

# Caracterización morfológica del carbonizado de carbones pulverizados: estado del arte

## Char morphology characterization from pulverized coal: a review

Andrés Rojas<sup>a,\*</sup>, Juan Barraza<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Universidad Nacional de Colombia, Sede Palmira. Carrera 32 Chapinero, Vía Candelaria Palmira, Valle del Cauca, Colombia.

<sup>b</sup>Universidad del Valle. Ciudad Universitaria Meléndez. Calle 13 N.º 100-00, Cali Colombia.

(Recibido el 16 de noviembre de 2006. Aceptado el 12 de abril de 2007)

### Resumen

El carbonizado es el residuo sólido que resulta de la extracción de la materia volátil del carbón a altas temperaturas, en atmósfera inerte y cortos tiempo de residencia (proceso de desvolatilización). La desvolatilización generalmente se lleva a cabo en reactores de lecho fluidizado, reactores tubulares de caída o en mallas eléctricas. Las condiciones de operación como tipo de atmósfera, velocidad de calentamiento, temperatura y presión en estos equipos, junto con las características del carbón como el rango, composición petrográfica y tipo de microlitotipos, generan cambios morfológicos en la estructura del carbonizado produciendo diferentes tipos de residuo sólido. Estas diferencias morfológicas afectan en forma directa las características del proceso de combustión. En este artículo se presenta el desarrollo histórico de la clasificación de las diferentes morfologías de carbonizados, las cuales inicialmente fueron realizadas en forma manual y actualmente se lleva a cabo por medio de análisis de imagen en forma automática. Se encontró que hay diferencias en las clasificaciones reportadas en la literatura, por lo cual la International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP) presenta un sistema de clasificación unificado.

----- *Palabras clave:* desvolatilización, tipo de carbonizado, carbón pulverizado.

---

\* Autor de correspondencia: teléfono: +57 2 2333 49 21, fax: +57 2 2339 24 40, correo electrónico: afrojas@unal.edu.co (A. F. Rojas).

## Abstract

Char is the solid remainder from coal when subjected to volatile matter extraction at high temperatures in inert atmosphere and at short residence time (devolatilisation process). Generally, this process is carried out in fluidized bed reactors, in drop tube furnace and electrical meshes. The operation conditions, such as atmosphere type, heating rate, temperature and pressure, and coal characteristics, such as rank, petrographic composition and microlithotypes, produce morphologic changes in the char structure and different solid remainder types is obtained. These morphologic differences directly affect the combustion process characteristics. In this paper, the historical development of the char morphologies classification is summarized. Initially, the classification was carried out by manual analysis, and actually automatic image analysis is used. However, different classifications were reported in the literature, which led to the need for a unified system of classification. Recently, ICCP (International Committee Coal and Organic Petrology) introduced a morphology char classification system.

----- *Key words:* Devolatilization, char type, pulverised coal.

## Introducción

El carbón es una roca sedimentaria combustible de origen orgánico, proveniente de restos de vegetación prehistórica que originalmente se acumuló en pantanos y ciénagas, y posteriormente fueron cubiertos por rocas y tierra, experimentando degradación debido a la acción de bacterias y a altas temperaturas y presiones. Esta roca sedimentaria está constituida principalmente de humedad, materia mineral, materia volátil y carbono fijo [1, 2, 3].

Uno de los procesos a los que está sometido el carbón es la desvolatilización, la cual ocurre a altas temperaturas en atmósfera inerte (escasa de oxígeno), dando como resultado la liberación de volátiles y generando importantes cambios en la estructura y en las condiciones físicas de la fase sólida (material carbonoso), produciéndose un residuo sólido rico en carbono el cual se conoce como *carbonizado* [4, 5]. El proceso de desvolatilización es la primera etapa en el proceso de combustión del carbón, que ocurre muy rápidamente, con tiempos de 30-500 ms [6]. La desvolatilización generalmente se lleva a cabo en reactores de lecho fluidizado, en reactores tubulares de caída o en mallas eléctricas. Las condiciones de operación en estos equipos y el tipo de carbón utilizado, generan cambios morfológicos en la estructura del carbonizado produciendo diferentes tipos de residuo sólido. Se producen cambios en la forma, porosidad, número de poros, espesor de pared y proporción de material sólido en su estructura (material fusible, *fused material*) [7, 8]. Estas diferencias morfológicas afectan la eficiencia de quemado y la reactividad intrínseca del carbonizado en el proceso de combustión. Las condiciones de operación en el proceso de desvolatilización que determinan el tipo de carbonizado producido son el tipo de atmósfera, la velocidad de calentamiento de las partículas de carbón, el tiempo y la temperatura de desvolatilización. En este trabajo se presentan las formas típicas de carbonizado reportadas, junto con las distintas clasificaciones que se han dado a los morfotipos del carbonizado. También se presenta un barrido bibliográfico de las variables más importantes que afectan el tipo de carbonizado formado.

## Teoría de formación del carbonizado

La combustión de carbón pulverizado bajo condiciones experimentales que prevalecen en un quemador industrial se presenta como un proceso de dos etapas [9, 10]. La primera etapa es la formación del carbonizado y consiste en una rápida pirólisis durante la cual se producen gases, volátiles y productos de alquitrán no volátiles, acompañado por drásticos cambios en la morfología y estructura molecular del sólido remanente (formación del carbonizado) a través de la desvolatilización de las partículas de carbón. Esta etapa es seguida por reacciones homogéneas gas-gas y reacciones heterogéneas gas-líquido y gas-sólido (destrucción del carbonizado) de los productos que fueron generados durante la primera etapa. Analizando la química de la pirólisis del carbón se encuentra que durante la desvolatilización se presenta descomposición de grupos funcionales individuales debido a reacciones de rompimiento de enlaces (estas reacciones de rompimiento determinan la cantidad de materia liberada como volátil), y descomposición de redes macromoleculares para producir fragmentos más pequeños (los cuales pueden evolucionar como alquitrán [11], que son causados por la disociación térmica creando radicales que se recombinan para formar especies volátiles estables e incluso carbonizado [12]. En un estudio sobre composición de materia volátil producida en la desvolatilización se encontró que durante la descomposición térmica la materia mineral inherente del carbón aporta entre un 3 y un 45% a la cantidad de materia volátil presente en el carbón. Esto quiere decir que la materia volátil total del carbón medida por el análisis próximo está constituida por materia volátil orgánica y materia volátil no orgánica [13]. Este proceso de formación del carbonizado visto en la secuencia térmica de la desvolatilización se resume en las siguientes 4 etapas [4, 14, 15]:

**Etapa I:** a temperaturas por debajo de los 150 °C hay desorción de agua y gases adsorbidos.

**Etapa II:** entre 150 y 475 °C se liberan especies livianas. Las reacciones principales de esta

etapa son la ruptura de enlaces de hidrógeno, vaporización y transporte de fases moleculares covalentemente no enlazadas.

**Etapa III:** conocida como pirólisis primaria, ocurre entre 475 y 700 °C, aunque depende de la naturaleza del carbón. En esta etapa se produce el rompimiento de puentes, fragmentando la red macromolecular, al igual que hay utilización de hidrógeno para establecer radicales libres, y se presenta la descomposición de grupos funcionales. La degradación de la matriz del carbón comienza con la producción de CO<sub>2</sub>, agua de pirólisis y compuestos aromáticos. Se inicia la etapa plástica del carbón.

**Etapa IV:** llamada también pirólisis secundaria. Ocurre a temperaturas mayores de los 700 °C. Se producen alquitranes aromáticos y gases, que experimentan condensación conduciendo a la formación de carbonizado. Hay formación de CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.

Durante el proceso de desvolatilización, la boca de algunos poros en carbones fundibles se bloquea al comienzo de la etapa plástica debido a la alta fluidez del carbón fundido, atrapando de esta manera las especies volátiles, las cuales se agrupan para formar burbujas. La liberación de la materia volátil y la estructura final del carbonizado estarán en gran parte determinadas por el comportamiento de estas burbujas, al igual que por la estructura porosa original del carbón. La forma de liberación de estas especies volátiles lleva a la formulación de dos teorías: la de la simple burbuja y la de multiburbujas [8].

**Teoría de la simple burbuja.** Esta teoría asume que una partícula de carbón fundible tiene un solo espacio vacío central, donde se forma una sola burbuja de especies volátiles, la cual está rodeada por una caparazón porosa externa. Aquí las especies volátiles son liberadas a través de la ruptura de la burbuja y posterior difusión directa de la materia volátil a la superficie de la partícula. La ruptura de la burbuja está determinada por la tensión de la pared del carbonizado. Se cree que este mecanismo de formación y liberación

de volátiles ocurre cuando se forma un tipo específico de carbonizado llamado carbonizado cenósferico (carbonizado esférico de uno o dos poros principales).

**Teoría de multiburbujas.** Aquí se considera que las burbujas se originan en los macroporos del carbón al comienzo de la etapa plástica. Las especies volátiles son transportadas por las burbujas hasta alcanzar la superficie de la partícula donde se revientan y liberan la materia volátil. Durante el transporte de las burbujas, las especies volátiles se difunden dentro de ellas en lugar de difundirse directamente fuera de la superficie de la partícula. Esto causa el crecimiento de las burbujas, provocando el hinchamiento de las partículas de carbón. Se ha encontrado [16] que el crecimiento y la ruptura de las burbujas son los fenómenos dominantes durante toda la etapa plástica, la cual es la etapa clave en la evolución de la estructura porosa del carbonizado.

A una temperatura de partícula dada, una partícula de carbón inicialmente se hincha en la primera etapa de pirólisis, y luego se contrae durante la etapa posterior de desvolatilización. El hinchamiento de un carbón bituminoso durante la pirólisis puede afectar la reactividad, el tamaño de partícula y la densidad del carbonizado resultante [17]. Este hinchamiento decrece con el incremento en la velocidad de calentamiento y depende de la atmósfera en la que se prepara el carbonizado. Se ha reportado [18] que los carbonizados preparados en nitrógeno tienen mayor relación de hinchamiento y áreas superficiales internas más pequeñas comparadas con los carbonizados preparados en atmósfera de aire. A continuación se presenta en forma general un resumen de los cambios de las propiedades morfológicas que se observaron en las partículas de carbonizado formadas durante el proceso de desvolatilización [2]:

- i. La densidad a granel decrece con la desvolatilización. Esto se debe al hinchamiento y ruptura de las partículas de carbón.
- ii. Se incrementa la densidad verdadera debido a la expulsión de materia volátil rica en hi-

- drocarburos, dejando el material más pesado atrás.
- iii. El tamaño de partícula se reduce. Las partículas de carbón primero se hinchan y luego se fracturan, dando como resultado partículas de carbonizado mucho más pequeñas.
  - iv. Las partículas son menos granulares debido a la fractura.
  - v. El área superficial se aumenta debido a que hay mayor exposición de superficie de poros por la remoción de volátiles. Sin embargo, a altas temperaturas se presenta un colapso de la estructura, reduciéndose el área superficial.
  - vi. El volumen de poro se incrementa con la desvolatilización debido a la liberación de volátiles. De nuevo a altas temperaturas, hay un colapso de la estructura porosa y hay formación de restricciones que reducen la accesibilidad y por lo tanto se reduce el volumen de los poros.
  - vii. El área superficial externa crece debido a la formación de partículas más pequeñas y a las formas irregulares.

### Clasificación del carbonizado

A través de la historia sea han realizado considerables esfuerzos para clasificar morfológicamente la estructura complicada del carbonizado, y se han creado sistemas de clasificación que en su mayoría cuentan con técnicas de procesamiento de imágenes para obtener parámetros que describen la morfología del carbonizado. Estos parámetros son características superficiales tales como la porosidad, la forma, tamaño y el tipo de poro, el espesor de la pared, la forma de la partícula, dimensión externa de la partícula, y la presencia de anisotropía [7, 8]. Lightman [19], fue quien primero estudió la morfología de carbonizados obtenidos en un horno tubular de caídas con un microscopio electrónico de barrido y un microscopio óptico. Encontró diferencias entre los carbonizados y los clasificó en cuatro tipos: cenosférico (*cenosphere*) carbonizado hueco de

paredes delgadas, cenosférico hueco de pared gruesa, cenosférico con muchas particiones internas y partícula sólida. Nandi [20] estudió la morfología del carbonizado, clasificándolo en cenosferas, panal (*honeycomb*), compacto o denso (*dense*).

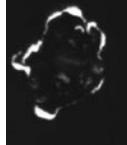
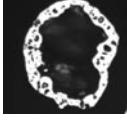
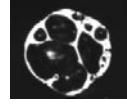
Hamilton [21, 22, 23] investigó la morfología del carbonizado y sus cambios con un instrumento calentado eléctricamente y con un microscopio. Shibaoka [24] investigó la morfología de carbonizado sin quemar en cenizas volantes de las centrales eléctricas y formuló cuatro tipos de carbonizado: porosos, densos, mezclas (*mixed*), y mineroideos (*mineroid*). Estos carbonizados fueron diferenciados respecto a las materias primas, características del poro y tamaños de partícula. Jones [25] dio una perspectiva en la morfología de los carbonizados pirolizados y clasificó tres clases de ellos, cenosférico, panal y no fundibles (*unfused*) teniendo en cuenta parámetros como porosidad, tamaño de poro, y similares. Tsai [26] utilizó la fusibilidad, porosidad, forma y texturas ópticas para identificar los carbonizados como partícula de carbón (*coal particle*), sólido (*solid*), cenosférico y fragmento (*fragment*). Bailey [27] consideró que una clasificación del carbonizado que contribuyera a los modelos de combustión del carbonizado debería basarse en los siguientes parámetros: dimensión externa de la partícula de carbonizado, macroporosidad (poros  $> 1 \mu\text{m}$ ), distribución del tamaño de la macroporosidad, espesor de pared de la partícula o de la partición interna, presencia de anisotropía de las paredes de la partícula, y el grado de anisotropía; de tal manera que reconoció alrededor de 11 tipos de carbonizados, como cenosferas de pared delgada (*tenuisphere*), cenosferas de pared gruesa (*crassisphere*), carbonizados tipo red de pared delgada (*tenuinetwork*), cenosferas de un solo poro (*mesosphere*), fragmentos, inertoides (*inertoid*), sólidos, fusinoides (*fusinoid*), mezcla de parte sólida y poros donde predomina la parte porosa (*mixed porous*), mezcla de parte sólida y poros donde predomina la parte sólida (*mixed dense*, y mineroideos. Bend [12] diferenció 3 carbonizados, cenosferas, tipo red de poros y sólidos, sobre

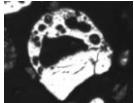
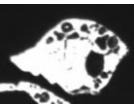
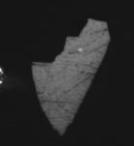
la base de la textura óptica, forma, porosidad y espesor de pared.

Thomas [28, 29], clasificó los carbonizados en tres clases: fundibles (*fused*) no fundibles y mezclas, según la fusibilidad de carbones originales durante la pirólisis. Rosenberg [30] clasificó 7 tipos de carbonizados como cenosferas de pared delgada, cenosferas de pared gruesa, carbonizados tipo red de pared delgada, carbonizados tipo red de pared gruesa (*crassinetwork*), mezclas de red (*mixed network*), inertoide, fusinoide-sólido, y mineroide según la materia prima, fusibilidad y características del poro, etc. Zheng [31] realizó un estudio de la morfología de pirolizados y carbonizados sin quemar en cenizas volantes de algunos carbones de China. Shu [7] tomó tres criterios para la clasificación de las morfologías del carbonizado; el primero se refiere a la fusibilidad de las partículas de carbón y clasificó los carbonizados en fundibles

(*fused*) y mezclas (*mixed*); el segundo criterio tiene que ver con las características ópticas de los poros y la porosidad del carbonizado, clasificándolos en cenosféricos de pared gruesa y pared delgada, panal, tipo red, fragmentos; y el tercer criterio consideró si las cavidades originales de la célula se conservan, clasificando los carbonizados en densos, texturados (*textured*) y mineroideos. A este tercer grupo los llamó carbonizados no fundibles. En su estudio también encontró que la conexión entre los poros tiene también efectos significativos sobre la morfología de los carbonizados. Una modificación de los sistemas de clasificación dados por Bailey [27], Bend [12], Rosenberg [30] y Shu [7], es usada por Álvarez y Lester [32] para clasificar los carbonizados producidos en un reactor tubular de caída. Este sistema de clasificación se presenta en la tabla 1.

**Tabla 1** Clasificación morfológica del carbonizado

<b>Tipo</b>	<b>Morfología</b>	<b>Imagen*</b>	<b>Características</b>
Cenosférico	Cenosfera de pared delgada <i>Tenuisphere</i>		Formas desde esférica hasta subesférica, una simple cámara principal, presenta alguna porosidad secundaria y terciaria dentro de las paredes del carbonizado, porosidad $\geq 65\%$ , el 75% del espesor de la pared es $\leq 5 \mu\text{m}$ .
	Cenosfera de pared delgada <i>Crassisphere</i>		Formas desde esférica hasta subesférica, una cámara principal, presenta pronunciada porosidad secundaria o terciaria dentro de las paredes del carbonizado, porosidad $\geq 60\%$ , el 75% del espesor de la pared es $\geq 5 \mu\text{m}$
Red	Red de pared delgada <i>Tenuinetwork</i>		Formas desde alargadas hasta rectangulares, muchas cámaras alargadas y subparalelas, con porosidad $\geq 70\%$ , el 75% del espesor de la pared es $\leq 5 \mu\text{m}$
	Red de pared gruesa <i>Crassinetwork</i>		Formas desde alargadas hasta rectangulares, muchas cámaras alargadas y subparalelas porosidad $\leq 75\%$ , el 75% del espesor de la pared es $\geq 5 \mu\text{m}$

<b>Tipo</b>	<b>Morfología</b>	<b>Imagen*</b>	<b>Características</b>
<b>Red</b>	Mezcla de poros y sólido, donde predomina la porosidad <i>Mixed Porous</i>		Variedad de formas, porosidad entre el 40 y el 70%, el 75% del espesor de la pared es $\geq 5 \mu\text{m}$
	Mezcla de poros y sólido, donde predomina la parte sólida <i>Mixed Dense</i>		Partículas sólidas angulares con poca porosidad, porosidad $\leq 40\%$ , espesor de pared variable
<b>Sólido</b>	Inertoide <i>Inertoid</i>		Partícula sólida masiva, denso, con poca o nada porosidad, porosidad entre el 0 y el 40%, espesor de la pared $\geq 5 \mu\text{m}$
	Sólido/fusinoide <i>Fusinoid/Solid</i>		Estructura celular heredada de la fusinita, partícula sólida con porosidad $\leq 5\%$
	Fragmento <i>Fragment</i>		Partícula densa con un tamaño menor a $10 \mu\text{m}$

\* Imágenes obtenidas en una investigación realizada por Rojas [33].

Los prefijos *tenui-* y *crassi-* son empleados de manera similar para su aplicación para los poros en petrografía del carbón, son derivados del griego y quieren decir delgado y grueso, respectivamente. Las partículas que son de forma esférica generalmente tienen un nombre terminado en *sphere*, mientras que las partículas que presentan una red de poros se les denomina con el nombre de *network* [27].

### **Variables que afectan el tipo de carbonizado formado**

Se ha encontrado que el tipo de carbonizado formado durante la desvolatilización depende de variables tales como macerales presentes en el carbón, rango, tamaño de partícula, temperatura

de formación del carbonizado, presencia de ciertos tipos de minerales [6], contenido de microlítitos y litotipos [27], velocidad de calentamiento durante la desvolatilización, atmósfera gaseosa [34] y tiempo de residencia [25].

- 1. Efectos del rango y contenido de macerales del carbón.** Se considera que la liptinita no contribuye significativamente a la formación del carbonizado pero contribuye en la velocidad de liberación de volátiles [6, 35] y en la estabilidad de la llama [36]; mientras que los macerales vitrinita e inertinita se consideran los precursores del tipo de carbonizado formado [37]. En la literatura [19, 27, 38] se encontró que la vitrinita predominantemente produce cenosferas

y que los carbonizados tipo red no son un producto de la vitrinita pirolizada [39]. En otros trabajos [6, 9, 12, 40] consideran que el tipo de carbonizado formado a partir de la vitrinita está influenciado por el rango del carbón y el comportamiento termoplástico de las partículas de vitrinita durante la pirólisis, encontrándose que en carbones de alto rango la vitrinita produce carbonizados tipo red y cenosféricos de pared gruesa, mientras que los carbones de bajo rango ricos en vitrinita generan carbonizados tipo red de pared delgada. De igual manera se ha encontrado [9] que los carbonizados tipo red de poros isotrópicos de pared delgada están asociados con el bajo rango de los carbones ricos en vitrinita y con el incremento en el rango. Por encima de los bituminosos medios en volátiles, las cenosferas isotrópicas se reemplazan con cenosferas que presentan anisotropía. La inertinita es capaz de formar casi todos los tipos de carbonizados conocidos, desde cenosferas de pared delgada y redes de poros hasta sólidos densos (*dense solid*) [6], pero generalmente produce carbonizados de muy baja porosidad como los de tipo red de pared gruesa, mezclas y sólidos [35]. Como la vitrinita, la inertinita se comporta de acuerdo con su rango, por lo que las inertinitas de bajo rango se hinchan y forman carbonizados tipo red de pared gruesa y mezcla de parte porosa y sólida con predominio de la parte sólida; mientras que las inertinitas de alto rango producen carbonizados de tipo mezcla de parte porosa y sólida con predominio de la parte sólida, sólidos y fusinoides. Comparando los carbonizados de vitrinita con los carbonizados de inertinita, los carbonizados derivados de inertinita son menos porosos que los carbonizados derivados de la vitrinita, pero sus diferencias decrecen con el incremento en el rango [38]. De igual forma, los carbones que tienen un alto contenido de inertinita producen carbonizados con más baja porosidad que aquéllos con bajo contenido en inertinita [41]. También se considera que el tipo de carbonizado proveniente de

la inertinita depende de su fluidez durante la etapa de pirólisis, la cual está relacionada con la reflectancia óptica de la inertinita [38], encontrándose que la semifusinita de baja reflectancia puede producir carbonizados muy porosos debido a su fluidez durante la combustión [39], mientras que la semifusinita de alta reflectancia produce carbonizados con baja porosidad, por lo que implica menor fluidez [42].

- 2. Efecto del tipo de microlitotipos del carbón.** Durante el proceso de pirólisis se reporta [18, 35] que algunos microlitotipos son los principales precursores de algunas morfologías de carbonizado: carbonizados altamente porosos (cenosferas y red de poros de pared delgada) resultan de vitrinitas ricas de diferentes tipos de microlitotipos (vitrita, clarita, vitrinertita-V, trimacerita-V); carbonizados medianamente porosos (red de poros de pared gruesa y formas mezcladas) se originan de grupos heterogéneos de complejos microlitotipos bi y trimaceralicos (durita-I, vitrinertita-I, trimacerita-I y algo de fusinita); y carbonizados de baja porosidad (inertoides, sólidos y fusinoides) provienen de una fracción homogénea rica en inertinita (fusita, inertodetrita y algo de semifusinita) [6, 30].
- 3. Efecto de la velocidad de calentamiento.** La velocidad de calentamiento durante el proceso de pirólisis junto con el rango del carbón, afectan el desarrollo y el comportamiento de la plasticidad de la vitrinita, llevando a variaciones notorias en cuanto al tipo de morfología desarrollada en los carbonizados formados [22, 23]. A bajas velocidades de calentamiento ( $10^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ) se ha reportado que en carbones con alto contenido de vitrinita, la estructura original de las partículas se conserva tanto para carbones de bajo como de alto rango. Para velocidades intermedias de calentamiento ( $1 - 10^3 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ ) se obtienen desde carbonizados porosos de pared delgada (carbones de bajo rango) hasta carbonizados densos (carbones de alto rango) [23]. A altas velocidades de calentamiento se presenta

mayor desarrollo de la plasticidad del carbón generándose una rápida liberación de volátiles, lo cual hace que las partículas de carbón aparentemente exploten generando partículas de carbonizado más pequeñas; este comportamiento es común en carbones de bajo rango [22]. Como uno de los resultados notorios al incrementar la velocidad de calentamiento durante la pirólisis se desarrolla más área superficial y mayor volumen de poro [42]; de igual manera se reporta [43] que a bajas velocidades de calentamiento se obtienen carbonizados con mayores volúmenes de microporosidad, este mismo efecto se observa cuando se reduce el rango del carbón.

4. **Efecto de la temperatura.** La temperatura máxima de obtención del carbonizado es otro parámetro de las condiciones experimentales a tener en cuenta en la formación de las diferentes morfologías del carbonizado, ya que afecta principalmente los carbonizados derivados de la vitrinita. En la literatura [6] se reporta que a bajas temperaturas se obtienen carbonizados donde predominan las morfologías de pared delgada con alta porosidad, mientras los carbonizados obtenidos a altas temperaturas se caracterizan por presentar pared gruesa como es el caso de las cenosferas de pared gruesa, redes de poros de pared gruesa y mezclas [30, 44]. Adicionalmente a los anteriores resultados, se ha encontrado [30] que los carbonizados producidos a temperaturas por encima de 1.300 °C tienen un morfotipo de composición muy similar a la composición de las muestras de carbonizado obtenidas en combustores de carbón pulverizado a escala industrial, mientras que los carbonizados obtenidos a bajas temperaturas presentan significativamente diferencias morfológicas. También, las altas temperaturas ( $> 1.300 ^\circ\text{C}$ ) favorecen la producción de carbonizados con características anisotrópicas [43].
5. **Efecto de la presión.** Los carbonizados obtenidos a alta presión desarrollan una mayor porosidad (20% mayor porosidad) que los

obtenidos a presión atmosférica [45]. A alta presión se favorece la formación de un carbonizado tipo espuma con una alta porosidad, de tal manera que disminuye la cantidad de carbonizados cenosféricos y de tipo sólido [46, 47].

### **Caracterización del carbonizado por análisis de imagen**

Es importante anotar que el análisis de imagen y el procesamiento de imagen son funciones distintas y separadas. El análisis de imagen se ha definido como la cuantificación de algunos parámetros que hacen parte de una imagen dando una respuesta en términos de no imagen [48]. El análisis de imagen también se ha definido como el análisis cuantitativo de datos numéricos, geométricos y densiométricos a partir de un objeto microscópico o macroscópico [49]. El procesamiento de imagen involucra extracción y realce de las características dentro de una imagen para dar un resultado mejorado en términos de imagen [50].

En forma general, el procedimiento de análisis de imagen involucra distintas etapas tales como captura (procesamiento de imagen), digitalización, manipulación, segmentación, identificación y cuantificación (análisis de imagen) [48]. La captura y digitalización de la imagen involucra la entrada de una imagen deseada por medio de una cámara de video a la memoria de un computador. La manipulación de la imagen involucra numerosos procesos que pueden ser usados para mejorar el contraste, efectos de bordes, remover sombras e incluso le permite al usuario editar interactivamente áreas de la imagen, esto con el fin de obtener una imagen con la calidad deseada. El paso siguiente es la segmentación que consiste en aislar las características más importantes de la imagen para formar una imagen binaria. Antes de la etapa final de cuantificación, la imagen binaria tiene que ser identificada, esto involucra que el computador busque a través de la imagen los parámetros más importantes de los objetos que están dentro de la imagen para identificar estos objetos

individualmente como entidades separadas. Una vez identificados los objetos, la medida de sus parámetros es más simple y se puede cuantificar sin problema cada objeto que está presente en la imagen que se analiza [49].

Los sistemas básicos de análisis de imagen se clasifican en tres categorías: manual, semiautomático y automático. Los sistemas de análisis de imagen han reemplazado los sistemas fotomultiplicadores (comienzo de los sistemas automáticos) que a su vez reemplazaron los métodos manuales. Estos sistemas automáticos de imagen reemplazaron el fotomultiplicador con una cámara de video, la cual adquiere la imagen bajo el microscopio y la envía a un sistema computarizado de análisis de imagen para su posterior análisis. Los modernos analizadores de imagen analizan extensos procesamientos de imagen para facilitar las rutinas de análisis de imagen. Esta técnica presenta varias ventajas adicionales a la eliminación de la subjetividad, y es que el análisis se realiza sobre partículas individuales de carbón, y reduce el tiempo de análisis; además de que aumenta la repetibilidad de los análisis. Los sistemas de análisis de imagen presentan algunas desventajas importantes como la sensibilidad de la cámara de video, dado que si la cámara de video no tiene buena sensibilidad la imagen que adquiere no es la mejor y esto conlleva a resultados poco confiables. Cuando la cámara de video no es muy sensible, hay mucha información que se pierde durante la etapa de la captura de la imagen. Otra desventaja de estos sistemas es que la cámara de video necesita calibración, por lo cual son necesarios ciertos estándares que llevan a aumentar el costo del equipo, y además la calibración consume tiempo.

Con el análisis de imagen se puede tener una medida exacta de parámetros estructurales necesarios para su aplicación (porosidad, número de poros en cada partícula del carbonizado, espesor de pared, esfericidad). Se han propuesto algunas aproximaciones las cuales hacen uso de la relación entre el ancho de la pared y el área de la partícula, perímetro, porosidad y diámetro,

para determinar el tipo de morfología de partículas del carbonizado individual con el fin de clasificarlos dentro de un tipo de carbonizado dado, empleando técnicas de análisis de imagen [51, 52, 53, 54].

Debido a que la morfología del carbonizado se afecta durante el muestreo, manipulación y pulido, en las técnicas de análisis de imagen del carbonizado se han diseñado e implementado secuencias de operaciones de análisis de imagen, los cuales hacen un amplio uso de las operaciones de erosión y eliminación, con el fin de reconstruir la verdadera estructura del carbonizado para obtener las dimensiones reales de la pared, dentro de un error experimental intrínseco para cualquier medida sobre imágenes en el microscopio [51, 55].

La tendencia actual en carboquímica es a implementar técnicas de análisis de imagen para la determinación y caracterización de propiedades tanto del carbón como del carbonizado, siendo estas técnicas preferiblemente automáticas con el fin de reducir el tiempo de análisis, eliminar la subjetividad que es inherente al análisis manual, y aumentar la repetibilidad de los resultados. Durante los últimos 10 años se han implementado técnicas para caracterizar los carbones y para determinar confiablemente la estructura compleja de la morfología del carbonizado que se ve afectada durante el muestreo, manipulación y pulido, ya que estos se confinan en un bloque de resina para facilitar su análisis. La microscopía electrónica de transición de alta resolución junto con difracción de rayos X se han utilizado para caracterizar la estructura cristalina del carbonizado y cenizas que contienen carbono residual [56, 57]; la combinación de microscopía electrónica de barrido con análisis de imagen digital se ha empleado para determinar características de sección transversal y características superficiales con el fin de reconocer fragmentos y aglomerados en muestras de carbonizado [58]; hay otros sistemas de análisis de imagen que se han desarrollado para determinar la composición mineral y morfología del carbonizado por análisis

semiautomático y de distancias de transformación [59, 60, 61, 62]; otros sistemas de imagen se han desarrollado para determinar la distribución del tamaño y forma de partícula del carbonizado [2, 52]; también suministran información acerca de los carbonizados individuales y los clasifica dentro de diferentes grupos [51]; de igual manera se han empleado sistemas de análisis de imagen semiautomáticos para medir parámetros geométricos del carbonizado como diámetro medio, características en dos dimensiones y esfericidad [63]. Recientemente se publicó un trabajo [64] donde se estudió la relación entre la reflectancia del carbón, determinada por análisis de imagen, con la porosidad promedio y la distribución de porosidad de los carbonizados.

Es importante resaltar que en los últimos cinco años en Colombia se han estado haciendo esfuerzos para desarrollar sistemas de procesamiento digital de imágenes, como es el caso de la Universidad Popular del Cesar donde han diseñado y desarrollado un *software* para identificar macrales en imágenes microestructurales de carbones a través de la transformada estándar de Fourier [65]; y en la Universidad Nacional de Medellín por medio de luz fluorescente están caracterizando carbones respecto al análisis petrográfico y están correlacionando mantos por asociación de liptinitas [66].

## Conclusiones

Es necesario tener un sistema de clasificación unificado para la clasificación de las diferentes morfologías del carbonizado con el propósito de comparar resultados de otras investigaciones.

La clasificación dada por Álvarez y Lester que considera diferencias físicas y propone 9 tipos de carbonizado es quizás la más adecuada para la clasificación de los morfotipos de carbonizado.

Para propósitos del proceso de combustión se recomienda clasificar los carbonizados en tres grupos, dependiendo del espesor medio de pared, en carbonizados de pared delgada (*Tenuisphere* y *Tenuinetwork*), de pared gruesa (*Crassisphere*, *Crassinetwerk* y *Mixed Porous*) y carbonizados

sólidos (*Mixed Dense, Solid/Fusinoid e Inertoid*), dado que los carbonizados de pared delgada queman más rápidamente que los carbonizados de pared gruesa y estos a su vez más rápido que los carbonizados tipo sólido.

En los estudios de producción y caracterización de carbonizados se deben considerar variables del proceso de desvolatilización como velocidad de calentamiento, atmósfera, tiempo y temperatura de desvolatilización, entre otras; al igual que características del carbón como tamaño de partícula, tipo y rango de carbón y composición maceral y mineral.

Una clasificación automática por análisis de imagen aumenta la confiabilidad de los resultados, ya que disminuye la subjetividad del análisis y aumenta la reproducibilidad del mismo, además de que se pueden considerar un mayor número de datos por muestra, siendo los resultados más representativos.

## Agradecimientos

Los autores dan sus sinceros agradecimientos a COLCIENCIAS por su soporte financiero, a University of Nottingham y a la Universidad del Valle.

## Referencias

1. D.W. Van-krevelen. *COAL: Typology, Physics, Chemistry Constitution*. 3.<sup>a</sup> ed. Elsevier Science Publishers B.V. 1961.
2. S. Rastogi, G.E. Klinzing, W.M. Proscia. "Morphological characterization of coal under rapid heating Devolatilization". *Powder Technology*. Vol. 88. 1996. pp. 143-154.
3. A.G. Borrego, G. Marbán, M.J.G. Alonso, D. Álvarez, R. Menéndez. "Maceral effects in the determination of proximate volatiles in coals" *Energy & Fuel*. Vol. 14. 2000. pp. 117-126.
4. G. De la Puente, M. J. Iglesias, E. Fuente, J.J. Pis. "Changes in the structure of coals of different rank due to oxidation – effects on pyrolysis behavior". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 47. 1998. pp. 33-42.
5. M.J.G. Alonso, A.G. Borrego, D. Álvarez, J.B. Parra, R. Menéndez. "Influence of pyrolysis temperature on char

- optical texture and reactivity". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 58-59. 2001. pp. 887-909.
6. M. Cloke, E. Lester. "Characterization of Coals for Combustion using Petrographic Analysis: a Review". *Fuel*. Vol. 73. N.º 3. 1994. pp. 315-320.
  7. X. Shu, X. Xu. "Study on morphology of chars from coal pyrolysis". *Energy & Fuels*. Vol. 15. 2001. pp. 1347-1353.
  8. J. Yu, J. Lucas, T. Wall, G. Liu, C. Sheng. "Modeling the development of char structure during the rapid heating of pulverized coal". *Combustion and Flame*. Vol. 136. 2004. pp. 519-532.
  9. S.L. Bend, I.A.S. Edwards, H. Marsh. "Petrographic characterization of coals to relate to combustion efficiency". Proceeding of the 1989 International Conference on Coal Science. Tokio. 1989. pp. 437-440.
  10. M.J.G. Alonso, A.G. Borrego, D. Álvarez, R. Menéndez. "Pyrolysis behaviour of coals at different temperatures". *Fuel*. Vol. 78. 1999. pp. 1501-1513.
  11. A. Arenillas, F. Rubiera, C. Pevida, J.J. Pis. "A comparison of different methods for predicting coal devolatilisation kinetics". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 58-59. 2001. pp. 685-701.
  12. S. Bend, I. Edwards, H. Marsh. "The influence of rank upon char morphology and combustion". *Fuel*. Vol. 71. 1992. pp. 493-501.
  13. J.H. Slaghuis, L.C. Ferreira, M.R. Judo. "Volatile material in coal: effect of inherent mineral matter". *Fuel*. Vol. 70. 1991. pp. 471-473.
  14. A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, M.J. Cuesta, M.J. Iglesias, A. Jiménez, I. Suárez-Ruiz. "Thermal behaviour during the pyrolysis of low rank perhydrous coals". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vol. 68-69. 2003. pp. 371-385.
  15. D. Zhang, T.F. Wall, D.J. Harris, I.W. Smith, J. Chen, B.R. Stanmore. "Experimental studies of ignition behavior and combustion reactivity of pulverized fuel particles". *Fuel*. Vol. 71. 1992. pp. 1239-1246.
  16. J. Yu, V. Strezov, J.A. Lucas, T.F. Wall. "Swelling behaviour of individual coal particles in the single particle reactor". *Fuel*. Vol. 82. 2003. pp. 1977-1987.
  17. T.K. Gale, C.H. Bartholomew, T.H Fletcher. "Decreases in the swelling and porosity of bituminous coals during devolatilization at high heating rates". *Combustion and Flame*. Vol. 100. 1995. pp. 94-100.
  18. P.J. Street, R.P. Weight, P. Lightman. "Further investigations of structural changes occurring in pulverized coal". *Fuel*. Vol. 48. 1969. pp. 343-365.
  19. P. Lighman, P.J. Street. "Microscopic examination of heat treated pulverized coal particles". *Fuel*. Vol. 47. 1968. pp. 7-28.
  20. B.N. Nandi, T.D. Brown, G.K. Lee. "Inert coal macerals in combustion". *Fuel*. Vol. 56. 1977. pp. 125-130.
  21. L.H. Hamilton, A.B. Arlying, M. Shibaoka. "A new experimental device for pyrolysing coal particles under controlled conditions over a wide range of heating rates". *Fuel*. Vol. 58. 1979. pp. 873-876.
  22. L.H. Hamilton. "A preliminary account of char structures produced from Liddell vitrinite pyrolysed at various heating rates". *Fuel*. Vol. 59. 1980. pp. 112-116.
  23. L.H. Hamilton. "Char morphology and behaviour of Australian vitrinites of various rank pyrolysed at various heating rates". *Fuel*. Vol. 60. 1981. pp. 909-913.
  24. M. Shibaoka. "Microscopic investigation of unburnt char in fly ash". *Fuel*. Vol. 64. 1985. pp. 263-269.
  25. R.B. Jones, C.B. McCourt, C. Morley, K. King. "Maceral and rank influences on the morphology of coal char". *Fuel*. Vol. 64. 1985. pp. 1460-1467.
  26. C. Tsai, A. Scaroni. "The structural changes of bituminous coal particles during the initial stages of pulverized coal combustion". *Fuel*. Vol. 66. 1987. pp. 200-206.
  27. J.G. Bailey, A. Tate, C.F.K. Diessel, T.F. Wall. "A char morphology system with applications to coal combustion". *Fuel*. Vol. 69. 1990. pp. 225-239.
  28. C.G. Thomas, M. Shibaoka, E. Gawronski. "Reactive (fusible) inertinite in pulverized fuel combustion: 1. A laser microreactor technique". *Fuel*. Vol. 72. 1993. pp. 907-912.
  29. C.G. Thomas, M. Shibaoka, E. Gawronski. "Reactive (fusible) inertinite in pulverized fuel combustion: 2. Determination of reactive (fusible) inertinite". *Fuel*. Vol. 72. 1993. pp. 913-919.
  30. P. Rosenberg, H. Petersen, E. Thomsen. "Combustion char morphology related to combustion temperature and coal petrography". *Fuel*. Vol. 75. N.º 9. 1996. pp. 1071-1082.
  31. Y.S. Zheng, Z.-J. Wang. "Distribution and burning modes of char particles during combustion". *Fuel*. Vol. 75. 1996. pp. 1434-1440.
  32. D. Álvarez, E. Lester. *Atlas of Char Occurrences*. Combustion Working Group, Commission III. Internaciona Conference on Coal Petrology – ICCP. 2001.
  33. A.F. Rojas. *Estudio cinético de la combustión del char de carbón pulverizado*. Tesis presentada a la Universidad del Valle. Cali. Para optar al grado de Doctor en Ingeniería. 2005.
  34. M.-L. Chan, J.M. Jones, M. Pourkashanian, A. Williams. "The oxidative reactivity of coal chars in relation to their structure". *Fuel*. Vol. 78. 1999. pp. 1539-1552.

35. B. Valentim, M.J. Lemos de Sousa, P. Abelha, D. Boavida, I. Gulyurlu. "Relation between the petrographic composition of coal and the morphology of pyrolysis char produced in fluidised bed". *Energy & Fuels*. Vol. 18. 2004. pp. 611-618.
36. M. Shibaoka. "Combustion of coal in thin sections". *Fuel*. Vol. 48. 1969. pp. 285-295.
37. M. Shibaoka, C.G. Thomas, B.C. Young. "The influence of rank and maceral composition on combustion of pulverized coal". *Proceedings of the 1985 International Conference on Coal Science*. NEDO. 1985. pp. 665-668.
38. R.B. Jones, C.B. McCourt, C. Morley, K. King. "Maceral and rank influences on the morphology of coal char". *Fuel*. Vol. 64. 1985. pp. 1460-1467.
39. C.G. Thomas, M. Shibaoka, E. Gawronski, M.E. Gosnell, D. Pong-anant, L.F. Brunckhorst, M.R. Salehi. "Swelling and plasticity of inertinite in pf combustion". *Proceedings of the 1989 International Conference on Coal Science*. NEDO. Tokyo. 1989. pp. 213-216.
40. N. Oka, T. Murayama, H. Matsuoka, S. Yamada, T. Yamada, S. Shinozaki, M. Shibaoka, C. Thomas. "The influence of rank and maceral composition on ignition and char burnout of pulverized coal". *Fuel Processing Technology*. Vol. 15. 1987. pp. 213-224.
41. R. Menéndez, A.G. Borrego, J. Bailey, E. Fuente, D. Álvarez. "The effect of inertinite content on coal combustion reactivity". *Coal Science and Technology*. Vol. 24. 1995. pp. 303-306.
42. A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, J.M. Jones, A. Williams. "The effect of the textural properties of bituminous coal chars on NO emissions". *Fuel*. Vol. 78. 1999. pp. 1779-1785.
43. A. Arenillas, F. Rubiera, J. Parra, J.J. Pis. "Influence of char structure on reactivity and nitric oxide emissions". *Fuel Processing Technology*. Vol. 77-78. 2002. pp. 103-109.
44. H. Petersen. "Morphology, formation y palaeo-environmental implications of naturally formed char particles in coals and carbonaceous mudstones". *Fuel*. Vol. 77. N.º 11. 1998. pp. 1177-1183.
45. J. Yu, D. Harris, J. Lucas, D. Roberts, H. Wu, T. Wall. "Effect of pressure on char formation during pyrolysis of pulverized coal". *Energy & Fuel*. Vol. 18. 2004. pp. 1346-1353.
46. K. Matsuoka, H. Akiho, W. Xu, R. Gupta, T.F. Wall, A. Tomita. "The physical character of coal char formed during rapid pyrolysis at high pressure". *Fuel*. Vol. 84. 2005. pp. 63-69.
47. D. Zeng, T.H. Fletcher. "Effects of Pressure on Coal Pyrolysis and Char Morphology". *Energy & Fuel*. Vol. 19. 2005. pp. 1828-1838.
48. L. Joyce. *Images analysis: principles and practice*. Joyce Loebt Ltda. Gateshead. England. 1985.
49. M. Allen. *Profile analysis of bulk particulate materia*. Ph. D. Thesis. Department of Mineral Resources Engineering. University of Nottingham. Nottingham. United Kingdom. 1993.
50. A. Sanyal. "The role of coal macerals in combustion". *Journal of the Institute of Energy*. 1983. pp. 92-95.
51. D. Álvarez. *Estructura del chars y su influencia sobre la combustión del carbón*. Tesis de Doctorado. Universidad de Oviedo. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica. Oviedo. España. 1997.
52. T. Wu, M. Cloke, R. Barranco, E. Lester. "Investigation of char morphology using image analysis". *12th Int. Conference on Coal Science*. 2003. pp. 2C3.
53. T. Wu, M. Cloke, R. Barranco, E. Lester. "The relationship between char morphology and its parental coal properties". *12th Int. Conference on Coal Science*. 2003. pp. 2C4.
54. M. Cloke, T. Wu, R. Barranco, E. Lester. Char characterization and its application in a coal burnout model. *Fuel*. Vol. 82. 2003. pp. 1989-2000.
55. E. Lester. *The characterisation of coals for combustion*. Ph. D. Thesis. University of Nottingham. England. 1994.
56. R. Hurt, A. Davis, Y.C. Yang, T.J. Headley, G.D. Mitchell. "Residual carbon from pulverized coal fired boilers: 2. Morphology and physicochemical properties". *Fuel*. Vol. 74. N.º 9. 1995. pp. 1297-1306.
57. Y. Chen, N. Shah, A. Braun, F.E. Huggins, G.P. Huffman. "Electron Microscopy Investigation of Carbonaceous Particulate Matter Generated by Combustion of Fossil Fuels". *Energy & Fuels*. Vol. 19. 2005. pp. 1644-1651.
58. H. Wu, G. Bryant, T. Wall. "The effect of pressure on ash formation during pulverized coal combustion". *Energy & Fuels*. Vol. 14. 2000. pp. 745-750.
59. E. Lester, M. Allen, M. Cloke, N.J. Miles. "Image analysis techniques for petrographic analysis". *Fuel Processing Technology*. Vol. 36. 1993. pp. 17-24.
60. E. Lester, M. Cloke, M. Allen. "Char characterization using image analysis technology". *Energy & Fuels*. Vol. 10. 1996. pp. 696-703.
61. E. Lester, D. Watts, M. Cloke. "A novel automated image analysis method for maceral analysis". *Fuel*. Vol. 81. N.º 17. 2002. pp. 2209-2217.
62. R. Barranco, M. Cloke, E. Lester. "Prediction of the burnout performance of some South American coals using a drop-tube furnace". *Fuel*. Vol. 82. 2003. pp. 1893-1899.

63. G. Liu, P. Benyon, K. Benfell, G. Bryant, A.G. Tate, R.K. Boyd, D.J. Harris, T.F. Wall. "The porous structure of bituminous coal chars and its influence on combustion and gasification under chemically controlled conditions". *Fuel*. Vol. 79. 2000. pp. 617-626.
64. L. Tang, R. Gupta, C. Sheng, T. Wall. "The char structure characterization from the coal reflectogram". *Fuel*. Vol. 84. 2005. pp. 1268-1276.
65. D. Fernández, K. Mejía, J. Peña, C. Torres. "Diseño y desarrollo de un *software* para la discriminación e identificación de macerales en muestras de carbón empleando procesamiento digital de imágenes correlación digital". *Revista Colombiana de Física*. Vol. 35. 2003. pp. 360-363.
66. A. Blandón, A. Restrepo. "Correlación de mantos de carbón a partir de la aplicación del análisis de imagen al estudio de los macerales liptiníticos del carbón". *VI Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología del Carbón*. Memorias en formato CD-Rom. Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín. 2003.