

Efecto de las condiciones de desvolatilización de carbones pulverizados sobre las características físicas de carbonizados

The effect of pulverised coal's devolatilisation conditions on char physical characteristics

Andrés Felipe Rojas González¹ y Juan Manuel Barraza Burgos²

RESUMEN

Se estudia el efecto de las condiciones de operación de desvolatilización de carbón pulverizado sobre las características físicas de carbonizados. Para este estudio se diseñó y construyó un sistema de desvolatilización en el que se desvolatilizaron tres carbones bituminosos a tres tiempos (100, 150 y 300 ms) y tres temperaturas (900, 1.000 y 1.100 °C). Los carbonizados se caracterizaron respecto de su porosidad, volumen de poro, área superficial y distribución de tamaño de partícula. Se encontró que la porosidad y el volumen de poro de los carbonizados se reducen al aumentar la temperatura y el tiempo de desvolatilización. De igual manera, se halló que las condiciones de operación de desvolatilización no producen ningún efecto sobre el área superficial de los carbonizados. Sin embargo, respecto de la distribución de tamaño de partícula, las de carbonizado presentaron mayores tamaños que sus respectivos carbones sin tratar.

Palabras clave: porosidad, densidad, área superficial específica, tamaño de partícula, carbonizado, carbón pulverizado.

ABSTRACT

This study examined the effect of pulverised coal fuel devolatilisation conditions on char's physical characteristics. A devolatilisation system was thus designed and built where three bituminous coals were devolatilised at three different times (100, 150 and 300 ms) and at three temperatures (900°C, 1,000°C and 1,100°C). The resulting char was characterised regarding porosity, pore volume, surface area and particle size distribution. It was found that char porosity and pore volume increased with devolatilisation temperature and time. Devolatilisation operation conditions did not produce any effect on char's specific surface area. However, char particle size was bigger than original coal size.

Keywords: porosity, density, specific surface area, particle size, char, pulverised coal.

Recibido: diciembre 6 de 2006

Aceptado: marzo 5 de 2007

Introducción

Los procesos físicos que ocurren durante el calentamiento de combustibles sólidos, como la biomasa y el carbón, son comúnmente la pirolisis, la desvolatilización, la gasificación y la combustión. En cada uno de estos procesos el combustible sólido se descompone emitiendo gases y vapores, y se obtiene, además, un producto sólido. En el proceso de desvolatilización los productos son alquitrán, vapor de agua y un sólido residual denominado carbonizado.

Se ha reportado (Cloke, 1994; Cai, 1996; Petersen, 1998; Yu, 2003a) que las condiciones de desvolatilización como la temperatura y el tiempo de desvolatilización, además

de las características intrínsecas del carbón (Jones, 1985; Cloke, 1994; Valentim, 2004), determinan las características físicas del carbonizado residual. El conocimiento de estos parámetros proporciona información acerca del tipo de carbonizado que se produce, de tal manera que se puede inferir, al comparar carbones entre sí, qué tan rápida o lentamente se quema un carbón en una caldera. De igual manera, si se habla de la combustión de un carbón en una caldera, se puede inferir cuál carbón necesita más tiempo para reducir la cantidad de inquemados o la pérdida de energía por calentamiento de las cenizas, en el caso de que el carbón se queme muy rápidamente. Los carbones que

¹ Ingeniero químico. M.Sc., en ingeniería química. Ph.D., en ingeniería. Departamento de Ingeniería, Facultad de Ingeniería y Administración, Universidad Nacional de Colombia, Palmira. afrojasgo@unal.edu.co

² Ingeniero químico. M.Sc., en ingeniería química. Ph.D., Escuela de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle, Colombia. jubarraz@univalle.edu.co

requieren un mayor tiempo en las calderas son aquellos que tienen una menor porosidad, menor volumen total de poro, son más densos y tienen menor área superficial específica.

El objetivo de este trabajo es determinar el efecto de las condiciones de desvolatilización de carbones pulverizados sobre las características físicas del carbonizado residual. Las características físicas tenidas en cuenta para determinar dicha relación fueron: la densidad aparente y real, la porosidad, el volumen total de poro, el área superficial específica y la distribución de tamaño de partícula.

Metodología

Se realizó la desvolatilización de tres carbones de las minas La Yolanda (Valle del Cauca, Colombia), el Cerrejón (La Guajira, Colombia) y Thoresby (Inglaterra). Los carbones se pulverizaron en un molino de bolas a tamaños donde 100% eran menores de 75 μm . El proceso de desvolatilización se llevó a cabo en un reactor tubular de caída (Rojas, 2005; Wang, 2007) que trabaja en continuo, y donde se alimenta nitrógeno y carbón en una misma corriente. La desvolatilización de los carbones se llevó a cabo a tres tiempos (100, 150 y 300 ms) y a tres temperaturas (900, 1.000 y 1.100 $^{\circ}\text{C}$). Los carbonizados se caracterizaron respecto de densidad, porosidad, volumen total de poro, área superficial y distribución del tamaño de partícula.

Las medidas de densidad real de los carbones y sus respectivos carbonizados se realizaron en un Picnómetro Accupyc 1330 de la compañía Micromeritics (Senel, 2001). Las medidas de densidad aparente se tomaron en un porosímetro Carlo Erba Macropore Unit 120 que consta de un dispositivo de vacío y un sistema de llenado de mercurio. El análisis del área superficial específica se llevó a cabo en un analizador BET ASAP 2010. La distribución del tamaño de partícula se determinó en un equipo Malvern Mastersizer 2600 S, fabricado por Malvern Instruments (Rawle, 1996; Yu, 2003b).

Desarrollo experimental

Densidad del carbón pulverizado y del carbonizado

En términos generales, la densidad es una propiedad de la materia que se define simplemente como la relación entre la masa que tiene un cuerpo dado y el volumen ocupado por esta. Hay varios tipos de medidas de densidad empleados para caracterizar un material sólido, encontrándose que las más comunes, y que se realizaron en este trabajo, son la real y la aparente.

La densidad real es la relación entre la masa del sólido y su volumen excluyendo los poros y huecos entre partículas. De igual manera, la densidad real excluye todos los poros que presentan acceso exterior, de esta manera da una idea del volumen del sólido accesible a un gas. La determinación de la densidad real requiere el llenado completo de la estructura porosa con un fluido que no interaccione con el sólido. Si

bien con ningún fluido se satisfacen perfectamente estos criterios, el helio es considerado como la mejor opción, el cual siendo el átomo disponible más pequeño, presenta problemas de adsorción por el carbón a temperatura ambiente y existen poros de difícil acceso para este átomo (Walter et al., 1988; Arenillas, 1998).

Para el análisis de densidad real, las muestras de los carbones originales y los carbonizados se desgasificaron durante 12 horas a 140 $^{\circ}\text{C}$, esto se debe a que en los carbonizados se detectó una presencia importante de materia volátil residual. Para el análisis se utilizó un tamaño de muestra de 0.5 ± 0.1 g. El valor de la densidad real se determina calculando el volumen de la cámara que queda libre una vez se introduce una cantidad conocida de muestra. La Figura 1 muestra el principio de medida del picnómetro utilizado. El objetivo de esta prueba es determinar el volumen de una muestra conocida su masa inicial, para determinar su densidad real. En cada prueba se necesita determinar tanto el volumen de la celda de análisis como el de la celda de expansión.

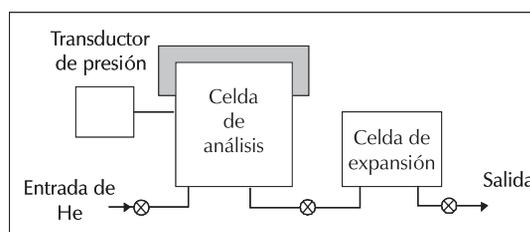


Figura 1. Esquema del picnómetro para medir la densidad real (Arenillas, 1998)

La densidad aparente de un sólido se define como la relación entre su masa y su volumen, teniendo en cuenta que se incluye el volumen de los poros. Esto quiere decir que para su determinación se necesita un fluido que no penetre en los poros del material, y para ello la técnica más empleada se basa en la utilización de mercurio a presión atmosférica. Las muestras fueron desgasificadas siguiendo un procedimiento análogo al utilizado en la determinación de la densidad real, siendo la cantidad de muestra utilizada del orden de 0.5 ± 0.1 g. La muestra se introduce en el dilatómetro de vidrio, se hace vacío y se llena de mercurio hasta el enrase. Durante el llenado de mercurio se continúa haciendo vacío para evitar estancamiento de aire entre la muestra y el mercurio. Una vez finalizado el llenado se corta la línea de vacío y se trabaja con la muestra a presión atmosférica (Arenillas, 1998).

La determinación de la densidad aparente, $\rho_{aparente}$, se basa en el mismo principio que el de la densidad real: conocido el volumen del dilatómetro vacío se calcula el de mercurio una vez introducida la muestra, la diferencia entre ambos será el volumen, incluidos los poros, del material estudiado. Los distintos volúmenes se calculan por pesada, las ecuaciones utilizadas son las siguientes (Arenillas, 1998):

$$\rho_{aparente} = \frac{M_{muestra}}{V_{muestra+poros}} \quad (1)$$

Donde la masa de la muestra, $M_{muestra}$ se conoce y el volumen incluyendo los poros, $V_{muestra+poros}$ se obtiene según la expresión:

$$V_{muestra+poros} = V_{dilat.vacio} - V_{Hg} \quad (2)$$

Donde V_{Hg} es el volumen de mercurio y $V_{dilat.vacio}$ el volumen del dilatómetro vacío. El volumen de este último se calcula por interpolación a partir de una recta de calibrado, la cual se obtiene llenando el dilatómetro a varias alturas, se toman medidas de peso para conocer la masa de mercurio introducida en cada paso; es necesario conocer la dependencia de la densidad del mercurio con la temperatura.

Porosidad y volumen total de poro

El volumen total de los poros y el porcentaje de porosidad presente en las muestras de carbón y del carbonizado se calculan a partir de los valores de densidad real, ρ_{real} , y aparente. El volumen total de poros, V_T , incluye todos los poros con radios inferiores a 12 μm detectables por el helio. Este volumen total, V_T , se calcula a partir de la siguiente expresión (Ruiz *et al.*, 2001; Rubiera *et al.*, 1999):

$$V_T (\text{cm}^3 / \text{g}) = \left[\frac{1}{\rho_{aparente}} - \frac{1}{\rho_{real}} \right] \quad (3)$$

El porcentaje de porosidad total de la muestra, ε , se define por la ecuación:

$$\varepsilon (\%) = \left[1 - \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}} \right) \right] \times 100 \quad (4)$$

Área superficial específica

Este sistema consta de un analizador, un módulo de control y un controlador de interfase. El analizador está constituido por dos secciones, una de ellas para la desgasificación de la muestra donde hay dos puertos de desgasificación y dos mantas de calentamiento; y la otra, donde se realiza el análisis propiamente dicho de la muestra previamente desgasificada. El tubo con la muestra se introduce a un recipiente que contiene nitrógeno líquido con el fin de enfriar el gas que se adsorberá en la misma. El módulo de control le permite al usuario realizar los análisis y hacer el reporte de ellos; mientras que el controlador de interfase concede controlar el análisis que se esté llevando a cabo.

Este método mide el área superficial específica basada en la adsorción y desorción del gas N_2 sobre la superficie y los poros del sólido (Brunauer *et al.*, 1938; Dormant y Adamson, 1972; Arenillas *et al.*, 2002). Cuando las moléculas del gas son adsorbidas por el sólido el número promedio de ellas se reduce en la fase gaseosa, causando una reducción en la presión del sistema. De esta manera el analizador determina el número de moléculas adsorbidas a partir de cambios en la presión, en la temperatura del gas y el volumen del recipiente que lo contiene (Parfitt *et al.*, 1975; Lecloux y Pirard, 1979). El analizador precisa automáticamente el área superficial usando la ecuación de BET (Brunauer, Emmett

and Teller) cuando se usa nitrógeno como el gas para adsorber, la cual está dada por (Webb y Orr, 1997):

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (5)$$

donde P_0 es la presión de saturación del gas; (P/P_0) es la presión relativa; V_a es el volumen adsorbido; V_m el volumen de la monocapa y C un parámetro relacionado con el sistema adsorbato-adsorbente. En este trabajo las muestras fueron desgasificadas a 130 °C durante 12 horas y se determinó el área superficial específica por el método de BET de 10 puntos en un rango de presiones relativas entre 0.01 y 0.20. Los resultados del equipo son expresados en unidades de área por gramo de muestra (m^2/g).

Distribución del tamaño de partícula

El equipo de análisis de distribución de tamaño de partícula tiene un rango de trabajo entre 0.05 a 1.000 μm y determina el tamaño de las partículas por medio de la difracción láser, la cual es comúnmente llamada dispersión de luz de un láser de bajo ángulo (Low Angle Laser Light Scattering, LALLS) (Allen, 1998). Este método parte del hecho de que el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de la partícula.

En la Figura 2 se presenta el esquema general de un equipo de difracción láser empleado para determinar el tamaño de partícula. Este equipo contiene de una fuente de luz casi invariable de un láser de neón-helio, con una longitud de onda de 632.8 nm (0.63 μm) y una potencia de 2 a 10 mW. El rayo láser tiene un diámetro de 1mm, el cual se expande para producir un rayo uniforme y paralelo de 5 a 10 mm de diámetro, que va a iluminar la muestra. Antes de que el láser la ilumine, esta pasa por un filtro que deja penetrar sólo la máxima intensidad central del rayo, la cual es expandida.

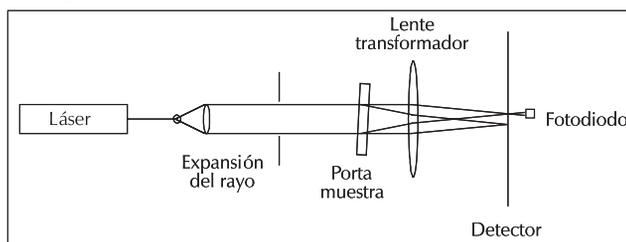


Figura 2. Esquema general para determinar el tamaño de partícula por difracción láser (Washington, 1996)

El rayo expandido atraviesa la muestra que está contenida en una celda que tiene una ventana por la cual pasa el láser. El portamuestra presenta una leve inclinación con el fin de que los rayos reflejados del láser no retornen a la fuente de este. La muestra, junto con el medio de dispersión, se agita previamente con el fin de romper aglomerados y separar las partículas, para analizarlas en forma individual. La luz proveniente de la muestra pasa a través de lentes transformadores que convierten la luz en una imagen y la proyectan sobre un arreglo discreto de diodos detectores,

lo que indica que hay un número máximo de detectores (entre 16 y 32). Es de anotar que incrementar el número de diodos no significa que se aumenta la resolución de la imagen. La señal del detector se manda a fotodiodos donde se realiza la medida del tamaño de la partícula (Washington, 1996). Este análisis se puede llevar a cabo en medio húmedo o en seco, y esto depende de las características físicas de la muestra. El equipo Mastersizer está acoplado a un computador, desde donde se controla la adquisición de los resultados. Los resultados de tamaño de partícula y frecuencia se almacenan en un archivo el cual presenta la facilidad de convertirse a formato Excel. En este trabajo el análisis del tamaño de partícula se realizó utilizando un medio húmedo, suspendiendo las muestras de carbón y carbonizando en 1-propanol. Se utilizó propanol debido a que el agua no disolvió dichas muestras.

Resultados

Análisis próximo y elemental de los carbones originales sin tratar

En la Tabla 1 se presentan los resultados del análisis próximo de los carbones originales sin tratar. Al comparar los resultados del análisis próximo de los tres carbones originales se encuentra que el de la mina La Yolanda presenta el mayor contenido de carbono fijo, mientras que el de El Cerrejón contiene el menor porcentaje de ceniza y el mayor de materia volátil. El carbón de la mina Thoresby se caracteriza por poseer el mayor contenido de ceniza de los tres.

Tabla 1. Análisis próximo de los carbones originales sin tratar

Carbón	Humedad %	% bs ^a			% bslc ^b	
		MV	CF	Cz	MV	CF
La Yolanda	0,98	28,8	55,6	15,6	34,1	65,9
Thoresby	3,15	26,7	50,6	22,7	34,5	65,5
El Cerrejón	8,77	35,6	52,8	11,6	40,3	59,7

^a Porcentaje en base seca; ^b Porcentaje en base seca libre de cenizas.

En la Tabla 2 se reportan los resultados del análisis elemental de los carbones originales. En ella se observa que el mayor contenido de carbono lo reporta La Yolanda, mientras que el menor lo registra la mina Thoresby. Los tres carbones presentan aproximadamente el mismo contenido de hidrógeno y nitrógeno. El de Thoresby exhibe el mayor contenido de azufre y de oxígeno; el Cerrejón, el menor contenido de azufre; mientras La Yolanda, el más bajo porcentaje de oxígeno.

Tabla 2. Análisis último de los carbones originales

Carbón	%C	%H	%N	%S	%O ^a
La Yolanda	85,4	5,6	1,3	1,4	6,3
Thoresby	79,5	5,7	1,4	2,2	11,2
El Cerrejón	82,4	5,9	1,3	0,9	9,5

Además del análisis próximo y elemental, también se determinó el rango de los carbones originales, a través del porcentaje de reflectancia media aleatoria de la vitrinita, VRo, encontrándose que los tres carbones son de rango medio, clasificados como carbones bituminosos de alto contenido en volátiles. El de la mina La Yolanda tiene un porcentaje de reflectancia media aleatoria de la vitrinita de 0,98; el de la mina Thoresby de 0,70 y el de El Cerrejón de 0,55. Esto indica que al compararlos entre sí el de La Yolanda es el de mayor rango, el de Thoresby el de rango intermedio; y el de El Cerrejón el de menor rango.

Densidad del carbonizado

En la Tabla 3 se muestran los resultados de los análisis de densidad real y aparente para los carbones originales sin tratar. En esta tabla se aprecia que el carbón de la mina La Yolanda presenta la menor densidad real, mientras que el de El Cerrejón la menor densidad aparente. El carbón de la mina Thoresby reporta los mayores valores tanto en densidad real como aparente. Esto se debe a que tiene el mayor contenido de ceniza, mientras que el de El Cerrejón mayor porosidad, por lo tanto, mayor volumen aparente.

Tabla 3. Densidad de los carbones originales sin tratar

Carbón	Densidad real, g/cm ³	Densidad aparente a 0.1013MPa, g/cm ³
La Yolanda	1.415 ± 0.009	0.707
Thoresby	1.526 ± 0.001	0.737
El Cerrejón	1.429 ± 0.001	0.650

Los resultados del análisis de densidad real y densidad aparente (obtenida a presión atmosférica) para los carbonizados producidos de los tres carbones se presentan en la Tabla 4. Como era de esperarse, los valores de la densidad real de los carbonizados son mayores que su densidad aparente. Esto ocurre porque el volumen aparente de los carbonizados aumenta durante la liberación de volátiles. En esta misma tabla se observa que tanto la densidad real como la aparente aumentan con la temperatura y con el tiempo de desvolatilización. Este comportamiento es igual para los carbonizados de los tres carbones. Lo anterior se debe a que a mayor temperatura y tiempo de desvolatilización hay una mayor liberación de volátiles, produciéndose un incremento en el volumen aparente del carbonizado.

También se aprecia que los carbonizados que presentan mayor densidad real son los provenientes del carbón de la mina Thoresby, mientras que los obtenidos del de El Cerrejón muestran la menor densidad real. Al comparar los resultados de la densidad aparente para los carbonizados, se obtiene que el carbón de La Yolanda produce carbonizados con la mayor densidad aparente, mientras que los de El Cerrejón son los de menor. La menor densidad real y aparente que reportan los carbonizados provenientes del carbón de la mina El Cerrejón se debe principalmente a que el carbón que dio origen a estos carbonizados se caracteriza por te-

ner el menor contenido de cenizas y el mayor de material volátil, afectando la masa y el volumen aparente de los carbonizados.

Tabla 4. Densidad real y aparente de carbonizados

Carbón	Tiempo de desvolat., Ms	Densidad real, g/cm ³			Densidad aparente 0.1013 MPa, g/cm ³		
		900 °C	1.000 °C	1.100 °C	900 °C	1.000 °C	1.100 °C
La Yolanda	100	1.584 ± 0.002	1.639 ± 0.003	1.773 ± 0.002	0.714	0.756	0.789
	150	1.577 ± 0.002	1.697 ± 0.002	1.765 ± 0.002	0.762	0.866	0.883
	300	1.596 ± 0.002	1.813 ± 0.002	1.714 ± 0.002	0.804	1.064	0.916
Thoresby	100	1.682 ± 0.006	1.745 ± 0.005	1.754 ± 0.006	0.568	0.580	0.584
	150	1.718 ± 0.018	1.791 ± 0.003	1.821 ± 0.006	0.587	0.593	0.595
	300	1.798 ± 0.005	1.877 ± 0.010	1.881 ± 0.004	0.616	0.631	0.631
El Cerrejón	100	1.562 ± 0.005	1.562 ± 0.004	1.672 ± 0.006	0.542	0.556	0.572
	150	1.586 ± 0.004	1.614 ± 0.002	1.677 ± 0.004	0.549	0.581	0.592
	300	1.591 ± 0.002	1.699 ± 0.006	1.702 ± 0.004	0.592	0.606	0.614

los carbonizados de los diferentes carbones, tenemos que los carbonizados del carbón de la mina La Yolanda tiene los valores más bajos de porosidad y de volumen total de poro, mientras que la mayor porosidad la contiene los de

Thoresby, y el mayor volumen total de poro lo reportan los de El Cerrejón.

Es de anotar que la diferencia de los valores de porosidad entre los carbonizados de Thoresby y de El Cerrejón es pequeña. Esto puede indicar que a menor rango del carbón original, mayor es la porosidad desarrollada y el volumen total de poro durante el proceso de desvolatilización.

Área superficial específica

La Tabla 7 presenta el área superficial específica de los carbones y sus respectivos carbonizados. En este análisis

Porosidad y volumen total de poro

En la Tabla 5 se dan los resultados de porosidad y volumen total de poro. Se ve cierta relación entre la porosidad y el volumen total de poros con el rango del carbón, encontrándose que el carbón de más bajo rango (El Cerrejón), tiene la mayor porosidad y volumen total de poro, mientras que de mayor rango (La Yolanda) es el menos poroso. Esto confirma los resultados reportados por Shu (Shu y Xu, 2001), donde se halló que tanto el volumen total de poro como la porosidad decrecen con el incremento en el rango.

Tabla 5. Porosidad y volumen total de poro de los carbones

Carbón	Porosidad, %	Volumen total de poro, cm ³ /g
La Yolanda	50,0	0.701
Thoresby	51,7	0.707
El Cerrejón	54,5	0.838

se encontró que no hay una clara relación entre el área superficial específica, desarrollada durante la desvolatilización de los carbones, con la temperatura y el tiempo de desvolatilización.

También se aprecia que la mayoría de las áreas de los carbonizados son menores que las de los carbones que dieron su origen. Esta reducción del área podría deberse a factores tales como la superposición o coalescencia de poros a medida que aumenta su tamaño, a la disminución de la longitud de los poros originada por el desmoronamiento de sus paredes internas, y a la condensación de alquitranes y volátiles residuales sobre la superficie del carbonizado, generando porosidad cerrada al bloquear completamente la boca de los poros, o produciendo bloqueo parcial de los poros y reduciendo así el tamaño de la boca del poro.

Tabla 6. Porosidad y volumen total de poro de los carbonizados

En la Tabla 6 se muestran los valores de la porosidad total y el volumen total de poro, de los carbonizados de los diferentes carbones. Al analizar la variación de la porosidad total de los carbonizados con el tiempo y la temperatura de desvolatilización, notamos que tanto la porosidad como el volumen total de poro se reducen con el aumento de estos parámetros. Al comparar los valores de porosidad total y volumen total de poro de

Carbón	Tiempo de desvolatilización del carbón, ms	Porosidad, a 0.1013 MPa			Volumen total de poro, cm ³ /g		
		900 °C	1.000 °C	1.100 °C	900 °C	1.000 °C	1.100 °C
La Yolanda	100	54.9	53.9	55.5	0.770	0.713	0.703
	150	51.7	48.9	50.0	0.679	0.565	0.566
	300	49.7	41.3	46.6	0.612	0.388	0.508
Thoresby	100	66.2	66.8	66.7	1.166	1.150	1.141
	150	65.9	66.9	67.3	1.123	1.128	1.130
	300	65.7	66.4	66.5	1.067	1.052	1.053
El Cerrejón	100	65.3	64.4	65.8	1.204	1.157	1.150
	150	65.4	64.0	64.7	1.191	1.101	1.093
	300	62.8	64.3	63.9	1.060	1.062	1.040

Tabla 7. Área superficial específica determinada por adsorción de N₂ a 77 K

Carbón	Área superficial de los carbones m ² /g	Tiempo de desvolatilización del Carbón ms	Área superficial de los carbonizados, m ² /g		
			900 °C	1.000 °C	1.100 °C
La Yolanda	2.69 ± 0.07	100	1.27 ± 0.08	1.50 ± 0.12	1.48 ± 0.07
		150	2.33 ± 0.14	1.64 ± 0.10	1.70 ± 0.08
		300	2.84 ± 0.17	1.81 ± 0.10	1.22 ± 0.05
Thoresby	8.10 ± 0.14	100	3.81 ± 0.04	8.69 ± 0.07	6.46 ± 0.07
		150	2.28 ± 0.06	7.83 ± 0.10	14.73 ± 0.12
		300	13.61 ± 0.17	9.16 ± 0.09	12.85 ± 0.10
El Cerrejón	13.16 ± 0.14	100	16.79 ± 0.12	3.41 ± 0.03	7.73 ± 0.09
		150	12.27 ± 0.10	2.72 ± 0.06	8.22 ± 0.06
		300	17.04 ± 0.22	5.34 ± 0.16	8.18 ± 0.13

En esta tabla se muestra que los carbonizados del carbón El Cerrejón obtenidos a 900 °C presentan los mayores valores de área superficial, comparándolos con los obtenidos a 1.000 y 1.100 °C, e incluso a los reportados por el carbón sin tratar. Este comportamiento probablemente se debe a que durante la desgasificación para el análisis de área (el cual fue realizado por un tiempo de 12 horas a 140°C, método BET-N₂) se presentó liberación de materia volátil de bajo peso molecular, que fue la que se condensó sobre la superficie del carbonizado desbloqueando la boca de los poros durante el proceso de desvolatilización.

Distribución del tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula por difracción láser y el porcentaje acumulado de cada muestra de carbón se presenta en las figuras 3 a 5. Se realizaron seis réplicas para cada análisis de distribución de tamaño. Como se puede ver, hay una gran coincidencia entre estas, indicando que existe buena reproducibilidad del análisis. La curva del porcentaje acumulado en cada figura, es el resultado de promediar los porcentajes acumulados de las seis distribuciones.

Las distribuciones de tamaño de partícula del carbón de La Yolanda y Thoresby presentan gran similitud (figuras 3 y 4), caracterizándose porque las de mayor tamaño no sobrepasan las 160µm, mientras que la muestra del carbón de la mina El Cerrejón contienen partículas de tamaño mayor a 160µm (Figura 5). En forma general, en estas distribuciones se aprecia que todas las muestras de carbón tienen un tamaño de partícula 100% menores a 200 µm y 88% menores a 75 µm, lo cual confirma que están dentro del régimen de carbón pulverizado, donde entre el 65% al 80% en peso de

las partículas debe ser inferior a 75 µm y el 100% está por debajo de 300 µm (Urhán, 2000; Ecocarbón, 1998).

En las figuras 6 y 7 se muestran los resultados más representativos de la distribución del tamaño de partícula determinada por difracción láser de los carbonizados de los tres carbones variando el tiempo de desvolatilización a 900 °C y la temperatura de desvolatilización a 100 ms, respectivamente. Un análisis global de los resultados muestra que las partículas del carbonizado del carbón Thoresby tienen un tamaño menor a 800 µm, en cambio las del carbonizado de La Yolanda y El Cerrejón desarrollaron tamaños mayores a 900 µm. Al comparar estos valores con los carbones que dieron origen a los carbonizados, que tienen tamaños de partícula menores de 200 µm, se aprecia que hay un crecimiento del tamaño de partícula de más del 400%. Este aumento de tamaño tan abrupto puede deberse principalmente a la aglomeración de

las partículas, pues esta técnica de obtención de la distribución de tamaño de las mismas se realiza en húmedo, lo cual facilita su aglomeración. En el análisis de variación del tiempo de desvolatilización se encuentra que al aumentar el tiempo de desvolatilización el tamaño de las partículas aumenta, como se observa en la Figura 6.

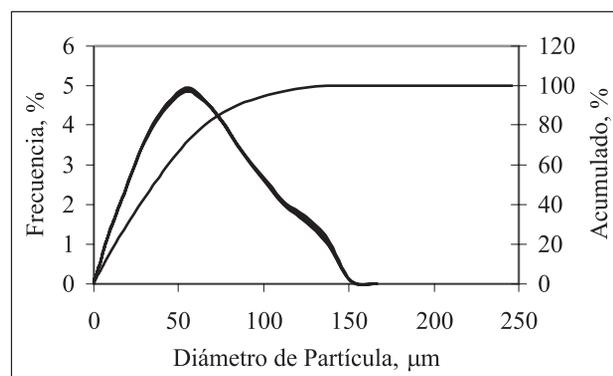


Figura 3. Distribución del tamaño de partícula por difracción láser de La Yolanda

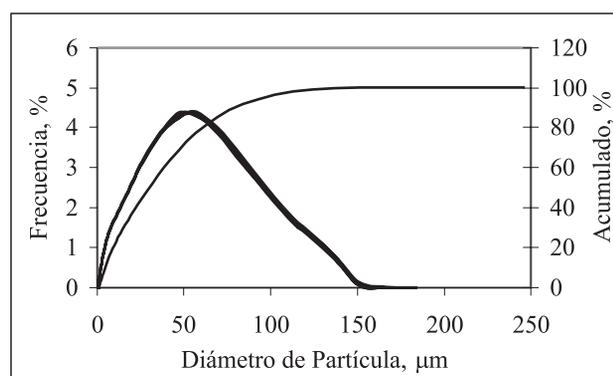


Figura 4. Distribución del tamaño de partícula por difracción láser de Thoresby

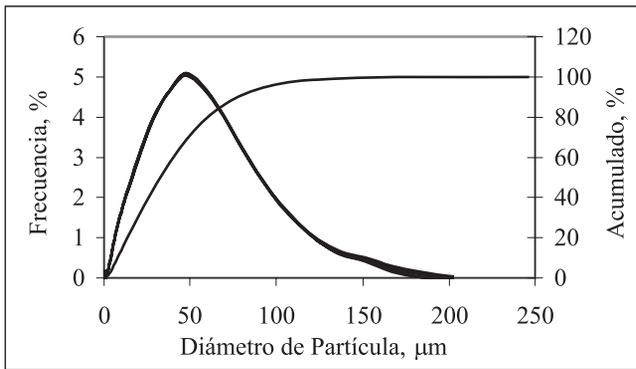
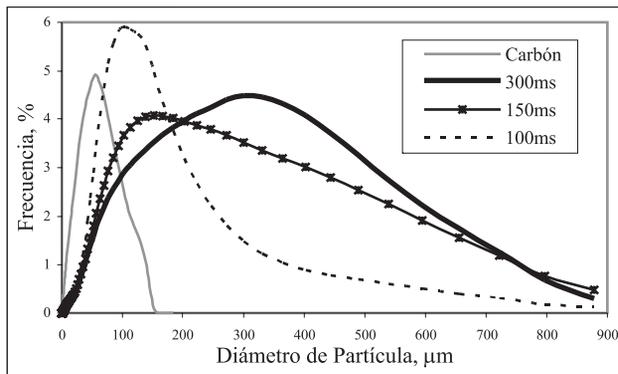
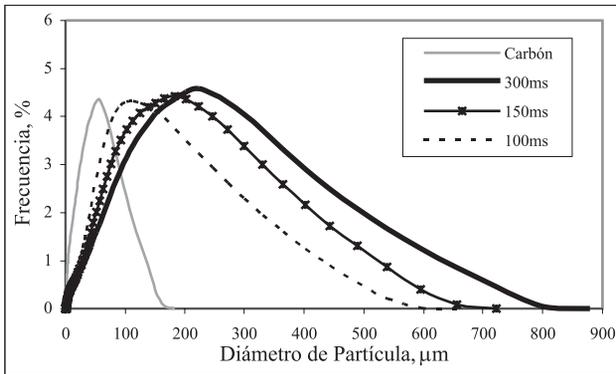


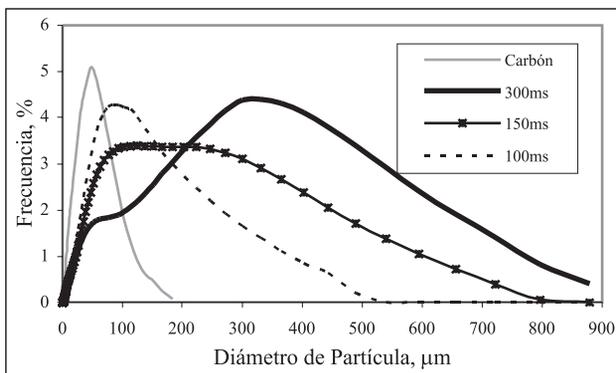
Figura 5. Distribución del tamaño de partícula por difracción láser de El Cerrejón



La Yolanda



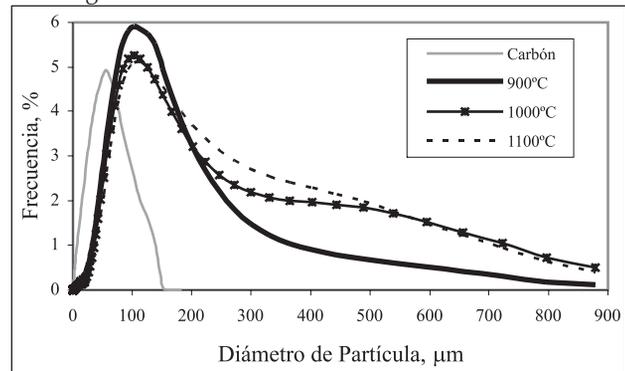
Thoresby



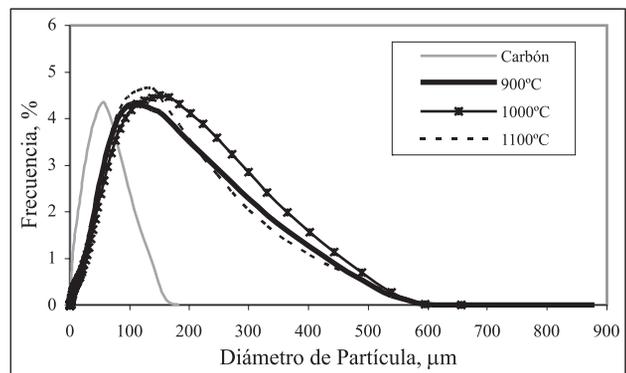
El Cerrejón

Figura 6. Distribución del tamaño de partícula determinado por difracción láser de los carbonizados a 900°C

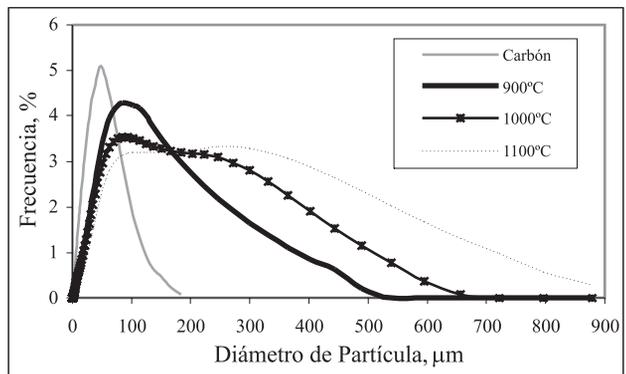
En el caso de la variación de la temperatura de desvolatilización se corroboran los resultados obtenidos en el análisis de imagen, pues la variación de la temperatura de desvolatilización entre 900 y 1.000 °C no influye en el desarrollo de partículas de mayor tamaño, lo cual se aprecia en la Figura 7.



La Yolanda



Thoresby



El Cerrejón

Figura 7. Distribución del tamaño de partícula determinado por difracción láser de los carbonizados a 100 ms

Uno de los resultados a resaltar de la distribución del tamaño de partícula determinada por difracción láser (ver Figura 8 para los del carbón Thoresby), es que para los carbonizados obtenidos a 100 ms presenta partículas menores a 600 µm, para los hallados a 150 ms estas son menores a 700 µm y para los conseguidos a 300 ms son menores a 800 µm. Esto indica que las partículas de carbón se hinchan al aumentar el tiempo de desvolatilización. Tal comportamiento no se observa en los carbonizados de los otros dos carbonos.

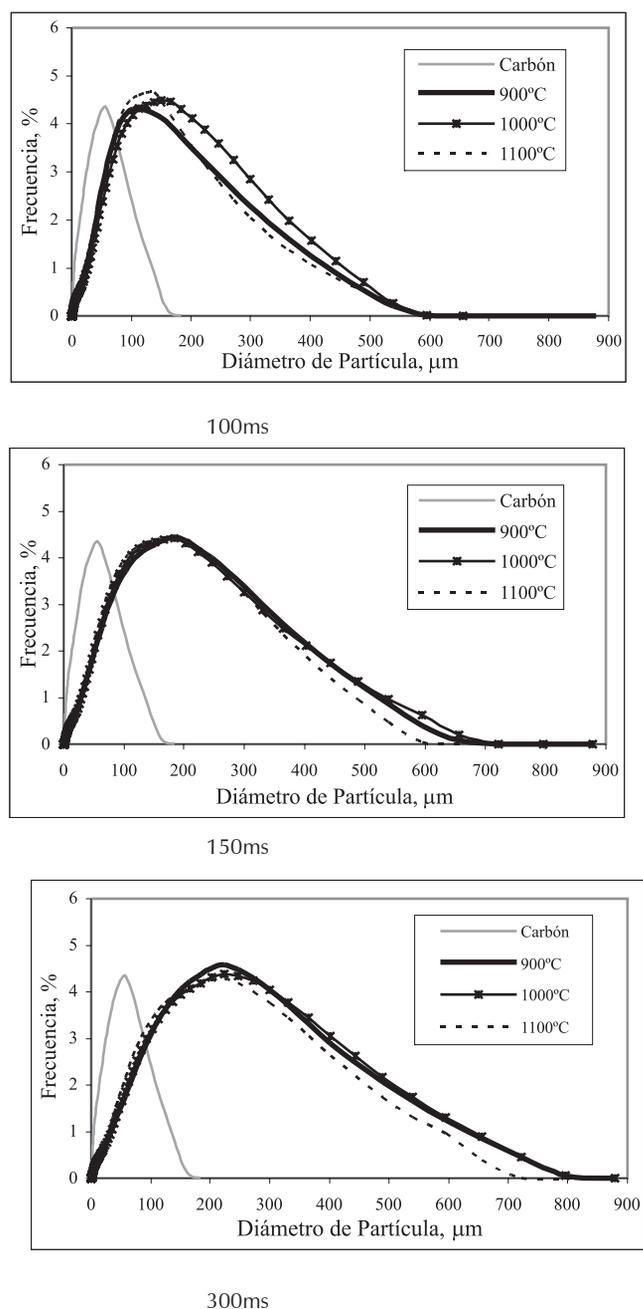


Figura 8. Distribución del tamaño de partícula determinado por difracción láser de los carbonizados de Thoresby

Conclusiones

El carbón de la mina La Yolanda presenta la menor densidad real mientras que el de El Cerrejón muestra la menor densidad aparente. El carbón de Thoresby reporta los mayores valores tanto en densidad real como aparente. Esto porque tiene el mayor contenido de ceniza, mientras que el de El Cerrejón exhibe mayor porosidad, por lo tanto, mayor volumen aparente.

La densidad real de los carbonizados es mayor que su densidad aparente, debido a que el volumen aparente de los carbonizados aumenta durante la liberación de volátiles. Los valores de la densidad real y aparente de los carbonizados aumentan con la temperatura y con el tiempo de desvolatilización, por

cuanto a mayor temperatura y tiempo de desvolatilización, mayor liberación de volátiles, produciéndose un incremento en el volumen aparente del carbonizado.

En términos generales, al comparar los tres carbones, los carbonizados procedentes del carbón de El Cerrejón tienen los valores más altos de porosidad, mientras que los de la mina La Yolanda, los más bajos. Esto sugiere que hay relación entre la porosidad de los carbonizados y el rango del carbón, es decir, que a mayor rango de este se desarrolla menos porosidad respecto de otro de menor rango.

En los carbonizados de los tres carbones originales se encontró que la porosidad y el volumen total de poro se reducen al aumentar la temperatura y el tiempo de desvolatilización. Además, que la porosidad y el volumen total de poro disminuyen al aumentar el rango del carbón original sin tratar.

No hay una clara relación entre el área superficial específica, desarrollada durante la desvolatilización de los carbones, con la temperatura y el tiempo de desvolatilización, pero se halló que la mayoría de las áreas de los carbonizados son menores que las de los carbones originales. Esta reducción del área podría deberse a factores tales como la superposición o coalescencia de poros a medida que aumenta su tamaño, a la disminución de la longitud de los poros originada por el desmoronamiento de sus paredes internas, y a la condensación de alquitranes y volátiles residuales sobre la superficie del carbonizado, generando una porosidad cerrada al bloquear completamente la boca de los poros, o produciendo bloqueo parcial de la misma.

Partiendo de una distribución de tamaño de partícula muy similar para los tres carbones originales, vemos que al aumentar la temperatura y el tiempo de desvolatilización el tamaño de partícula aumenta, principalmente, porque se tiene mayor tiempo de exposición de las partículas al calor, aumentando la cantidad de volátiles liberados.

Agradecimientos

Los autores dan sus sinceros agradecimientos a Colciencias por el soporte financiero; al Instituto Nacional del Carbón (INCAR, Oviedo-España) y al Fuel and Energy Center de la Universidad de Nottingham (Inglaterra), por su soporte técnico para los análisis, y a la Universidad del Valle.

Nomenclatura

C: parámetro relacionado con el sistema adsorbato-adsorbente.

$M_{muestra}$: masa de la muestra, g.

P_0 : presión de saturación del gas.

(P/P_0) : presión relativa,

V_a : volumen adsorbido, cm^3 .

$V_{dilat.vacio}$: volumen del dilatómetro vacío, cm^3 .

V_{Hg} : volumen de mercurio, cm^3 .

V_m : volumen de la monocapa, cm^3 .

$V_{\text{muestra+poros}}$: volumen de la muestra incluyendo los poros, cm^3 .

V_T : volumen total, cm^3 .

ϵ : porcentaje de porosidad total de la muestra, %.

ρ_{aparente} : densidad aparente, g/cm^3 .

ρ_{real} : densidad real, g/cm^3 .

Bibliografía

Allen, T., Particle size measurement: Powder sampling and particle size measurement., Powder Technology Series, Fifth Edition 1, Chapman & May, 1998.

Arenillas, A., Influencia del proceso de desvolatilización sobre la reducción de emisiones de óxidos de nitrógeno en la combustión del carbón., tesis presentada a la Universidad de Oviedo, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Oviedo, España, para optar al grado de Doctor, 1998.

Arenillas, A., Rubiera, F., Parra, J.B. and Pis, J.J., A comparison of ASA values determined by different methods., Carbon, Vol. 40, 2002, pp. 1381-1383.

Brunauer, S., Emmett, H. and Teller, E., Adsorption of gases in multimolecular layers., Journal of American Chemical Society, Vol. 60, 1938, pp. 309-319.

Cail, H.-Y., Guell, A.J., Chatzakis, I.N., Lim, J.-Y., Dugwell, D.R. and Kandiyoti, R., Combustion reactivity and morphological change in coal chars: effect of pyrolysis temperature, heating rate and pressure., Fuel, Vol. 75, No. 1, 1996, pp.15-24.

Cloke, M. and Lester, E., Characterization of coals for combustion using petrographic analysis: a review., Fuel, Vol. 73, No. 3, 1994, pp.315-320.

Dormant, L. and Adamson, A., Application of the BET equation to heterogeneous surfaces., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 38, No. 1, 1972, pp. 285-289.

Ecocarbon – Universidad Pontificia Bolivariana., Calderas a carbon, Editorial Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, Colombia, 1998.

Jones, R.B., McCourt, C.B., Morley, C. and King, K., Maceral and rank influences on the morphology of coal char., Fuel, Vol. 64, 1985, pp. 1460-1467.

Lecloux, A. and Pirard, J.P., The importance of standard isotherms in the analysis of adsorption isotherms for determining the porous texture solids., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 70, No. 2, 1979, pp. 265-281.

Parfitt, G.D., Sing, K.S.W. and Urwin, D., The analysis of the nitrogen adsorption isotherms of microporous materials., Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 53, No. 2, 1975, pp. 187-193.

Petersen, H., Morphology, formation and palaeo-environmental implications of naturally formed char particles in coals and carbonaceous mudstones., Fuel, Vol. 77, No. 11, 1998, pp. 1177-1183.

Rawle, A., Basic principles of particle size analysis., Technical Paper, Malvern Instruments, 1996.

Rojas, A.F., Estudio cinético de la combustión del char de carbón pulverizado., tesis presentada a la Universidad del Valle, para optar al grado de Doctor en Ingeniería, Cali, Colombia, 2005.

Rubiera, F., Parra, J.B., Arenillas, A., Hall, S.T., Shah, C.L. and Pis, J.J., Textural properties in density-separated coal fractions., Fuel, Vol. 78, 1999, pp. 1631-1637.

Ruiz, B., Parra, J.B., Pajares, J.A. and Pis, J.J., Study of porous development in pyrolysis chars obtained from a low-volatile coal., Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 58-59, 2001, pp. 873-886.

Senel, I.G., Guruz, A., and Yucel, H., Characterization of pore structure of turkish coals., Energy & Fuels, Vol. 21, 2001, pp. 331-338.

Shu, X. y Xu, X., Study on morphology of chars from coal pyrolysis., Energy & Fuels, Vol. 15, 2001, pp. 1347-1353.

Urhán, R. M., Mejora de la eficiencia de la combustión de carbones utilizados en el Valle del Cauca mediante un estudio previo de su reactividad., Informe final presentado a ECOCARBON – COLCIENCIAS, Universidad del Valle, Cali, Colombia, 2000.

Valentim, B., Lemos de Sousa, M.J., Abelha, P., Boavida, D. and Gulyurlu, I., Relation between the petrographic composition of coal and the morphology of pyrolysis char produced in fluidized bed., Energy & Fuels, Vol. 18, 2004, pp. 611-618.

Walker, P.L., Verna, S.K., Rivera-Utrilla, J. and Davis, A., Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases., vapors and liquids, Fuel, Vol. 67, No. 12, 1988, pp.1615-1623.

Wang, Q., Yao, H., Yu, D., Dai, L. and Xu, M., Emission behavior of particulate matter during co-combustion of coal and biomass in a drop tube furnace., Energy & Fuels, [available online in American Chemical Society], 2007.

Washington, C., Particle size analysis in pharmaceuticals and other industries: theory and practice., Ellis Horwood Series, 1996.

Webb, P. and Orr, C., Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA USA, 1997.

Yu, J. and Mingchuan Zhang, A simple method for predicting the rate constant of pulverized-coal pyrolysis at higher heating rate., Energy & Fuels, Vol. 17, 2003a, pp. 1085-1090.

Yu, J., Lucas, J., Strezov, V. and Wall, T., Swelling and char structures from density fractions of pulverized coal., Energy & Fuels, Vol. 17, 2003, pp. 1160-1174.