

## CINÉTICA DE LA DESOXIDACIÓN DE COBRE LÍQUIDO USANDO ESPECIES GASEOSAS

**F. Reyes Carmona, L. Díaz Damacillo, A. Ingalls Cruz  
y J. A. Barrera Godínez**

Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, Facultad de Química,  
UNAM. Ciudad Universitaria, D. F., México 04510.

E-mail (autor de contacto): [ingalls@servidor.unam.mx](mailto:ingalls@servidor.unam.mx)

### RESUMEN.

*Se realizó el análisis de la cinética del transporte de oxígeno en cobre líquido. Se caracterizaron tanto las condiciones de equilibrio como las hidrodinámicas en el cobre líquido, evaluando el diámetro de la burbuja, el tiempo de residencia y el número de las burbujas, en función de la profundidad de inmersión de la lanza. Con base en estos parámetros se estimó el coeficiente de transferencia de masa para el sistema, mediante el uso de correlaciones reportadas en la literatura. A partir del estudio de los equilibrios químicos entre el fundido y los gases, y de la racionalización de la cinética en las inmediaciones de la burbuja, se encontró que el mecanismo controlante de la razón de desoxidación del cobre líquido es el transporte de oxígeno desde el seno del fluido hacia la intercara burbuja-fundido metálico. Esta condición se cumple cuando los coeficientes estequiométricos entre los reactivos,  $H_2$  y  $CO$ , y los productos correspondientes,  $H_2O$  y  $CO_2$ , presentan una relación equimolar, 1:1.*

*Con el modelo desarrollado se hacen predicciones de la disminución del potencial de oxígeno que son congruentes con los resultados experimentales ya reportados.*

### Tópico 2: Materiales Metálicos

**Palabras clave:** desoxidación, cobre líquido, termodinámica, cinética.

#### 1. ANTECEDENTES.

La insuflación de gases en baños metálicos es uno de los procesos importantes que se realizan durante la refinación de metales. En el caso de los fundidos de cobre, los procesos neumáticos se usan para desoxidar así como para desulfurar. A pesar de que estos procesos son sustitutos del “madereo”, como métodos para reducir el contenido de oxígeno disuelto en cobre, el número de trabajos publicados acerca de este tema ha sido incipiente.

Respecto tanto a la naturaleza química como a los procesos a que se puede sujetar al cobre líquido, desde la “mata” hasta la electro-refinación, Biswas y Davenport son la fuente de información básica e inicial [1]. En tanto que, los valores de la energía libre de formación del  $Cu_2O$  (la cual es una fase de referencia para este trabajo) corresponden a los valores derivados por Taskinen [2]; por Holmes, Kersting y Arculus [3], ó por Hallstedt, Risold y Gauckler [4].

Andreini y sus colaboradores [5] han reportado resultados experimentales y teóricos acerca del uso del  $CO_{(g)}$  para dilucidar el efecto del contenido de azufre disuelto sobre la cinética de desoxidación del cobre líquido. Los experimentos realizados en  $Cu$  con contenidos de azufre disuelto entre 10 a 200 ppm a las temperaturas de 1113 °C a 1173 °C mostraron que la cinética de desoxidación no se afectó por el efecto de tales parámetros. En cambio, ellos establecen que el transporte de oxígeno es el parámetro que afecta definitivamente al fenómeno de desoxidación. En tanto que, Chitta y Geiger [6], en experimentos realizados en cobre y sus aleaciones, congruentemente con los resultados de

Andreini, establecen que a contenidos de oxígeno disuelto menores de 0.05 %, la etapa controlante del proceso de desoxidación es la migración de oxígeno en el líquido metálico.

Por otro lado, Themelis y Schmidt [7], a través de su trabajo experimental y teórico, en el que consideran los efectos de dispersión y reacción de chorros de  $CO_{(g)}$  en el cobre líquido, encuentran que los parámetros que se deben controlar durante la desoxidación son: El diámetro de las toberas, la profundidad de insuflación, y la velocidad del gas.

Soltanieh y Karimi [8] han realizado estudios comparativos de eficiencia de desoxidación, usando combustóleos gaseoso y líquido. Sus resultados experimentales muestran que usar gas natural es más eficiente que el uso de combustóleo líquido. Asimismo, concluyen que el proceso, al menos en los primeros siete minutos de insuflación del combustóleo gaseoso, se controla por un transporte difusivo del oxígeno disuelto en el baño de cobre.

## 2. NATURALEZA DEL PROBLEMA.

Como el propósito de este trabajo es dilucidar las condiciones químicas y cinéticas, teórico-prácticas, que permitan decrecer el potencial de oxígeno en un fundido de cobre, entonces es necesario establecer los límites entre los cuales se desarrolle el proceso. Sin embargo, este cometido no puede alcanzarse sin no se define la naturaleza de los agentes reductores y la forma de lograr la mejor interacción entre el fundido y tales reactivos. Si tales especies se introducen al baño como burbujas, la temperatura de éste será un grado de libertad que se le reste al sistema reaccionante, mientras que los grados restantes se emplearán para definir las relaciones de presiones parciales y la posible presencia de una fase sólida. La intensidad del poder desoxidante de éstas dependerá de la extensión a la cual se realice su combustión y del grado de dilución a que se sujete la mezcla gaseosa. El marco general de reacciones se presenta en el Apéndice I, con éste se puede racionalizar a los equilibrios químicos del sistema reaccionante: A1-A9.

Es importante enfatizar que, la combustión del metano se puede efectuar directamente con el oxígeno del aire, reacción A4, o realizarse en presencia de  $H_2O_{(v)}$  ó  $CO_{2(g)}$ , reacciones A5 y A6, y con ésto último aumentar el potencial reductor de la mezcla resultante. La otra alternativa es insuflar en el fundido  $CO_{(g)}$  ó  $H_{2(g)}$  (diluido con  $N_2$ ), en presencia de bajos contenidos de  $CO_{2(g)}$ . Las reacciones que representan estos equilibrios son A2 y A3, respectivamente, las cuales se pueden asociar a la reacción A1. Otro posible agente reductor sería el carbono; sin embargo, no obstante se tome en cuenta la relación área/volumen de estas partículas, debe establecerse la cinética química de este sistema.

La condición química inicial que se indujo en el cobre líquido fue aquella que resultó del equilibrio con el oxígeno atmosférico. Este efecto se observó posteriormente en el cobre sólido como un alto contenido de inclusiones. Su composición fue tal que su relación atómica de cobre a oxígeno fue exactamente de 2 a 1. Este resultado experimental nos conduce a establecer que, en el cobre líquido el efecto oxidante de la atmósfera se manifiesta como una consecuencia de la “reacción” eutéctica. Este estado de equilibrio se muestra claramente en la Figura 1, donde la condición invariante se ubica a una temperatura cercana a 1333 K y se limita por una presión parcial de oxígeno de aproximadamente  $4 \times 10^{-6}$  atmósferas.

Con este análisis y con las reacciones del sistema, mostradas en el Apéndice “A”, se postula que los equilibrios se representan por el acoplamiento de A1 con A2, A7 y A9 ó con A1 y A3, para así representarse gráficamente como:  $\log(a_C)$  vs  $\log(pO_2)$ , o como  $\log(pH_2)$  vs  $\log(pO_2)$ . Ver Figuras 2 y 3.

Adicionalmente la presión parcial de oxígeno se puede “transformar” a oxígeno disuelto, mediante la reacción A8, y representar a una solución henriana ideal. Tales conductas se muestran como potenciales decrecientes de oxígeno, en una escala paralela a  $\log(pO_2)$ , en las Figuras 2 y 3, respectivamente. Del análisis de estas figuras se aprecia que el hidrógeno (puro) provee un mejor potencial reductor que una mezcla de relaciones variables de  $CO/CO_2$ .

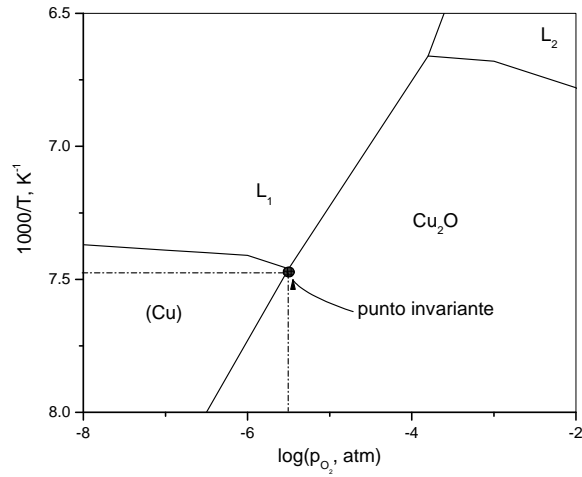


Figura 1. Diagrama de equilibrio Cu-O.

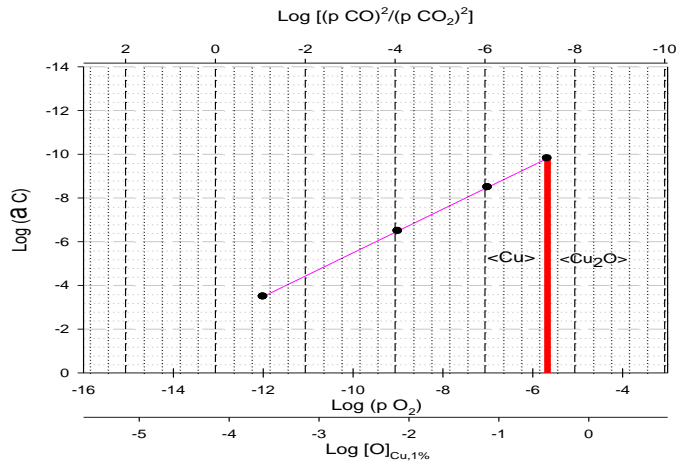


Figura 2. Decremento del potencial de oxígeno como una función de  $a_C$ .

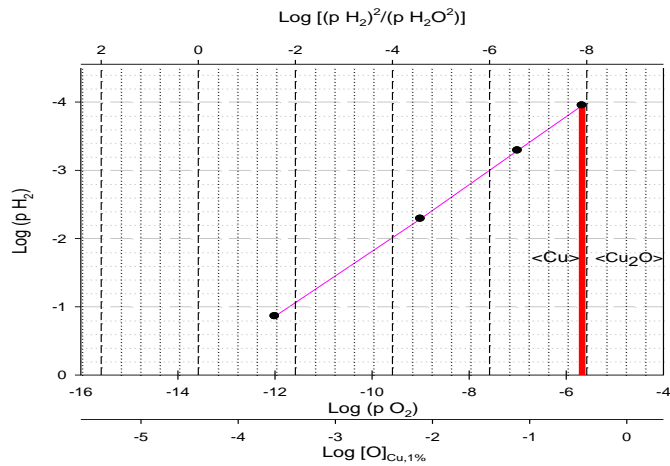


Figura 3. Decremento del potencial de oxígeno como una función de la presión parcial de hidrógeno.

### 3. RESTRICCIONES PARA LOGRAR EL DESARROLLO DEL MODELO

En base al discernimiento del mecanismo químico de las reacciones que se efectúan en el sistema burbuja-cobre líquido, se establece que éste se puede categorizar como un sistema reaccionante equimolar a contradifusión. Donde los reactivos gaseosos encapsulados en la burbuja migran hacia la intercara, en una dirección, mientras que el oxígeno disuelto en el cobre líquido se transporta desde el seno del líquido metálico hacia la intercara burbuja-metal, en la dirección opuesta. Como una consecuencia directa del arribo de estas especies a la intercara se lleva a cabo la reacción con la cual se decrece el potencial de oxígeno y se forma el producto de reacción,  $CO_{2(g)}$  ó  $H_2O_{(v)}$ . Debido a que no se advierte una resistencia a la transformación de  $CO_{(g)}$  a  $CO_{2(g)}$  ó de  $H_{2(g)}$  a  $H_2O_{(v)}$ , entonces la rapidez de la reacción como mecanismo controlante de la transformación puede despreciarse.

La integración de las constantes de equilibrio que deben incluirse en el modelo del transporte de masa toman en cuenta el equilibrio local en la intercara metal/burbuja:

### 4. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DEL SISTEMA: BURBUJA/METAL.

El esquema con el que se desglosa la interacción de las especies reactivas y el producto de la reacción, se muestra en la Figura 4. En esta figura se muestra una burbuja en ascenso con la potencialidad para reaccionar en la intercara. En este sitio, debe formarse una película hidrodinámica en cada lado de la intercara donde puede discernirse si ésta influye o no en el transporte global. Debido a que las especies gaseosas deben alcanzar altas presiones en el interior de la burbuja, las colisiones internas deben promover un alto grado de homogeneidad, razón por el cual no se favorecería la formación de una capa. En cambio debido a una velocidad de ascenso lenta de la burbuja, se genera una película hidrodinámica en régimen laminar que en gran medida restringe el arribo del cobre disuelto hacia la intercara.

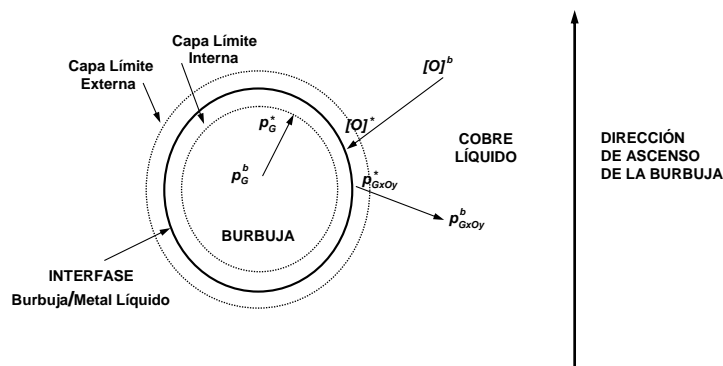


Figura 4. Esquema general del fenómeno de transporte de masa en una burbuja.

- Donde:  $p_G^b$  = presión del gas insuflado, en el seno de la burbuja.  
 $p_G^*$  = presión del gas insuflado en la interfase gas-líquido.  
 $[O]^b$  = concentración del oxígeno disuelto, en el seno del cobre líquido.  
 $[O]^*$  = concentración del oxígeno disuelto, en la interfase líquido-gas.  
 $p_{GxOy}^b$  = presión del producto de reacción gaseoso en el seno del cobre líquido.  
 $p_{GxOy}^*$  = presión del producto de reacción gaseoso en la interfase líquido-gas.

## 5. DESARROLLO DEL MODELO DE TRANSFERENCIA PARA LOS SISTEMAS: $H_2/H_2O$ y $CO/CO_2$ .

Si en primera instancia se establecen las direcciones de los “fluxes”, en función de los potenciales químicos, se tiene:

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

$$\frac{\dot{n}_{G_xO_y}}{A} = \frac{k_{G_xO_y}}{RT} (p_{G_xO_y}^* - p_{G_xO_y}^b) \quad (2)$$

Estas ecuaciones representan a los ‘fluxes’: de oxígeno disuelto y de producto de reacción,  $CO_{2(g)}$  y/o  $H_2O_{(v)}$ , respectivamente.

Al considerar la estequiometría de las reacciones A2 y/o A3, la relación equimolar 1:1, en la que  $p_G^b = p_G^*$  y donde  $p_{G_xO_y}^b \approx 0$ , se obtienen las expresiones siguientes:

$$\frac{dC_{[O]}^b}{dt} = -\frac{AK_{OV1}}{V_m} (C_{[O]}^b K_3 p_{CO}^b - p_{CO_2}^b) \quad (3)$$

$$\frac{dC_{[O]}^b}{dt} = -\frac{AK_{OV2}}{V_m} (C_{[O]}^b K_4 p_{H_2}^b - p_{H_2O}^b) \quad (4)$$

Integrando las ecuaciones 3 y 4 se obtienen las expresiones:

$$\ln \left[ \frac{C_{[O]}^b}{C_{[O]}^{b,i}} \right] = -\frac{AK_{OV1} K_3 p_{CO}^b}{V_m} t \quad (5) \quad \ln \left[ \frac{C_{[O]}^b}{C_{[O]}^{b,i}} \right] = -\frac{AK_{OV2} K_4 p_{H_2}^b}{V_m} t \quad (6)$$

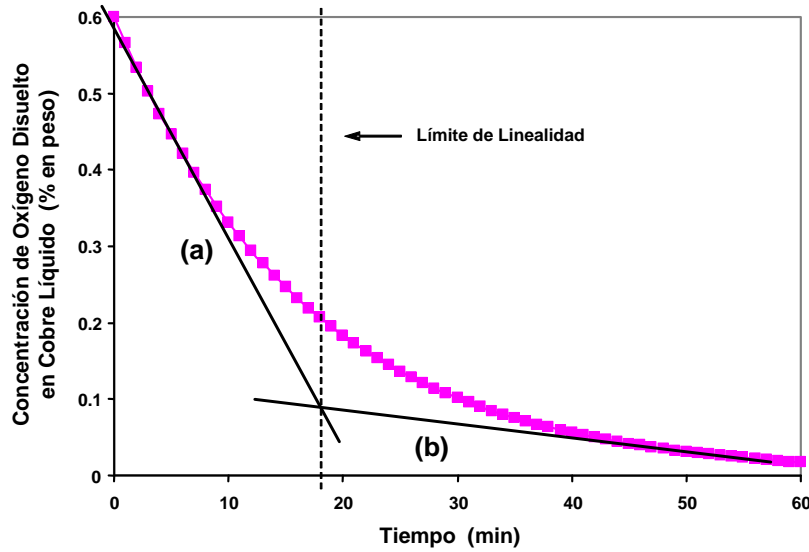
que corresponden al modelo matemático del sistema reaccionante, con las cuales se pronostica la evolución de la disminución del contenido de oxígeno disuelto en el baño metálico.

Asimismo, en base al modelo propuesto por Chitta y Geiger [6], que incorpora las variables de operación, para el cálculo macroscópico del flujo de gas reductor se obtiene la expresión siguiente, vease Apéndice “B”.

$$\ln \left[ \frac{C_{[O]}^b}{C_{[O]}^{b,i}} \right] = \frac{6k_{[O]} F\tau}{d_b V_m} \quad (7)$$

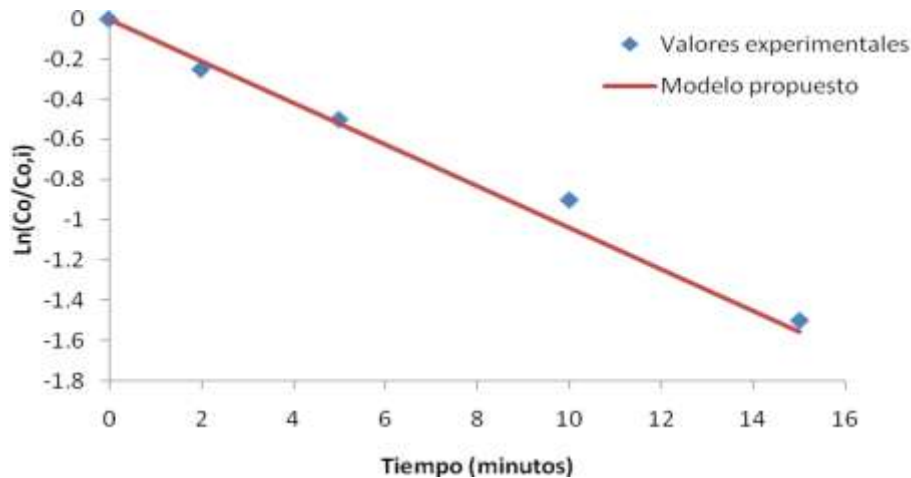
## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS. PARÁMETROS DE CONTROL DEL PROCESO DE DESOXIDACIÓN.

La Figura 5 muestra el decremento del oxígeno disuelto en el cobre líquido, con las distintas fases gaseosas insufladas; esto es,  $CO_{(g)}$  y  $H_{2(g)}$ . Los datos con los que se realizan los cálculos son los siguientes: masa de cobre líquido de 50 kg, un flujo del gas reductor de  $10 \text{ cm}^3/\text{s}$ , un diámetro de orificio de la lanza de 0.1 cm, a una profundidad de 50 cm, con un coeficiente de difusión de oxígeno de  $0.0001 \text{ cm}^2/\text{s}$ .



**Figura 5. Predicción del decremento de oxígeno disuelto en el cobre líquido, usando la ecuación 7.**

Como se aprecia en la Figura 5, la disminución de oxígeno disuelto en el baño de cobre, representa dos mecanismos de transporte. Un mecanismo a potenciales altos de oxígeno, (a), y otro, (b) a potenciales de oxígeno menores a 0.1%. Si estos resultados se comparan en contra de los valores experimentales obtenidos por Andreini, Foster y Phillips [5], a altos potenciales de oxígeno, se encuentra que ambas conductas son prácticamente iguales, durante al menos los primeros 15 minutos de insuflación, vease la Figura 6. Así, los resultados obtenidos, mediante la aplicación de la ecuación 7, establecen un grado aceptable de validez del modelo de cálculo propuesto en este trabajo. Por lo que, se dilucida que el mecanismo controlante de la remoción de oxígeno mediante la insuflación de especies reactivas al baño metálico es la difusión del oxígeno desde el seno del metal hacia la intercara burbuja/metal.



**Figura 6. Comparación de los resultados obtenidos, en escala logarítmica, a través del modelo de cálculo (ecuación 7) y los resultados experimentales obtenidos por Andreini y sus colaboradores [5]. Para:  $V_m = 500 \text{ cm}^3$ ,  $d_0 = 0.05 \text{ cm}$  y  $F = 3.6 \text{ cm}^3/\text{seg}$ .**

## 7. PARÁMETROS DE CONTROL DEL PROCESO DE DESOXIDACIÓN

Una vez que se ha validado al modelo de transferencia, el cual se representa mediante la ecuación 7, es importante establecer la influencia de los parámetros mediante los cuales se puede optimizar al proceso. Estos parámetros son: (i) la razón de flujo de gases reactivos insuflados y (ii) el diámetro de la lanza. Los resultados ponderados se muestran en la Figuras 7 y 8 respectivamente.

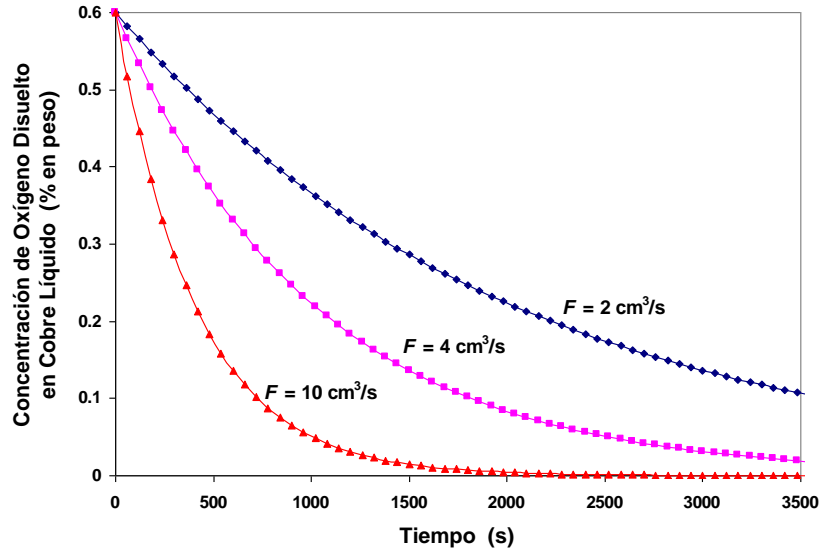


Figura 7. Efecto de la razón de flujo sobre la desoxidación de cobre líquido,  $d_o = 0.05 \text{ cm}$ ,  $V_m = 1000 \text{ cm}^3$ ,  $C_{[O]} = 0.6\%$ .

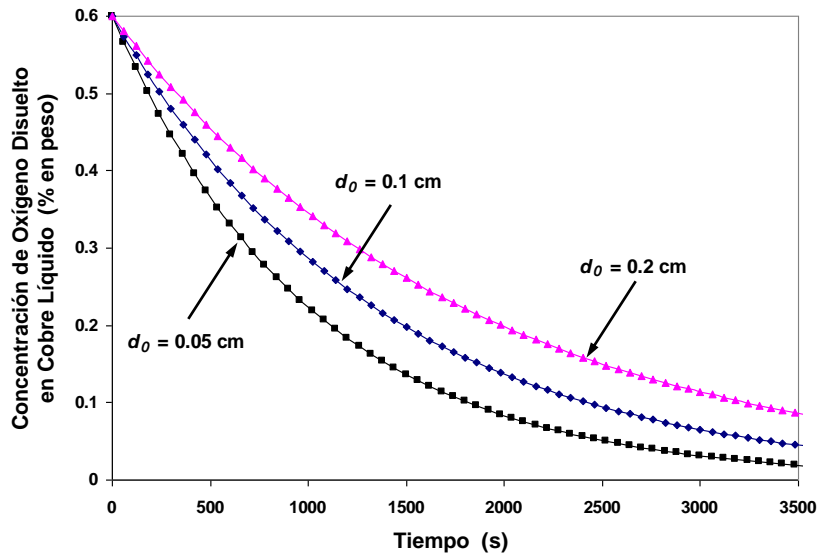


Figura 8. Efecto del diámetro de la lanza de insuflación,  $F = 4 \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $V_m = 1000 \text{ cm}^3$ ,  $C_{[O]} = 0.6\%$ .

Los resultados mostrados en la Figura 7, permiten establecer que la magnitud de insuflación de los gases reactivos ( $H_2$  ó  $CO$ ) es directamente proporcional al decremento del oxígeno en el baño metálico. Mientras que, los resultados mostrados en la Figura 8 indican que al incrementar el

diámetro del orificio de la lanza a través de la cual se insuflan los gases reactivos se disminuye la capacidad de desoxidación del cobre líquido.

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

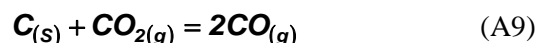
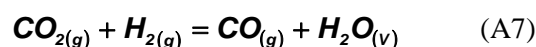
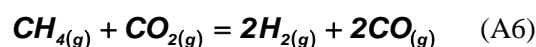
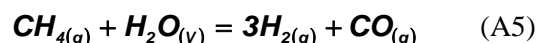
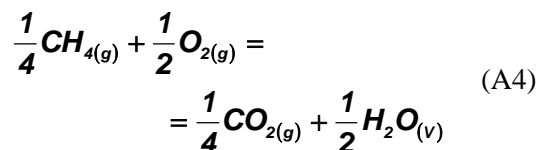
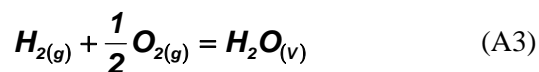
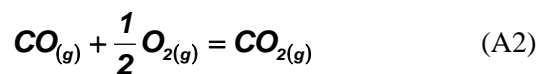
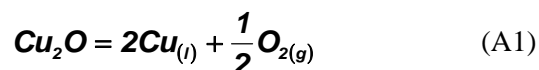
## 8. CONCLUSIONES

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

1. Es importante determinar las constantes de equilibrio a la temperatura de proceso para dilucidar: (i) las condiciones de los equilibrios en la intercara burbuja/metal, (ii) la cinética química de la reacción, y (iii) la importancia de cada uno de los términos que se indican en las expresiones de transporte de masa, que integran el modelo de cálculo de la desoxidación.
2. La insuflación individual de  $CO_{(g)}$  ó de  $H_{2(g)}$  induce la misma razón de decremento del oxígeno disuelto en el cobre líquido.
3. La dinámica de flujo del gas reductor en el cobre líquido ponderada adecuadamente conducirá a mejorar el transporte del oxígeno disuelto en el cobre, Ver Figura 5 (a, b).

## APÉNDICE “A”.

Marco de reacciones mediante el cual puede reducirse el potencial de oxígeno en el cobre líquido.



## APÉNDICE “B”.

Para considerar el número de burbujas se tomará la ecuación dada por Chitta y Geiger [6],

$$n = \frac{F\tau}{V_b} \quad (B1)$$

Donde:  $n$  = número de burbujas.  
 $F$  = flujo de gas.  
 $\tau$  = tiempo total de insuflación.  
 $V_b$  = volumen de la burbuja.

Para un diámetro de burbuja, el tiempo de residencia de la burbuja en el baño metálico y el coeficiente de transferencia de masa, se tomarán a partir de las correlaciones siguientes, establecidas por J. Szekely y N. J. Themelis [9].

$$d_b^3 = \frac{6d_0\sigma}{g(\rho_L - \rho_G)} \quad (B2)$$

$$t_R = \frac{P_0^{1.167} - (P_0 - g\rho_L H)^{1.167}}{29.2g\rho_L(P_0 V_0)^{0.167}} \quad (B3)$$

Donde:  $d_b$  = diámetro de la burbuja.

$\sigma$  = tensión superficial del cobre.

$g$  = constante gravitacional.

$\rho_L, \rho_G$  = densidad líquido y del gas.

$t_R$  = tiempo de residencia de la burbuja en el baño metálico.

$P_0 = P_{atm} + g\rho_L H$ .

$P_{atm}$  = presión atmosférica.

$V_0$  = volumen de la burbuja.

$H$  = profundidad de inmersión de la lanza.

$$k_{[O]} = 1.08g^{\frac{1}{4}} D_{A-B}^{\frac{1}{2}} d_b^{\frac{1}{4}} \quad (B4)$$

Donde:  $k_{[O]}$  = coeficiente de transferencia de masa del oxígeno en cobre líquido.

$D_{A-B}$  = coeficiente de difusión líquido-gas.

## REFERENCIAS

1. A. K. Biswas & W. G. Davenport, "Extractive Metallurgy of Copper", 2nd Ed.. Pergamon International Library of Science and Technology, 1980.
2. P. Taskinen, "Liquidus Equilibria and Solution Thermodynamics of Copper-Rich, Copper-Nickel Alloys", Acta Politecnica Scand., Chemistry Including Metallurgy Series No. 145, Helsinki, 1981.
3. R. D. Holmes, A. B. Kersting & R. J. Arculus, "Standard Molar Gibbs Free Energy of Formation: High Resolution Electrochemical Measurements from 900 to 1300 K", Journal of Chem. Thermodynamics 21, 351-361, 1989.
4. B. Hallstedt, D. Risold & L.J. Gauckler, "Thermodynamic Assesment of The Copper-Oxygen System", Journal of Phase Equilibria, Vol. 15, No. 5, pp. 483-499.
5. R. J. Andreini, J. S. Foster & R. B. Phillips, "Metallurgical Transactions B", Vol. 8B, pp. 633, December 1977.
6. Chitta R. Nanda & Gordon H. Geiger, "Metallurgical Transactions", Vol. 2, pp. 1101, April 1971.
7. N. J. Themelis & P. R. Schmidt, "Transactions of the Metallurgical Society of AIME", Vol. 239, pp. 1313, September 1967.
8. M. Soltanieh & Y. Karimi, "Canadian Metallurgical Quarterly", Vol. 44, No. 3, pp. 429, July 2005.
9. J. Szekely & N. J. Themelis, "Rate Phenomena in Process Metallurgy", Wiley-Interscience (New York), 1971.