

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO EN LA CARACTERIZACIÓN DE CARBONES COLOMBIANOS EMPLEADOS EN LA PRODUCCIÓN DE COQUE

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS IN THE CHARACTERIZATION OF COLOMBIAN COALS USED IN THE PRODUCTION OF COKE

ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA NA CARACTERIZAÇÃO DE CARVÕES COLOMBIANOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DE COQUE

Camilo Guerrero^{1,2}, Mónica E. Salamanca¹, José de J. Díaz¹

Recibido: 06/02/10 – Aceptado: 30/08/10

RESUMEN

Cinco carbones de los departamentos de Cundinamarca, Boyacá y Norte de Santander (Colombia) se caracterizaron mediante análisis próximo, último, reológico, petrográfico, calorífico y termogravimétrico. Los parámetros analizados, especialmente aquellos que determinan las propiedades reológicas, muestran que los carbones estudiados y sus mezclas podrían producir un coque de buena calidad. Se observó la relación inversa entre el contenido de materia volátil y la reflectancia media aleatoria de la vitrinita, que se atribuye al aumento de la aromaticidad en la estructura molecular del carbón como una consecuencia del incremento en el rango. Los parámetros derivados del análisis termogravimétrico –máxima velocidad de desvolatilización y temperatura de máxima velocidad de desvolatilización– mostraron buenas correla-

ciones con la reflectancia media aleatoria de la vitrinita, igual que la máxima velocidad de desvolatilización con la fluidez máxima. Lo anterior indica que el análisis termogravimétrico podría ser una herramienta útil para caracterizar de manera rápida carbones usados en procesos de fabricación de coque metalúrgico.

Palabras clave: carbón, caracterización del carbón, análisis termogravimétrico, coque.

ABSTRACT

Five types of coal from the states of Cundinamarca, Boyacá and Norte de Santander (Colombia) were characterized by proximate, ultimate, rheological, petrographic, calorific and thermogravimetric analysis. The parameters used, especially

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá, Bogotá, D.C., Colombia.

2 cguerrero@unal.edu.co

the ones which determine the rheological properties show that the studied coals and its blends could produce good quality coke. It was observed the inverse relationship between the volatile matter content and the mean vitrinite reflectance, relationship which is attributed to the increase of the aromaticity in the molecular structure of the coal as a consequence of the rank increase. The parameters derived from the thermogravimetric analysis, maximum velocity of de-volatilization and the temperature of maximum velocity of de-volatilization and the media reflectance of the vitrinite showed good correlations. Also was observed an interesting correlation between the velocity of de-volatilization and maximum fluidity. This shows that the thermogravimetric analysis can be a useful tool to characterize in a quick way coals used for metallurgical coke production.

Key words: coal, coal characterization, thermogravimetric analysis, coke.

RESUMO

Cinco carvões dos departamentos de Cundinamarca, Boyacá e Norte de Santander (Colômbia) foram caracterizados por análise próxima, última, reológica, petrográfica e termogravimétrica. Os parâmetros analisados, em especial aqueles que determinam as propriedades reológicas mostram que os carvões estudados e suas misturas podem produzir coque de boa qualidade. Foi observada relação inversa entre o teor de matéria volátil e refletância média vitrinite, que é atribuído ao aumento da aromaticidade da estrutura molecular do carvão como um resultado do aumento no rango. Os parâmetros derivados da análise termogravi-

métrica, velocidade máxima de pirólise e temperatura de máxima velocidade de pirólise mostraram boas correlações com a refletância média vitrinite, tal como a velocidade máxima de pirólise e a fluidez máxima. Isto mostra que a análise termogravimétrica pode ser uma ferramenta útil para caracterizar rapidamente carvões utilizados nos processos de fabricação de coque metalúrgico.

Palavras-chave: carvão, caracterização, análise termogravimétrica, coque.

INTRODUCCIÓN

El carbón es una roca sedimentaria de origen orgánico, formada a partir de restos vegetales, resultado de un proceso de transformación progresiva conocido como carbonificación (1). Industrialmente, los carbones tienen diferentes aplicaciones según sus características, y habitualmente los carbones bituminosos (clasificación ASTM) (2) se emplean en la producción de coque. El coque es un material sólido poroso con una gran resistencia mecánica, enriquecido en carbono fijo, utilizado como materia prima en diversos procesos siderúrgicos y metalúrgicos (3-5). Este material se obtiene mediante el proceso de carbonización (coquización) en donde ocurren múltiples transformaciones químicas, físicas y fisicoquímicas (5).

La coquización a nivel industrial se efectúa en diferentes tipos de hornos, utilizando diversas tecnologías en donde la cantidad de carbón coquizada por horno y el tiempo de coquización son variables. Los hornos de coquización usados en la actualidad pueden tener sistemas de recirculación de energía y de recuperación de subproductos. La competencia de los fe-

nómenos de transporte de masa y energía, así como los parámetros velocidad de calentamiento del carbón, temperatura final de la coquización y tiempo de residencia en el horno son aspectos usualmente controlados y están muy relacionados con las características finales de calidad del coque producido (6-8).

En los procesos industriales de producción de coque es fundamental que los carbones o sus mezclas tengan la capacidad de producir coques con la calidad requerida a un bajo costo, optimizando el uso de los carbones disponibles (8). En general, se establece que para garantizar la calidad del coque, la mezcla de carbón debe poseer contenido de ceniza, materia volátil, azufre, composición maceral y propiedades plásticas en determinados intervalos óptimos (3).

Los parámetros derivados del análisis termogravimétrico han sido empleados en la caracterización de carbones (9-10) y en la construcción de modelos de predicción de calidad del coque (11-13), mostrando utilidad en la caracterización de los carbones empleados para la coquización, así como relacionando las propiedades termoplásticas con las propiedades termogravimétricas de los carbones. Los resultados de los estudios referenciados han sido interesantes, pero no han extendido su discusión hacia cómo los análisis termogravimétricos pueden convertirse en herramientas de caracterización rápida de los carbones, encontrando equivalencias con los resultados de otros análisis tradicionales, empleados para establecer el comportamiento de los carbones hacia la coquización. Por consiguiente, en el presente trabajo se busca relacionar el análisis termogravimétrico con la carac-

terización tradicional de los carbones individuales por medio de los análisis próximo, último, reológico, calorífico, petrográfico. Así mismo, se busca determinar nuevas herramientas de caracterización de los carbones colombianos y sus mezclas para su aplicación en procesos de fabricación de coque metalúrgico, a partir de las correlaciones encontradas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las muestras de los carbones analizados fueron suministradas por la compañía Coquecol. El análisis próximo de los carbones se llevó a cabo siguiendo los procedimientos estándar de determinación de humedad, materia volátil y cenizas según normas ASTM D3172, D3173, D3174 y D3175 (14-17), y el análisis último o elemental por la norma ASTM D3176 (18). Los análisis reológicos realizados fueron el índice de hinchamiento libre (ASTM D720) (19) y fluidez mediante Plastometría Gieseler (ASTM D2639) (20). Los análisis de plastometría se efectuaron en un equipo Preiser Model 4000 Plastometer, Modelo 6300. La composición maceral (ASTM D2799) (21) y la determinación de la reflectancia media aleatoria de la vitrinita (ASTM D2798) (22) se efectuaron usando un microscopio digitalizado Leica DM 6000 M con un fotómetro acoplado J&M versión 1.0E.

El análisis termogravimétrico de los carbones se realizó en atmósfera inerte siguiendo un procedimiento adaptado del estudio desarrollado por Días-Faes et al. (12), en donde 10 mg de muestra con tamaño inferior a 0,250 mm se calientan desde temperatura ambiente hasta alcanzar 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo una corriente

de nitrógeno de 100 mL/min. De las curvas de pérdida de masa (por desprendimiento de materia volátil) TG y velocidad de pérdida de masa DTG, se extrajeron los valores de máxima velocidad de desvolatilización o desprendimiento de volátiles VDV y temperatura de máxima velocidad de desvolatilización $T_{m\acute{a}x}$. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo TA Instruments 2050.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las características de los carbones estudiados se presentan en las Tablas 1, 2 y 3. Se aprecia que los resultados se encuentran dentro de los valores habituales reportados para este tipo de materiales usados tradicionalmente en Colombia para procesos de producción de coque (4, 23). Sin embargo, las diferencias entre los re-

sultados de los análisis de los distintos carbones dan cuenta de las variaciones en el rango (o madurez) del carbón, las propiedades termoplásticas y el comportamiento hacia el proceso de coquización.

La composición maceral de los carbones (Tabla 2) muestra un bajo contenido de liptinitas, típico de los carbones estudiados; no obstante se aprecia el incremento en el contenido de este maceral conforme se aumenta el rango del carbón, hecho concordante con estudios previos (23).

En la Figura 1 se observa que a medida que el rango del carbón aumenta (reflectancia media aleatoria de la vitrinita), el contenido de materia volátil disminuye, lo cual se atribuye al aumento de la aromaticidad en la estructura molecular del carbón como una consecuencia del incremento en el rango, hecho que también se

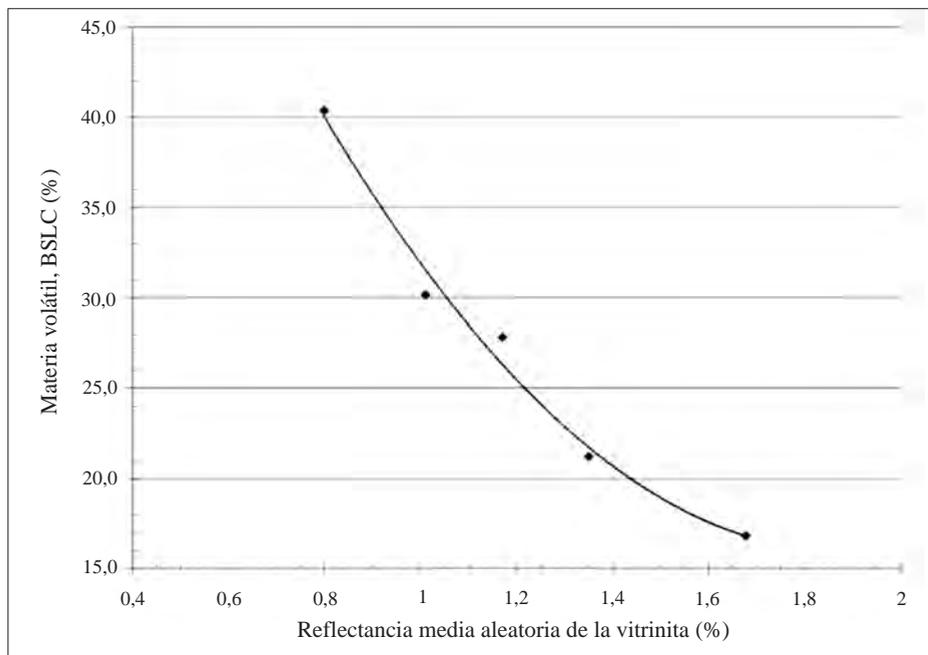


Figura 1. Relación entre contenido de materia volátil y reflectancia media aleatoria de la vitrinita.

Tabla 1. Procedencia del carbón y resultados de los análisis próximo, último y poder calorífico.

Carbón	Procedencia	Clasificación ASTM	Cenizas, BS (%)	Materia volátil, BS (%)	Materia volátil, BSLM M (%)	Materia Carbono fijo,			Carbono, BSLC (%)	Hidrógeno, BSLC (%)	Nitrógeno, BSLC (%)	Azufre, BSLC (%)	Oxígeno, BSLC (%)	Poder calorífico, BSLMM (Btu/lb)
						BS (%)	BSLM M (%)	BSLM M (%)						
1	Tausá, Cundinamarca	Bajo volátil	6,23	15,78	77,99	1,616	83,84	92,68	4,14	2,20	0,67	0,3	16.054	
2	Guachetá, Cundinamarca	Bajo volátil	10,20	19,07	70,73	20,36	79,64	89,85	4,54	1,69	0,48	3,44	16.668	
3	Paz del Río, Boyacá	Medio volátil	9,40	25,23	65,37	26,93	73,07	86,96	5,08	1,43	1,13	5,4	15.906	
4	Paz del Río, Boyacá	Medio volátil	6,3	28,27	65,43	29,54	70,46	87,45	4,98	2,27	1,01	4,29	15.042	
5	Cerro Tazajero Norte de Santander	Alto volátil A	7,19	37,48	55,33	39,86	60,14	87,16	5,67	1,50	0,77	4,88	15.859	

BS: Base Seca. BSLMM: Base seca libre de materia mineral. BSLC Base seca libre de cenizas.

Tabla 2. Reflectancia media aleatoria de la vitrinita y composición maceral.

Carbón	Reflec-tancia vitrinita	Vitrinita	Fusinita	Semi fusinita	Macrinita	Micrinita	Inerte detritina	Resinita	Esporinita	Cutinita	Materia mineral	Grupos maceralesLMM		
												Vitrinita	Liptinita	
1	1,68	75,70	2,70	15,30	1,40	0,30	2,00	0,00	0,00	0,00	2,60	77,72	22,28	0,00
2	1,35	73,61	3,24	13,89	2,08	0,00	1,39	0,00	0,00	0,00	5,79	78,13	21,87	0,00
3	1,17	78,85	2,96	11,86	1,19	0,79	0,59	0,40	0,00	0,00	3,36	81,60	18,00	0,41
4	1,01	72,49	5,99	12,14	2,27	0,97	1,46	0,65	0,49	0,00	3,56	75,17	23,66	1,17
5	0,80	76,65	5,45	10,55	2,20	0,15	0,00	0,80	0,80	0,00	3,40	79,35	19,00	1,66

LMM: Composición Libre de Materia Mineral.

Tabla 3. Resultados de análisis reológicos y termogravimétricos.

Carbón	Rango de fluidez, (°C)	Máxima fluidez, (ddpm)	Máxima fluidez, (log ddpm)	Índice de hinchamiento libre	T _{máx} (°C)	VDV (%/min)
1	2,9	5	0,7	6	489	0,562
2	63	111	2,05	8	471	0,775
3	89	2.453	3,39	8,5	459	1,698
4	85,6	3.033	3,48	7,5	448	2,265
5	99,9	30.024	4,48	7	440	2,76

relaciona con la variación observada de la relación C/H.

Los valores de índice de hinchamiento libre (Tabla 3) indican que todos los carbones tienen un poder de aglomeración fuerte (1). En cuanto al análisis de plastometría (Tabla 3) se aprecian diferencias marcadas para los distintos carbones con respecto a los valores de rango plástico y máxima fluidez, como consecuencia de las diferencias existentes en el rango para cada carbón. La variación de la máxima

fluidez en función del rango del carbón se observa en la Figura 2, figura conocida como diagrama MOF (3).

La Figura 3 muestra cómo fueron extraídos los parámetros máxima velocidad de desvolatilización o desprendimiento de volátiles VDV y temperatura de máxima velocidad de desvolatilización $T_{máx}$ del análisis termogravimétrico. En general, el perfil observado en el análisis termogravimétrico DTG (Figuras 3 y 4) muestra cuatro etapas; la primera se presenta a

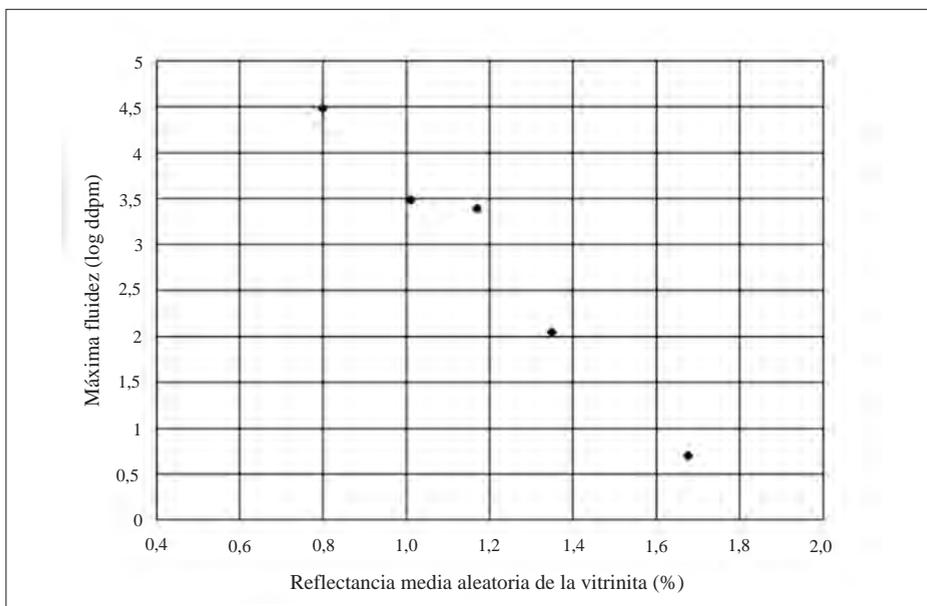


Figura 2. Relación entre máxima fluidez y reflectancia media aleatoria de la vitrinita.

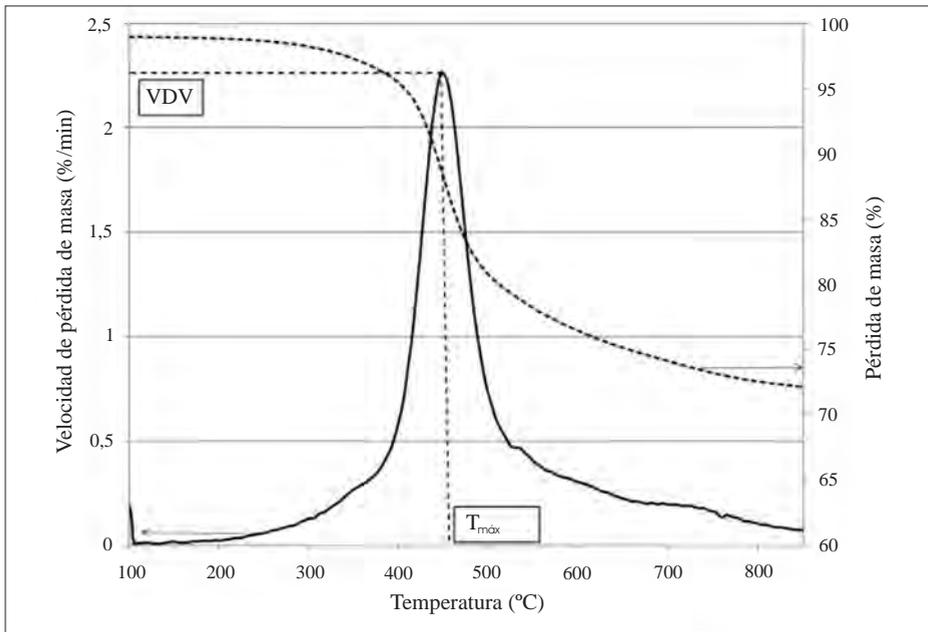


Figura 3. Parámetros derivados del análisis termogravimétrico.

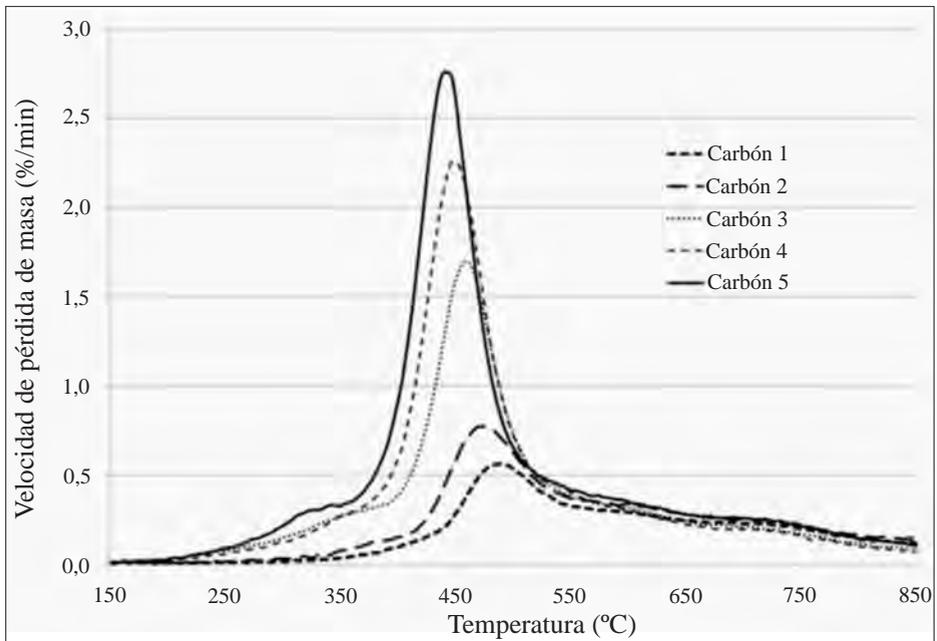


Figura 4. Curvas DTG de los carbones.

temperaturas inferiores a 200 °C en donde se libera humedad contenida en la muestra. En la segunda etapa, entre 250 y 400 °C se registra el inicio de la primera pérdida significativa de masa, correspondiente al inicio del desprendimiento de componentes volátiles del carbón, que en la tercera etapa (rango plástico) entre 400 y 550 °C se acelera; esta etapa corresponde al intervalo de plasticidad de los carbones. En la cuarta y última etapa (temperaturas superiores a 550 °C, rango posplástico) el desprendimiento de masa disminuye, la fase plástica de los carbones finaliza y se inician las reacciones de estabilización del carbonizado (11).

Las curvas de velocidad de desvolatilización en función de la temperatura para los diferentes carbones aparecen en la Figura 4. Durante el calentamiento del carbón en las condiciones del análisis termogravimétrico ocurren reacciones químicas de pirólisis y desvolatilización. Se aprecia

que el perfil de las curvas de DTG y la posición del máximo del pico con respecto a la temperatura está influido por el rango del carbón. La máxima velocidad de desprendimiento de volátiles VDV y la cantidad de masa desprendida en el intervalo de temperaturas donde se presentan los rangos plástico y posplástico disminuyen conforme el rango del carbón aumenta. Esto puede explicarse en razón de que el comportamiento térmico del carbón está asociado con su estructura macromolecular. En carbones de mayor rango, el grado de aromaticidad de la red de la estructura macromolecular del carbón se incrementa, haciendo que las reacciones de pirólisis (promotoras del desprendimiento de volátiles) se lleven a cabo hacia mayores temperaturas y en menor proporción (11).

La variación de $T_{m\acute{a}x}$ respecto al aumento de reflectancia media aleatoria de la vitrinita se aprecia en la Figura 5, y es concordante con resultados de otros re-

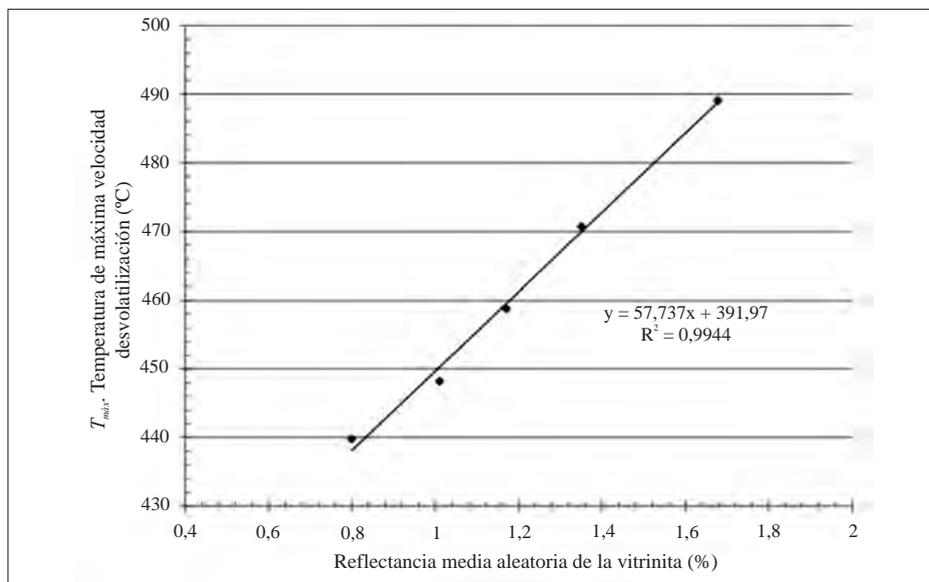


Figura 5. Relación entre $T_{m\acute{a}x}$ y reflectancia media aleatoria de la vitrinita.

portes (9, 11, 13). La estrecha correlación observada se atribuye al incremento en los valores de reflectancia a causa del aumento en la aromaticidad de la estructura molecular del carbón, que también hace desplazar hacia mayores temperaturas las reacciones de desvolatilización del carbón, principalmente del maceral de la vitrinita, que es responsable en mayor proporción de la aparición del pico de máxima velocidad de desprendimiento de volátiles. No obstante, hay que aclarar que los valores de $T_{m\acute{a}x}$ son exclusivos de la velocidad de calentamiento empleada 10 °C/min y no son independientes de ella, por lo que los resultados encontrados deben referirse a las condiciones experimentales específicas del análisis termogravimétrico.

En la Figura 6 se aprecia la correlación entre los valores de VDV y la máxima fluidez expresada como log ddpm. La medida de la máxima fluidez del carbón

es una medida empírica de la viscosidad mínima del carbón durante su calentamiento (5). Esa viscosidad mínima puede relacionarse con una alta reactividad del carbón hacia las reacciones de pirólisis y desvolatilización, que a su vez estarían asociadas con la magnitud de la velocidad de pérdida de volátiles medida mediante el análisis termogravimétrico. Las buenas correlaciones mostradas en las Figuras 5 y 6, con un alto coeficiente de correlación, indican que el ensayo termogravimétrico podría emplearse para reemplazar parámetros petrográficos y reológicos en la determinación de las características de los carbones utilizados en los procesos de fabricación de coque.

CONCLUSIONES

El análisis termogravimétrico en atmósfera inerte puede convertirse en una herramienta útil para caracterizar de mane-

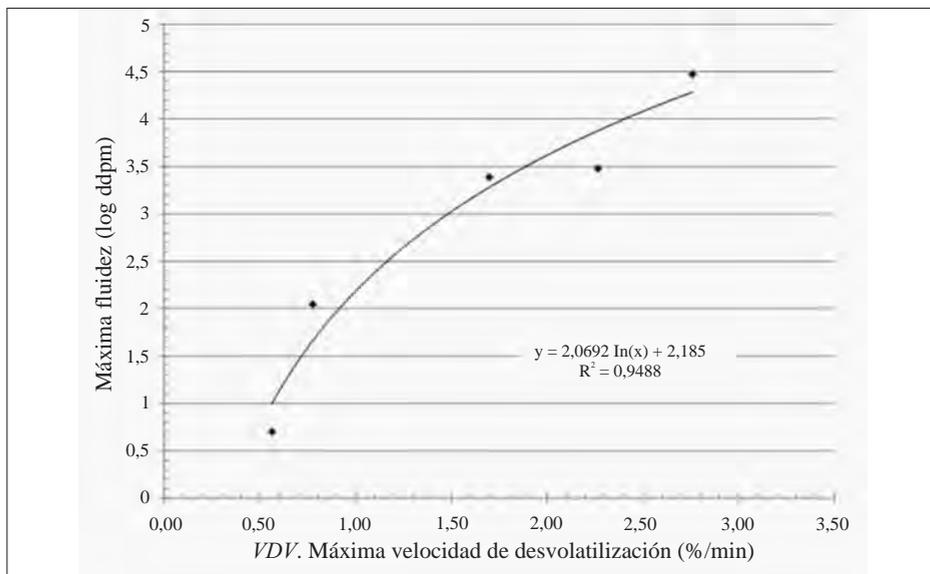


Figura 6. Relación entre máxima fluidez y VDV.

ra rápida carbones tradicionalmente usados en procesos de fabricación de coque metalúrgico, puesto que las buenas correlaciones entre la temperatura de máxima velocidad de desvolatilización y los valores de reflectancia media aleatoria de la vitrinita, y entre la máxima fluidez y la máxima velocidad de desvolatilización, permitirían sustituir los análisis de reflectancia media aleatoria de la vitrinita y el análisis reológico (máxima fluidez del carbón), ensayos dispendiosos y costosos. Este hallazgo es de gran importancia, ya que muchos de los modelos de predicción de calidad del coque emplean como variables independientes los resultados de los análisis petrográfico y reológico, que al ser sustituidos por el análisis TGA permiten disminuir el tiempo, el costo de análisis y, eventualmente, llegar a resultados predictivos de la misma validez.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (LICE) de la Universidad Nacional de Colombia, por el patrocinio a esta investigación, y a Coquecol S.A.C.I. por el suministro de las muestras de carbón.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Speight, J. G. *The chemistry and technology of coal*. New York, Marcel Dekker, Inc. 1994.
2. ASTM Standard D388-05 in *Classification of Coals by Rank*, ASTM International, West Conshohocken, PA 19428 - 2959. United States, 2005.
3. Díez, M. A.; Álvarez, R.; Barriocanal, C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *International Journal of Coal Geology*. 2002. **50** (1-4): 389-412.
4. Cadena, A. O. *Utilización de parámetros de reflectancia en la construcción de un modelo de predicción de mezclas de carbón para la fabricación de coque metalúrgico*. Tesis Maestría en Ciencias-Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2007.
5. Loison, R.; Foch, P.; Boyer, A. *El Coque*. Paris, Centre d'Études et Recherches de Charbonnages de France. 1986.
6. Amamoto, K. Coke strength development in the coke oven: 1. Influence of maximum temperature and heating rate. *Fuel*. 1997. **76** (1): 17-21.
7. Amamoto, K. Coke strength development in the coke oven. 2. Homogenizing the strength of coke throughout the coke oven chamber. *Fuel*. 1997. **76** (2): 133-136.
8. Viana, O. A. *Estudo para o uso de matérias-primas nacionais em misturas de carvões para obtenção de coque com características requeridas em altos-fornos de alta produtividade*. Tesis de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
9. Kidena, K.; Murata, S.; Nomura, M. Investigation on Coal Plasticity: Correlation of the Plasticity and a TGA-Derived Parameter. *Energy & Fuels*. 1998. **12** (4): 782-787.

10. Huang, H.; Wang, S.; Wang, K.; Klein, M. T.; Calkins, W. H.; Davis, A. Thermogravimetric and Rock-Eval Studies Of Coal Properties and Coal Rank. *Energy & Fuels*. 1999. **13** (2): 396-400.
11. Díaz-Faes, E.; Barriocanal, C.; Díez, M. A.; Álvarez, R. Applying TGA parameters in coke quality prediction models. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. **79** (1-2): 154-160.
12. Díaz-Faes, E.; Barriocanal, C.; Díez, M. A.; Álvarez, R. Characterization of different origin coking coals and their blends by Gieseler plasticity and TGA. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2007. **80** (1): 203-208.
13. Varma, A. K. Thermogravimetric investigations in prediction of coking behaviour and coke properties derived from inertinite rich coals. *Fuel*. 2002. **81** (10): 1321-1334.
14. ASTM Standard D3172-07 in *Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke*. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428 - 2959, United States, 2007.
15. ASTM Standard D3173-03 in *Standard Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Cokel*. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428 - 2959. United States, 2003.
16. ASTM Standard D3174-04 in *Standard Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428 - 2959. United States, 2004.
17. ASTM Standard D3175-07 in *Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428 - 2959. United States, 2007.
18. ASTM Standard D3176-89 in *Standard Test Method for Ultimate Analysis of Coal and Coke*. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428 - 2959. United States, 2002.
19. ASTM Standard D720-91 in *Standard Test Method for Free-Swelling Index of Coal*. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428 - 2959. United States, 2010.
20. ASTM Standard D2639-08 in *Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque Gieseler Plastometer*. (ASTM International, West Conshohocken, PA 19428 - 2959. United States, 2008.
21. ASTM Standard D2799-05 in *Standard Test Method for Microscopical Determination of the Maceral Composition of Coal*. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959. United States, 2005.
22. ASTM Standard D2798-05 in *Standard Test Method for Microscopical Determination of the Vitrinite Reflectance of Coal*. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428 - 2959. United States, 2005.
23. Pérez, F. H.; Valderrama, G.; Blanco, G.; González, L. M.; García, F. Caracterización de carbones colombianos Zona Checua-Lenguazaque. *Boletín Geológico*. 1987. **28** (2): 218.