CO_2 en el tiempo. Como se mencionó anteriormente, la razón de CO/CO_2 fue determinada mediante análisis infrarrojo y la variación de masa por termobalanza, ambos parámetros fueron registrados de manera continua en el tiempo durante toda la prueba. Con lo anterior, fue posible realizar el balance de masa y determinar la concentración de oxígeno en el baño. Las ecuaciones 6.4, 6.5 y 6.6 permitieron cuantificar la remoción de oxígeno desde el cobre líquido.

$$\frac{\Delta M_{CO(g)}}{\Delta M_{CO_2(g)}} = R \quad (\text{Ec. 6.4})$$

$$\Delta M_{CO(g)} + \Delta M_{CO_2(g)} = \Delta M \quad (\text{Ec. 6.5})$$

$$\Delta M_O = 16 \times \left(\frac{1 \times \Delta M_{CO(g)}}{(12 + 16)} + \frac{2 \times \Delta M_{CO_2(g)}}{(12 + 2 \times 16)} \right) \quad (\text{Ec. 6.6})$$

Finalmente, como se conoce la masa inicial de cobre y de oxígeno contenido, se puede calcular el % de oxígeno en el cobre líquido en el tiempo mediante la siguiente ecuación:

$$[O]_{t+1} = [O]_t + \frac{\Delta M_O}{MCu} \quad (\text{Ec. 6.7})$$

En donde:

$\Delta M_{CO(g)}$ - Masa de Monóxido de carbono en el tiempo, g.

$\Delta M_{CO_2(g)}$ = Masa de Dióxido de carbono en el tiempo, g.

$\Delta M_{CO(g)}/\Delta M_{CO_2(g)}$ = Razón de CO y CO₂ en el tiempo.

$[O]_t$ = Concentración de oxígeno en el cobre fundido en el tiempo t, %.

$[O]_{t+1}$ = Concentración de oxígeno en el cobre fundido en el tiempo t+1, %.

A partir de las ecuaciones anteriores se realizaron todos los cálculos para determinar la cinética del proceso, primero se calculó la constante cinética normalizada, luego se determinó el orden de la reacción, para esto se compararon dos modelos uno de orden 0 y otro de orden 1, debido a que son los dos más utilizados para describir la cinética de reducción de cobre oxidado con carbón.

Segundo, se analizó la dependencia térmica de la constante cinética, se verificó que a las temperaturas de trabajo la solución tiene un comportamiento de solución regular (el soluto se comporta como solución diluida) en donde $T \log(k)$ es constante, donde T es temperatura y k la constante cinética.

Tercero, se comparó la ecuación de Arrhenius (Ec. 3.13) y la de ecuación de Eyring – Poanyi (Ec. 3.22) para determinar cuál se ajusta de mejor forma a los datos obtenidos y con ello, clarificar la dependencia térmica de la constante cinética y determinar la posible energía de activación asociada al proceso.

Finalmente, a partir de las constantes cinéticas calculadas se analizó si existía o no dependencia de éstas con el tamaño de grano y/o con la concentración inicial de oxígeno en el baño.

6.1. Cálculo de la constante cinética normalizada

A partir de la gráfica de la ecuación 6.7 se puede determinar la constante cinética (pendiente de la curva). La Figura 30, muestra las curvas de desoxidación para el set de pruebas I a distintos tamaños de granos de carbón vegetal (T_g), en ellas, se pueden apreciar que a un menor tamaño de grano la velocidad de reacción es mayor, y por lo tanto la constante cinética aumenta.

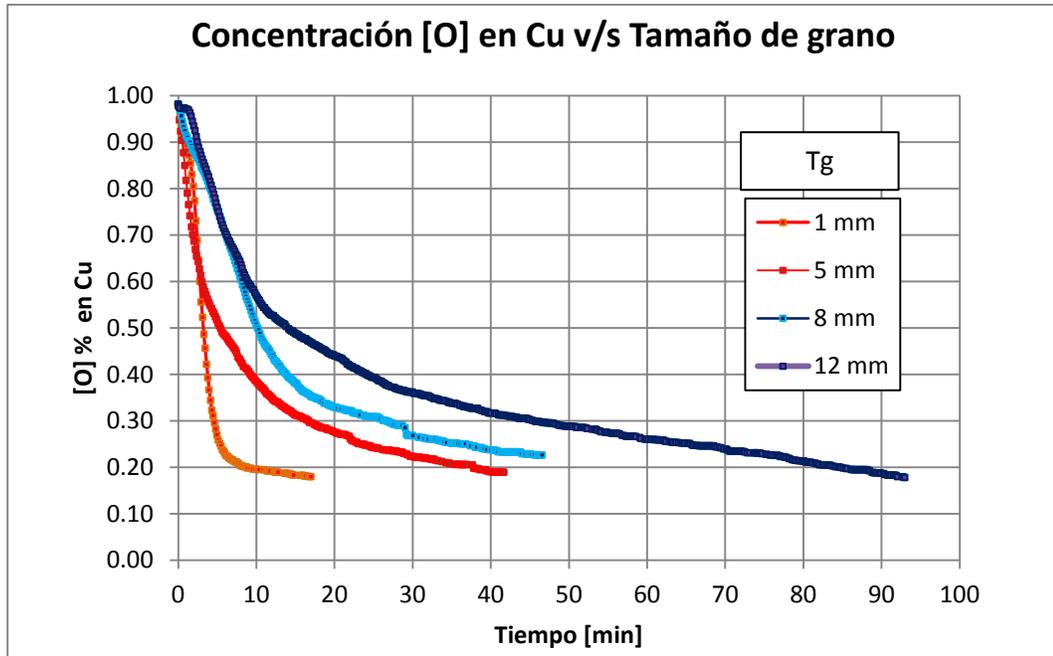


Figura 30 Cálculo de constante cinética, set de pruebas I

Como se utilizaron distintos tamaños de granos de carbón vegetal manteniendo su masa similar en cada prueba, tenemos que el área de contacto entre el reductor y el cobre fundido es muy distinta entre las experiencias, por ello, debemos normalizar la constante cinética. Lo anterior se logra multiplicándola por el área de contacto y dividiéndola por el volumen del cobre oxidado (Ec.6.8).

$$k^{\circ} = k \times \frac{A}{V} \quad (\text{Ec. 6.8})$$

La Tabla 16 muestra resume; el cálculo del A/V , el volumen de cobre fundido y el tamaño del carbón. Se consideró que las partículas de carbón vegetal tienen formas cilíndricas.

Tabla 16 Información para el cálculo de A/V

Prueba N°	Crisol			Cu Oxidado					Carbón				A/V	A/V	
	Diam	Largo	Area	Cu	O	Total	Den Cu	Volumen	Tamaño		Peso	Den			Volumen
	cm	cm	cm ²	gr	gr	gr	gr/cm ³	cm ³	mm	cm	gr	gr/cm ³	cm ³	1/cm	1/m
P5	2	3.1	3.14	16.24	0.17	16.40	7.90	2.076	1.0	0.1	0.152	0.4	0.38	1.512	151.2
P2	2	3.1	3.14	16.76	0.17	16.93	7.90	2.143	5.0	0.5	0.200	0.4	0.50	0.466	46.6
P9	2	3.1	3.14	16.38	0.17	16.55	7.90	2.095	8.0	0.8	0.158	0.4	0.40	0.236	23.6
P3	2	3.1	3.14	19.11	0.20	19.30	7.90	2.443	12.0	1.2	0.152	0.4	0.38	0.130	13.0
P6	2	3.1	3.14	17.44	0.18	17.62	7.90	2.231	12.0	1.2	0.146	0.4	0.37	0.136	13.6
P7	2	3.1	3.14	17.21	0.18	17.38	7.90	2.201	12.0	1.2	0.147	0.4	0.37	0.139	13.9
P8	2	3.1	3.14	16.75	0.17	16.92	7.90	2.141	12.0	1.2	0.156	0.4	0.39	0.152	15.2
P11	2	3.1	3.14	17.05	0.09	17.14	7.90	2.170	8.0	0.8	0.113	0.4	0.28	0.163	16.3
P12	2	3.1	3.14	17.01	0.04	17.05	7.90	2.158	8.0	0.8	0.096	0.4	0.24	0.139	13.9
P10	2	3.1	3.14	18.14	0.19	18.33	7.90	2.320	1.0	0.1	0.155	0.4	0.39	1.353	135.3

Al graficar nuevamente la concentración de oxígeno en el tiempo pero considerando este factor A/V podemos observar que la cinética real de reducción resulta ser mayor para partículas mayores de carbón vegetal. La Figura 31 muestra la concentración de oxígeno v/s el tiempo x A/V.

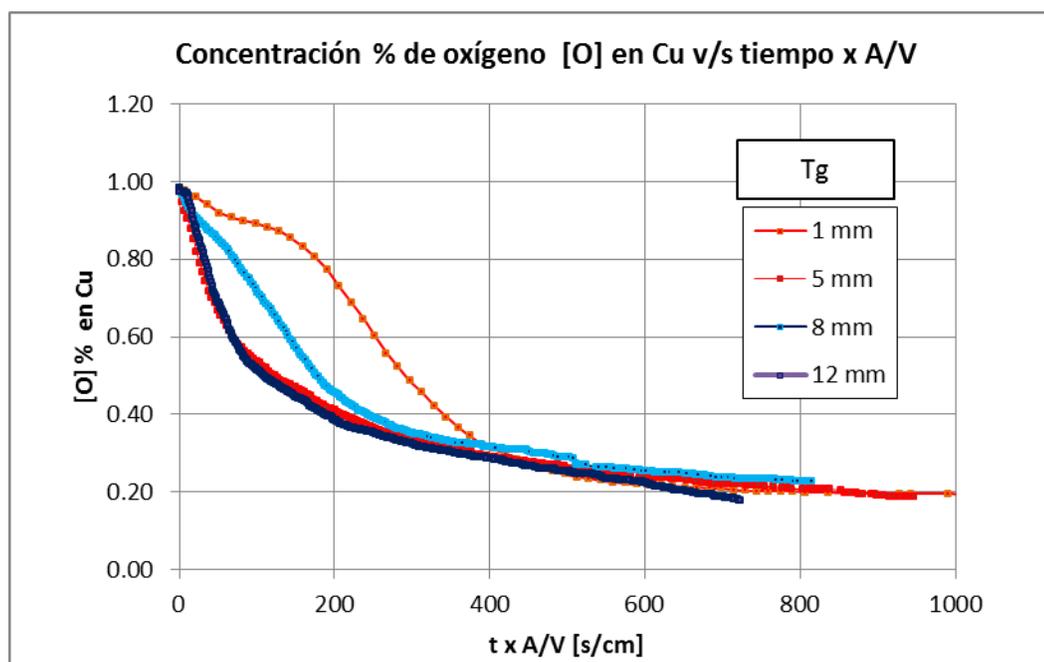


Figura 31 Cinética de reducción considerando A/V, set de pruebas I

A partir de estos resultados podemos decir que es muy importante determinar de buena forma la geometría de las pruebas y la de sus componentes, una de las cosas que se podría mejorar en el actual trabajo es realizar con mayor detalle el análisis de la forma de las partículas ya que éstas afectan estrechamente los resultados.

Todo los resultados del presente trabajo fueron determinados considerando la constante cinética normalizada (k°), con ellas se determinó si el modelo cinético era de orden 0 ó 1, y también la

energía asociada a dichas reacciones (energía de activación o energía libre de activación). Además, se determinó si existía o no dependencia de dicha energía con la concentración inicial de oxígeno y/o con el tamaño de grano del carbón vegetal.

6.2. Cálculo del orden cinético de la reacción

Como se mencionó en el punto 3.3.1, la mayoría de los autores que han estudiado la desoxidación de cobre mediante un agente reductor consideran un modelo de reacción de orden 0 u orden 1. En general, cuando se utiliza un gas como agente reductor dentro del baño de cobre oxidado se tiene un modelo de orden 0 (el paso limitante es la difusión del agente reductor) y esto no necesariamente sucede en las pruebas experimentales realizadas, ya que la cantidad de carbón vegetal resulta estar en exceso respecto de aquella necesaria según estequiometría.

A partir de los datos, en todas las pruebas se observó la existencia de dos zonas cinéticas, la constante normalizada (k°) definida en la primera zona, fue mucho mayor que aquella de la segunda zona, desde 3 a 17 veces. La concentración de oxígeno para la cual se identificó el cambio de zona dependió fuertemente del tamaño del grano, en el punto 6.4 se analiza y explica dicha dependencia.

Se realizó la modelación para las dos zonas en cada prueba considerando orden 0 y 1 para la primera y segunda zona, respectivamente. También se modeló considerando orden 1 para ambas zonas. La Figura 32 muestra dichos resultados.

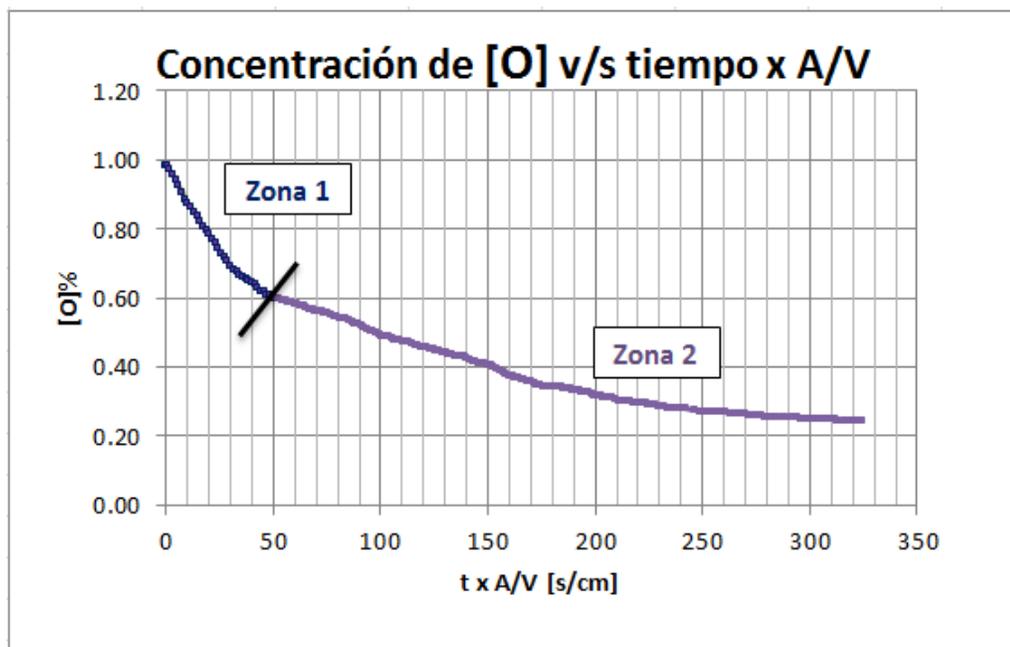


Figura 32, Zonas con distintas constantes cinéticas normalizadas k°

En cada modelo se aplicó regresión lineal, y en función de ésta se determinó cuál curva presentaba mejor ajuste. La Figura 33 muestra los resultados de una prueba tipo (P7) modelada con orden 0, mientras que la Figura 34 muestra la modelación para la misma prueba considerando orden 1.

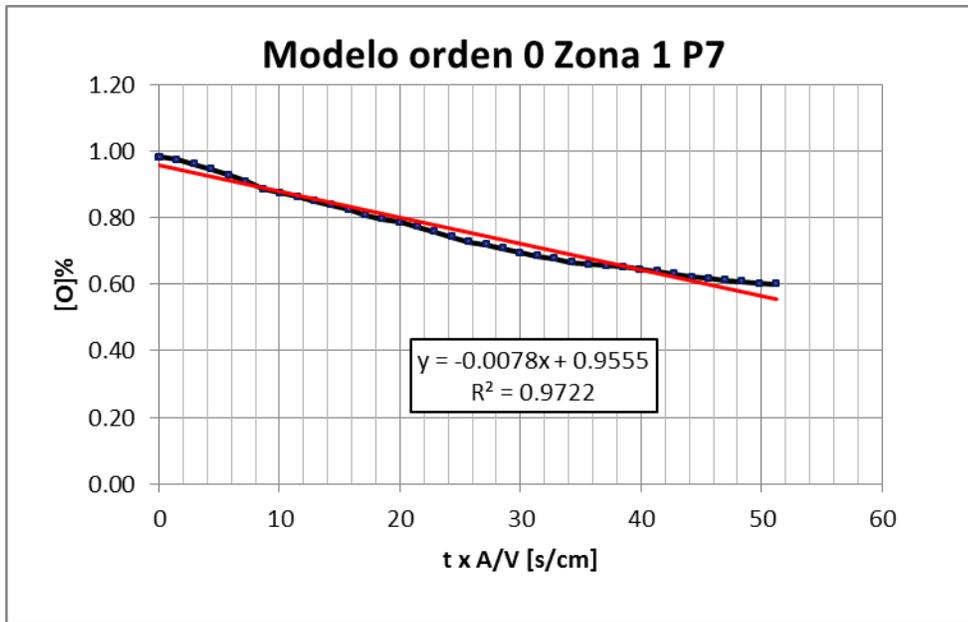


Figura 33 Modelo de orden 0 para la primera zona

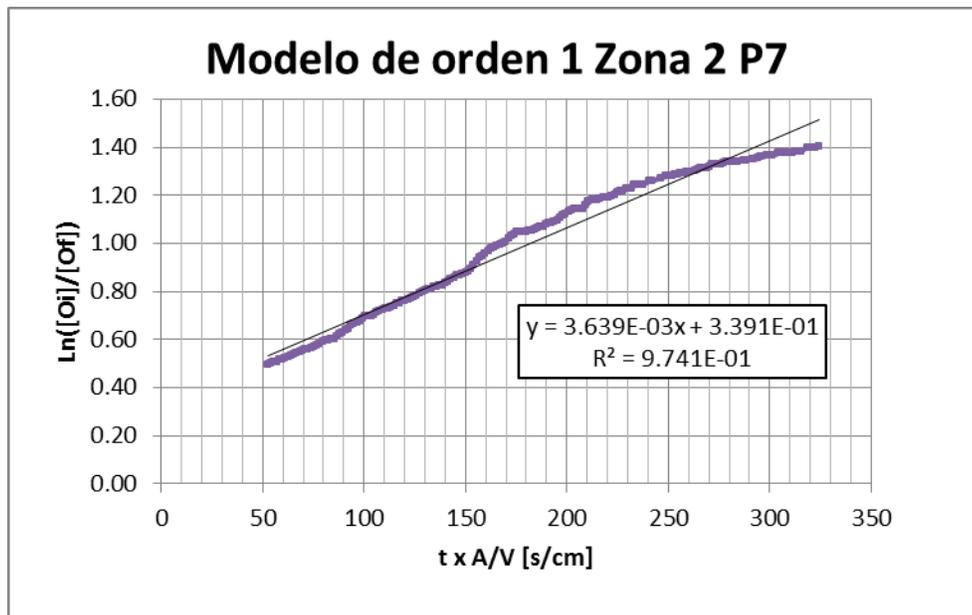


Figura 34 Modelo de orden 1 para la primera zona

La Figura 35 muestra los resultados para la misma prueba N°7 pero modelada considerando las dos zonas con orden 1.

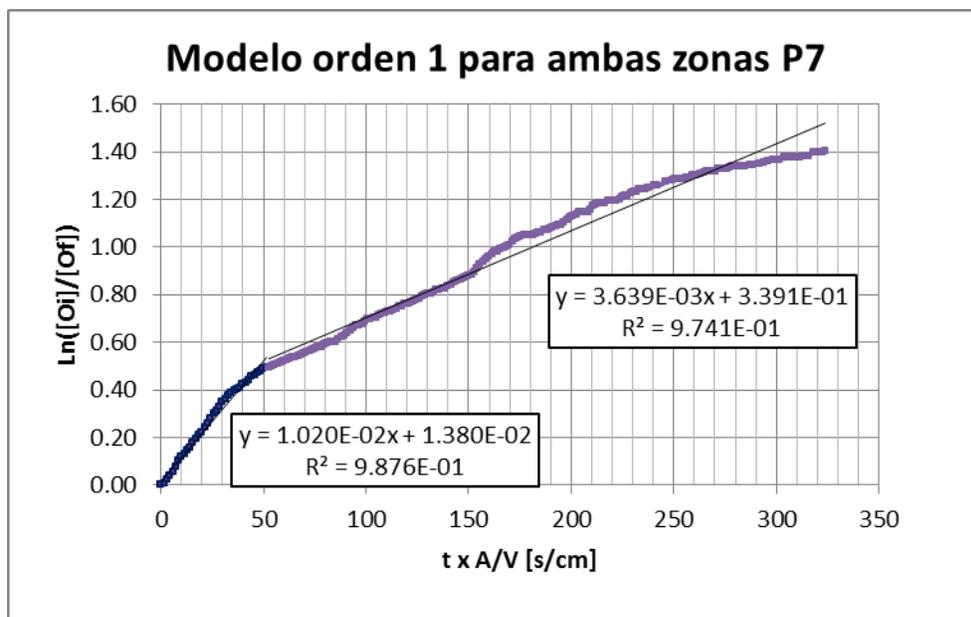


Figura 35 Modelo de orden 1 para ambas zonas

Los resultados mostraron comportamiento similares a los presentados en las figuras anteriores, en el Anexo A, se presentan con detalle el resultado de todas las pruebas experimentales. La Tabla 17 resume la comparación de los k^o y su correspondiente regresión lineal obtenida considerando reacciones de orden 0 y 1. Se aprecia que ambos modelos tienen una regresión bastante cercana a 1 (100%) y que no hay grandes diferencias en la regresión lineal al comparar los dos órdenes cinéticos. De acuerdo a lo anterior, no se puede concluir gráficamente cuál de los dos modelos se ajusta mejor, y por lo tanto, cualquiera de ellos se podría utilizar.

Tabla 17 Comparación de modelos de orden 0 y 1

Prueba N°	Tamaño Carbón [mm]	Temperatura [°K]	Conc. Inicial de [O] [%]	Modelo Orden 0 - 1				Modelo Orden 1			
				Orden 0		Orden 1		Orden 1		Orden 1	
				k1 [s/cm]	RL	k2 [s/cm]	RL	k1 [s/cm]	RL	k2 [s/cm]	RL
10	1	1453.5	1.00	1.04E-03	95.40%	1.75E-04	93.00%	2.00E-03	99.01%	1.75E-04	93.00%
5	1	1453.5	1.00	1.75E-03	97.50%	1.88E-04	92.80%	3.11E-03	96.50%	1.88E-04	92.80%
9	8	1453.5	1.00	3.85E-03	93.10%	1.10E-03	97.30%	5.57E-03	96.60%	1.10E-03	94.50%
2	5	1453.5	1.00	2.53E-03	97.40%	9.56E-04	97.30%	3.92E-03	99.00%	9.56E-04	97.30%
3	12	1453.5	1.00	4.98E-03	96.80%	1.49E-03	98.40%	7.04E-03	98.70%	1.49E-03	98.40%
6	12	1403.5	1.00	4.76E-03	96.40%	1.23E-03	98.10%	6.23E-03	98.10%	1.23E-03	98.10%
7	12	1503.5	1.00	7.80E-03	97.20%	3.64E-03	97.40%	1.02E-02	98.70%	3.64E-03	97.40%
8	12	1553.5	1.00	7.27E-03	98.10%	2.72E-03	96.30%	9.45E-03	99.40%	2.72E-03	96.30%
11	8	1453.5	0.52	1.01E-02	96.80%	2.85E-03	96.20%	2.96E-02	98.20%	2.85E-03	96.20%
12	8	1453.5	0.22			1.29E-02	97.80%			1.29E-02	97.80%

Por otro lado, la fenomenología del proceso nos indica que el control de la reacción en la primera zona se debe a la difusión de oxígeno desde el seno a la superficie de contacto, es decir, de orden 1 con respecto al oxígeno. Lo anterior, fue también reportado por distintos autores como Chitta [13], Marín [7], Chang [9] y Sepulveda [21]. En el presente trabajo, esto se ratifica en la sección

6.3 en donde se determinó la energía de activación del proceso en la primera zona con un valor de 48 kJ/mol muy cercano a la energía de activación aparente de la difusión de oxígeno en el cobre fundido.

La Tabla 18 resume los resultados de la constante cinética de desoxidación del cobre para distintos tipos de reductores, se aprecia que aquellas obtenidas por Marin [7], Chang [9] y Miyata [22] son muy similares a las obtenidos en este trabajo de tesis.

Tabla 18 Constante cinética de distintos agentes reductores

Conc. Inic [%]	Reductor		Orden	k Determinado [m/s]	Referencia
	Estado	Tipo			
0.50	Sólido	Grafito/ Barras	1	3.30×10^{-4}	Marin [6]
0.50	Sólido	Grafito/Disco	1	2.00×10^{-4}	Marin [6]
0.05	Sólido	Grafito/ Barras	1	0.44×10^{-4}	Marin [6]
0.05	Sólido	Grafito/Disco	1	0.27×10^{-4}	Marin [6]
0.05	Gas	CO	1	1.58×10^{-3}	Chitta [12]
1.00	Gas	Gas Natural	0	0.4-0.8	Voisin [4]
0.20	Gas	Gas Natural	1	5	Voisin [4]
0.34	Sólido	Garfita/Cobertura	1	1.6×10^{-5}	Chang [8]
0.01	Sólido	Grafito/Disco	1	2.0×10^{-4}	Miyata [21]

6.3. Dependencia térmica de la constante cinética

Se realizaron 4 pruebas a distintas temperatura (T_p) de 1403, 1453, 1503 y 1553 K con las mismas condiciones de tamaño de grano (12 mm) y concentración inicial de oxígeno (1.0%) para determinar la dependencia térmica de la constante cinética.

La Figura 36 resume los resultados de las 4 pruebas. Se puede apreciar que, en general y como era de esperar, a mayor temperatura aumentó la cinética. Como excepción, en algunos tramos de concentración de oxígeno la cinética de reducción fue mayor a 1503 K que a 1553 K. Lo anterior, se puede deber al error de precisión de la termobalanza o de la termocupla y/o del analizador de infrarrojo que mide la razón de los gases de salida.

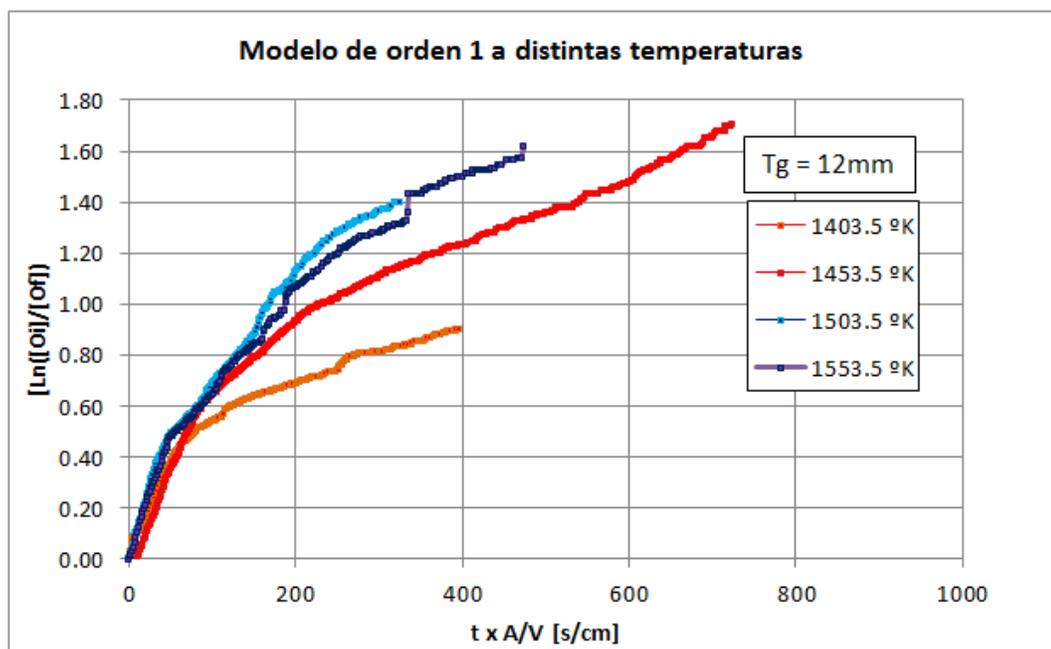


Figura 36 Cinéticas de reducción, set de pruebas II

La Tabla 19 resume las constantes cinéticas determinadas para cada temperatura, la concentración de oxígeno en el cobre líquido que denota el quiebre para estas pruebas, diferenciando dos zonas de comportamiento cinético, fue alrededor de 0.6%.

Tabla 19 Constantes cinéticas para ambas zonas

Prueba N°	Tamaño Carbón [mm]	Temperatura [°K]	Conc. De quiebre [O][%]	Modelo Orden 1			
				Orden 1		Orden 1	
				k1 [s/cm]	RL	k2 [s/cm]	RL
6	12	1403.5	0.62	6.23E-03	98.10%	1.23E-03	98.10%
3	12	1453.5	0.59	7.04E-03	98.70%	1.49E-03	98.40%
7	12	1503.5	0.62	1.02E-02	98.70%	3.64E-03	97.40%
8	12	1553.5	0.61	9.45E-03	99.40%	2.72E-03	96.30%

La Figura 37 representa las constantes cinéticas normalizadas v/s la temperatura. Se puede observar que a mayor temperatura hay un aumento de la constante cinética excepto para 1553 K. Lo anterior, se atribuye a errores menores en el registro de temperatura y gases de salida. En general, la constante cinética sobre 0.6% [O] resulta ser de 3 a 5 veces mayor que sus correspondientes bajo dicha concentración.

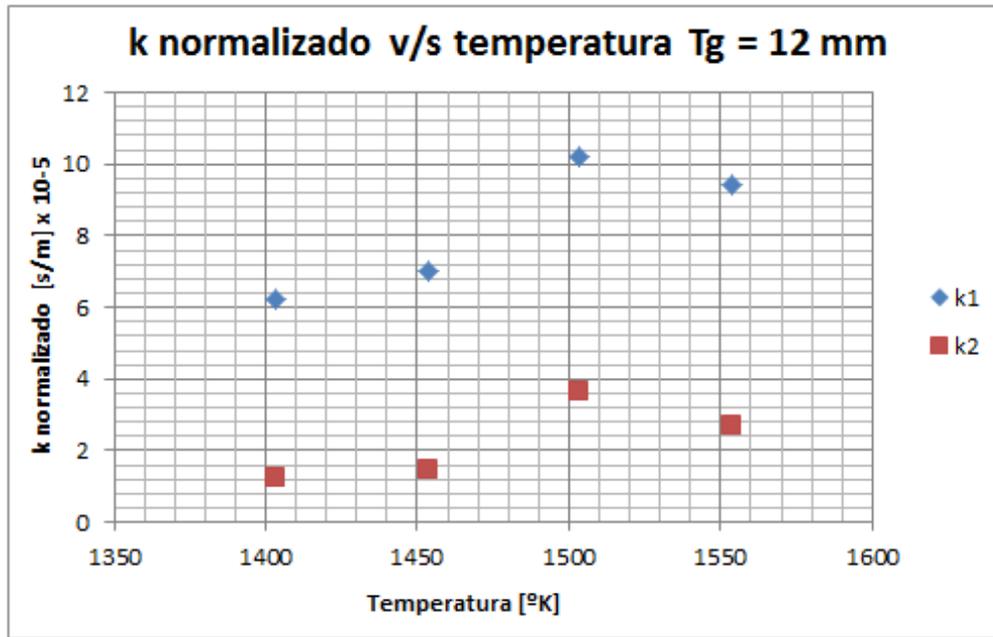


Figura 37 k versus temperatura, set de pruebas II

6.3.1. Comportamiento regular de la solución

Para poder aplicar el modelo de Arrhenius o el de Eyring-Polanyi, se requiere que la solución tenga un comportamiento regular, para ello se debe cumplir que el producto entre la temperatura y el logaritmo de la constante cinética, sea constante para las distintas temperaturas del estudio (1403, 1453, 1503 y 1553 K). La Figura 38 resume los valores calculados de $T \log(k)$ para las zonas 1 y 2 clarificando que la solución sí tiene un comportamiento regular.

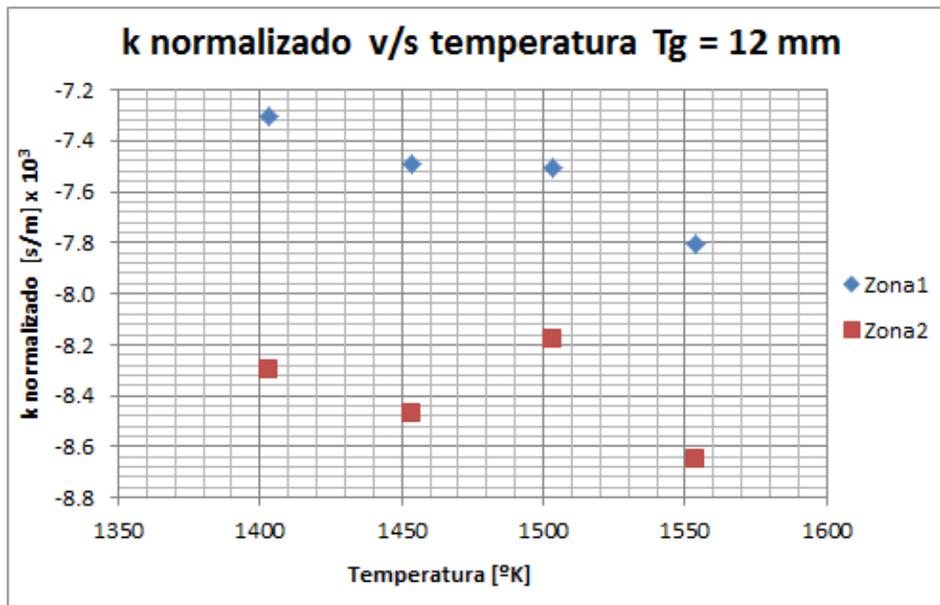


Figura 38 Comportamiento regular de la solución

6.3.2. Modelo de Arrhenius

Utilizando la ecuación de Arrhenius (Ec. 3.13) podemos obtener la dependencia térmica de la constante cinética.

$$k(T) = \Lambda \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (\text{Ec. 3.13})$$

$$\ln(k(T)) = \ln(\Lambda) - \frac{E_A}{R} \times \frac{1}{T} \quad (\text{Ec. 6.9})$$

Para determinar la energía de activación se graficó el $\ln(k(T))$ v/s $1/RT$ (Ec.6.9), la pendiente de dicha curva multiplicada por R (constante de los gases) representa (E_A) la energía de activación del proceso. E_A se calculó para ambas zonas de control cinético de acuerdo a sus correspondientes constantes.

De la Figura 39 fue posible determinar una energía de activación de 48 kJ (con una baja desviación estándar de 0.72 para la correspondiente regresión lineal) para la zona sobre 0.6% de [O] en el cobre líquido. El valor resultó ser muy similar a aquel determinado por Marín [7] de 54 kJ, y es casi igual a la energía de activación aparente para la difusión de oxígeno en cobre líquido (50 kJ).

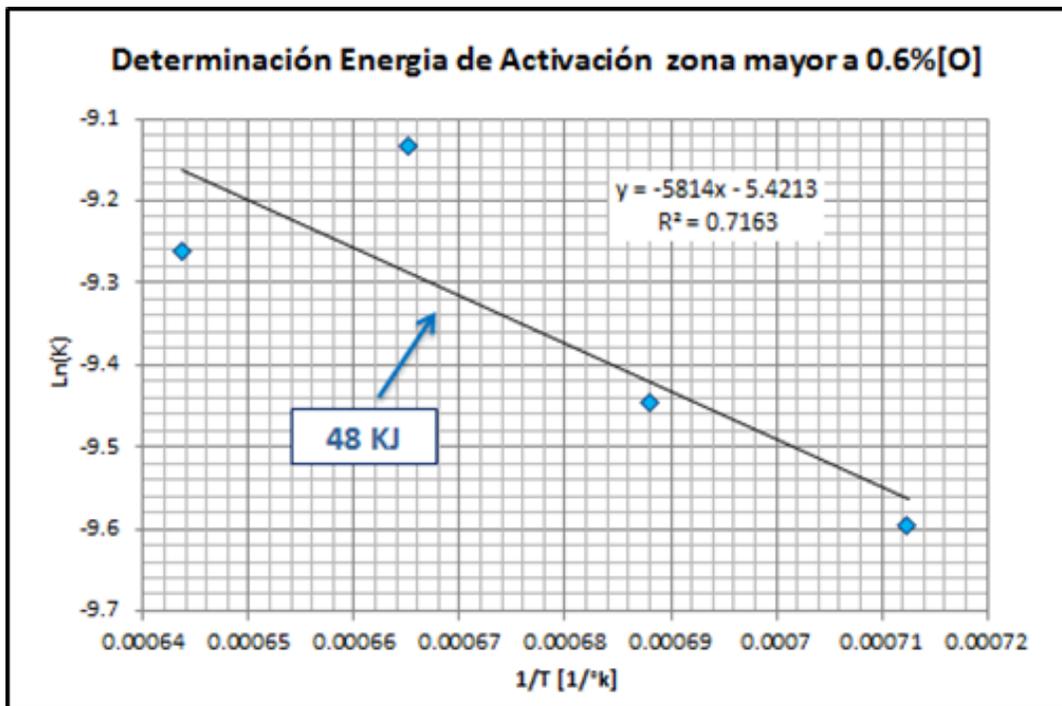


Figura 39 Cálculo de energía de activación zona 1

Para la zona bajo los 0.6% de [O] en el cobre líquido se determinó una energía de activación de 132 kJ (con una desviación estándar de 0.82 para la correspondiente regresión lineal). Como se muestra en la Figura 40, este valor es similar por aquel determinado por Ohno [8] que fue de 148

kJ. Se plantea que el control cinético es debido a la adsorción de oxígeno en la área de contacto con carbón vegetal.

En ambos casos la prueba que se realizó a la temperatura de 1503 K presentó una constante cinética mayor que su correspondiente a 1553 K, en general, uno esperaría que a mayor temperatura la constante cinética fuese mayor, lo anterior se atribuye a que la temperatura en el cobre líquido no es igual a la de la termocupla (cercana) y/o por el sesgo debido a la aproximación de la forma del grano de carbón en el cálculo de A/V.

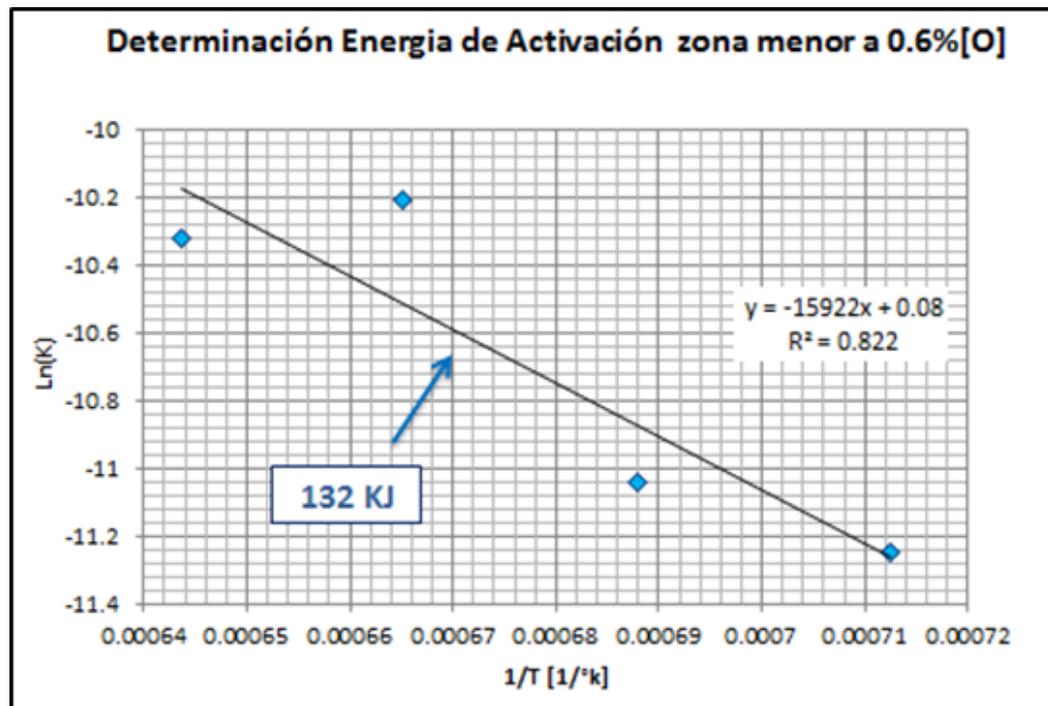


Figura 40 Cálculo de energía de activación zona 2

6.3.3. Modelo Eyring - Polanyi

Utilizando la ecuación de Eyring- Polanyi (Ec. 3.22), se buscó clarificar de mejor forma la dependencia térmica de la constante cinética puesto que incorpora consideraciones de mecánica cuántica.

$$k = k'' \frac{k_b}{h} T e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT} \quad (\text{Ec.3.22})$$

$$\ln(k(T)/T) = \frac{-\Delta H}{R} \times \frac{1}{T} + \ln\left(\frac{k_b}{h}\right) + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{Ec. 6.10})$$

La gráfica de $\ln(k(T)/T)$ v/s $1/T$ resulta en una recta con pendiente $-\Delta H/R$, de ella es posible obtener la entalpía de activación multiplicado por R (constante de los gases), y de la ordenada en el origen (punto de corte con el eje ordenado) se tendrá $\ln(k_b/h)$ más $\Delta S/R$, desde donde es posible obtener la entropía de activación.

La Figura 41 representa la gráfica de $\ln(k(T)/T)$ v/s $1/T$ para la zona a una $[O]$ mayor a 0.6% en el cobre líquido. Los resultados de la entalpía y entropía de activación fueron de 40 y -0.31 kJ, respectivamente. La desviación estándar para la correspondiente regresión lineal fue muy baja, de solo 0.58.

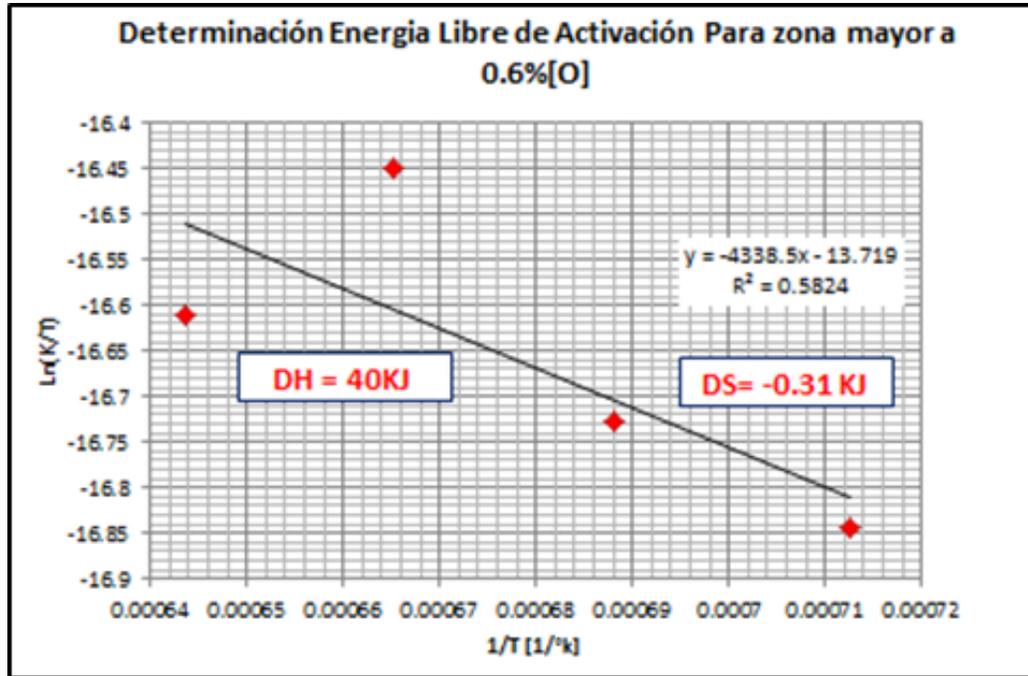


Figura 41 Calculo de entropía y entalpía zona 1

La Figura 42 representa la gráfica de $\ln(k(T)/T)$ v/s $1/T$ para la zona menor a 0.6% de $[O]$ en el cobre líquido. Los resultados de la entalpía y entropía de activación fueron de 122 y -0.265 kJ, respectivamente. La desviación estándar para la correspondiente regresión lineal fue de 0.79.

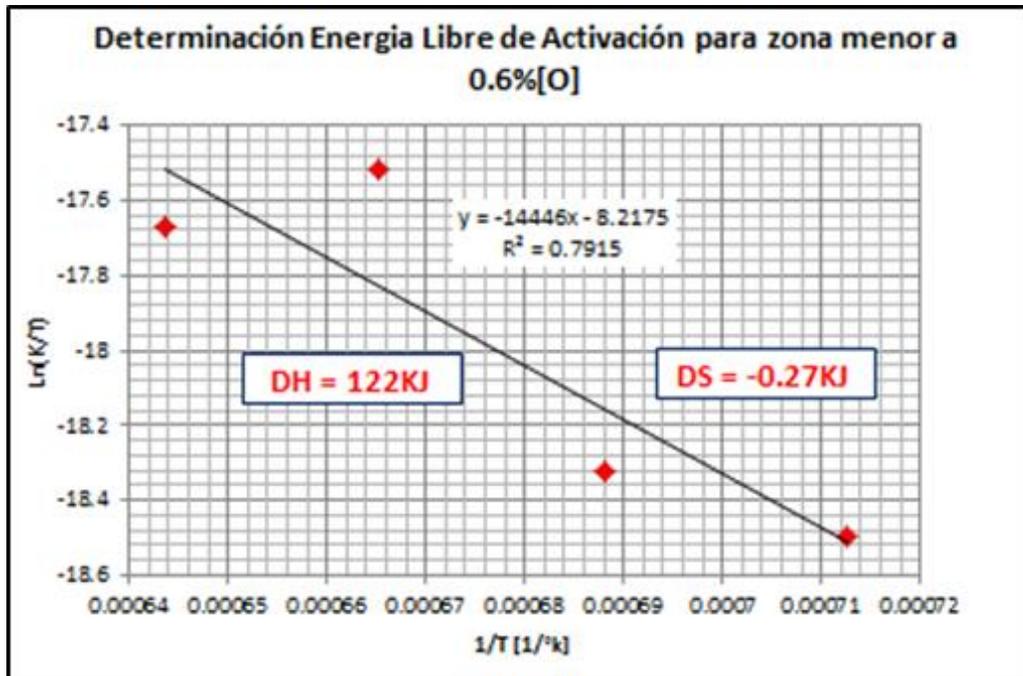


Figura 42 Calculo de entropía y entalpía zona 2

Finalmente, comparando ambos modelos, se puede observar que para ambas zonas el modelo de Arrhenius se ajustó de mejor forma a los resultados experimentales, por lo tanto se decidió utilizar las correspondientes energías de activación para concluir respecto de la dependencia térmica de la constante cinética y de los posibles pasos controlantes.

6.4. Dependencia de la constante cinética respecto del tamaño de grano del carbón vegetal

Al realizar la comparación de las k° del set de pruebas I, para los distintos tamaños de grano de carbón vegetal (T_g) a una temperatura de 1453 K (temperatura de operación industrial), se puede observar que a mayor tamaño de grano, mayor k° . Lo anterior, para ambas zonas de concentración de oxígeno $[O]_i$ en el cobre líquido. La Figura 43 resume los resultados correspondientes.

Para las zonas 1 y 2 de concentración de oxígeno, las curvas se ajustaron a líneas rectas que presentaron desviaciones estándares de 0.97 y 0.94, respectivamente. La constante cinética de la zona 2 resultó ser menor a su correspondiente de la zona 1 entre 4 a 17 veces.

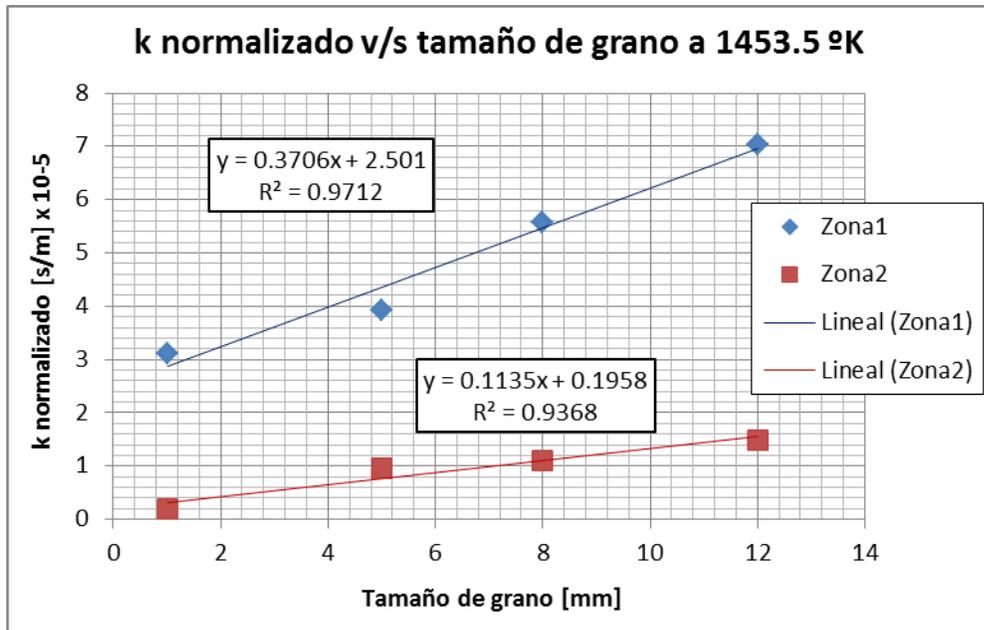


Figura 43, k° versus tamaño de grano, set de pruebas I

6.4.1. Zonas cinéticas de reducción en función del tamaño del carbón vegetal

Uno de los resultados interesantes es observar como el tamaño de grano del carbón vegetal afecta el límite de cambio de pendiente para la cinética de reducción, es decir, el límite entre la zona 1 y zona 2 y como se mencionó anteriormente la constante cinética de la zona 1 es mucho mayor que su correspondiente para la zona 2.

La Figura 44 muestra que a menor tamaño de grano del carbón vegetal se obtiene una mayor cinética de reducción del oxígeno disuelto en el cobre líquido, y que además el cambio de zona cinética ocurre a una menor concentración, $[O]_i$; de 0,24% para 1mm en comparación a 0,56% para 12 mm.

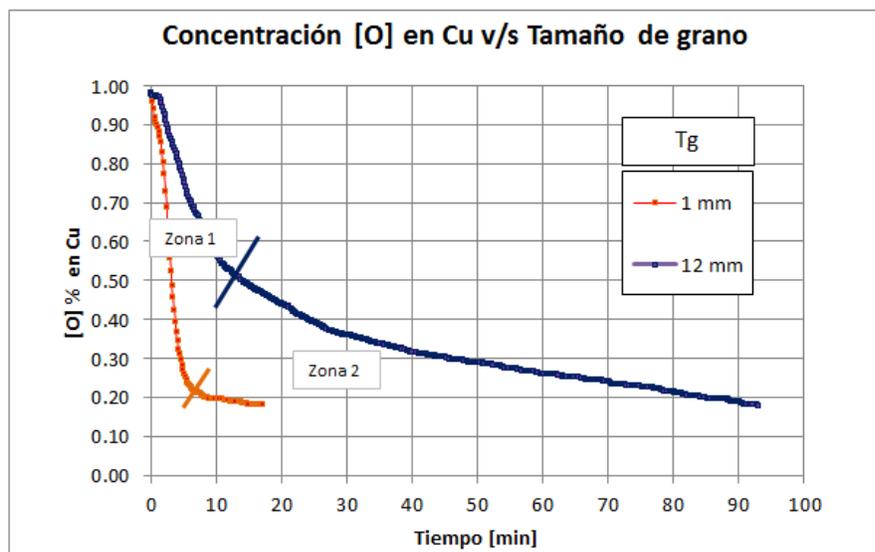


Figura 44, Dependencia de cambio de zona con el tamaño de grano

La Figura 45 resume las concentraciones de oxígeno residual en el cobre líquido para las cuales ocurren los cambios de las zonas cinéticas, en función del tamaño de grano del carbón vegetal. Se puede observar que a mayor tamaño de grano T_g , el cambio de zona cinética se genera a una mayor concentración de oxígeno [O] y que la curva se ajusta a un modelo lineal con una desviación estándar de 0.98.

Lo anterior, se puede atribuir a que un menor tamaño de grano de carbón vegetal conlleva un aumento de la superficie expuesta reductora y por ello una mayor remoción del oxígeno disuelto en el cobre líquido debido a la formación de $CO_{(g)}$ y $CO_{2(g)}$ que además fomenta la convección del sistema. Si consideramos que la primera zona está controlada por transferencia de masa del [O] en el cobre, al existir mayor convección será más probable el encuentro entre el oxígeno disuelto y la superficie reductora lo que justifica que el cambio de zona cinética ocurra a una menor concentración de oxígeno para menores tamaños de carbón vegetal.

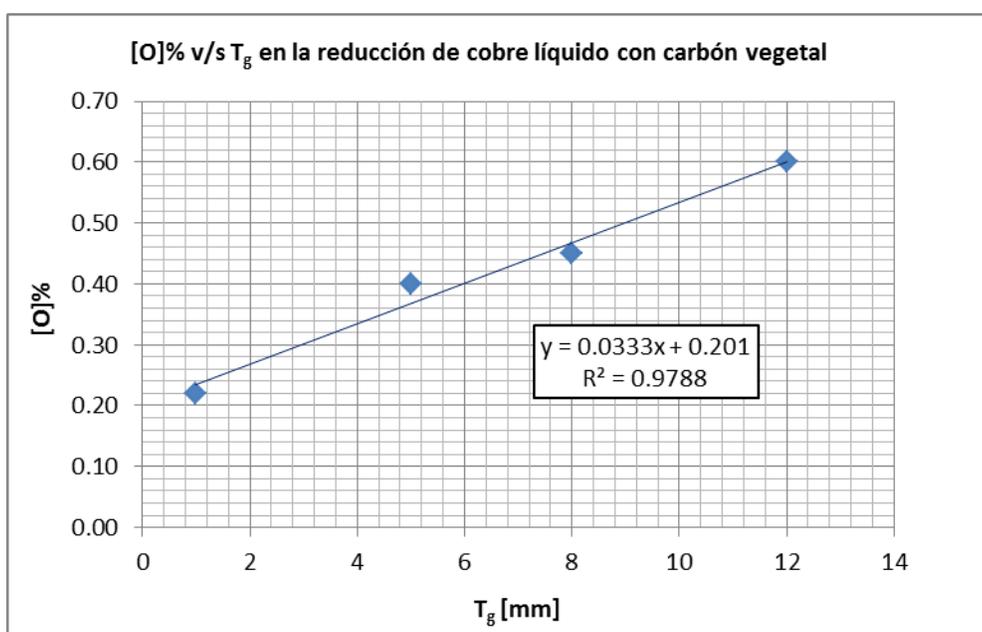


Figura 45, Concentración de oxígeno [O]% v/s T_g durante la reducción de cobre líquido con carbón vegetal

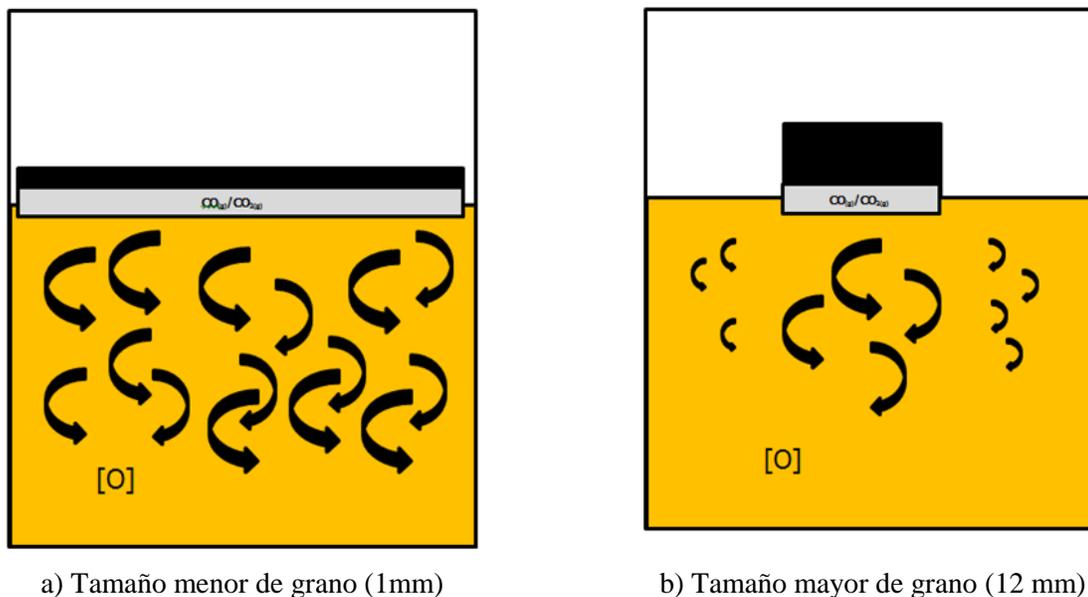


Figura 46, Esquema convectivo comparativo entre tamaño de grano durante la reducción de cobre líquido

6.5. Dependencia de la $[O]_i$ sobre la k de reducción de cobre empleando carbón vegetal

Con el objetivo de analizar cómo afecta la concentración inicial de $[O]_i$ en el baño de cobre a la constante cinética estandarizada de su reducción cuando se utiliza carbón vegetal como agente reductor, se realizaron 3 pruebas a la misma temperatura de 1453 K (temperatura de operación industrial), a un tamaño de grano de 8 mm y a tres concentraciones iniciales de $[O]$ de; 1.0, 0.52 y 0.22%.

En el punto 6.4.1 se determinó la dependencia del tamaño de grano de carbón vegetal versus la concentración de $[O]$ sobre la reducción y sus correspondientes zonas de control cinético. Para un T_g de 8 mm pudimos determinar una concentración de 0.45% $[O]$, por lo cual, para poder realizar la comparación con las constantes cinéticas normalizadas en la primera zona, sólo se deben incorporar las constantes cinéticas (k_1) a las concentración de 1.0 y 0.52% de $[O]$.

Para la segunda zona se debe comparar las constantes cinéticas (k_2) para las tres distintas concentraciones de oxígeno.

La Figura 47 grafica la constante cinética normalizada en la zona 1 versus la concentración inicial de oxígeno en el cobre líquido, en ella, podemos observar que al disminuir $[O]_i$ la constante cinética k_1 normalizada aumenta.

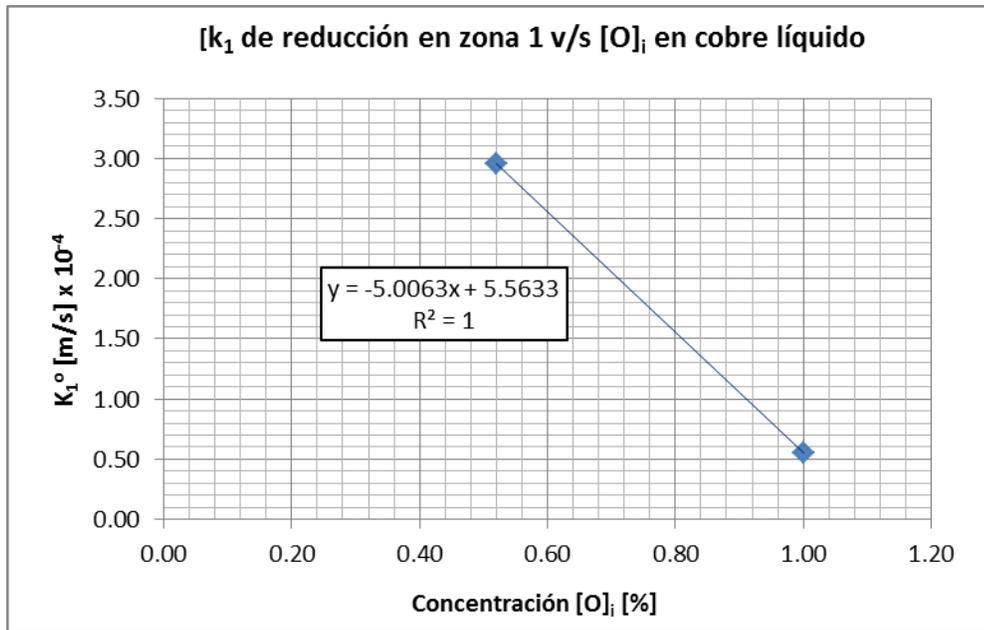


Figura 47 Constante cinética zona 1 versus concentración inicial de [O]_i

Por otra parte, la Figura 48 grafica la constante cinética normalizada en la zona 2 versus la concentración inicial de oxígeno en el cobre líquido, en ella, podemos observar que la constante cinética k_2 normalizada disminuye con el aumento exponencial inverso de [O]_i

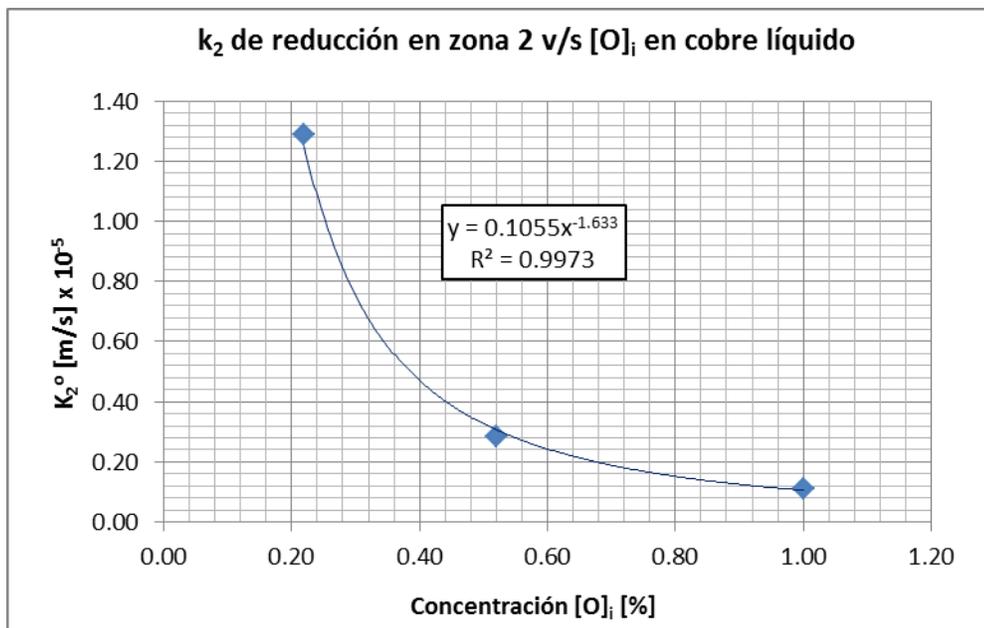


Figura 48 Constante cinética zona 2 versus concentración inicial de [O]

Los resultados demuestran que la concentración inicial de $[O]_i$ en el cobre líquido afecta fuertemente su cinética de reducción con carbón vegetal. Lo anterior, nos advierte que debemos ser muy cuidadosos del control de la concentración de $[O]$ en el cobre durante la etapa de oxidación del refinado a fuego. La disminución de la constante normalizada con el aumento de la concentración inicial de oxígeno, en ambas zonas de control, puede atribuirse a que la superficie de reacción real se ve disminuida por la presencia del $CO_{(2)g}$ que cubra la superficie de contacto.

6.6. Modelo Multi-lineal de constante cinética dependiente de T_g , T_p y $[O]_i$

A partir de los resultados obtenidos en este estudio, se realizó un modelo multi-lineal que consideró las 3 principales variables; tamaño de grano (T_g), temperatura del proceso (T_p), y la concentración inicial de oxígeno ($[O]_i$). El modelo determinado para la primera zona de control es el siguiente:

$$k_1 = 4.64 \times 10^{-6}T_g + 2.60 \times 10^{-7}T_p - 4.98 \times 10^{-4}[O]_i + 1.39 \times 10^{-4} \quad (\text{Ec. 6.11})$$

En la Figura 49 se puede observar la comparación del modelo propuesto versus los resultados reales obtenidos de la constante cinética de reducción para la zona 1, es posible apreciar que existe un buen ajuste, en especial para los valores menores de k_1° .

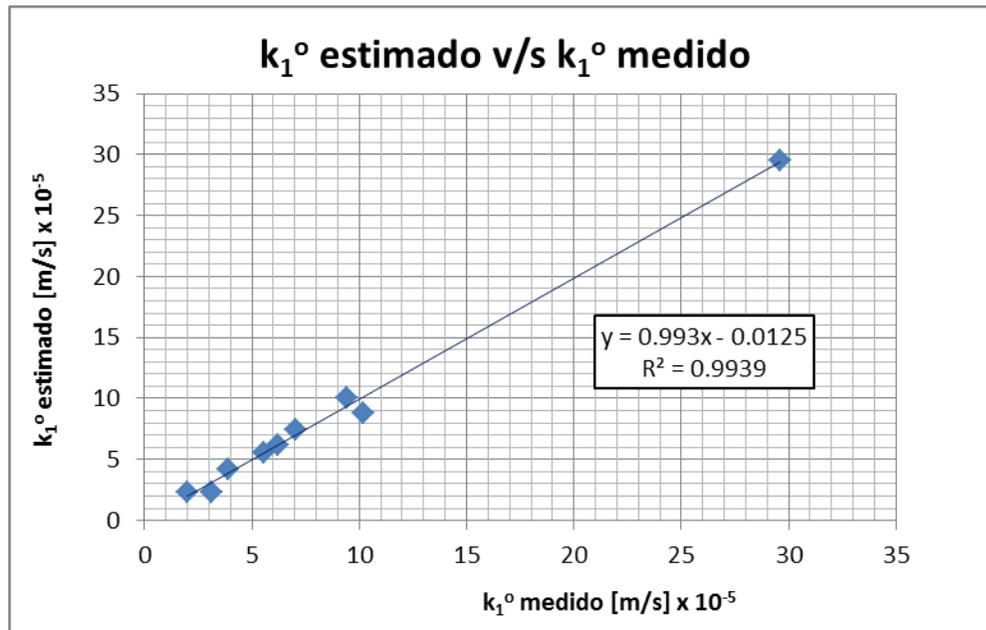


Figura 49 Comparación modelo multi-lineal k_1 versus k_1 reales

Considerando los valores de constante cinética normalizada de reducción se obtiene una muy buena correlación lineal de 0.9939.

Por su parte, en la Figura 49 se puede observar la comparación del modelo propuesto versus los resultados reales obtenidos de la constante cinética de reducción de cobre con carbón vegetal para la zona 2. El correspondiente modelo se ajusta con una desviación estándar de 0.9822 para una correlación lineal (Ec. 6.13).

$$k_2 = 1.52 \times 10^{-6}T_g + 1.49 \times 10^{-7}T_p - 1.2 \times 10^{-4}[O]_i - 9.82 \times 10^{-5} \quad (\text{Ec. 6.12})$$

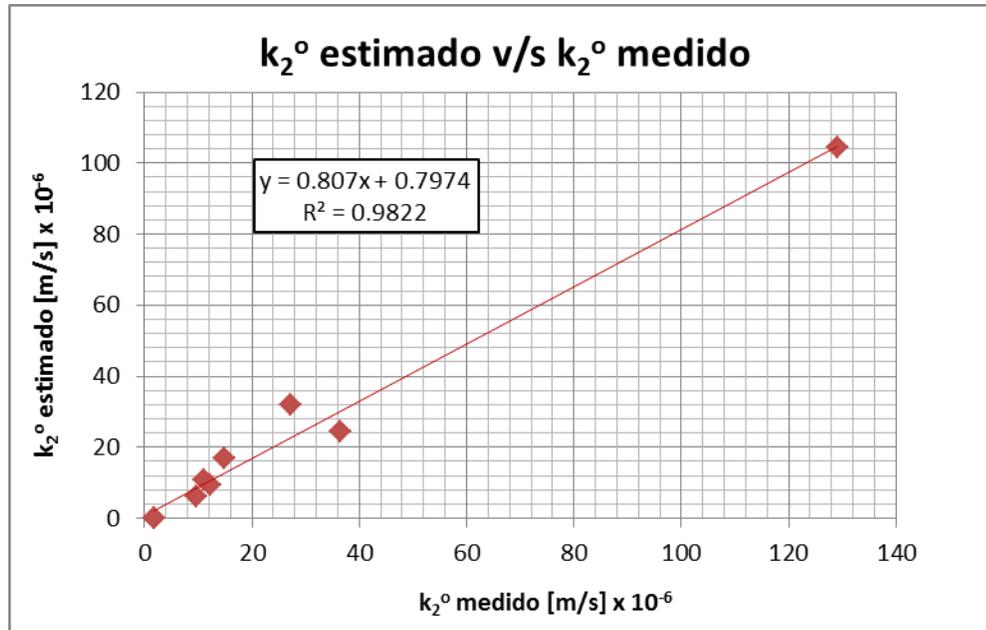


Figura 50 Comparación modelo multi-lineal k2 versus k2 reales

6.7. Modelo matemático de reducción en lecho empacado

Uno de los objetivos del estudio es desarrollar un modelo matemático de escalamiento que relacione las distintas variables de diseño de un horno tipo lecho empacado, con las constantes cinéticas determinadas a partir de las pruebas de laboratorio. Lo anterior, con el fin de proponer una justificada geometría y dimensiones para la construcción de un horno industrial que permita obtener cobre desoxidado con las características comerciales adecuadas ($[O] < 1500$ ppm) empleando carbón vegetal como agente reductor en su lecho.

Se impone geometría cilíndrica vertical del reactor, y para determinar el número de partículas en su lecho contenido se asume por simplicidad que ellas tienen una geometría esférica. Se utilizan referencias de estudios similares [23] y la siguiente ecuación:

$$N = \frac{3R^2h(1 - \epsilon)}{4r^3} \quad (\text{Ec. 6.12})$$

En donde R es radio interno del horno [m], h es altura de lecho empacado [m], ε es la porosidad del lecho empacado, r es el radio de partícula del grano del carbón vegetal [m].

Ahora para determinar el área de reacción total potencial de reacción del lecho empacado se utiliza la siguiente ecuación:

$$A_p = 4\pi r^2 N = \frac{3\pi R^2 h (1 - \varepsilon)}{r} \quad (\text{Ec. 6.13})$$

El área específica de reacción del cobre [m²] está dada por el área de las partículas, multiplicada por un factor de uso de área (no toda el área es efectiva en la reacción), este parámetro será sensibilizado para ver cómo afecta en el diseño final del horno, en la mayoría de los cálculos este valor varía entre $\alpha = 0.08-0.15$. La ecuación que representa el área efectiva de reacción es:

$$A_{Cu} = \frac{3\pi R^2 h (1 - \varepsilon) \alpha}{r} \quad (\text{Ec. 6.14})$$

Para determinar el volumen asociado al cobre [m³] se utiliza el área específica del cobre multiplicado por el espesor del fluido β , la ecuación que lo representa es:

$$V_{Cu} = \frac{3\pi R^2 h (1 - \varepsilon) \alpha \beta}{r} \quad (\text{Ec. 6.15})$$

La masa de cobre [kg] asociada al volumen de cobre definido queda determinada por:

$$M_{Cu} = V_{Cu} \delta_{Cu} = \frac{3\pi R^2 h (1 - \varepsilon) \alpha \beta \delta_{Cu}}{r} \quad (\text{Ec. 6.16})$$

Y el tiempo de residencia asociado al lecho empacado [s] (considerando que no hay retención del fluido dentro del lecho) queda definido por:

$$T_r = \frac{M_{Cu}}{F_{Cu}} = \frac{3\pi R^2 h (1 - \varepsilon) \alpha \beta \delta_{Cu}}{r F_{Cu}} \quad (\text{Ec. 6.17})$$

En donde F_{Cu} es el flujo másico de cobre en [kg/s].

Finalmente la ecuación que representa la cinética del proceso en el horno del lecho empacado es:

$$[O]_f = [O]_i e^{-k T_r \frac{A}{V}} \quad (\text{Ec. 6.18})$$

En donde k es la constante cinética de reducción [m/s] y se determinada a partir de las ecuaciones 6.12 y 6.13 dependiendo de la zona de control, T_r es el tiempo de residencia del fluido en el lecho empacado (donde ocurre la reacción) [s] y A/V es el área de reacción dividido por el volumen de cobre [1/m].

Con la Ec. 6.19 es posible determinar la concentración final de oxígeno en el cobre a la salida del horno para cada zona de control cinético.

6.7.1. Diseño del horno industrial

Durante el primer quinquenio del año 2000 se realizaron pruebas industriales en la fundición Hernán Videla Lira de ENAMI (HVL) ubicada en el sector de tierra amarilla, III Región de Chile. Los parámetros utilizados en el diseño del horno de geometría cilíndrica vertical se resumen en la Tabla 20, mientras la Figura 51 corresponde a una fotografía del reactor ya construido.

Tabla 20 Parámetros diseños de horno reducción fundición HVL

Dimensiones [m]	
Radio externo	1,2
Radio interno	0,6
Altura	1,8
Altura interna	1,4
Altura lecho reductor	1,0
Diámetro de granos	0,03



Figura 51 Horno de reducción de lecho empacado

A partir de este diseño piloto-industrial se realizaron varias pruebas. Los resultados de dos de ellas se encuentran en el informe final del proyecto FONDEF D01I1017 [4], sus parámetros se resumen en la Tabla 21.

Tabla 21 Parámetros y resultados de pruebas industriales de refinación en lecho empacado

Prueba	Muestra	Flujo de Cu	O _{inicial}	O _{final}
[N°]	[N°]	[Ton/hr.]	[ppm]	[ppm]
3	1	12 a 15	11620	1748
3	2	12 a 15	16950	3034
3	3	12 a 15	12330	2609
4	1	5 a 7	6956	1778
4	2	5 a 7	9176	1641
4	3	5 a 7	9061	1472

Los resultados demostraron que fue factible lograr, a una escala piloto-industrial, la desoxidación de cobre oxidado en la tecnología de lecho empacado empleando carbón vegetal como agente reductor. Si se considera que se logró reducir hasta 15ton/hr. (Prueba N°3) este horno tendría una capacidad de tratamiento 225 ton/día de cobre blíster, lo cual es similar al rendimiento de un

horno de refino a fuego basculante cilíndrico horizontal de dimensiones 4 [m] de diámetro x 11 [m] de largo.

Debido a la poca información de los parámetros de operación de las pruebas realizadas, se debió calibrar el modelo modificando el factor de uso (α) y la porosidad del lecho (ϵ), los resultados obtenidos de esta calibración se detallan en la Tabla 22.

Tabla 22 Calibración ajustada del modelo matemático

Resultados reales					Modelo Matemático				
Prueba	Muestra	Flujo de Cu	O _{inicial}	O _{final}	O _{final}	Porosidad	Alfa	Flujo de Cu	Dif
N°	N°	Ton/Hr	ppm	ppm	ppm			[ton/hr.]	[%]
3	1	12 a 15	11620	1748	1798	0.30	0.12	15	-3%
3	2	12 a 15	16950	3034	3177	0.25	0.24	15	-5%
3	3	12 a 15	12330	2609	2588	0.35	0.10	15	1%
4	1	5 a 7	6956	1778	1634	0.45	0.05	7	8%
4	2	5 a 7	9176	1641	1648	0.45	0.08	7	0%
4	3	5 a 7	9061	1472	1476	0.45	0.07	7	0%

A partir de los resultados piloto-industriales y las constantes cinéticas obtenidas del modelo multilíneal, se calibró el modelo matemático (se ajustó la porosidad y alfa) y se obtuvo a una diferencia menor del 5% en casi todas las pruebas por lo cual el modelo se comporta de buena forma a los resultados reales. Con este modelo se podrá potenciar la tecnología e investigar cómo afectan distintos parámetros en el diseño del horno.

6.7.2. Sensibilización de parámetros en lecho empacado

Finalmente se realizó una sensibilización de cinco parámetros que afectan el diseño del horno, los cuales son el factor de uso (α), la porosidad del (ϵ) y las tres variables estudiadas: la temperatura de proceso (T_p), el tamaño de grano del carbón vegetal (T_g) y concentración inicial de oxígeno en el cobre líquido ($[O]_i$). Respecto a los dos primeros no se tiene información operacional, y para los últimos tres se cuenta con los resultados de laboratorio y la validación industrial que clarifican su influencia sobre la cinética de reducción.

Para la sensibilización se consideró un horno con capacidad de tratamiento de 225 ton/día, es decir, un flujo de alimentación de blíster de 15 ton/hr. La Tabla 23 resume los parámetros del reactor en el caso base y según la sensibilización se cambiara la altura de lecho, tamaño de grano, temperatura y por ende las constantes cinéticas.

Tabla 23 Parámetros de caso base

Parámetro		Valor	Unidad	Parámetro		Valor	Unidad
Altura		1.4	[m]	Tiempo Residencia	T_r	26	[s]
Radio Reactor	R	0.6	[m]				
Radio de partículas	r	0.03	[m]				
Porosidad	ε	0.3					
Numero de partículas	N_p	3611	Número	Constante Cinética 1	k_1	1.98E-04	[m/s]
Película de Cobre	β	0.001	[m]	Constante Cinética 2	k_2	5.31E-05	[m/s]
Densidad del Cobre	P_{Cu}	7900	[kg/m ³]				
Flujo de Cobre	F_{Cu}	15000	[Kg/hr.]				
Oxígeno Inicial	O_i	10000	[ppm]	Oxígeno Final	O_f	1450	[ppm]

6.7.2.1. Sensibilización de alfa

Se realizó la sensibilización de alfa (factor de uso) cambiando la altura del horno en el modelo, para así obtener una concentración final de oxígeno en el cobre reducido bajo los 1500 [ppm].

En la Figura 52 se muestra cómo la altura del horno disminuye potencialmente con el aumento del factor de uso (α), lo que nos indicaría la importancia de tener una efectiva utilización del área de reacción en el reactor, un aumento del área efectiva de reducción podría entonces resultar en un reactor más compacto, de menor altura o bien con mayor capacidad de tratamiento, para ello el cobre fluido debe ingresar de manera distribuida sobre el área transversal del lecho, por ejemplo a través de distintos puntos y no de uno solo como se aprecia en la Figura 53.

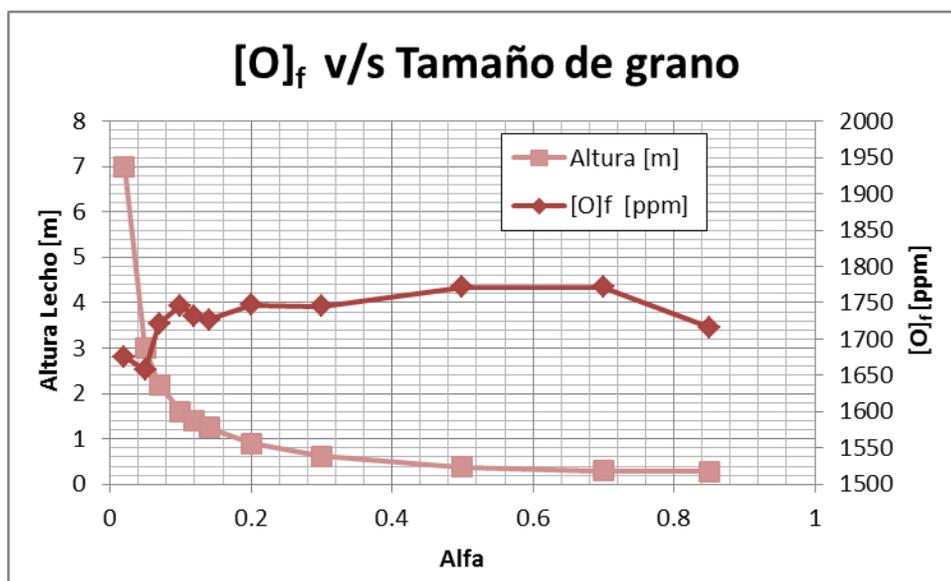


Figura 52 Altura de horno versus factor de uso (α)

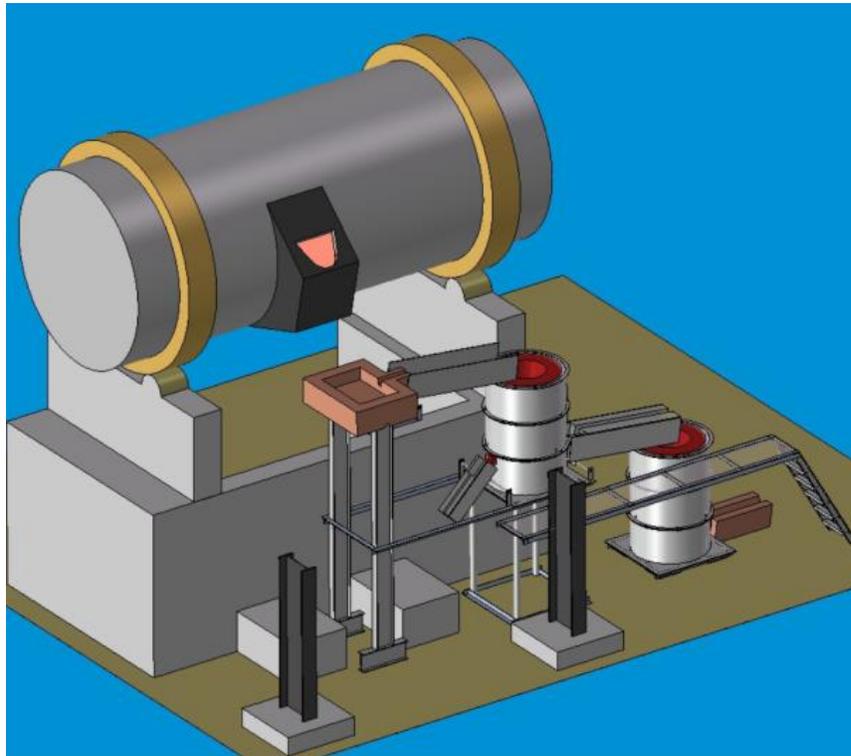


Figura 53 Esquema de horno en cascada con una sola entrada de flujo de cobre

6.7.2.2. Sensibilización de la porosidad

En la Figura 54 se observa cómo un aumento de la porosidad conlleva un aumento de la concentración final de oxígeno en el cobre reducido.

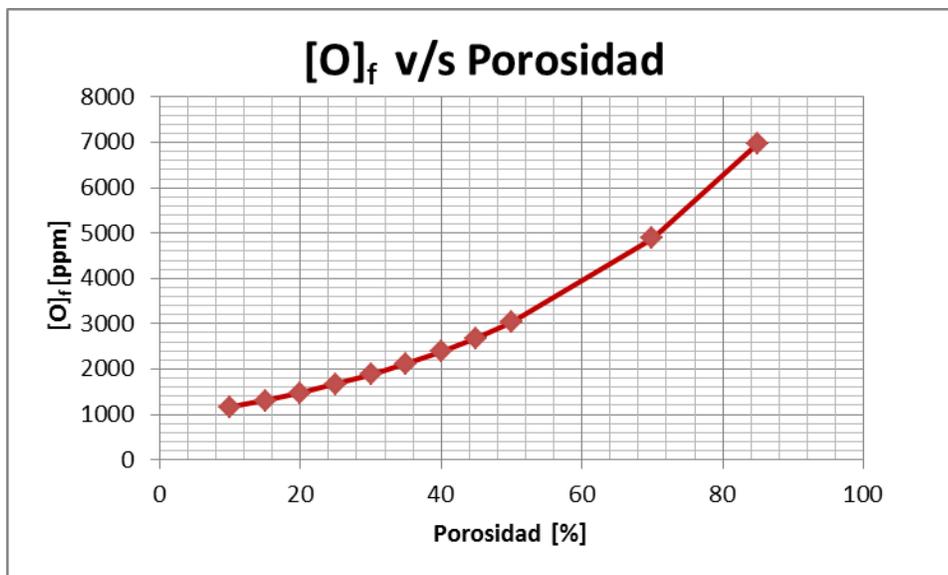


Figura 54 Concentración final de oxígeno versus porosidad del lecho empacado

Si consideramos que debemos generar un cobre bajo los 2000 o 1500 [ppm] de oxígeno, esto solo se cumpliría con una porosidad de lecho inferior al 35%. Lo anterior, permite concluir que es necesario rellenar el lecho con carbón vegetal cada cierto tiempo para que la porosidad no aumente debido a su consumo durante la desoxidación del cobre.

6.7.2.3. Sensibilización de tamaño de grano (T_g)

Se realizó la sensibilización considerando distintos tamaños de carbón vegetal, se observa que al disminuir el tamaño de grano hay una disminución de la concentración final de oxígeno en el cobre reducido, operativamente se considera trabajar con tamaños de carbón menores a 100 mm siendo éste el tamaño característico que se comercializa.

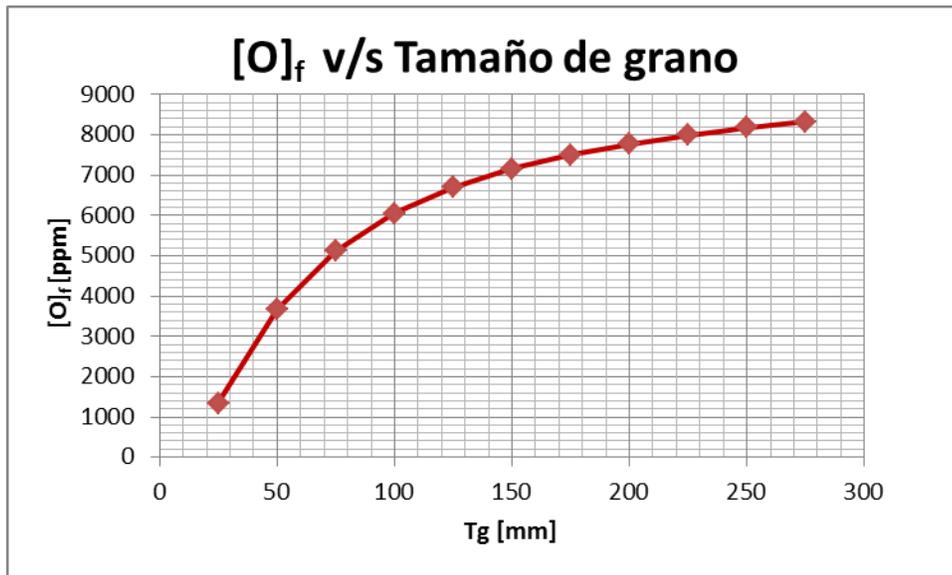


Figura 55 Concentración final de oxígeno versus tamaño de grano (T_g)

Si consideramos un producto final con un contenido menor de 2000 [ppm] de oxígeno es necesario contar con un tamaño de carbón mínimo de 30 [mm].

6.7.2.4. Sensibilización de la temperatura de proceso (T_p)

La Figura 56, representa la sensibilización correspondiente, podemos observar que un aumento de la temperatura del proceso, T_p , conlleva una disminución lineal de la concentración final de oxígeno en el cobre reducido. Lo anterior se atribuye a un aumento generalizado de la cinética, sin embargo, operacionalmente el aumento de la temperatura requiere de un alto costo energético y además promueve la corrosión de la mampostería refractaria debido a la penetración de fases fundidas al disminuir la viscosidad. Operacionalmente se sugiere una temperatura de proceso de 1523 K.

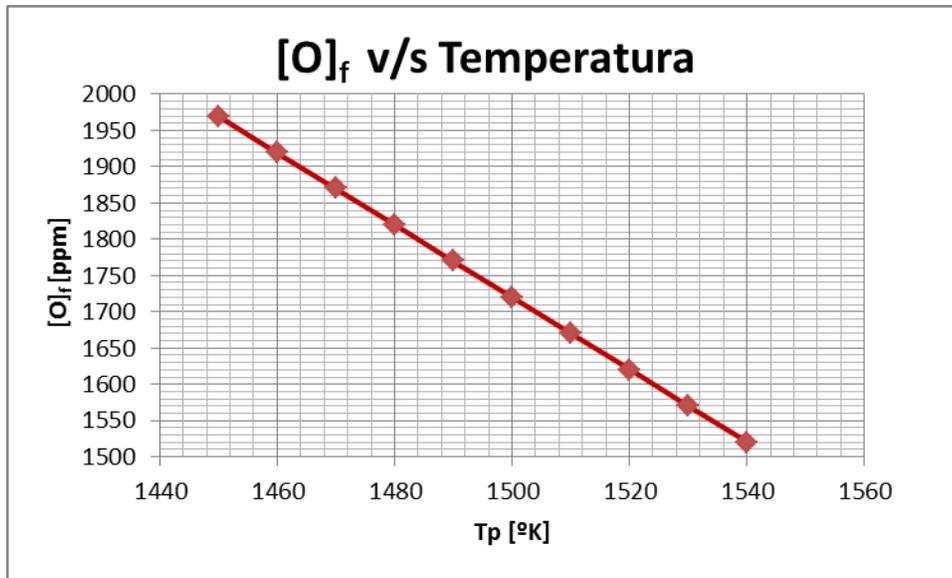


Figura 56 Concentración final de oxígeno versus temperatura de proceso (T_p)

6.7.2.5. Sensibilización de concentración inicial de oxígeno ($[O]_i$)

La concentración inicial de oxígeno, $[O]_i$ en el cobre a reducir, afecta la constante cinética (punto 6.5 del presente capítulo) y por ende la velocidad de reducción. La Figura 57 muestra cómo dicho parámetro afecta la concentración final de oxígeno $[O]_f$ en el cobre reducido. Se puede concluir que si deseamos obtener un producto con menos de 2000 [ppm] de oxígeno debemos aceptar un cobre oxidado de alimentación a la tecnología con un máximo de 11000 [ppm] de oxígeno.

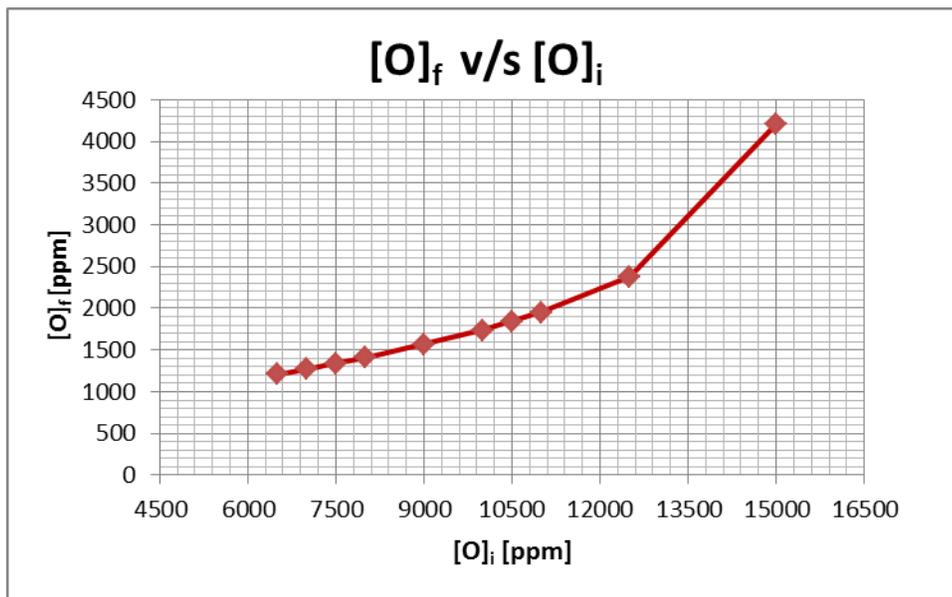


Figura 57 Concentración inicial de oxígeno versus concentración final de oxígeno

La Tabla 24 resume los resultados del valor de las constantes cinéticas en ambos rangos de control y la concentración de oxígeno final para cada correspondiente concentración de oxígeno inicial.

Tabla 24 Constantes cinéticas y oxígeno final

O _{Inicial} ppm	k ₁	k ₂	O _{final} ppm
6500	3.00E-04	7.19E-05	1208
7000	2.87E-04	7.03E-05	1273
7500	2.73E-04	6.87E-05	1340
8000	2.60E-04	6.71E-05	1409
9000	2.33E-04	6.39E-05	1565
10000	2.06E-04	6.07E-05	1739
10500	1.92E-04	5.91E-05	1844
11000	1.79E-04	5.75E-05	1951
12500	1.38E-04	5.27E-05	2376
15000	7.03E-05	4.48E-05	4213

En el rango de validación técnica que permite asegurar un cobre reducido de calidad para moldeo y posterior electro-refino (< 2000 ppm), por cada 500 [ppm] de oxígeno inicial en el cobre oxidado se observa un aumento de 60 [ppm] del oxígeno final en el cobre reducido. De acuerdo a lo anterior, resulta importante tener un muy buen control de la oxidación del baño en el horno previo de oxidación, ya que si existe sobre oxidación, la cinética de reducción será más lenta y podría generar un cobre reducido con un contenido de oxígeno mayor a lo requerido.

6.8. Implicancias Industriales

- i. El presente trabajo se desarrolló en el marco de un proyecto FONDEF que busca desarrollar una nueva tecnología industrial para la refinación a fuego continua de cobre blister, que contempla la utilización de dos hornos cubilotes cilíndrico verticales en cascada, el primero donde se realiza la etapa de oxidación, y el segundo para la etapa de reducción del cobre oxidado (ver Figura 1). La tesis proporciona información relevante a partir de resultados experimentales a escala laboratorio y modelación matemática para el diseño y la operación de la tecnología a escala piloto-industrial, así como validación tecnológica y de los modelos propuestos a partir de pruebas industriales.
- ii. En el actual proceso de refino a fuego la etapa de reducción es básicamente para la eliminación de oxígeno disuelto en el cobre, pero también otras impurezas como Selenio y el Teluro son eliminadas mediante escorificación con la adición de carbonato de sodio como fundente. Para la nueva tecnología no se tiene considerado este punto y deberá ser resuelto en una etapa posterior. Considerando que dichas impurezas sean eliminadas durante la sub-etapa de reducción, una de las alternativas sería adicionar una capa de fundente dentro del horno y que ésta actué como filtro de dichas impurezas.
- iii. Basado en los resultados de este trabajo (puntos 6.2 y 6.3) la primera zona de reducción presenta un control cinético difusional del [O] desde el seno del líquido hacia la superficie de contacto con el carbón vegetal, por lo cual, al aumentar el número de Reynolds en el cobre líquido oxidado la cinética del proceso aumentará. Considerando que el cobre líquido se mueve gravitacionalmente a través del lecho de carbón vegetal se espera tener industrialmente una constante cinética normalizada mayor que la encontrada en este trabajo de tesis, para los cálculos de diseño industrial (escalamiento) se consideraron los datos cinéticos obtenidos a escala de laboratorio para trabajar con parámetros conservadores.
- iv. Una de los resultados importantes del estudio fue determinar cómo se ve afectada la constante cinética normalizada con la concentración inicial de oxígeno en el cobre líquido $[O]_i$, se pudo demostrar que una mayor $[O]_i$ afecta negativamente en la velocidad del proceso, tanto por un aumento del tiempo en la reducción (mayor contenido de oxígeno a reducir), como por una disminución del valor de la constante cinética. Según distintos autores, con una concentración entre 0.7 a 0.8% de [O] se logra eliminar todas las impurezas asociadas a la oxidación [3-23], por ello es necesario tener un muy buen control del grado de oxidación del cobre. Si consideramos los resultados de la sensibilización por cada 500 ppm de oxígeno inicial hay un aumento de 60 ppm de oxígeno final en el cobre reducido.
- v. La reacción de Boudouard (ec.6.3) a la temperatura propuesta de proceso (1523 K) resulta de carácter endotérmico, es decir que la temperatura disminuirá cuando esté presente esta reacción que solo puede ocurrir en la interfase gas-sólido. Si bien en otros procesos reductivos, la reacción de Boudouard no es muy importante, sí lo es para esta nueva tecnología puesto que la interfase gas-sólido ocurre en prácticamente todo el reactor por la presencia del lecho reductor de carbón vegetal. Según los resultados de sensibilización de temperatura de proceso (T_p), por cada 10 K menos existirá un aumento de 50 [ppm] de

oxígeno en el cobre reducido. Lo anterior, se puede atribuir a que como la constante cinética de la zona 1 está asociada a la difusión de oxígeno en el cobre, si existe una disminución de temperatura habrá un aumento de la viscosidad del cobre lo cual resulta en que la constante cinética disminuya. Operacionalmente, se debe considerar la opción de tener quemadores en distintas zonas del horno para aumentar la temperatura del proceso cuando fuese necesario.

- vi. Al analizar la sensibilización del tamaño de grano del reductor (T_g) podemos decir que disminución del tamaño del carbón vegetal conlleva una disminución de la concentración final de oxígeno en el cobre reducido, por cada 10 [mm] de disminución en el tamaño hay una disminución de 300 [ppm] de oxígeno en el producto. Lo anterior, nos indica que debemos utilizar un tamaño de carbón menor,. Se recomienda un tamaño de grano superior a 25 y menor a 100 mm.
- vii. En el caso de la sensibilización del factor de uso (α), se pudo observar que su aumento conlleva la posibilidad de disminuir la altura del lecho empacado o bien se podría aumentar la capacidad de tratamiento con dimensiones ya instaladas del horno. Operacionalmente será importante aumentar el factor alfa mediante el ingreso del cobre oxidado por varios puntos en la parte superior del horno. También se visualiza que , para la capacidad de tratamiento de la fundición HVL, se podría trabajar con un horno más pequeño (cercano a 1.5 m de altura) lo que facilitaría su operación y mantención.
- viii. Cuando se realice la reducción de cobre oxidado con esta nueva tecnología será necesario, rellenar de vez en cuando, el lecho empacado con carbón vegetal, lo anterior porque el reductor se va consumiendo al reaccionar con el oxígeno disuelto en el cobre líquido aumentando la porosidad del lecho y disminuyendo la cinética de desoxidación, lo que genera un producto con una mayor concentración de oxígeno final, pudiendo incluso superar el requerimiento para moldeo y electro-refino.

7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Los resultados experimentales obtenidos a escala de laboratorio demuestran que, la cinética de reducción de cobre líquido en lecho empacado de carbón vegetal, y sus correspondientes constantes cinéticas, son fuertemente dependientes de la temperatura del proceso (T_p), el tamaño de grano del carbón vegetal (T_g) y de la concentración inicial del oxígeno en el cobre oxidado ($[O]_i$).
- En cada prueba experimental se identificaron dos zonas de control cinético con sus constantes, aquella de la primera zona (altas concentraciones de oxígeno) resultó ser entre 3 a 17 veces mayor que su correspondiente de la segunda zona (bajas concentraciones de oxígeno). El cambio de control cinético depende fuertemente de T_g (Figura 45). Lo anterior se atribuye a la convección generada en el área de reacción (Figura 46). Para el diseño industrial se consideró una $[O]$ de cambio de 0.45% (caso conservador), esto debido a que para la configuración geométrica definida, todo el fluido será afectado por la misma área de reacción lo que será invariante con la pendiente en función del tamaño de grano.
- Los modelos multilíneal para las constantes cinéticas determinados en este estudio son:

$$k_1 = 4.64 \times 10^{-6}T_g + 2.60 \times 10^{-7}T_p - 4.98 \times 10^{-4}[O]_i + 1.39 \times 10^{-4} \quad (\text{Ec. 7.1})$$

$$k_2 = 1.52 \times 10^{-6}T_g + 1.49 \times 10^{-7}T_p - 1.2 \times 10^{-4}[O]_i - 9.82 \times 10^{-5} \quad (\text{Ec. 7.12})$$

- El modelo cinético definido para la reducción de cobre oxidado en la tecnología de lecho empacado mediante carbón vegetal es de orden 1 con respecto a la concentración de $[O]$, y tiene la siguiente forma:

$$[O]_f = [O]_i e^{-kT_r \frac{A}{V}}$$

- La energía de activación determinada mediante la ecuación de Arrhenius para la primera zona de control fue de 48 kJ/mol, lo cual nos indica que existe un control cinético por difusión de oxígeno en el fluido. Para la segunda zona, se determinó una energía de activación de 132 kJ/mol la cual nos indica que el control cinético se debe a la absorción del $[O]$ en la superficie de reacción.
- La modelación matemática se calibró con resultados de pruebas industriales realizadas en la fundición de HVL de ENAMI ubicada en tierra amarilla, Copiapó, III región de Chile. Esta calibración entregó resultados comparativos con todas las pruebas con errores comparativos de menos del 5%, lo que es muy aceptable para una ingeniería básica.

- Los resultados demuestran que la utilización de esta nueva tecnología es factible desde el punto de vista técnico y que se puede obtener un cobre reducido con concentraciones de oxígeno inferiores a 1500 [ppm], siempre y cuando se consideren concentraciones iniciales de oxígeno menores a 10000 [ppm] en el cobre a reducir, según proyectó el modelo matemático.
- Se recomienda para futuros trabajos realizar una mejor caracterización de las partículas de carbón vegetal, ya que estas afectan fuertemente en el cálculo de la constante cinética normalizada. Para estas experiencias solo se asumió una forma cilíndrica de estas partículas y ausencia de otras impurezas menores típicas como el azufre.
- Se recomienda realizar un análisis más minucioso de la energía asociada al proceso, debido principalmente a la reacción de Boudouard que puede generar una disminución importante en la temperatura en el reactor y por ende afectar la tasa de reducción, al utilizar el modelo matemático se determinó que por cada 10 K menos de T_p existía un aumento de 50 [ppm] de oxígeno en el cobre reducido.
- Se recomienda investigar la forma de eliminar impurezas como el Selenio y el Teluro en el reactor reductor, debido que sus presencias son frecuentes en el cobre blíster y la tecnología propuesta no consideró este punto.
- Al comparar esta nueva tecnología de refinado a fuego con respecto a la actual utilizada en Chile se aprecian varias ventajas, la principal es que es un proceso continuo por lo cual es mucho más eficiente y productivo, además las dimensiones de los hornos de lecho empacado (1.5 [m] de altura y 1 [m] de radio) son mucho menores que aquellas de los reactores actuales de HVL (11 [m] de largo y 4 [m] de diámetro) por lo cual hay una disminución directa de los costos de mantención. La nueva tecnología utiliza carbón vegetal que es uno de los reductores más baratos del mercado. Al utilizar hornos cubilotes cilíndrico-verticales que no son rotatorios, se puede tener un mejor control de las emisiones fugitivas de los gases de salida ($CO_{(g)}$ y $CO_{2(g)}$) y teniendo un buen control del oxígeno en el cobre oxidado se puede realizar una optimización de la calidad de los gases de salida puesto que el proceso es continuo.

BIBLIOGRAFIA

1. **Riveros, Gabriel U.**, “Presentación Refinación a fuego Continua de Cobre Pirometalúrgia”, Material docente cátedra de pirometalúrgia MI51A. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2009.
2. **Ministerio del medio ambiente, Chile.**, “Norma de emisión para fundiciones de cobre y fuentes de arsénico”, Decreto 28, 2013.
3. **Puga G., Germán A.**, “Cinética de Oxidación y Reducción del Proceso de Refinación A Fuego de Cobre en la Fundición Caletones”, Memoria Ing. Civil de Minas. Universidad de Chile, 2000.
4. **Proyecto Fondef No D01I1017**, “Refinación a fuego Continua de Cobre”, Universidad de Chile, ENAMI y RHI, 2002.
5. **Voisin, L., Warczok, A., Riveros, G.**, “Cinética de reducción del cobre mediante gas natural”, CONAMET/SAM Symposium Materia. Santiago, Chile, 11 – 15 de Noviembre de 2002.
6. **Riveros, G., Warczok, A., Voisin, L., Marin, T.**, “Factors Affecting the Rate of Copper Reduction during Copper Refining”, TMS and Universidad de Chile, Chile.
7. **Marin, T., Warczok, A., Riveros, G., Utigard, T., Plascencia, G.**, “Kinetics of Liquid Copper Reduction with Graphite”, Departamento de Ingeniería de Minas, Universidad de Chile, Santiago, Chile, 2007.
8. **Ohno R.**, “Kinetics of Deoxidation of Liquid Cu-O Alloys by Rotating Graphite Cylinders under Argon”, Metallurgical Transactions B, Volume 10B, December 1979, p. 649-657.
9. **Chang, Y.W., McNallan, M.J.**, “Kinetics of Desoxidation of Liquid Copper by Graphite Particles during Submerged Injection”, Metallurgical Transaction B, Volume 20B, p 187 – 196, april 1989.
10. **Eyring, H.; Polanyi M.**, “Z. Phys. Chem. Abt”. B 12, 279, 1931.
11. **Levich, V.G.**, ”Physicochemical Hydrodynamics”. International Series in the Physical and Chemical Engineering Science, 1962.
12. **Themelis, N., Schmidt, P.**, “Trans. TMS-AIME” Vol 239, 1967.
13. **Chitta, J., Nanda, R., Geiger, H.**, “The Kinetics of Deoxidation of Copper and Copper Alloys by Carbon Monoxide”, Metallurgical Transactions B, Volume 2, p 1101 – 1106, april 1971.

14. **Hughmark, G.**, Ind. Eng. Chem., Process Design & Develop., 1967, Vol.6, p.218.
15. **Calderbank, P.**, Trans. Inst. Chem. Engrs, 1967, Vol.212, p.209.
16. **Frössling, N.**, Gerlands Beitr, Geophys., 1938, vol.32, p.170.
17. **Higbie, R.**, Trans. A.I.Ch.E., 1935, vol.31, p.365
18. **Geskin, E., Ling, E., Weinstein, M.**, “Experimental Study of Copper Deoxidation by Charcoal Filtration”, AFS Transactions, C 29, p 155 – 158, 1986.
19. **Vosin, L., Mansilla, F.**, “Modeling of the Reduction Stage During the Continuous Refining of Copper in a Packed Bed Reactor”, COMSOL Conference, Boston, 2012.
20. **COMSOL Multiphysics**, Software, Estocolmo, Suecia.
21. **Sepúlveda R.**, “Factibilidad Metalúrgica del Uso de un Reductor Sólido Pulverizado en la Reducción de un Sistema Oxidado de Cobre”, Memoria Para Optar al Título de Ingeniero Civil Metalurgista. Universidad de Santiago de Chile, Ingeniería Metalúrgica, 1983.
22. **Miyata M., Sano M., Hirasawa M.**, “Deoxidation of molten copper with a rotating graphite cylinder”, Metallurgical and Materials Transaction B., Vol 29B, p 739-747, 1998.
23. **Wastavino G., Germán A.**, “Cinética de oxidación de cobre líquido”, Tesis de Magister, Universidad de Chile, 2005.

ANEXO A

“Comparación del orden cinético de la primera zona del modelo cinético de las distintas pruebas realizadas”

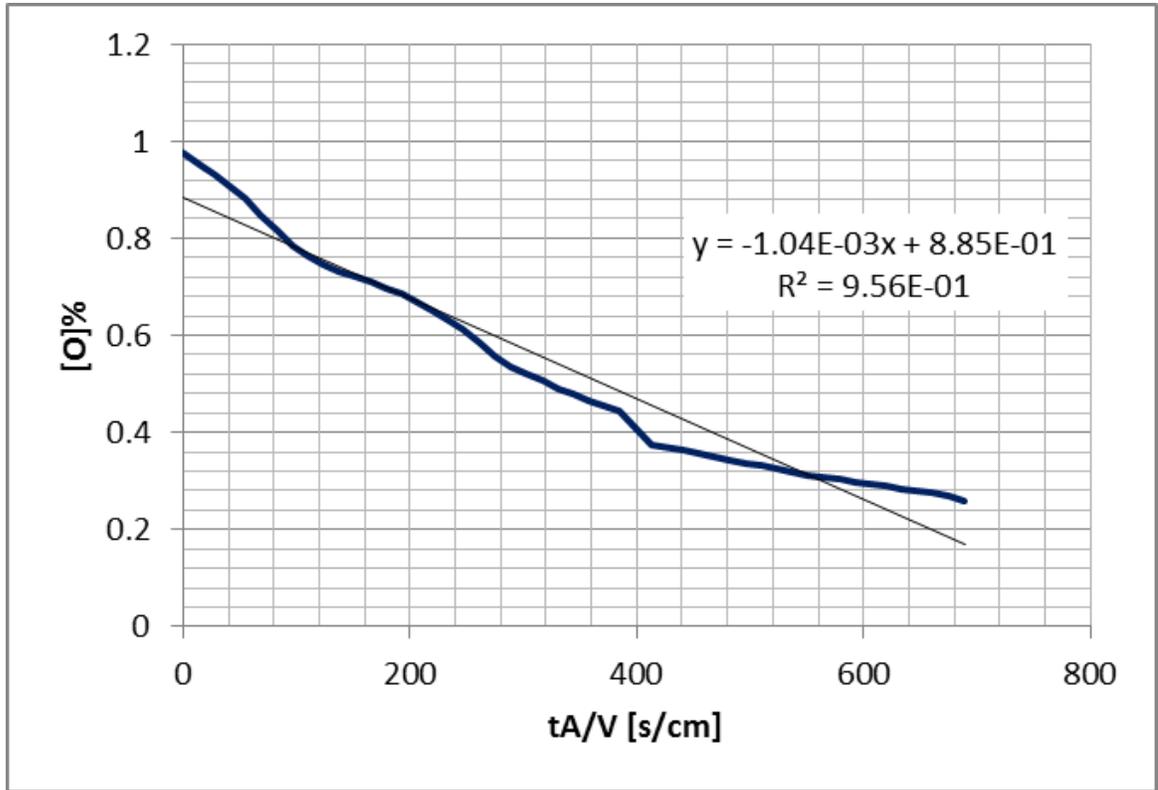


Figura A.1: Prueba N°10, Zona 1 Modelado Orden 0

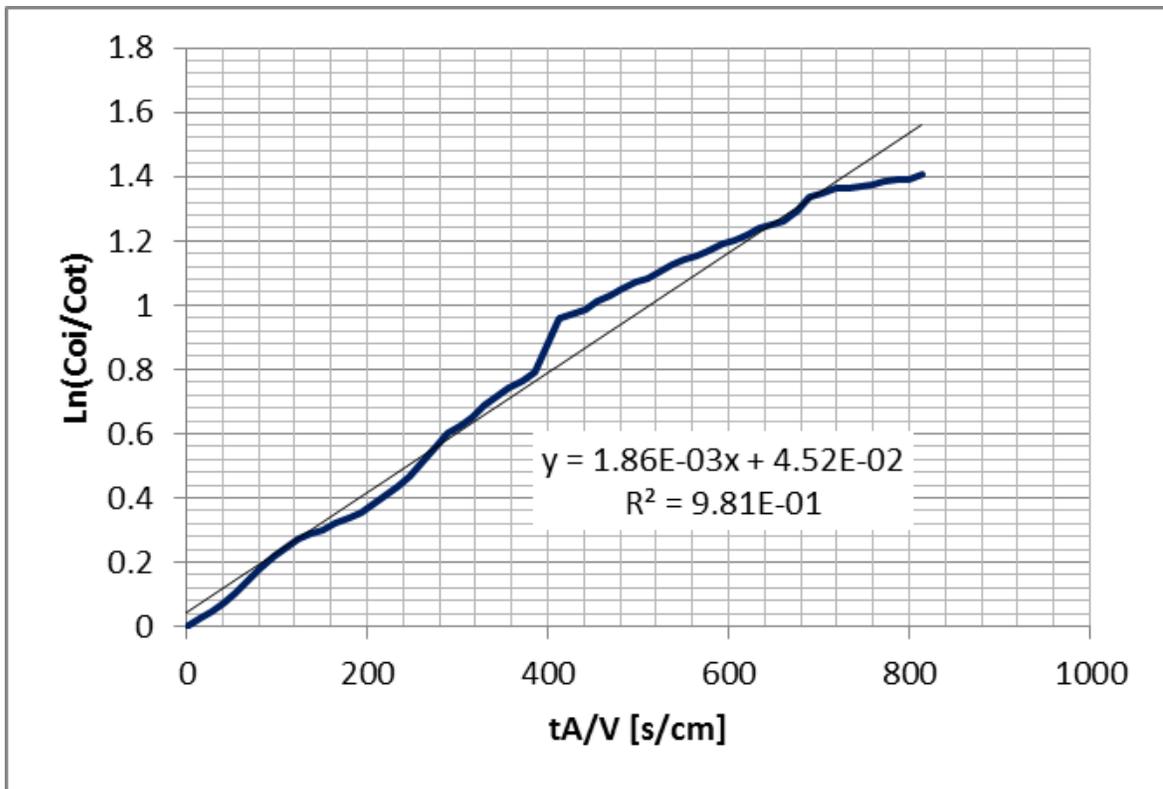


Figura A.2: Prueba N°10, Zona 1 Modelado Orden 1

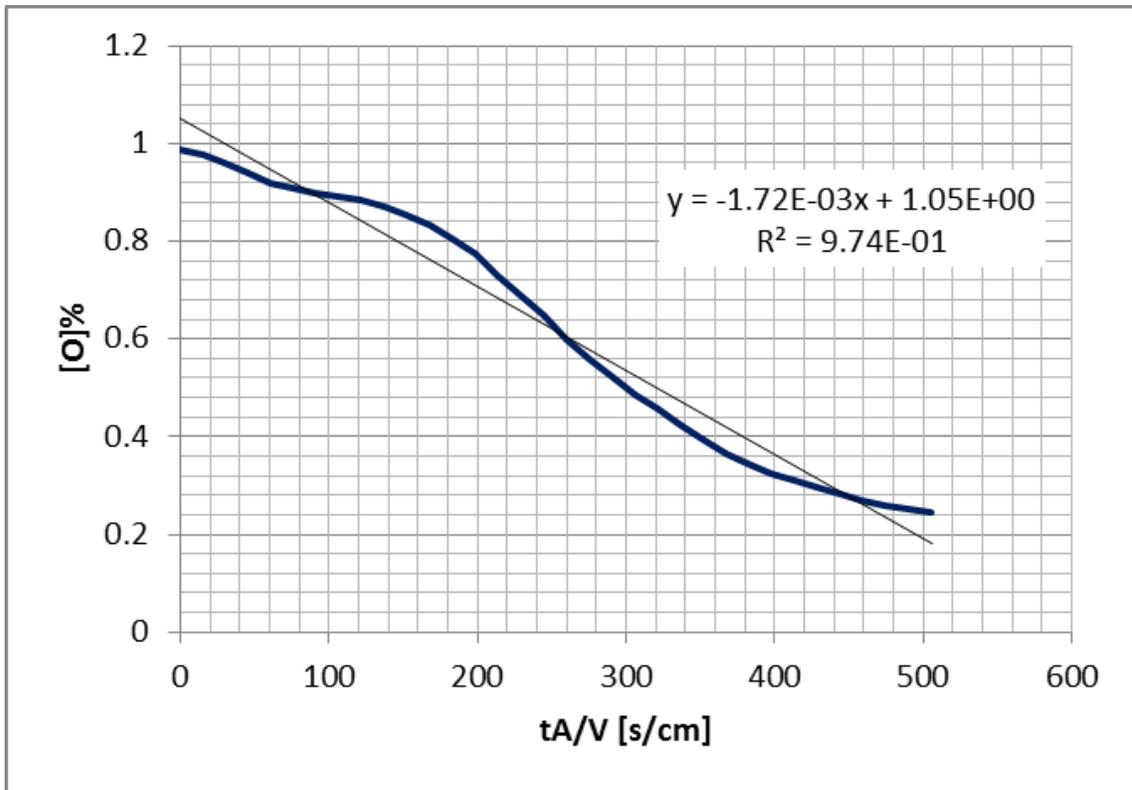


Figura A.3: Prueba N°5, Zona 1 Modelado Orden 0

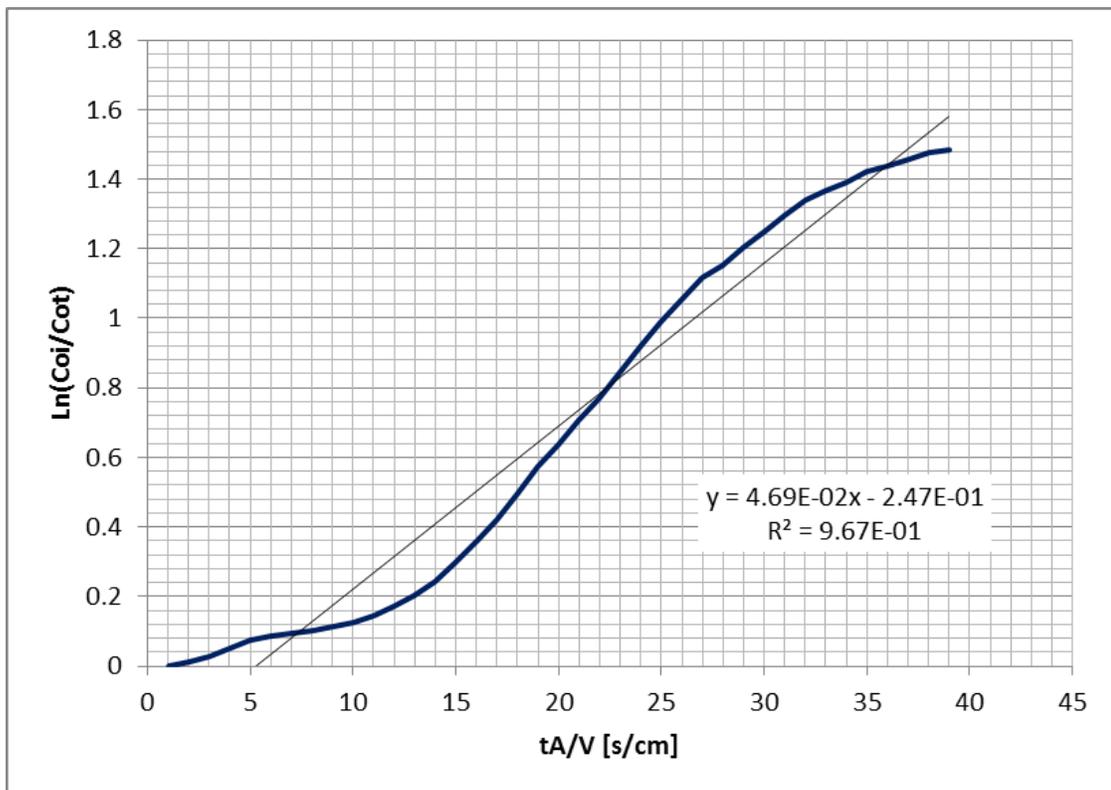


Figura A.4: Prueba N°5, Zona 1 Modelado Orden 1

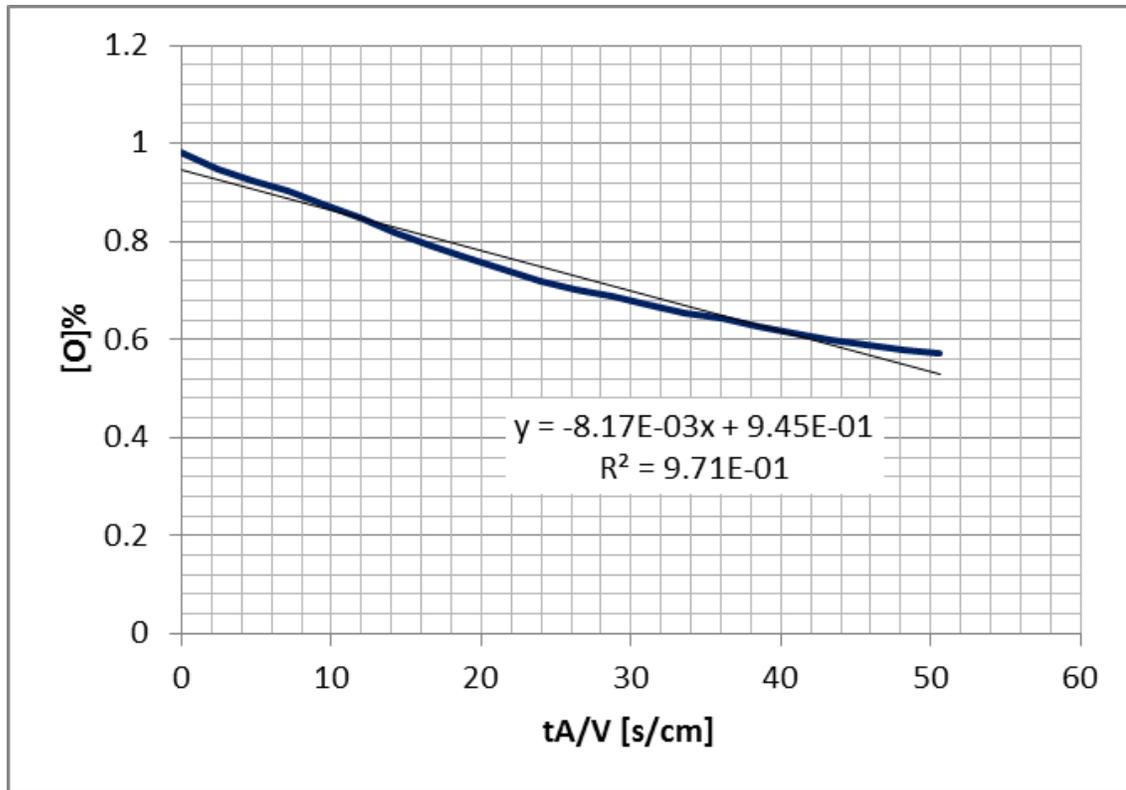


Figura A.5: Prueba N°9, Zona 1 Modelado Orden 0

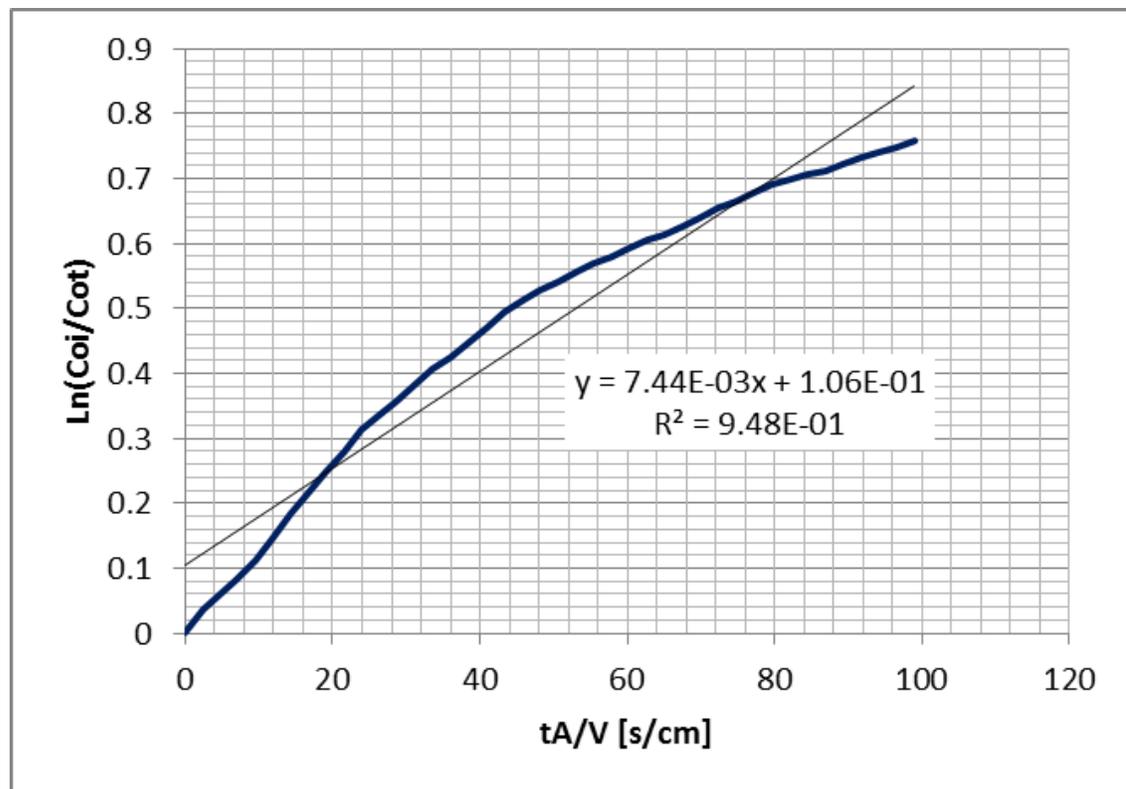


Figura A.6: Prueba N°9, Zona 1 Modelado Orden 1

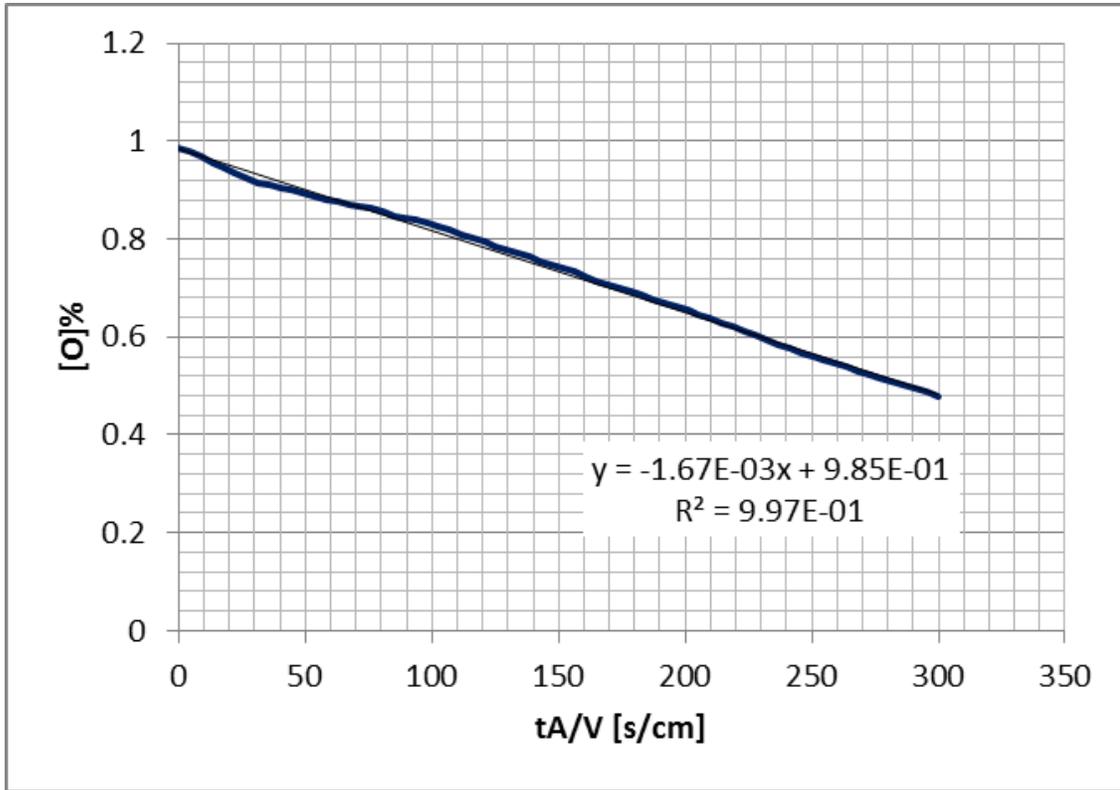


Figura A.7: Prueba N°2, Zona 1 Modelado Orden 0

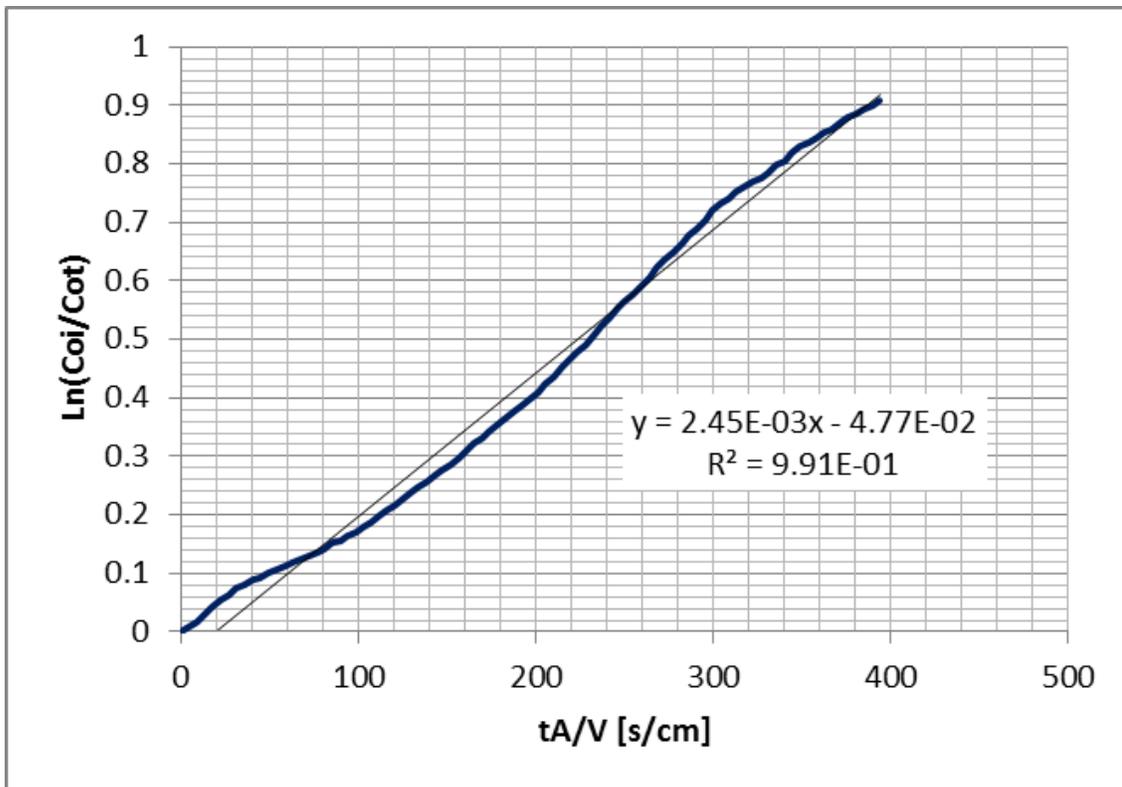


Figura A.8: Prueba N°2, Zona 1 Modelado Orden 1

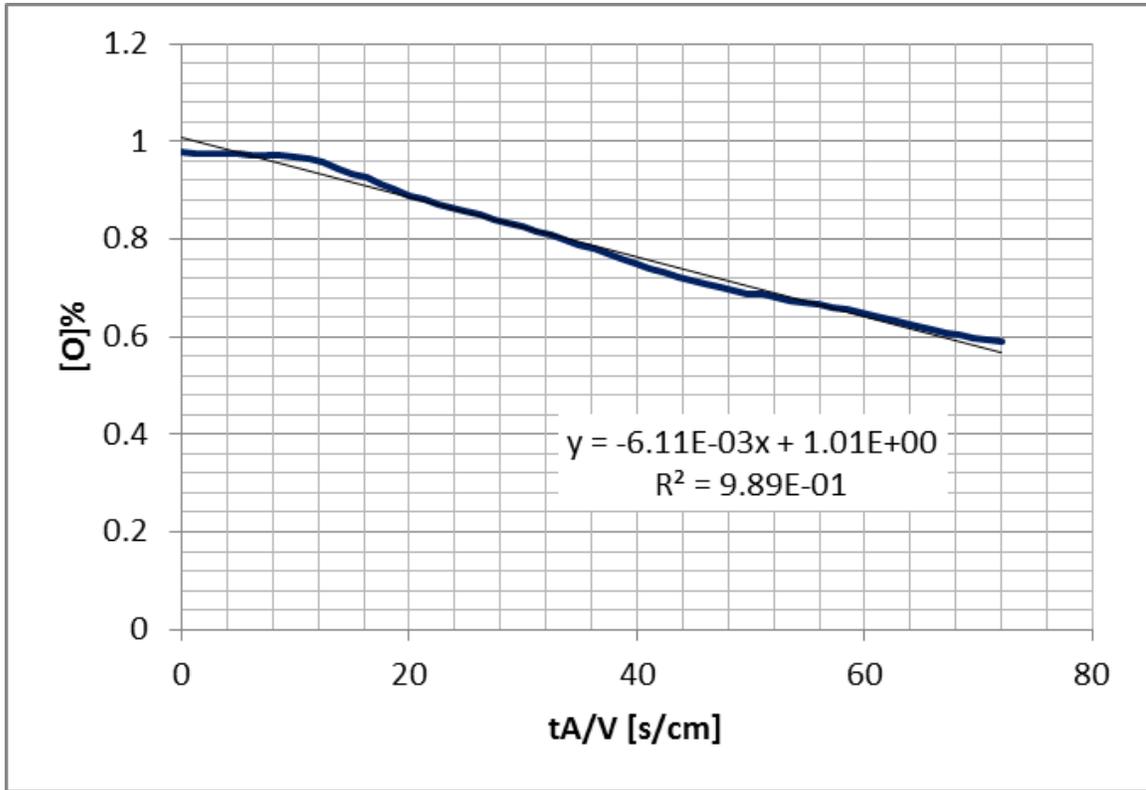


Figura A.9: Prueba N°3, Zona 1 Modelado Orden 0

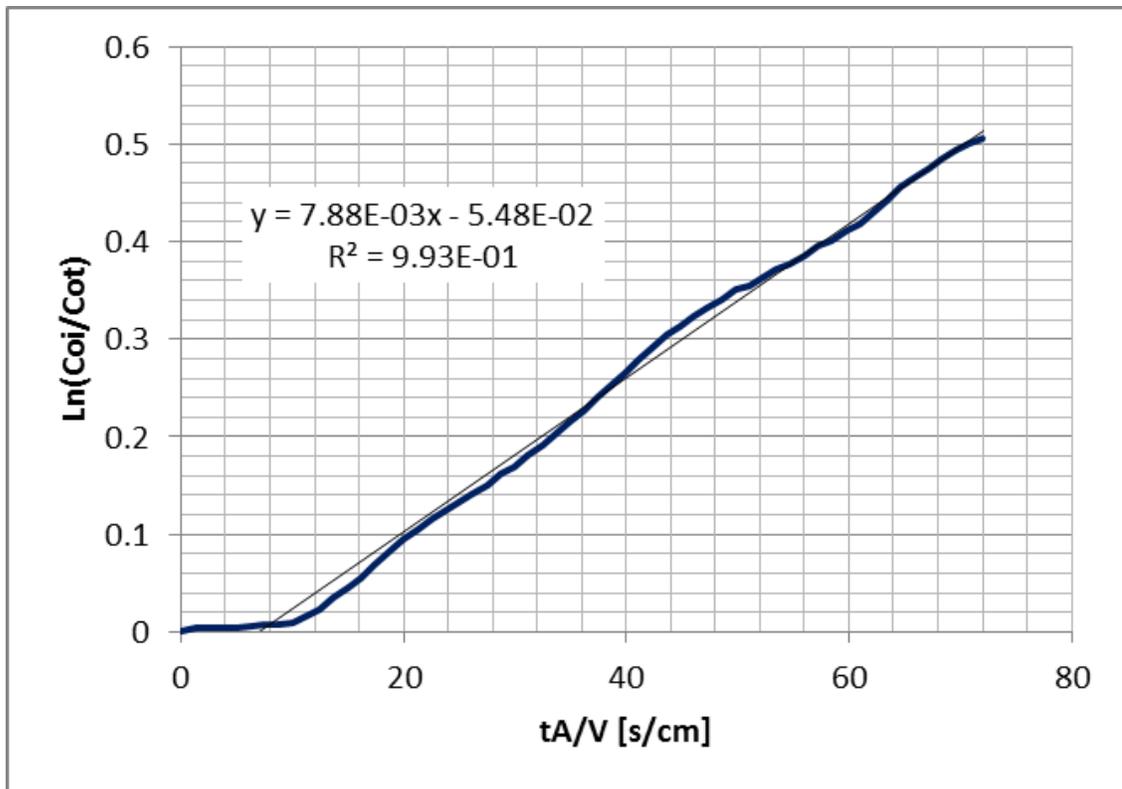


Figura A.10: Prueba N°3, Zona 1 Modelado Orden 1

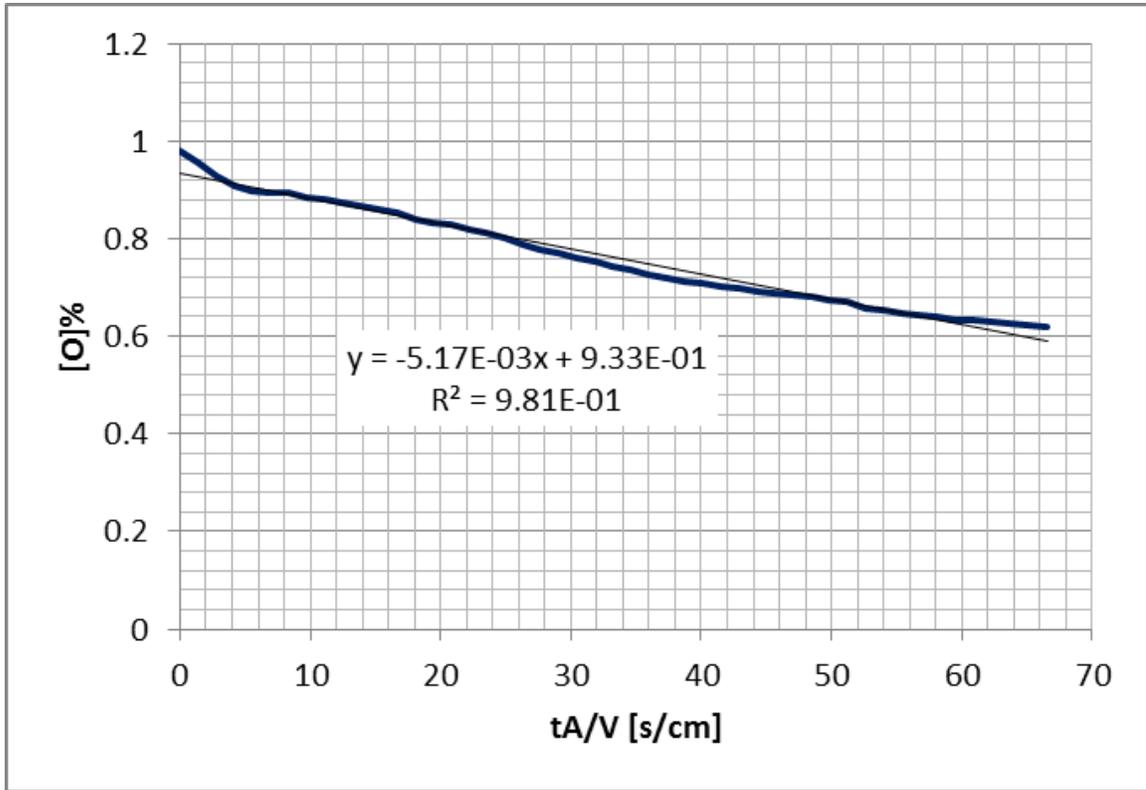


Figura A.11: Prueba N°6, Zona 1 Modelado Orden 0

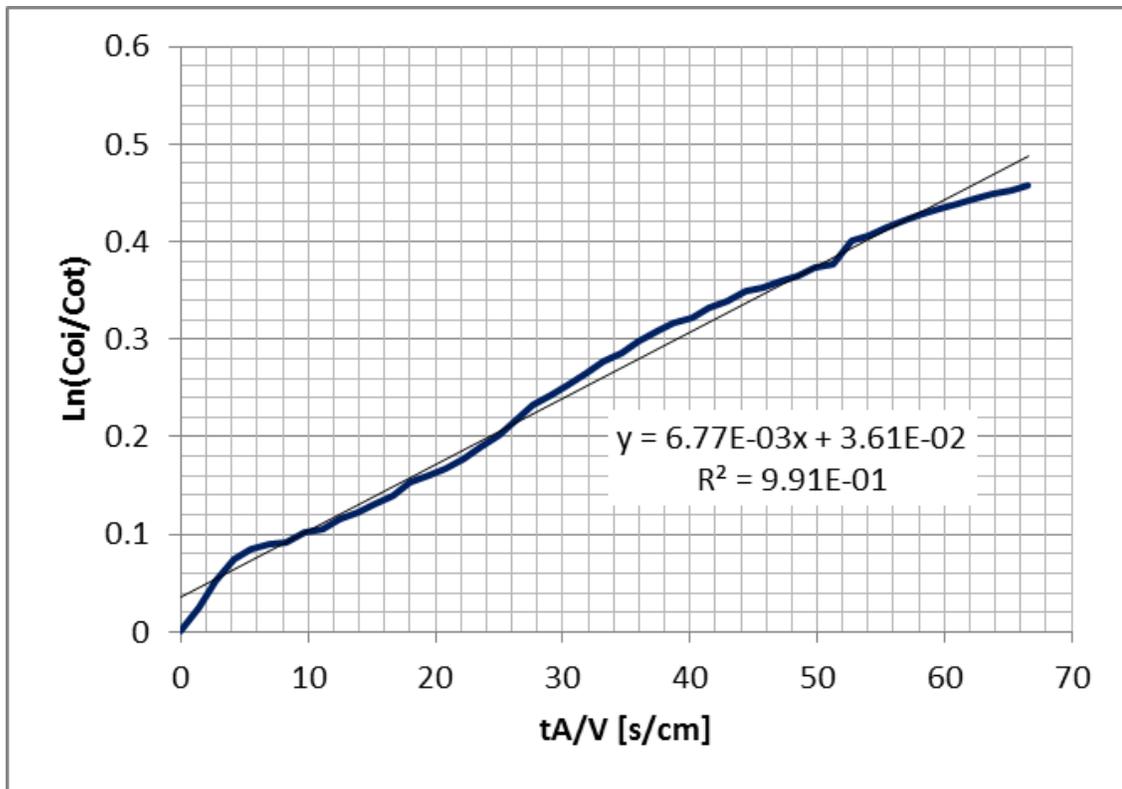


Figura A.12: Prueba N°6, Zona 1 Modelado Orden 1

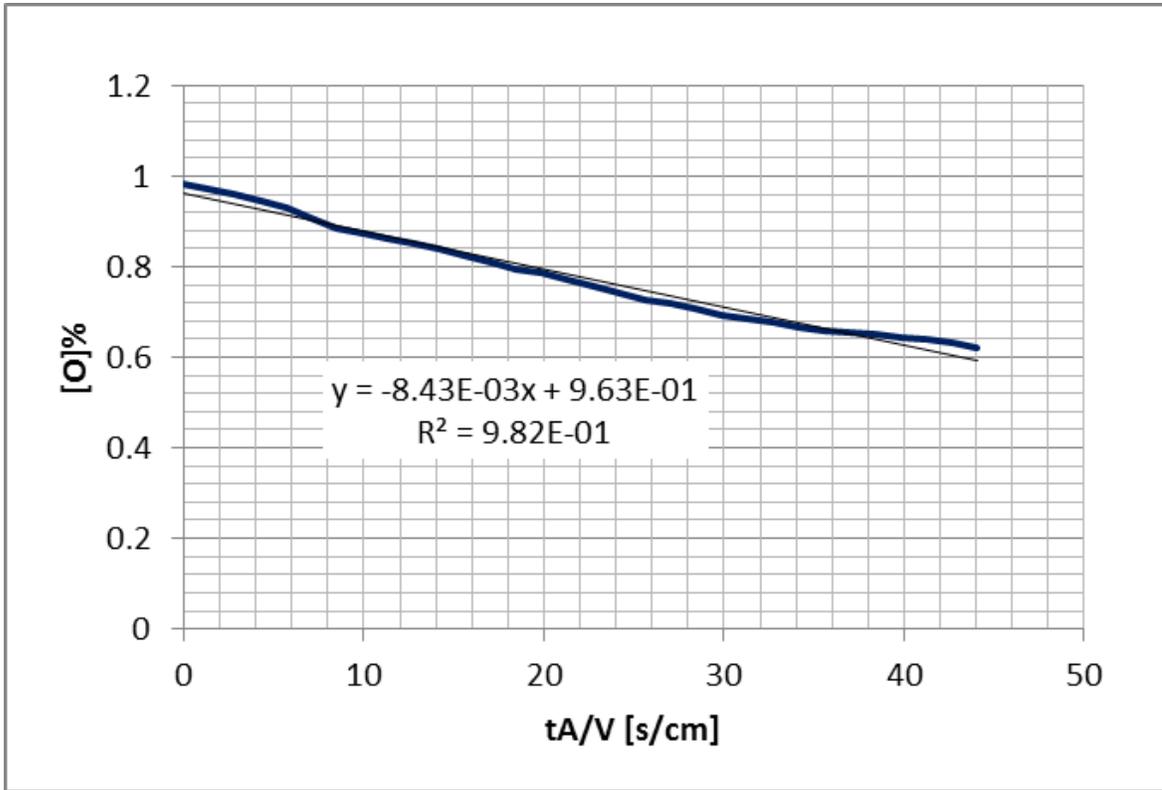


Figura A.13: Prueba N°7, Zona 1 Modelado Orden 0

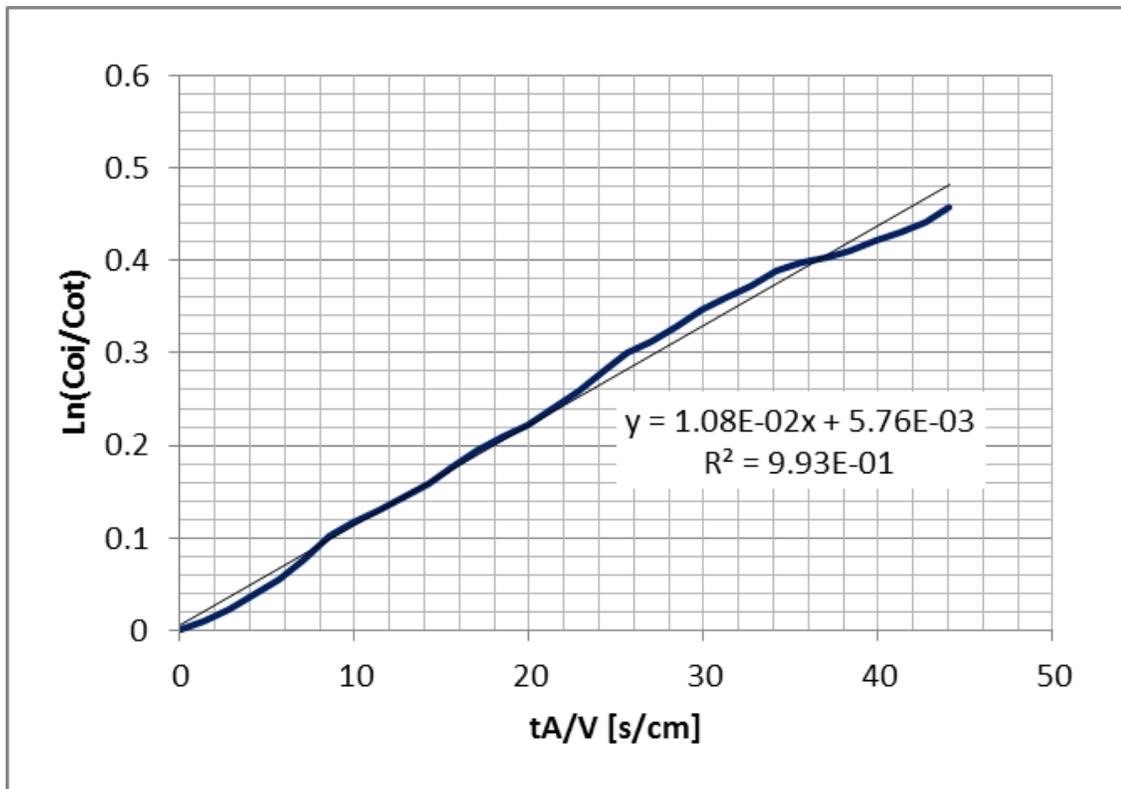


Figura A.14: Prueba N°7, Zona 1 Modelado Orden 1

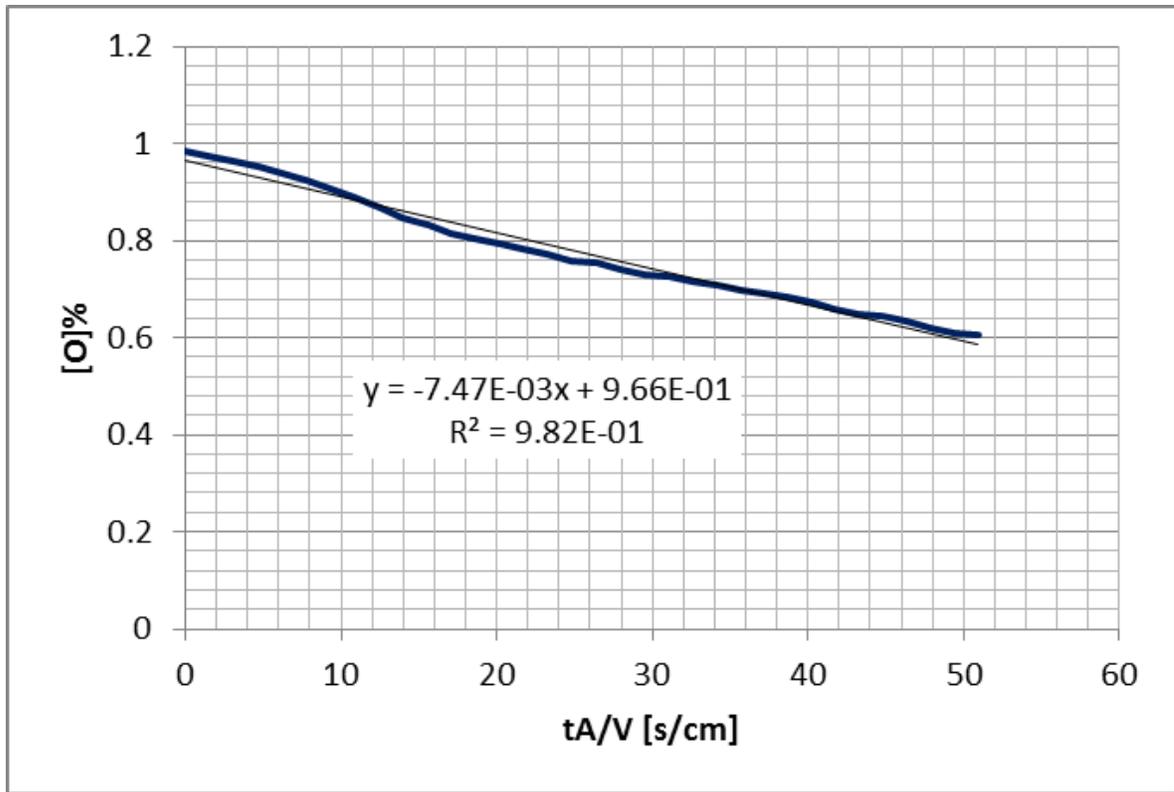


Figura A.15: Prueba N°8, Zona 1 Modelado Orden 0

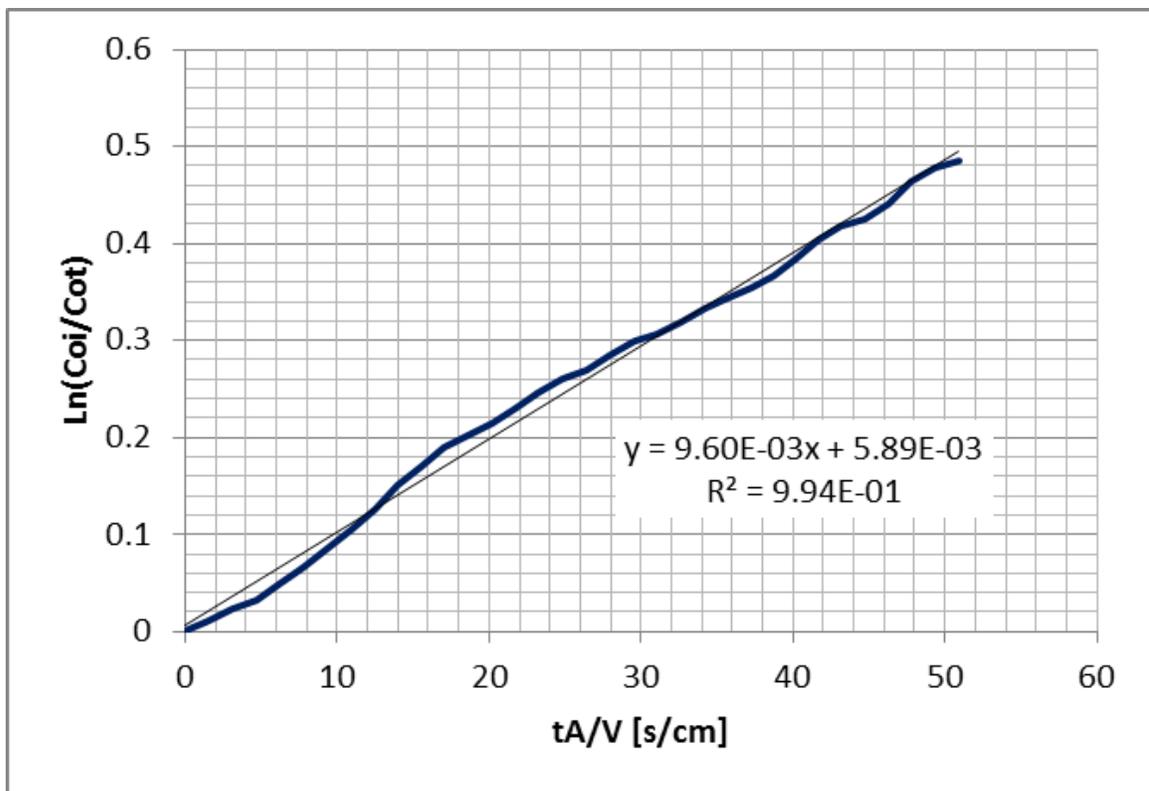


Figura A.16: Prueba N°8, Zona 1 Modelado Orden 1

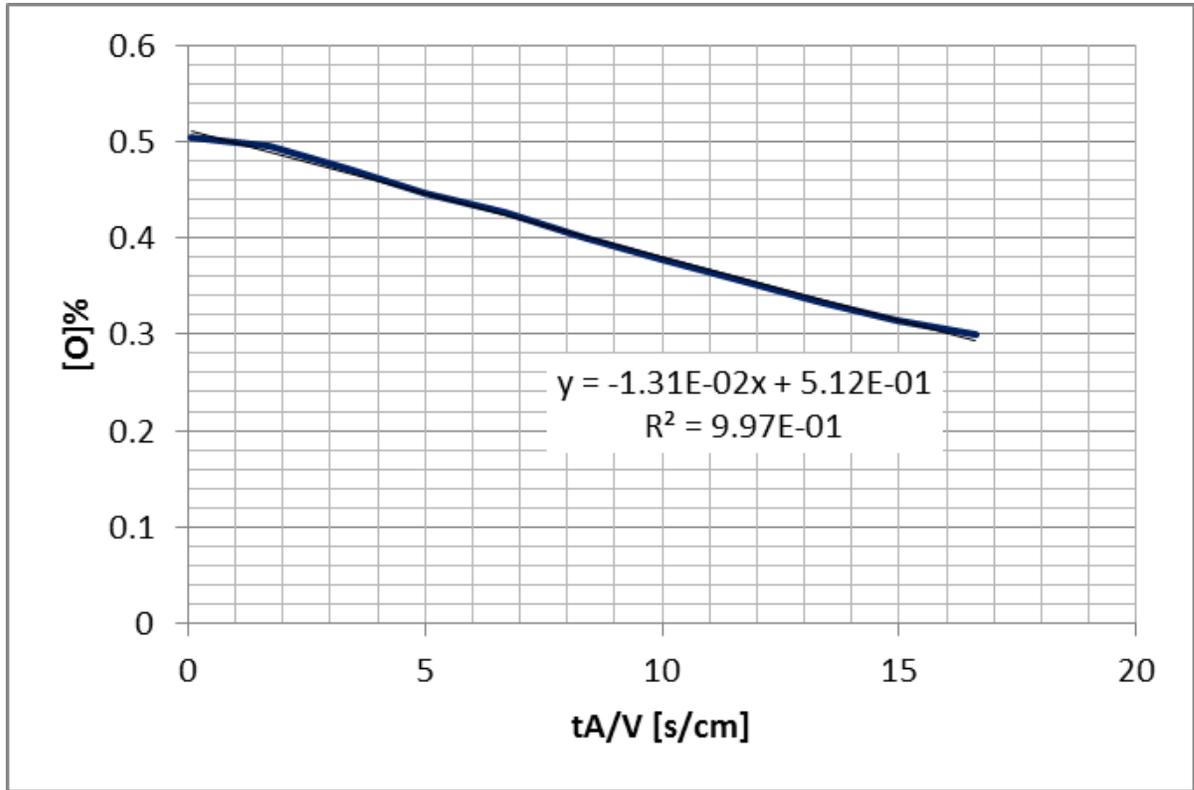


Figura A.17: Prueba N°11, Zona 1 Modelado Orden 0

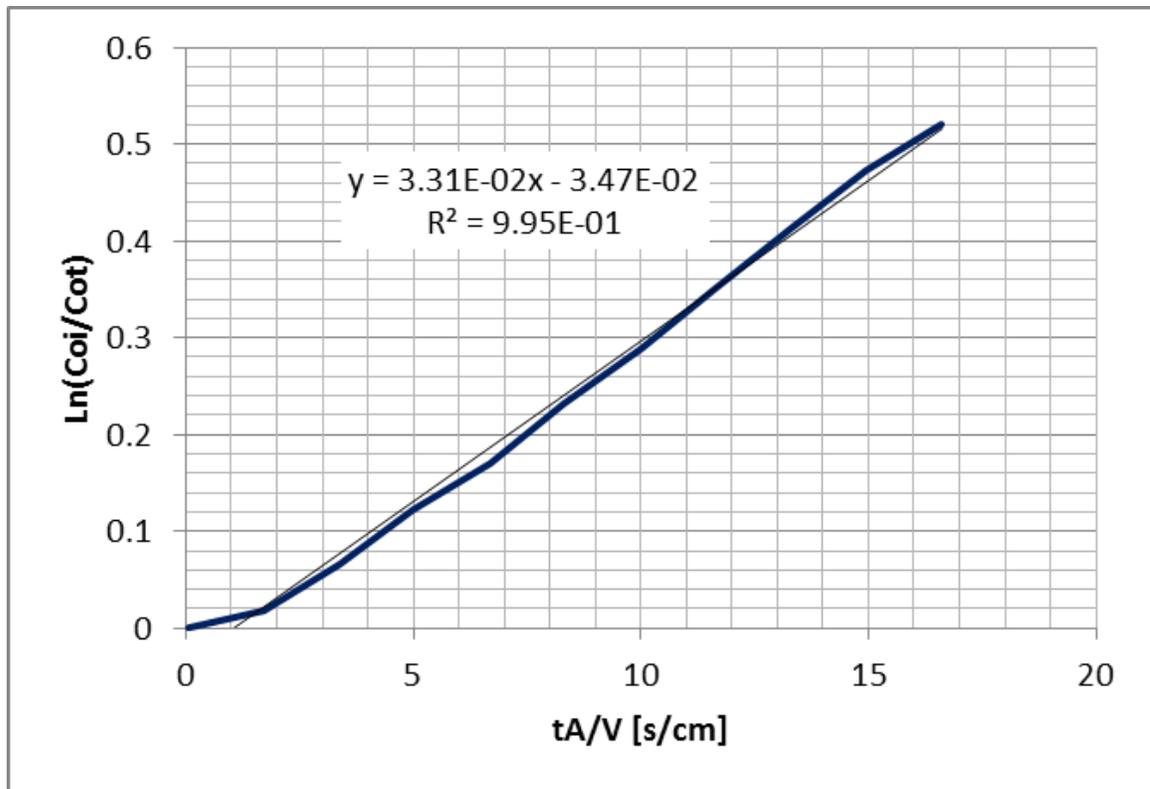


Figura A.18: Prueba N°11, Zona 1 Modelado Orden 1

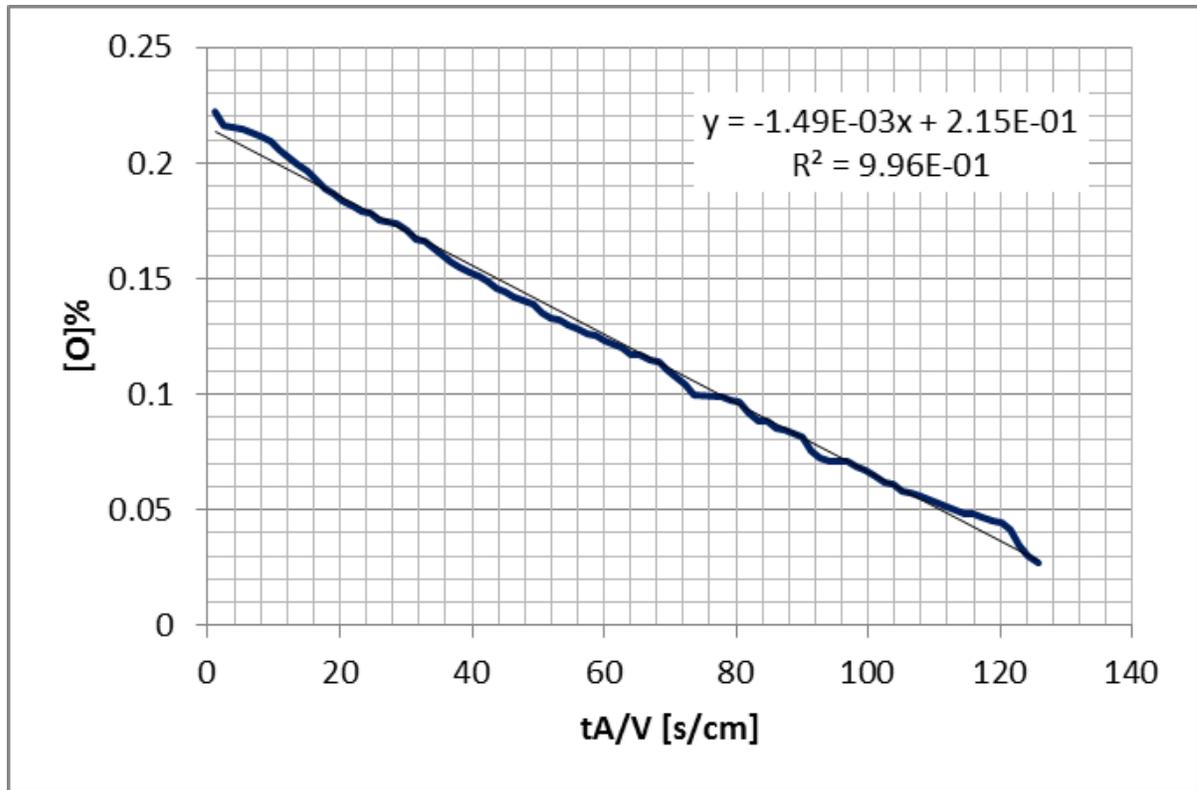


Figura A.19: Prueba N°12, Zona 1 Modelado Orden 0

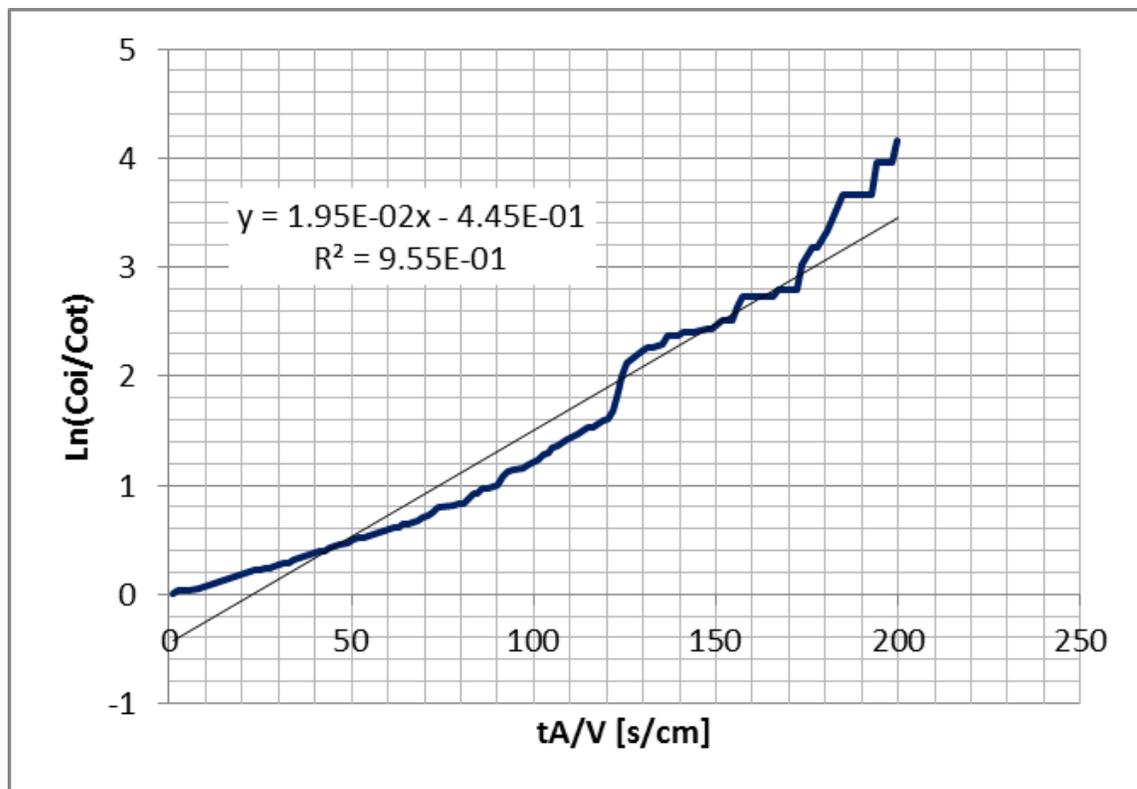


Figura A.20: Prueba N°12, Zona 1 Modelado Orden 1

