

Caracterización morfológica del carbonizado de carbones pulverizados: determinación experimental

Char morphology characterization from pulverized coals: experimental determination

Andrés Felipe Rojas G ^{a,*}, Juan Manuel Barraza Burgos ^b

^a Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira, Carrera 32 Chapinero, Vía Candelaria, Palmira, Valle del Cauca, Colombia.

^b Universidad del Valle, Ciudad Universitaria Meléndez. Calle 13 N.º 100-00, Cali, Colombia

(Recibido el 10 de agosto de 2007. Aceptado el 9 de noviembre de 2007)

Resumen

Durante el proceso de desvolatilización, las partículas de carbón cambian su estructura debido a la liberación de su materia volátil, obteniéndose un sólido poroso rico en carbono fijo (Carbonizado) con diferentes morfologías. Se obtuvieron carbonizados a partir de tres carbones bituminosos (La Yolanda, El Cerrejón y Thoresby) en un reactor tubular, a tres temperaturas (900, 1000 y 1100°C) y tres tiempos (100, 150 y 300 ms) de desvolatilización. Estas morfologías se identificaron usando una técnica automática de análisis de imagen. Por medio de esta técnica de análisis de imagen se determinó el área promedio de partícula de cada muestra de carbonizado, el espesor medio de pared, el porcentaje de espesor de pared menor a 3 y 5 μm , la porosidad y el porcentaje de cada uno de los morfotipos del carbonizado. Se encontró que tanto la porosidad como el espesor de pared menor a 3 y 5 μm , disminuyen con el aumento de la temperatura y el tiempo de desvolatilización, mientras que el espesor medio de pared aumenta con el incremento en estos mismos parámetros. También se encontró que el carbón El Cerrejón produce carbonizados *tenuisphere* en mayor proporción, mientras que el carbón La Yolanda genera principalmente carbonizados *crassinetwork*.

----- **Palabras clave:** morfología del carbonizado, carbón pulverizado, reactor tubular, análisis de imagen.

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 2 + 271 70 00, fax: + 57 + 2 + 271 70 08, correo electrónico: afrojasgo@unal.edu.co (A. Rojas)

Abstract

During the devolatilisation process, coal particles change their structure due to the liberation of its volatile matter. A porous solid rich in fixed carbon (“Char”) with different morphologies is obtained. At a tubular reactor the chars from three bituminous coal (*La Yolanda*, *El Cerrejón* and Thoresby), three devolatilization temperatures (900, 1000 and 1100°C) and three times (100, 150 and 300 ms) were obtained. Those morphologies were identified using an automatic image analysis technique. By this technique, the average area, the half wall-thickness, the percentage of smaller wall-thickness to 3 and 5 μm , the porosity and the percentage of morphotypes for each particle char sample was determined. It was found that both the porosity and the smallest wall-thickness to 3 and 5 μm , decreased with the increase of the devolatilization time and temperature. The half wall-thickness had a contrary behaviour. It was also found that the coal from *El Cerrejón* produced high concentration of tenuisphere chars, while the coal from *La Yolanda* generates mainly crassinetwork chars.

----- **Keywords:** char morphology, pulverized coal, tube reactor, image analysis.

Introducción

La combustión de carbón pulverizado bajo condiciones experimentales que prevalecen en un quemador industrial se presenta como un proceso de dos etapas [1]. La primera etapa es la formación del carbonizado y consiste de una rápida pirólisis durante la cual se producen gases, materiales volátiles y productos de alquitrán no volátiles, acompañado por drásticos cambios en la morfología y estructura molecular del sólido remanente a través de la desvolatilización de las partículas de carbón (formación del carbonizado). 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. En el pasado [2, 3, 4, 5] se 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 porosidad, forma, tamaño y tipo de poro, espesor de pared, forma de la partícula, dimensión externa de la partícula, y presencia de anisotropía [6,7]. En este trabajo se emplea la clasificación presentada por Álvarez y Lester [8] la cual se muestra en la Tabla 1. En esta tabla se presenta el nombre de cada tipo de carbonizado tanto en español como su equivalente en inglés.

El tipo de carbonizado formado durante la desvolatilización depende de variables tales como macerales presentes en el carbón, rango del carbón, tamaño de partícula, temperatura de formación del carbonizado, presencia de ciertos tipos de minerales [9], contenido de microlitotipos y litotipos [5], velocidad de calentamiento durante la desvolatilización, atmósfera gaseosa [10] y tiempo de residencia [11]. Rojas [12] presenta una revisión de la literatura de las teorías de formación del carbonizado, de su clasificación y de las variables que afectan el tipo de carbonizado formado.

Las diferencias en la morfología del carbonizado generan variaciones en su reactividad, y por ende afecta la eficiencia en la combustión del carbón

pulverizado en plantas de energía. El conocimiento de esta reactividad es de gran importancia en el uso de la industria de quemadores para permitir la optimización del diseño de hornos, ya que el sobre-dimensionamiento es anti-económico, mientras que un sub-dimensionamiento lleva a enfriamiento de las partículas del carbonizado generando pérdida de carbono inquemado [13]. Esto indica que es necesario un buen conocimiento del tipo de carbonizado que se está formando durante la primera etapa de la combustión (desvolatilización del carbón), lo cual se logra con técnicas automáticas de análisis de imagen.

El análisis de imagen se ha definido [14] como la cuantificación de algunos parámetros que hacen parte de una imagen dando una respuesta en términos de no imagen. También se ha definido [15] como el análisis cuantitativo de datos numéricos, geométricos y densimétricos a partir de un objeto microscópico o macroscópico. Los sistemas básicos de análisis de imagen se clasifican en tres categorías: Manual, Semi – Automático 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 al 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.

El análisis de imagen 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, además de que aumenta la repetibilidad de los análisis. Estos sistemas presentan algunas desventajas importantes 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 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 aumentan el costo del equipo (además la calibración consume tiempo).

Tabla 1 Clasificación morfológica del carbonizado

Grupo	Tipo de Carbonizado	Características
Cenosférico	Cenosfera de pared delgada "Tenuisphere, TS"	Formas desde esférica hasta sub-esférica, 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 "Crassisphere, CS"	Formas desde esférica hasta sub-esférica, una simple cámara principal, presenta pronunciada porosidad secundaria y/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 "Tenuinetwork, TN"	Formas desde alargadas hasta rectangulares, muchas cámaras alargadas y sub-paralelas, con porosidad $\geq 70\%$, el 75% del espesor de la pared es $\leq 5\mu\text{m}$.
	Red de pared Gruesa "Crassinetwork, CN"	Formas desde alargadas hasta rectangulares, muchas cámaras alargadas y sub-paralelas porosidad $\leq 75\%$, el 75% del espesor de la pared es $\geq 5\mu\text{m}$.
	Mezcla de Poros y Sólido (predomina la porosidad) "Mixed Porous, MP"	Variedad de formas, porosidad entre el 40 y el 70%, el 75% del espesor de la pared es $\geq 5\mu\text{m}$.
Sólido	Mezcla de Poros y Sólido (predomina la parte sólida) "Mixed Dense, MD"	Partículas sólidas angulares con poca porosidad, porosidad $\leq 40\%$, espesor de pared variable.
	Inertoide "Inertoid, I"	Partícula sólida masiva, densa, con poca o nada porosidad, porosidad entre el 0 y el 40%, espesor de la pared $\geq 5\mu\text{m}$.
	Sólido / Fusinoide "Fusinoide/Solid, FS"	Estructura celular heredada de la fusinita, partícula sólida con porosidad $\leq 5\%$.
	Fragmento "Fragment, F"	Partícula densa con un tamaño menor a 10 μm .

El objetivo de este trabajo es identificar, clasificar y caracterizar, respecto al área, diámetros máximo y mínimo de Feret, número de poros, porosidad, porcentaje del espesor de pared menor a 3 y 5 μm , y espesor medio de pared, los dife-

rentes morfotipos de carbonizados producidos en un reactor tubular de caída a tres tiempos y tres temperaturas de desvolatilización a partir de tres carbones bituminosos, usando la técnica automática de análisis de imagen.

Parte experimental

Selección, preparación y análisis de los carbones. Se seleccionaron dos carbones bituminosos colombianos, uno procedente de la mina La Yolanda (Valle del Cauca) y el otro de la mina El Cerrejón zona norte (La Guajira), y un carbón de la mina Thoresby (Inglaterra), los cuales se caracterizaron respecto a su análisis próximo y elemental. Para estos análisis y para la desvolatilización en el analizador termogravimétrico (TGA) y en el reactor de caída, las muestras se redujeron de tamaño en un molino de bolas y se clasificaron a tamaños menores de 75 μm .

Obtención y preparación de las probetas de carbonizado. Los carbonizados se obtuvieron en un reactor tubular de caída, el cual hace parte de un sistema de desvolatilización que trabaja en continuo, donde se alimenta nitrógeno y carbón en una misma corriente, buscando que los tiempos de desvolatilización del carbón en la zona isotérmica del horno sean del orden de milisegundos. Rojas [16] presenta un esquema del sistema de desvolatilización y las especificaciones de los equipos. Los carbones fueron desvolatilizados en tres tiempos (100, 150 y 300 ms) y a tres temperaturas (900, 1000 y 1100°C), con velocidades de calentamiento del orden de 10^4 K/s. Las muestras de carbonizado se mezclan con una resina líquida que contiene bisfenol- α -diglicidil-éter y con un endurecedor que contiene tri-etilen-tetramina. El procedimiento de preparación de los bloques de carbonizado se inicia mezclando 3 partes de endurecedor por 25 partes en peso de resina. Al mezclarse estos componentes se generan pequeñas burbujas de aire que posteriormente se extraen por medio de un desecador, que trabaja al vacío, durante un tiempo de 10 min. Después de este tiempo, se adicionan aproximadamente 2 gramos de esta mezcla a moldes plásticos. Teniendo la mezcla de resina y endurecedor en los moldes, se adicionan entre 100 y 200 mg de carbonizado, el cual se suspende en la mezcla líquida por medio de una ligera agitación manual. Durante esta agitación es probable que se formen burbujas de aire, las cuales se retiran de la misma manera como

se hizo con la mezcla líquida. Los moldes con la suspensión de carbonizado se exponen a temperatura ambiente y a presión atmosférica para que se endurezca por un tiempo aproximado de 6 horas. Posteriormente se adicionan entre 8 a 10 g de la suspensión líquida al molde para completar el bloque de carbonizado. De igual manera se deja que la suspensión líquida adicional se endurezca por un tiempo de aproximadamente 8 horas. Finalmente, los bloques se remueven del molde, se cortan para tener una superficie plana y se pulen usando una pulidora de marca Struers Pedemat Rotapol para su posterior análisis.

Análisis de imagen. Los bloques pulidos que contienen el carbonizado se llevan al sistema de análisis de imagen para su caracterización morfológica. Este sistema de análisis de imagen está constituido por un microscopio, un computador Pentium III a 850 MHz que utiliza un software llamado KS400 versión 3.1 desarrollado por Imaging Associates Ltda., una cámara digital Zeiss Axiocam Colour que está acoplada a un microscopio y conectada al computador por medio de un cable de fibra óptica delgado que va a una tarjeta de interfase PCI para adquisición de las imágenes, además tiene una línea de control a 200 Mbit/s. La cámara captura las imágenes provenientes del microscopio, las digitaliza en una matriz de 1300 x 1300 píxeles y las almacena en la memoria del disco duro del computador para su posterior procesamiento [17, 18]. El sistema captura las imágenes de 1000 partículas, las cuales caracteriza respecto a: área, diámetro máximo y mínimo de Feret, número de poros, porcentaje de espesor de pared menor a 3 y a 5 μm , espesor medio de pared, porosidad y esfericidad. Esta información se correlaciona usando el programa de análisis de imagen para determinar el morfotipo de carbonizado de cada partícula. Posteriormente, el programa guarda toda la información en un archivo en formato Excel.

Resultados y discusión

Caracterización de los carbones. En la tabla 2 se muestran los resultados del análisis próximo

de los tres carbones. En esta tabla se aprecia que el carbón de La Yolanda tiene mayor contenido de carbono fijo, una mayor relación combustible (CF/MV), es el de mayor rango y por ende tiene el mayor poder calorífico de los tres. El carbón El Cerrejón tiene menor relación combustible (CF/MV), mayor contenido de humedad y de materia volátil. El carbón Thoresby se caracteriza por tener mayor contenido de ceniza y menor poder calorífico. El análisis elemental que se presenta

en la tabla 3, corrobora los resultados del análisis próximo ya que el carbón La Yolanda tiene el mayor contenido de carbono elemental, menor relación atómica H/C y menor contenido de oxígeno. El carbón del Cerrejón se caracteriza por tener mayor contenido de hidrógeno y el menor contenido de azufre total. El carbón Thoresby presenta mayor contenido de oxígeno y azufre, con la mayor relación H/C y O/C, además, reporta el menor contenido de carbono elemental.

Tabla 2 Análisis próximo

<i>Carbón</i>	<i>Humedad</i>	<i>% en base seca</i>			<i>Relación</i>	<i>Poder Cal.</i>	<i>Reflect. Aleatoria de la Vitrinita</i>
	<i>%</i>	<i>MV</i>	<i>CF</i>	<i>Cz</i>	<i>CF/MV</i>	<i>BTU/Lb</i>	<i>VRo</i>
La Yolanda	0,98	28,82	55,57	15,61	1,93	12.81	0,98
El Cerrejón	8,77	35,55	52,77	11,68	1,48	11.52	0,55
Thoresby	3,15	26,70	50,60	22,70	1,89	10.48	0,70

Tabla 3 Análisis elemental

<i>Carbón</i>	<i>%C</i>	<i>%H</i>	<i>%N</i>	<i>%S</i>	<i>%O^a</i>	<i>H/C</i>	<i>O/C</i>
La Yolanda	85,41	5,58	1,32	1,38	6,31	0,78	0,06
El Cerrejón	82,35	5,92	1,32	0,88	9,53	0,86	0,09
Thoresby	79,50	5,70	1,40	2,20	11,2	0,87	0,11

^a el oxígeno se determina por diferencia

Composición morfológica de los carbonizados

La morfología del carbonizado se define como una descripción empírica de su tamaño, apariencia, espesor de pared, macroporosidad, y anisotropía óptica de su superficie. Estas y otras características fueron determinadas en este trabajo para identificar los diferentes tipos de carbonizado. En la tabla 4 se muestran las formas típicas de las diferentes morfologías de los carbonizados encontradas en este trabajo, con su respectiva caracterización.

En las figuras 1, 2 y 3 se muestra la distribución de los diferentes tipos de morfologías de carbonizado, obtenidos a tres tiempos y tres temperaturas de desvolatilización en el reactor tubular de caída, de los carbones La Yolanda, El Cerrejón y Thoresby, respectivamente. En estas figuras se observa que, en términos generales, los tres carbones desarrollaron una mayor proporción de morfologías tipo esféricas (*CS*), media proporción de *CN*, *TN*, *TS*, *I* y *F*, y baja proporción de morfologías tipo mezcla de poros y parte sólida (*MP* y *MD*), mientras que la proporción de morfotipos sólido-fusinoide permaneció aproximadamente constante.

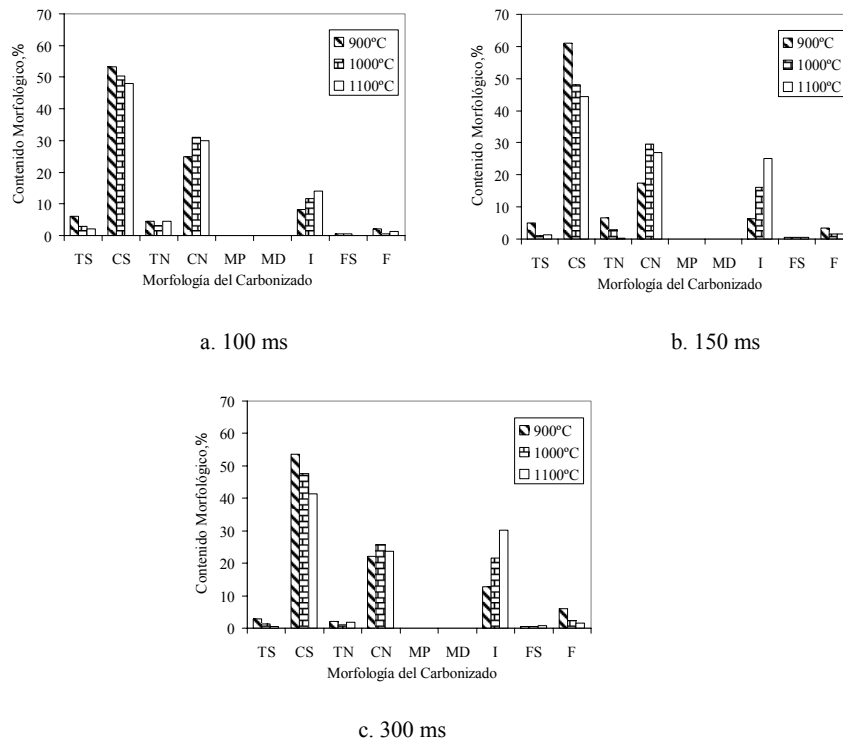


Figura 1 Composición morfológica de los carbonizados del carbón La Yolanda

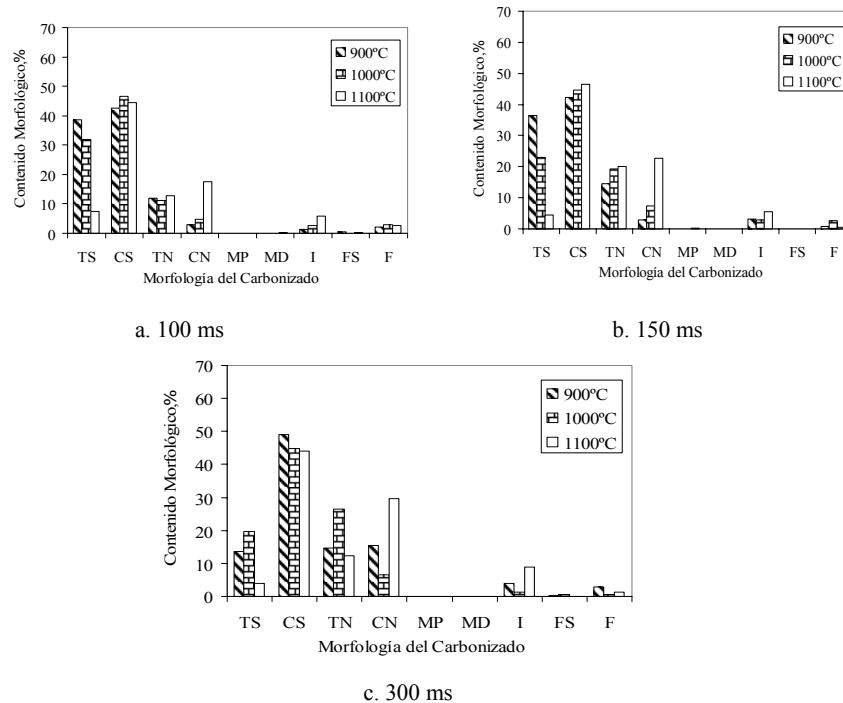




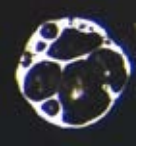






Figura 2 Composición morfológica de los carbonizados del carbón El Cerrejón

Tabla 4 Morfotipos de carbonizado encontrados en este trabajo con sus respectivas características

Tipo de carbonizado	Imagen del carbonizado	Características de la imagen	Tipo de carbonizado	Imagen del carbonizado	Características de la imagen
Tenuisphere		<p>Área: 229,37 μm^2 Feretmax: 58,36 μm Feretmin: 47,57 μm Número de poros: 1 % menor a 3 μm: 56% % menor a 5 μm: 76% Porosidad: 85,72%</p>	Mixed Dense		<p>Área: 3.290,27 μm^2 Feretmax: 101,62 μm Feretmin: 65,92 μm Número de poros: 6 % menor a 3 μm: 20% % menor a 5 μm: 25% Porosidad: 18,7%</p>
Crassisphere		<p>Área: 8.056,34 μm^2 Feretmax: 185,23 μm Feretmin: 153,28 μm Número de poros: 1 % menor a 3 μm: 1% % menor a 5 μm: 14% Porosidad: 63%</p>	Inertoid		<p>Área: 2.256,09 μm^2 Feretmax: 107,31 μm Feretmin: 42,63 μm Número de poros: 3 % menor a 3 μm: 11% % menor a 5 μm: 37% Porosidad: 21,9%</p>
Tanuinetwork		<p>Área: 1.283,02 μm^2 Feretmax: 82,61 μm Feretmin: 76,09 μm Número de poros: 7 % menor a 3 μm: 38% % menor a 5 μm: 58% Porosidad: 73,3%</p>	Solid/Fusinoid		<p>Área: 2.151,19 μm^2 Feretmax: 71,40 μm Feretmin: 43,05 μm Número de poros: 1 % menor a 3 μm: 43% % menor a 5 μm: 86% Porosidad: 9,08%</p>
Crassinetwork		<p>Área: 10.058,19 μm^2 Feretmax: 320,22 μm Feretmin: 176,47 μm Número de poros: 20 % menor a 3 μm: 3% % menor a 5 μm: 14% Porosidad: 71,5%</p>	Fragment		<p>Área: 2.713,02 μm^2 Feretmax: 71,40 μm Feretmin: 42,46 μm Número de poros: 0 % menor a 3 μm: 0% % menor a 5 μm: 0% Porosidad: 0%</p>
Mixed Porous		<p>Área: 3.253,80 μm^2 Feretmax: 132,58 μm Feretmin: 73,31 μm Número de poros: 9 % menor a 3 μm: 26% % menor a 5 μm: 40% Porosidad: 51,6%</p>			

Al analizar el efecto que produce la temperatura (manteniendo el tiempo de desvolatilización constante) en cada carbón, se observó que los carbonizados del carbón La Yolanda (Figura 1) presentaron disminuciones en la composición de *Tenuisphere*, *Crassispheres*, *Tenuinetwork* y *Fragments*, al aumentar la temperatura de desvolatilización. El contenido de morfotipo *Crassinetwork* muestra una tendencia a crecer con el aumento de la temperatura, presentando un máximo a 1000°C. El morfotipo *Inertoid* presenta una marcada tendencia a crecer con la temperatura, mientras que los morfotipos *Fusinoid/Solid* no varían apreciablemente con la temperatura.

Los carbonizados del carbón El Cerrejón (figura 2) se caracterizan por el decrecimiento del

contenido de *Tenuisphere* con el aumento de la temperatura, y por el contrario el morfotipo *Crassisphere*, *Crassinetwork* e *Inertoid* se incrementa con el aumento de la temperatura de desvolatilización.

El morfotipo *Fusinoid/Solid* no presenta variación apreciable con la temperatura. Para el carbón Thoresby (figura 3) el morfotipo *Tenuisphere* decrece con la temperatura y el tiempo de desvolatilización, mientras que *Tenuinetwork* permanece aproximadamente constante al variar la temperatura a 300 ms, mientras que a 100 y 150 ms tiende a incrementarse, mostrando un máximo a 1000 °C. Los morfotipos *Crassisphere*, *Crassinetwork* e *Inertoid* aumentan con la temperatura y el tiempo de desvolatilización.

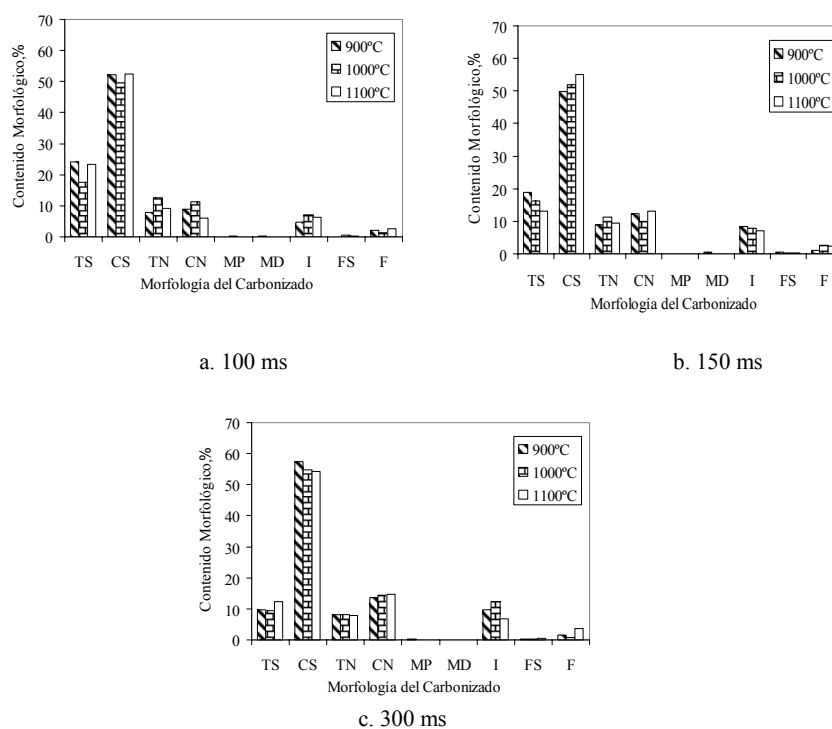


Figura 3 Composición morfológica de los carbonizados del carbón Thoresby

Al analizar el efecto que produce la variación del tiempo de desvolatilización a temperatura constante, en el carbón La Yolanda los morfotipos *Tenuisphere*, *Crassisphere*, *Tenuinetwork* y

Crassinetwork disminuyen al aumentar el tiempo de desvolatilización; mientras que los morfotipos *Inertoid* y *Fragment* aumentan con el tiempo de desvolatilización.

En el carbón El Cerrejón los morfotipos *Tenuisphere* y *Fragments* disminuyen con el aumento del tiempo de desvolatilización, las morfologías *Tenuinetwork*, *Crassinetwork* e *Inertoid* aumentan, los morfotipos *Crassisphere* y *Fusinoid/Solid* no varían con el tiempo. En el carbón Thoresby al aumentar el tiempo de desvolatilización, disminuye la generación del carbonizado de tipo *Tenuisphere* y *Tenuinetwork* y aumentan los morfotipos *Crassisphere*, *Crassinetwork*, *Inertoid* y *Fusinoid/Solid*. Esto ocurre porque a mayor tiempo y temperatura de desvolatilización la estructura química del carbonizado formado es más compleja generando partículas de pared más gruesa.

Clasificación morfológica de los carbonizados por grupos. Los diferentes morfotipos de los carbonizados se clasificaron en tres principales grupos: carbonizados de pared delgada (*Tenuisphere* y *Tenuinetwork*), carbonizados de pared gruesa (*Crassisphere* y *Crassinetwork*) y carbonizados sólidos (*Mixed Porous*, *Mixed Dense*, *Inertoid*, *Fusinoid/Solid* y *Fragments*). Esta clasificación, que depende del espesor de pared, se realiza con el fin de determinar la reactividad de un carboniza-

do durante el proceso de combustión. Se considera que los carbonizados de pared delgada son los más reactivos, mientras que los de pared gruesa y sólidos son los menos reactivos [19].

En las figuras 4, 5 y 6 se presentan los resultados de la composición morfológica por grupos de los carbonizados de los carbones La Yolanda, Thoresby y El Cerrejón, respectivamente, la cual se obtuvo de acuerdo con los tres grupos anteriormente definidos. Como característica general de los carbonizados, se aprecia que para todos los carbones predominan los carbonizados de pared gruesa, presentando los carbonizados de La Yolanda la mayor proporción.

El carbón La Yolanda (Figura 4) se caracteriza por tener alta proporción de carbonizado tipo sólidos comparativamente con los otros carbones. Esto podría indicar que los carbonizados de La Yolanda son menos reactivos que los de la mina Thoresby y El Cerrejón. Esto concuerda con el hecho de que el carbón La Yolanda es el carbón de mayor rango de los tres carbones, lo cual está de acuerdo con la afirmación que a mayor rango de un carbón, menor es su reactividad en la combustión.

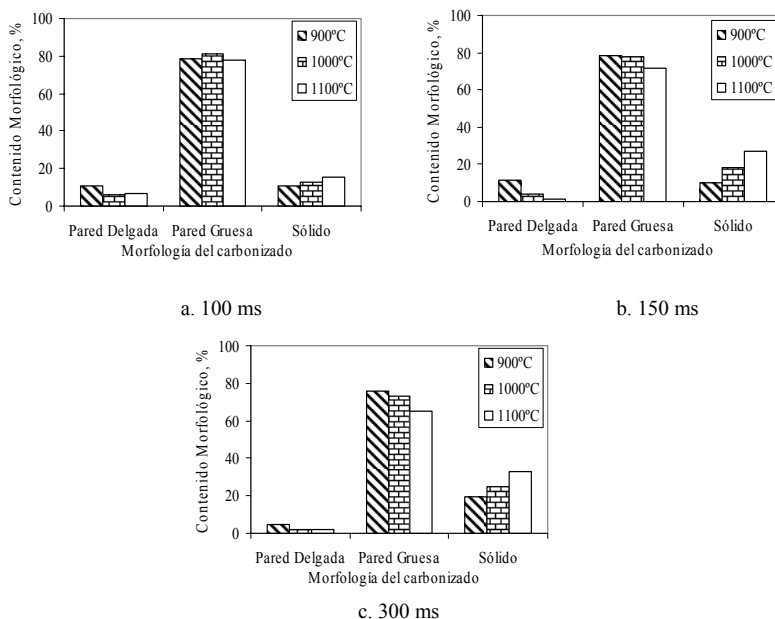


Figura 4 Composición morfológica por grupos de los carbonizados del carbón La Yolanda

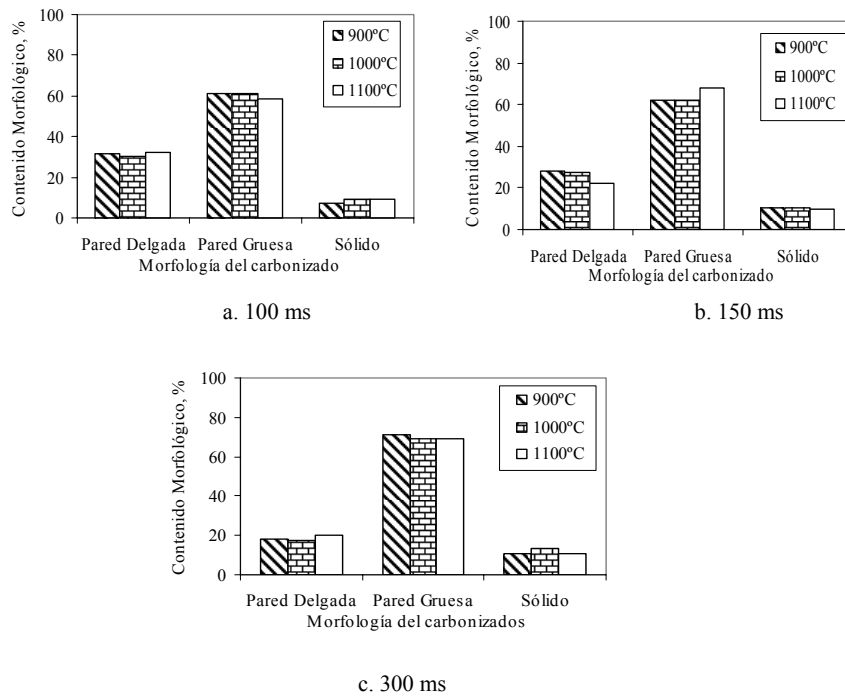


Figura 5 Composición morfológica por grupos de los carbonizados del carbón Thoresby

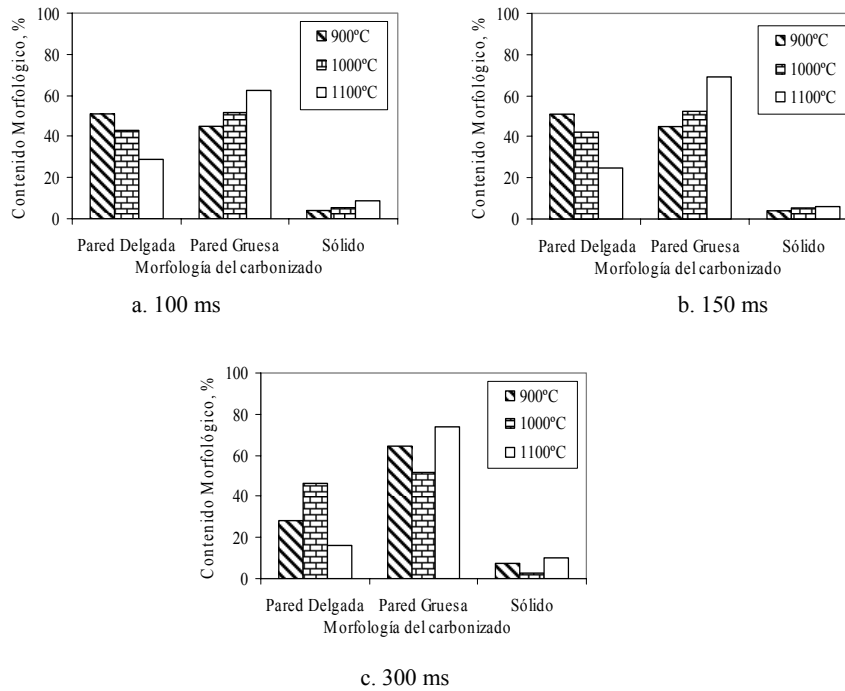


Figura 6 Composición morfológica por grupos de los carbonizados del carbón El Cerrejón

Los carbonizados procedentes del carbón Thoresby (Figura 5) presentan composición intermedia en los tres grupos morfológicos respecto a los carbonizados de los otros dos carbones, indicando que tiene reactividad intermedia. Esto sugiere que existe una gran relación entre el tipo de carbonizado formado, teniendo en cuenta el espesor de pared, con el rango del carbón que da origen al carbonizado, lo cual puede indicar que a mayor rango del carbón mayor es la proporción de carbonizado de pared gruesa y tipo sólido, formados durante la desvolatilización.

Siguiendo esta misma línea de análisis, los carbonizados del carbón El Cerrejón (Figura 6) tienen la menor composición de carbonizados de pared gruesa y mayor proporción de pared delgada comparativamente con los otros carbones; lo cual sugiere que los carbonizados del carbón El Cerrejón son los más reactivos. Es de anotar que el carbón El Cerrejón tiene el más bajo rango de los tres carbones.

Analizando los carbonizados por separado respecto a los carbones que dan su origen, se observa que a los tres tiempos de desvolatilización, la proporción de carbonizados de pared delgada del carbón La Yolanda (Figura 4), disminuye al aumentar la temperatura, mientras que la proporción de los carbonizados de tipo sólido aumenta. Los carbonizados de pared gruesa tienen otro comportamiento, pues a 150 y 300 ms la proporción de estos disminuye al aumentar la temperatura, pero a 100 ms no se aprecia un efecto con la temperatura. Para los carbonizados del carbón El Cerrejón se observa también que la proporción de morfotipos de pared delgada disminuye con la temperatura de desvolatilización, mientras que los de pared gruesa y tipo sólido aumentan. De este análisis se podría sugerir que los carbonizados de pared delgada se obtienen a baja temperatura, mientras los de pared gruesa y sólidos se obtienen a altas temperaturas. Sin embargo, en el caso del carbón Thoresby no se aprecia alguna tendencia definida de la composición morfológica, respecto a los grupos dados, con la variación de la temperatura.

Analizando ahora el efecto del tiempo de desvolatilización, a temperatura constante, sobre los grupos morfológicos, se observa que para los tres carbones en general, los carbonizados de pared delgada y gruesa disminuyen al aumentar el tiempo de desvolatilización, mientras que los de tipo sólido aumentan. Para los carbonizados de los carbones El Cerrejón y Thoresby se observa que la proporción de los morfotipos de pared delgada disminuye, en cambio los de pared gruesa y de tipo sólido aumentan con el tiempo de obtención del carbonizado. Lo anterior sugiere que, para los carbones estudiados, el tiempo de desvolatilización produce algún efecto sobre el tipo de carbonizado formado, de tal manera que a altos tiempos de desvolatilización se favorece la producción de carbonizado de tipo sólido, mientras que a cortos tiempos se producen carbonizados de pared delgada. Estos resultados podrían sugerir que la cinética de formación del tipo de carbonizado inicia a baja temperatura y corto tiempo de desvolatilización para carbonizados de pared delgada, luego pasa por carbonizados tipo pared gruesa a tiempos y temperaturas intermedias, y finalmente se producen carbonizados tipo sólido a altas temperaturas y largos tiempos de desvolatilización.

A partir de estos resultados, y de estudios previos [20] sobre reactividad intrínseca del carbonizado, se confirma que la reactividad intrínseca decrece con el incremento tanto en el tiempo como en la temperatura de desvolatilización del carbón, debido a que estos parámetros de desvolatilización incrementan el ordenamiento de la matriz carbonosa y el espesor medio de pared del carbonizado resultante.

Características superficiales de los carbonizados

La técnica de análisis de imagen empleada para determinar el tipo de carbonizado, también proporciona información respecto a las características morfológicas de las muestras, características como: área, diámetros máximo y mínimo de Feret, número de poros, porcentaje del espesor de pared menor a 3 y 5 μm , porosidad y espesor medio de pared [21, 22, 23, 24, 25]. En las tablas 5, 6

y 7 se presentan las características morfológicas promedio de área, diámetros máximo y mínimo de Feret, número de poros y el porcentaje de espesor de pared menor de 3 y de 5 micras, desarrolladas a tres tiempos y tres temperaturas de desvolatilización de los carbonizados procedentes de los carbones La Yolanda, El Cerrejón y Thoresby, respectivamente. En términos generales, para los carbonizados de los tres carbones se observa que el área, los diámetros máximo y mínimo de Feret, y el número de poros aumentan con el tiempo y con la temperatura de desvolatilización; mientras que el porcentaje de espesor de pared menor de 3 y 5 micras disminuye con el tiempo y la temperatura de desvolatilización. Además, se aprecia que los carbonizados del carbón El Cerrejón (carbón de menor rango) presentan los mayores porcentajes de espesor de pared menor a 3 y a 5 μm , mientras que estos porcentajes son menores en los carbonizados de La Yolanda (carbón de mayor rango). Los carbonizados de Thoresby presentan un comportamiento intermedio.

En las figuras 7 y 8 se muestra el porcentaje de porosidad y espesor medio de pared, respectivamente, para los carbonizados de los tres carbones.

En la figura 7 se observa que la porosidad desarrollada para los carbonizados de los tres carbones, se reduce con el tiempo y con la temperatura de desvolatilización del carbón. Caso contrario ocurre con el espesor medio de pared (Figura 8). También se observa que los carbonizados del carbón El Cerrejón (menor rango) son más porosos y de un espesor medio de pared menor que los carbonizados del carbón La Yolanda (carbón de mayor rango).

Para los carbonizados del carbón Thoresby (carbón de rango medio entre los carbones estudiados) estas características reportan comportamientos intermedios entre los otros dos carbones. Esto significa que a mayor rango del carbón, los carbonizados producidos durante el proceso de desvolatilización desarrollaran menor porosidad y mayor espesor medio de pared, lo cual explica porque los carbones de mayor rango son menos reactivos en la combustión.

Tabla 5 Características morfológicas promedio de los carbonizados del carbón La Yolanda

Temperatura De desv., °C	Tiempo de desv.,ms	Área μm^2	Feretmax μm	Feretmin μm	Número de poros	Espesor de pared menor a 3 μm , %	Espesor de pared menor a 5 μm , %
900	100	1.695,13	90,48	61,55	7	16,90	32,86
	150	1.629,16	94,45	62,19	6	16,25	32,80
	300	2.434,13	122,12	69,25	7	14,12	27,83
1000	100	2.247,47	99,28	69,23	9	13,76	27,71
	150	2.952,07	116,48	76,21	11	13,09	25,80
	300	2.611,08	119,91	68,21	8	13,04	23,96
1100	100	2.680,45	109,32	74,44	9	13,54	26,69
	150	2.739,21	119,72	70,35	8	12,40	24,12
	300	3.191,50	137,47	75,81	10	12,09	22,62

Tabla 6 Características morfológicas promedio de los carbonizados del carbón El Cerrejón

Temperatura de desv., °C	Tiempo de desv., ms	Área μm^2	Feretmax μm	Feretmin μm	Número de poros	Espesor de pared menor a $3\mu\text{m}$, %	Espesor de pared menor a $5\mu\text{m}$, %
900	100	693,43	77,79	51,18	4	26,50	51,59
	150	818,72	83,80	54,51	5	28,02	53,15
	300	1.707,97	105,41	67,20	7	20,64	41,60
1000	100	723,19	75,34	49,69	4	25,76	50,30
	150	1.052,43	94,11	60,30	5	25,64	48,63
	300	1.179,20	97,58	63,49	7	27,46	51,37
1100	100	1.968,80	108,72	70,19	10	22,22	41,84
	150	2.283,54	111,76	72,12	10	20,73	40,45
	300	2.467,25	117,88	75,68	11	19,01	37,23

Tabla 7 Características morfológicas promedio de los carbonizados del carbón Thoresby

Temperatura de desv., °C	Tiempo de desv., ms	Área μm^2	Feretmax μm	Feretmin μm	Número de poros	Espesor de pared menor a $3\mu\text{m}$, %	Espesor de pared menor a $5\mu\text{m}$, %
900	100	939,95	78,85	51,37	4	21,82	44,31
	150	1.269,68	90,84	59,14	5	18,95	40,70
	300	1.788,27	101,86	67,79	6	15,15	34,84
1000	100	1.324,68	93,90	61,68	5	20,49	42,60
	150	1.422,26	97,43	62,51	5	19,60	40,69
	300	1.537,35	95,80	63,29	6	18,36	38,17
1100	100	1.050,05	83,09	54,36	4	20,84	43,07
	150	1.305,88	90,78	58,17	5	19,92	40,96
	300	1.615,52	95,75	62,62	6	16,53	35,98

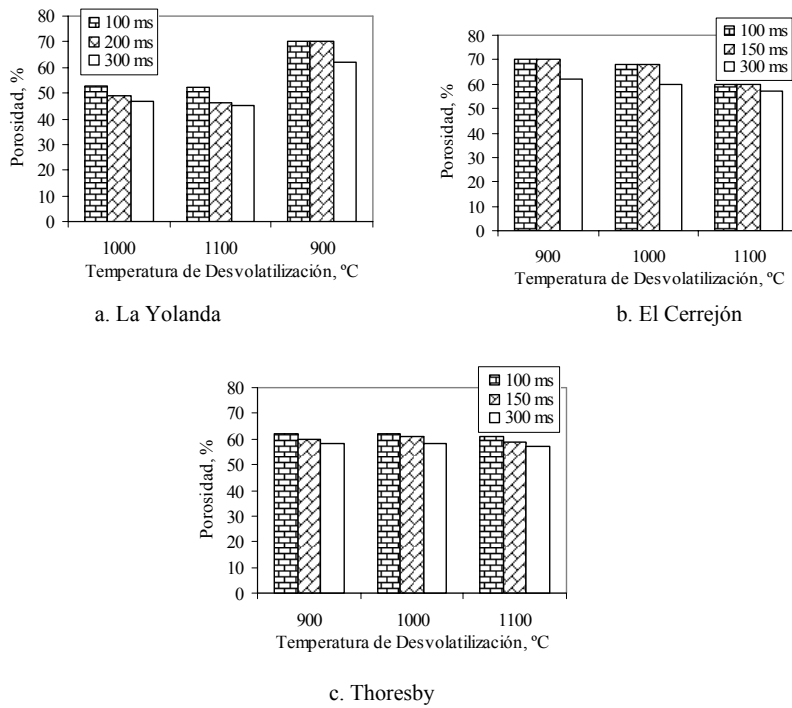


Figura 7 Porosidad de los carbonizados de los carbones

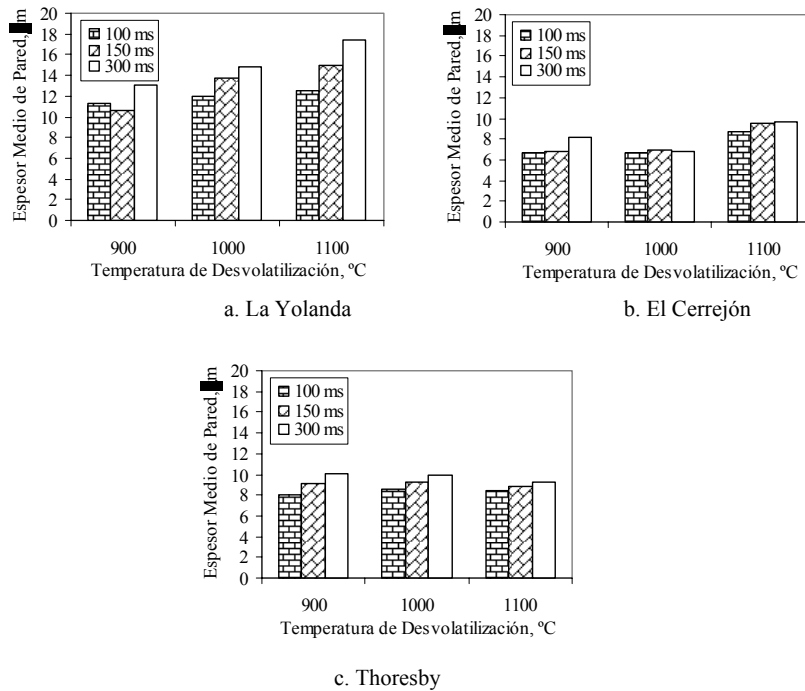


Figura 8 Espesor medio de pared de los carbonizados de los carbones

Conclusiones

Las condiciones de operación del proceso de desvolatilización en el reactor tubular (el tiempo y la temperatura de desvolatilización), determinan el tipo de carbonizado, de tal manera que a altos tiempos y temperaturas se favorece la producción de carbonizado de tipo sólido, mientras que a cortos tiempos y bajas temperaturas se producen carbonizados de pared delgada. Estos resultados pueden sugerir que la cinética de formación del tipo de carbonizado inicia a baja temperatura y corto tiempo de desvolatilización para carbonizados de pared delgada, luego pasa por carbonizado tipo pared gruesa a tiempos y temperaturas intermedias, y finalmente se producen carbonizados tipo sólido a altas temperaturas y largos tiempos de desvolatilización.

El rango del carbón que da origen al carbonizado determina el tipo de grupo morfológico que predomina durante el proceso de desvolatilización, y se encontró que a mayor rango de carbón mayor es la proporción de carbonizados de pared gruesa y tipo sólido. Además, las morfologías de pared delgada son características en carbonizados procedentes de carbones de bajo rango.

Los carbonizados procedentes del carbón El Cerrejón presentan los valores más altos de porosidad, mientras que los carbonizados de La Yolanda tienen los valores más bajos. Esto sugiere que hay relación entre la porosidad de los carbonizados y el rango del carbón, es decir, que a mayor rango del carbón se desarrolla menos porosidad respecto a un carbón de menor rango. De igual manera se observó que a todo tiempo de desvolatilización, la porosidad de los carbonizados se reduce al aumentar la temperatura. El mismo resultado se obtiene al fijar la temperatura y aumentar el tiempo de desvolatilización.

De igual manera se observó que existe relación entre el espesor medio de pared de los carbonizados con el rango del carbón, encontrándose que a mayor rango (caso del carbón La Yolanda) mayor es el espesor medio de pared. El Cerrejón, que es el carbón de menor rango, presentan los menores valores de espesor medio de pared. Respecto al efecto que tiene la temperatura y el tiempo de desvolatilización, se encontró que con el incremento en estas variables el espesor medio de pared aumenta.

Agradecimientos

Los autores agradecen a COLCIENCIAS por el soporte financiero al proyecto y al grupo de Fuel and Energy Centre de la Universidad de Nottingham (UK) por su aporte científico y disposición de equipos para realizar los respectivos análisis.

Bibliografía

1. 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.
2. P. Ligthman, P. J. Street. "Microscopic examination of heat treated pulverized coal particles". *Fuel*. Vol. 47. 1968, pp. 7-28.
3. M. Shibaoka. "Microscopic investigation of unburnt char in fly ash". *Fuel*. Vol. 64. 1985. pp. 263-269.
4. C. Y. 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.
5. 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.
6. X. Shu, X. Xu. "Study on morphology of chars from coal pyrolysis". *Energy & Fuels*. Vol. 15. 2001. pp. 1347-1353.
7. 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.
8. D. Álvarez, E. Lester. *Atlas of char occurrences*. Combustion Working Group. Commission III. International Conference on Coal Petrology – ICCP. 2001.
9. M. Cloke, E. Lester. "Characterization of coals for combustion using petrographic analysis: a review". *Fuel*. Vol. 73. 1994. pp. 315-320.
10. 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.
11. J. M. Jones, M. Pourkashanian, C.D. Rena, A. Williams. "Modelling the relationship of coal structure to char porosity". *Fuel*. Vol. 78. 1999. pp. 1737-1744.

12. A. F. Rojas, J. M. Barraza. "Caracterización morfológica del carbón pulverizado: estado del arte". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. Vol. 41. 2007. pp. 84-97.
13. J. W. Cumming. "A DTG combustion study on anthracitic and other coal chars". *Thermochemica Acta*. Vol. 155. 1989. pp. 151-161.
14. L. Joyce. *Image analysis: principles and practice*. Gateshead, England. 1985. pp. 5-6.
15. M. Allen. *Profile Analysis of Bulk Particulate Material*. Ph. D. Thesis. Department of Mineral Resources Engineering. University of Nottingham. Nottingham - United Kingdom. 1993. pp. 43-47.
16. A. F. Rojas. *Estudio cinético de la combustión del char de carbón pulverizado*. Tesis doctoral. Doctorado en Ingeniería. Universidad del Valle. Cali, Colombia. 2005. pp. 70-72.
17. E. Lester, D. Watts, M. Cloke. *Burnout prediction using advance image analysis coal characterization techniques*. 12th Int. Conference on Coal Science. 2003. pp. 6C2.
18. E. Lester, D. Watts, M. Cloke. *Automated maceral and microlithotype analysis on particulate coals*. 12th Int. Conference on Coal Science. 2003. pp. 7C4.
19. W. Hongwel, B. Gary, W. Terry. "The effect of pressure on ash formation during pulverized coal combustion". *Energy & Fuels*. Vol. 14. 2000. pp. 745-750.
20. G. Thomas, B. Calvin, F. Thomas. "Effects of pyrolysis heating rate on intrinsic reactivities of coal chars". *Energy and Fuels*. Vol. 10. 1996. pp. 766-775.
21. D. Álvarez. *Estructura del char y su influencia sobre la combustión del carbón*. Tesis de Doctorado. Universidad de Oviedo. Departamento de Química Orgánica e Inorgánica. Oviedo. España. 1997. pp. 88-92
22. T. Wu, M. Cloke, R. Barranco, E. Lester. *Investigation of char morphology using image analysis*. 12th Int. Conference on Coal Science. 2003. pp. 2C3.
23. 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.
24. 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.
25. E. Lester. *The characterisation of coals for combustion*. Ph. D. Thesis. University of Nottingham. England. 1994. pp.45-48.