

# MEJORAMIENTO DE LA REACTIVIDAD DE COQUES UTILIZANDO BREAS COMO ADITIVOS

JOSE M. RINCON,  
MARTHA S. RODRIGUEZ  
LUIS A. PACHECO  
FABIO PEREZ\*\*

\* Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.

\*\* Ingeominas, Bogotá, Colombia.

Key words: Reactividad, coquización, aditivos, breas.

## RESUMEN

Se midió la reactividad al CO de coques en una balanza termogravimétrica construida para tal fin. Se utilizaron coques provenientes de la carbonización de carbones solos y co-carbonizados con breas de carbón y de petróleo como aditivos. La reactividad del coque proveniente de carbón coquizable no se vio afectada apreciablemente por ninguno de los aditivos utilizados. Para los carbones de bajo rango la adición de breas fue benéfica. El efecto de las breas fue diferente para cada carbón. Se muestra que existe una buena correlación de la reactividad de los coques con: Carbono fijo, porcentaje de carbono e índice de alcalinidad de las cenizas.

## ABSTRACT

The reactivity of chars from coal and co-carbonized products were assesed using a thermo-balance equipment. Chars from coal, coal tar pitch, petroleum pitch and their mixtures where used. The reactivity of the prime coking coal has little change with the additives. For low rank coals the additives lower the reactivity but the effect was different for each pitch. The reactivity presents good correlation with fixed carbon, carbon content and alcalinity in ash.

Uno de los factores más importante en la localización de centros de producción de acero ha sido la abundancia de carbón coquizable, que requiera poca o ninguna preparación para su coquización. El incremento en la producción de aceros ha aumentado la demanda de coque y como consecuencia una disminución de las reservas de carbones coquizables. Ultimamente se han construido una gran cantidad de plantas cercanas a centros donde existe carbones de baja calidad, y esto ha incrementado el interés en la investigación en aspectos relacionados con la utilización de estos carbones en el horno de coquería (1) (2).

Los objetivos básicos en la obtención de un buen coque son el mejoramiento de sus propiedades físicas y químicas en lo relacionado con su capacidad como reductor, combustible y soporte refractario de la carga (3) (4).

En el alto horno la reducción directa de los óxidos de hierro con el coque se efectúa en la parte baja; en la parte superior, se presenta una reducción indirecta por el CO (4).



En consecuencia, una alta reactividad del coque hacia el CO significa un consumo prematuro, disminuyendo la cantidad que nos va a servir como reductor directo, combustible, agente para mantener la permeabilidad de los gases de combustión y sostener la carga (5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12).

Un coque de alta reactividad puede igualmente reaccionar con el vapor de agua proveniente del secado de los materiales y del gas de combustión de acuerdo a las siguientes reacciones:



Un coque de alta reactividad hacia el CO es normalmente de alta reactividad hacia el vapor de agua, así que muchos estudios de reactividad se realizan sólo con CO (11).

La reactividad se expresa como la velocidad de consumo de coque en el alto horno, se tiene que si  $m$  es la masa inicial de coque libre de humedad y cenizas,  $t$  el tiempo de reacción y  $R$  la reactividad;  $R$  vendrá dada por la siguiente ecuación (13).

$$R = (-) \frac{1}{m} \frac{dm}{dt} ;$$

Si definimos conversión ( $X$ ) como la masa de coque que reacciona en un tiempo determinado tenemos:

$$X = \frac{M_i - M_f}{M_i}$$

donde  $M_i$  es la masa inicial y  $M_f$  la final del coque después de la reacción.

Expresando la reactividad en función de la conversión se tiene:

$$R = \frac{1}{(1-X)} \frac{dX}{dt}$$

Trabajos previos realizados en el mismo grupo y por otros (14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21) investigadores, muestran que las propiedades químicas y físicas del coque se pueden mejorar mediante la adición de brea de petróleo y carbón, de aquí que el objetivo del presente trabajo es el de averiguar el efecto de estos aditivos hacia la reactividad de los coques producidos.

## EXPERIMENTACION

### Carbones

Las muestras fueron recolectadas en el Norte de Santander, se utilizaron carbones de diferentes rangos que se denominan 01, 10 y 15. Para efectos comparativos se trabajó igualmente con carbón del Cerrejón, muestra 00. Las características de los carbones se muestran en la tabla 1.

### Breas

Se utilizó brea de carbón, proveniente de acerías Paz del Río y brea de petróleo correspondiente a los fondos Demex de la planta de balance de Ecopetrol en Barrancabermeja. Las características de las breas utilizadas se presentan en la Tabla 2.

### Ensayos de Reactividad

Para la medida de la reactividad se construyó un equipo de análisis térmico gravimétrico, Figura 1, consistente en: 1, reactor de cuarzo; 2, cápsula porta muestra elaborada en cerámica; 3, 8 hornos de calentamiento; 4-7, sistema de limpieza de gases; 10, 11 termocuplas; 12 balanza electrónica de control continuo.

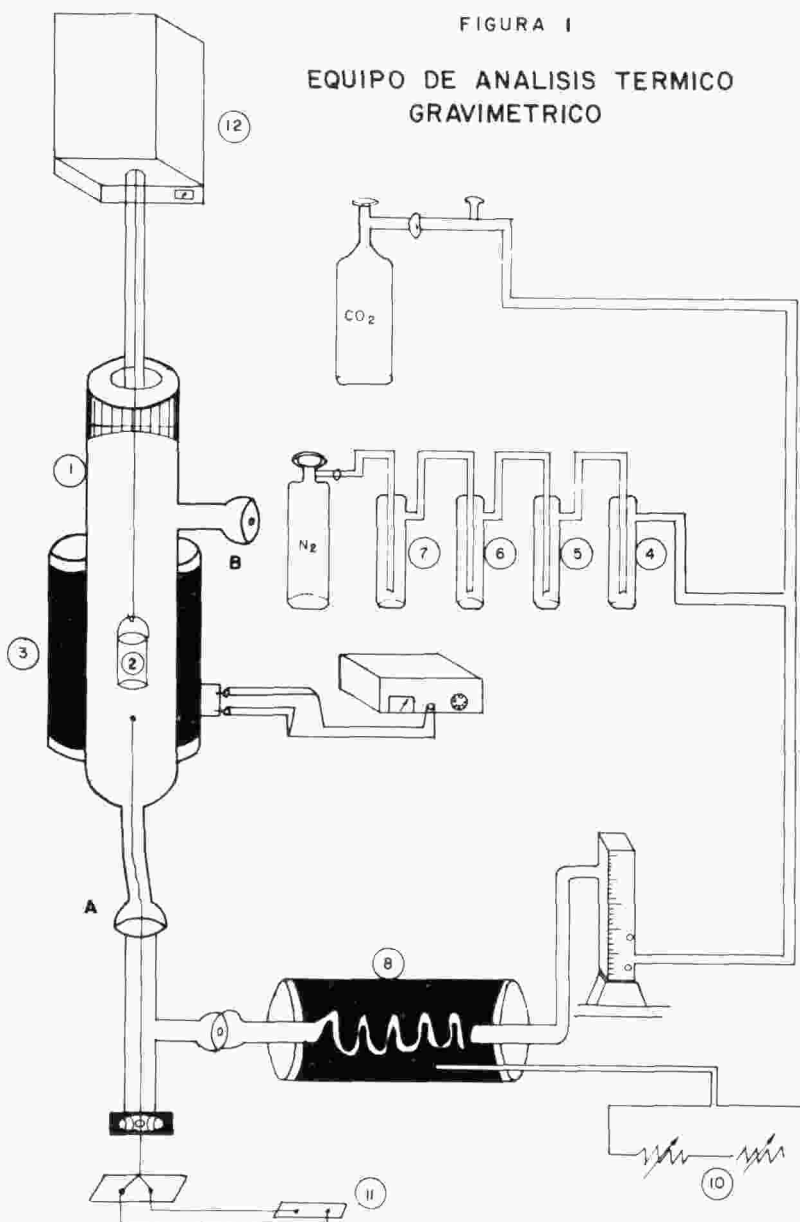
### Procedimiento para la medida de reactividad

Se pesan en la cápsula porta muestra de  $20 \pm 0.5$  mg de coque que ha sido molido a malla 250-150 U.S. mesh, el sistema se mantiene en atmósfera inerte y se suspende de la balanza mediante un alambre de platino. Se coloca el reactor de cuarzo y se inicia la evacuación del aire usando nitrógeno a un flujo de 60 ml/min durante 15 minutos. Una vez evacuado el reactor, se inicia el programa de calentamiento a una velocidad de  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , hasta alcanzar la temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$ . La muestra se mantiene a esta temperatura de 7 a 10 minutos, hasta cuando el peso se mantuvo constante. Después de este tiempo se cambia la atmósfera inerte por atmósfera reactiva (dióxido de carbono). El gas reaccionante se introduce a un flujo de 60 ml/min, dejando transcurrir la reacción durante un tiempo establecido de media, una, dos, tres y cuatro horas.

Completando el tiempo de reacción la atmósfera reactiva se cambia por atmósfera inerte, se desconecta el programa de calentamiento, se retira el horno del reactor y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se desmonta la cápsula y pesa para evaluar la pérdida de peso.

## RESULTADOS Y DISCUSION

La tabla 1 muestra las propiedades de los carbones utilizados. De los análisis mostrados se concluye que el carbón 01 es el que presenta mejores características como carbón coquizable. El contenido de azufre es bajo para todos los carbones a excepción de las muestras provenientes del carbón del Cerrejón (00) presentan una fase plástica durante el calentamiento. La brea de carbón tiene un mayor punto de ablandamiento, Tabla 2; por su mayor contenido de insolubles en benceno y % de C es más poliaromática que la de petróleo.



**TABLA 1**

**Propiedades de los carbones en estudio**

PROPIEDAD	0,1	10	15	CERREJON
Humedad Resd.	0,30	0,29	1,00	12,0
Cenizas	1,61	6,80	8,61	1,5
Mat. Vol.	28,26	39,12	38,40	37,9
% Carbono	86,57	77,63	74,48	60,2
% Hidrógeno	5,41	6,09	5,91	6,6
% Nitrógeno	1,69	1,81	1,57	
% Azufre	0,50	1,16	2,33	0,57
% Azufre (SO <sub>4</sub> )	0,02	0,02	0,14	
Ind. Hinch.	7,0	3,5	4,0	
Vitrinita	65,9	86,3	71,30	72,0
Exinita	0,0	5,5	10,20	3,0
Inertinita	33,1	2,3	9,60	16,0
Refractancia media (Rr)	0,96	0,69	0,70	
Temp. Abland	360,0	335,0	350,0	
Temp. Dilat.	460,0	450,0	445,0	
Materia Miner.	1,3	2,9	8,9	4,0
% SiO <sub>2</sub>	0,958	4,076	3,500	
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,520	2,141	2,749	
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,039	0,590	2,020	
% CaO	0,025	0,023	0,034	
% MgO	0,007	0,043	0,022	
% Na <sub>2</sub> O	0,006	0,018	0,016	
% K <sub>2</sub> O	0,004	0,094	0,025	
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,004	0,103	0,035	
GEV	1,22	1,22	1,22	
G.E.A.	1,21	1,30	1,31	

Los resultados de conversión versus tiempo de los coques provenientes del carbón 01 se presentan en el gráfico 1. La reactividad de este coque comparada con la de un coque metalúrgico tomado como referencia, indica que este carbón por sí solo puede producir un coque de buena calidad. Respecto al efecto que tienen los aditivos de co-carbonización empleados, sobre la reactividad se observa que prácticamente ningún aditivo tiene un efecto marcado.

La reactividad de los coques provenientes del carbón 10 se observa en el gráfico 2. Las curvas de conversión versus tiempo presentan mayor pendiente que la de los coques del carbón 01, los valores de reactividad son mayores. El efecto de los aditivos de co-carbonización es bien marcado en este carbón. Para estos coques la brea de petróleo y mezcla disminuyen la reactividad, mientras que la brea de carbón la incrementa.

En los coques provenientes del carbón 15, gráfico 3, se observa que la adición de brea de carbón disminuye la reactividad mientras que la brea de petróleo y mezcla la incrementan ligeramente.

Los coques del carbón 00, gráfico 4, presentan los más altos valores de reactividad, lo cual indica que de los carbones estudiados es el menos apto para ser utilizado en la producción de coque metalúrgico. La brea de petróleo y mezcla presentan los mejores efectos en la disminución de la reactividad no así la brea de carbón que la incrementa ligeramente.

La tabla 3 presenta el análisis de los coques obtenidos y la 4 de algunos elementos en las cenizas.

Con el fin de averiguar la influencia de los diferentes componentes en coque sobre la reactividad se realizó un análisis de correlación cuyos resultados se muestran en la tabla 5, se destaca las magníficas correlaciones existentes con el porcentaje de carbono fijo, carbono e índice de alcalinidad.

De la anterior observación se concluye que la mayor influencia sobre la reactividad la ejerce el empaquetamiento poliaromático del sólido carbonáceo ya que un mayor porcentaje de carbono está asociado con una mayor aromaticidad y en consecuencia una disminución del número de sitios activos de reacción. El incremento de la reactividad con el contenido de metales alcalinos se debe a la capacidad de estos metales de actuar como catalizadores de reacción (22).

## BIBLIOGRAFIA

1. Chemistry of coal Utilization Ed. H.H. Lowry Volumen suplementario (1964).
2. British Carbonization research Association, BCRA. Annual report, 35, 32 (1976).
3. Briceño, L. y Botero, A., Tesis Química, U. Nacional de Col. (1982).
4. Paz de Río. Seminario sobre operación del alto horno, (1979).
5. Goscinsky, J.S.; Gray, R.J. y Robinson, J.W. Journal of coal quality, 4(1), 1 (1985).

**TABLA 2**  
**Propiedades de las breas**

	Brea Carbón	Brea Petróleo
Punto de ablandamiento	137.7	84.5
Penetración 200/5/25	12.6	24.3
% Valor coquizante	54.81	20.28
% Humedad	0.25	0.28
% Cenizas	0.25	0.19
Gravedad específica	1.30	1.10
Viscosidad SSF 500f	79.0	30.3
% Azufre	0.55	2.49
Contaminantes metálicos	378	1638
% Carbono	94.85	90.38
% Nitrógeno	1.38	1.00
% Materia volátil	45.19	79.72
% Insolubles N-Heptano	87.4	17.7
% Insolubles Quinoleína	8.83	0.01
% Insolubles Benceno	41.09	0
% Asfaltenos	25.7	16.2

**TABLA 3**  
**Análisis de los coques en estudio**

Análisis	Análisis próximo				Análisis último		
	HR (%)	Cz (%)	M.V. (%)	C <sub>4</sub> (%)	C (%)	H (%)	N (%)
Muestra							
01	2.47	2.15	7.93	87.45	89.71	2.09	1.50
01 + BC	2.24	2.22	5.42	90.12	90.78	1.66	1.50
01 + BP	2.68	2.45	7.48	87.39	89.81	1.86	1.42
01 + M	1.72	2.12	10.08	86.01	86.78	2.62	1.50
10	1.82	9.50	6.63	82.05	88.84	2.78	1.46
10 + BC	2.04	8.88	8.52	80.56	83.96	1.32	1.58
10 + BP	1.72	9.25	5.36	83.67	84.89	1.26	1.46
10 + M	2.00	9.12	6.31	82.57	83.94	1.36	1.54
15	3.53	12.20	7.52	76.75	79.36	1.53	1.25
15 + BC	2.42	11.15	7.61	78.82	81.38	1.28	1.03
15 + BP	2.82	11.42	6.38	79.38	80.26	1.37	1.32
15 + M	2.68	11.32	7.21	78.79	80.90	1.38	1.12
00	5.81	2.42	8.18	83.59			
00 + BC	5.09	3.44	10.37	81.13	86.34	1.59	1.42
00 + BP	5.42	2.05	7.65	84.88	87.29	1.45	1.46
00 + M	5.25	2.93	9.96	81.86	86.48	1.58	1.42
Coque metalúrgico	0.77	11.13	4.20	83.90	64.57	0.66	1.49
Brea de Carbón	0.70	1.82	4.77	92.71			
Brea de Petróleo	2.17	1.88	4.90	91.50			
Mezcla de breas	1.57	1.34	6.39	90.21	92.42	1.42	1.32

**TABLA 4**

**Análisis de las cenizas de los coques**

Análisis	Análisis próximo					Análisis último		
	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> I.A.	I.A.
<b>Muestra</b>								
01	0.008	0.010	0.054	0.014	0.589	0.138	1.069	0.29
01 + BC	0.008	0.008	0.056	0.014	0.612	0.146	1.169	0.30
01 + BP	0.011	0.006	0.048	0.011	0.666	0.179	1.187	0.34
01 + M	0.007	0.041	0.044	0.014	0.613	0.188	1.063	0.37
10	0.023	0.218	0.090	0.063	0.032	0.910	5.089	1.53
10 + BC	0.020	0.219	0.032	0.054	2.684	0.839	4.179	1.29
10 + BP	0.022	0.123	0.038	0.054	2.744	0.860	4.718	1.36
10 + M	0.022	0.176	0.069	0.060	2.721	0.913	4.690	1.49
15	0.018	0.071	0.061	0.031	3.640	3.071	4.340	4.97
15 + BC	0.013	0.030	0.039	0.025	3.138	2.551	3.870	4.23
15 + BP	0.018	0.041	0.055	0.029	3.581	2.989	4.306	4.53
15 + M	0.017	0.034	0.051	0.028	3.592	2.914	4.269	4.38
00	0.680	0.382	0.044	0.024	0.398	0.716	0.799	2.49
00 + BC	0.096	0.780	0.026	0.019	0.292	0.586	0.619	5.69
00 + BP	0.067	0.106	0.034	0.021	0.310	0.586	0.677	1.69
00 + M	0.075	0.463	0.030	0.019	0.277	0.658	0.615	4.09
Mezcla de breas	0.017	0.021	0.039	0.004		0.292		
Brea de Carbón	0.017	0.010	0.071	0.014		0.698		
Coque metalúrgico	0.086	0.242	0.246	0.050	2.985	0.414	0.688	
Brea de Petróleo	0.008	0.046	0.032	0.018	0.186	0.720	0.577	

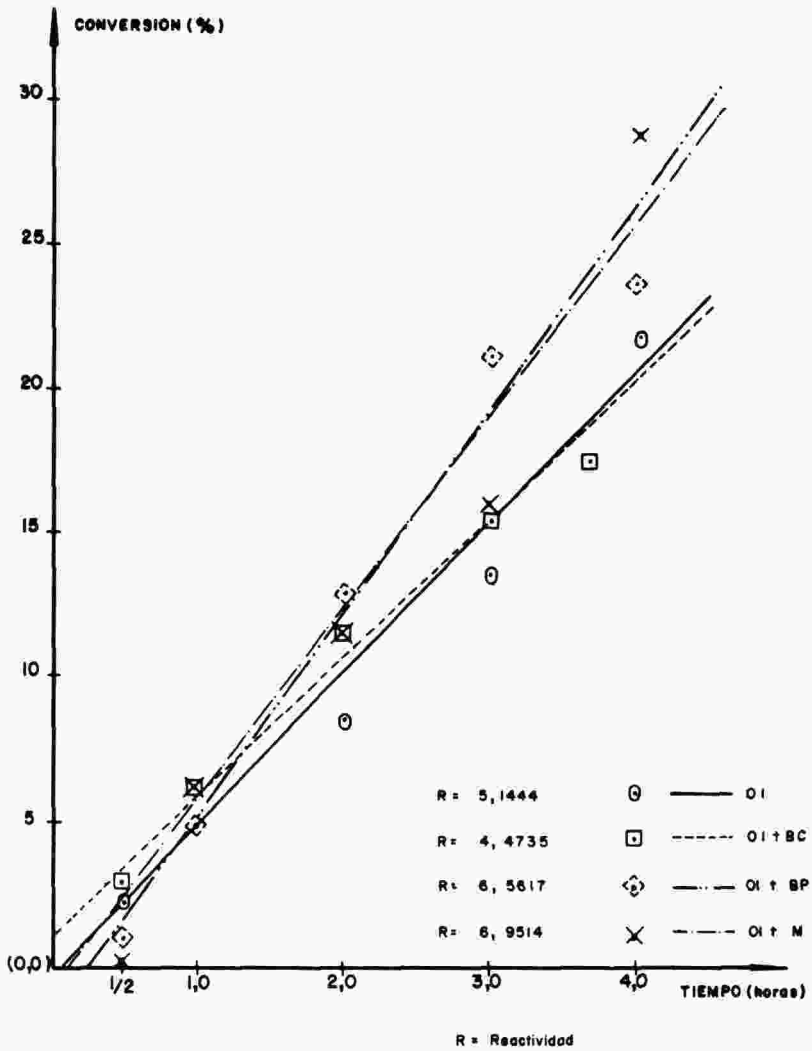
**TABLA 5**  
**Correlaciones lineales entre reactividad y**  
**propiedades de los coques del Norte de Santander**

Muestra	01:10:15	01 + Bc:10 + Bc:15 + Bc	01 + Bp:10 + Bp:15 + Bp	01 + M:10 + M:15 + M
Parámetro				
Humedad	0.4911	0.1826	0.4879	0.9915
Ceniza	0.9936	0.9995	0.7764	0.7906
Materia volátil	0.4451	0.9875	0.1523	0.4353
Carbono fijo	0.9899	0.9975	0.9389	0.9431
Carbono	0.8460	0.9973	0.9171	0.9405
Hidrógeno	0.3106	0.9823	0.4633	0.6187
Nitrógeno	0.8669	0.5672	0.9163	0.9705
Oxido de sodio	0.7588	0.6722	0.2834	0.3405
Oxido de potasio	0.4232	0.4627	0.0966	0.3086
Oxido de calcio	0.3261	0.8768	0.7274	0.0913
Oxido de magnesio	0.4762	0.5471	0.0374	0.0652
Oxido de aluminio	0.9827	0.9990	0.8059	0.8242
Oxido de hierro	0.9153	0.8526	0.9947	0.9948
Oxido de Silicio	0.8505	0.9055	0.5208	0.5431
Na + K	0.4481	0.2641	0.0647	0.1833
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O CaO + MgO	0.4383	0.3106	0.0346	0.1977
Indice de alcalinidad	0.9160	0.8318	0.9945	0.9932
Area Superficial	0.6951	0.9869	0.2105	0.8120

GRAFICA 1

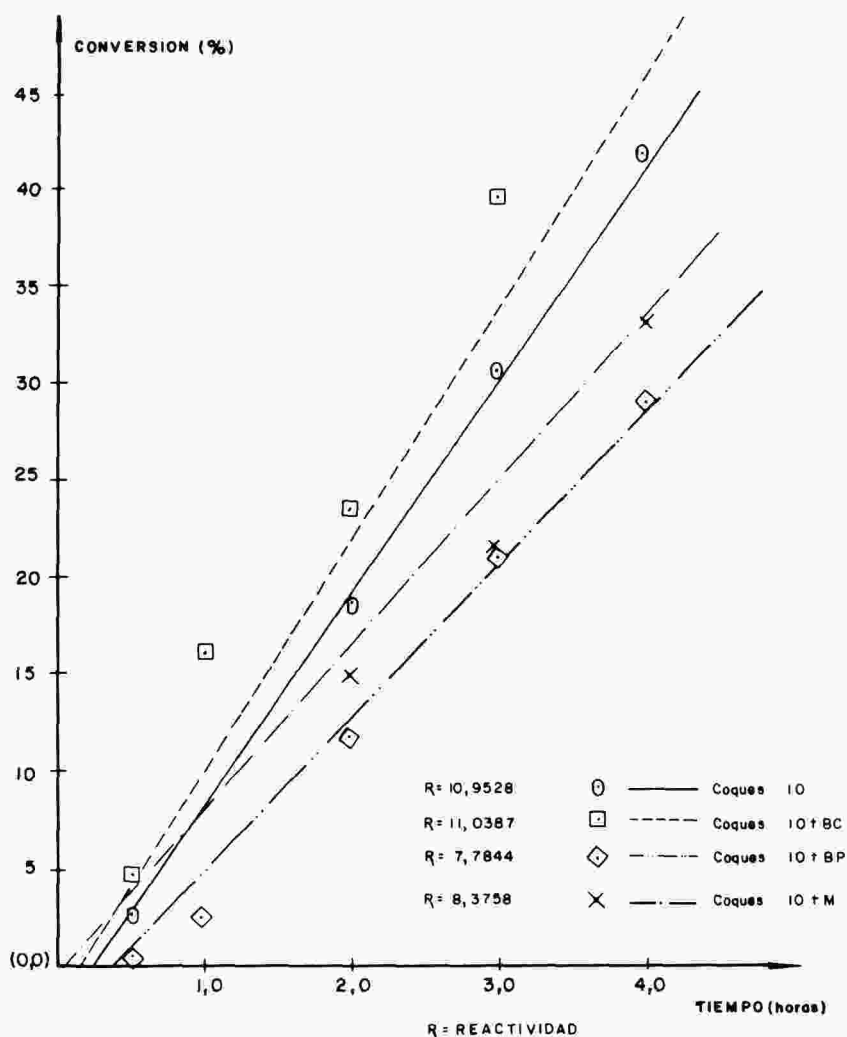
CONVERSION VS TIEMPO

COQUES OBTENDOS DE CARBONO OI

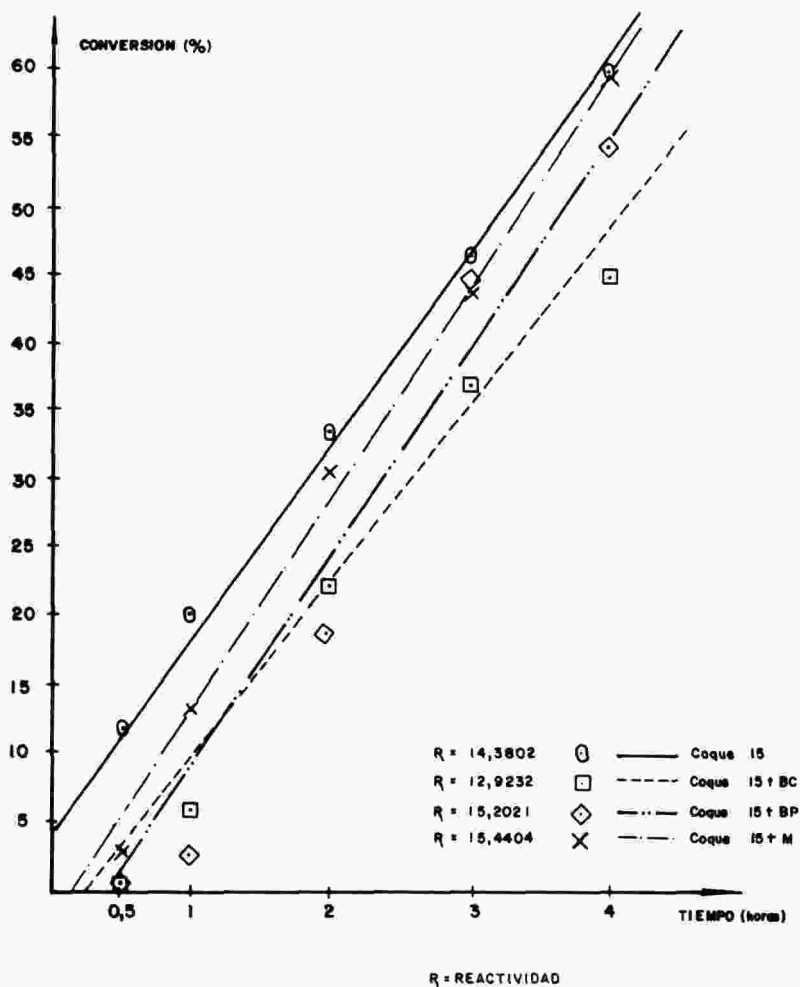


# GRAFICA 2

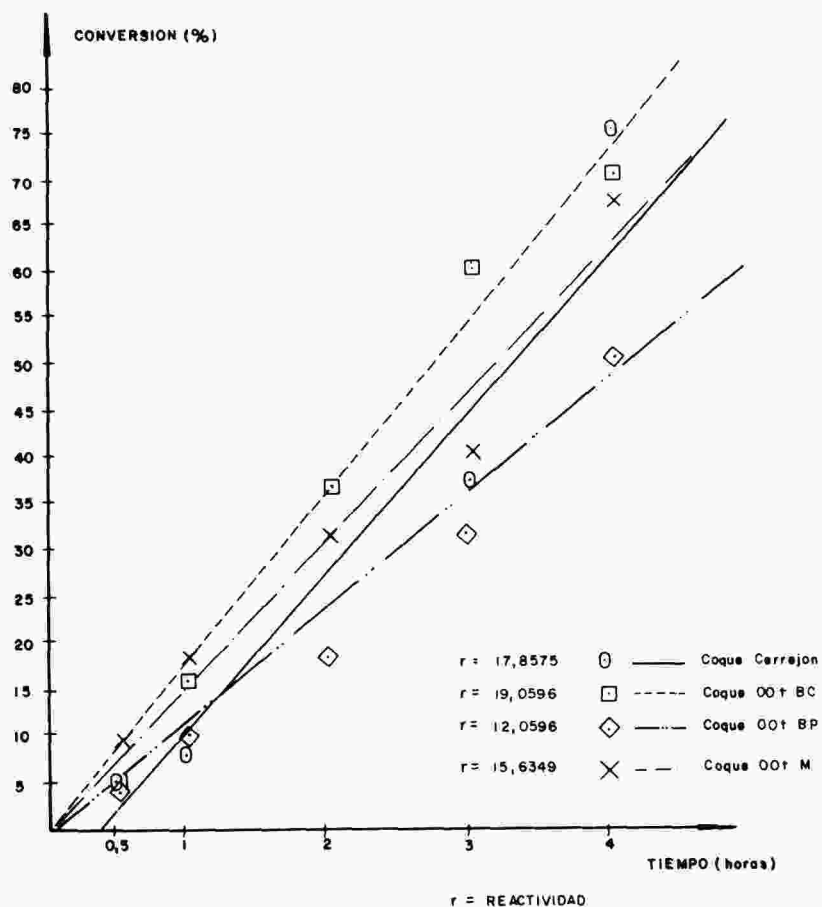
## CONVERSIONO VS TIEMPO COQUES OBTENIDOS DEL CARBON IO



GRAFICA 3  
CONVERSION VS TIEMPO  
COQUES OBTENIDOS DEL CARBON 15



GRAFICA 4  
CONVERSION VS TIEMPO  
COQUES OBTENIDOS DE CARBON  
DEL CERREJON



6. Oksuka, V.; Karoda, V.; Tamai, Y. y Tomita, A. *Fuel*, 65 1476 (1986).
7. Chin, G.; Liu, G. y Dond, Q., *Fuel*, 66 859 (1987).
8. Huttinger, K.J. y Mingues, R. *Fuel*, 64, 484 (1985).
9. Kaiho, M. y Toda, V. *Fuel* 58, 397 (1979).
10. Linares S., Mahajan, O.P. y Walker, P.L. *Fuel*, 58, 327 (1979).
11. Tamai, Y.; Watanabe, H. y Tomita, H. *Carbon* 15, 103 (1977).
12. Tomita, A. Mahajan, O.P. y Walker, P.L. *Fuel* 56, 103 (1977).
13. Radovic, L.R.; Walker, P.L. y Jenkins, R.G. *Fuel* 1983, 62, 849.
14. Ehrburger, P. y Lahaye, J. *Fuel*, 63, 494 (1984).
15. Grint, A.; Marsh, H. y Clarke, K. *Fuel*, 62, 1355 (1983).
16. Henao, L.E. MSc, Tesis, Química, U. Nacional de Col. (1982).
17. Koral Y. y Mochida, I. *Fuel*, 62, 893 (1983).
18. Lahaye, J. y Aubert, J. *Fuel* 56 185 (1977).
19. Torres, C., Tesis Química, U. Nacional de Col. (1986).
20. Pacheco, L.; Gaviria, S.; Sánchez, P.; López, H. y Rincón, J.M. XVIIIth Biennial Conference on Carbon, Amer. Carbon Society 456 (1957).
21. Rincón, J.M.; Carvajal, R., y Pacheco, L. *Fuel* 64, 119, 1985.
22. J. Kapteijn, J.A. Moulijn "Carbon and Coal Gasification" NATO ASI series, Ed. J. Figueiredo y J.A. Moulijn, 291, 1986.