Cambios morfológicos de carbones pulverizados durante su desvolatilización

Morphological changes of pulverized coals during their devolatilization

Andrés Rojas^{*1}, Juan Barraza², Richelieu Barranco³

¹ Universidad Nacional de Colombia Sede Palmira, Facultad de Ingeniería y Administración, Carrera 32, Barrio Chapinero, Vía Candelaria, Palmira, Valle del Cauca, Colombia

² Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química, Calle 13 N.º 100-00, Cali, Valle del Cauca, Colombia

³ University of Nottingham, School of Chemical and Environmental Engineering, University Park NG7 2RD, Nottingham, United Kingdom

(Recibido el 9 de febrero de 2009. Aceptado el 20 de octubre de 2009)

Resumen

El objetivo de este estudio fue evaluar la influencia del rango de carbón, la temperatura y el tiempo de desvolatización sobre la morfología de los carbonizados. Los carbonizados se obtuvieron de tres carbones de diferentes rangos a tiempos de 100, 150 y 300 ms, temperaturas de 900, 1000 y 1100°C, en atmósfera de nitrógeno con una velocidad de calentamiento del orden de 10⁴ °C/min. La morfología de los carbonizados se observó por medio de análisis de imágenes y microscopía de barrido electrónico. Se encontró que los compuestos volátiles liberados se incrementaron con la temperatura y el tiempo de desvolatilización, y depende del rango del carbón. Además, se observó que existe relación entre el rango del carbón, la porosidad y el espesor medio de pared de los carbonizados. Al aumentar el rango del carbón y la temperatura de desvolatilización, el espesor medio de pared y tamaño de partícula del carbonizado aumenta. También se encontró plasticidad sobre las superficies de las partículas con porosidad cerrada, así como también aglomeración y fusión entre partículas de carbonizado, encontrándose partículas más pequeñas en su interior.

----- *Palabras clave:* Desvolatilización, tipo de carbonizado, análisis de imagen, microscopía de barrido electrónico

 ^{*} Autor de correspondencia: teléfono: + 57 + 2 + 271 70 00 ext. 35708, fax: + 57 + 2 + 271 70 08, correo electrónico: afrojasgo@unal.edu.co (A. Rojas)

Abstract

The aim of this study was to evaluate the influence of coal rank, temperature and time devolatilization on char morphology. Chars were obtained from three different coals rank at 100, 150 and 300 ms time devolatilisation, 900, 1000 and 1100 °C temperature, using nitrogen atmosphere and a rate heating of 10⁴ °Cmin⁻¹. Char morphology was observed through image analysis and scanning electron microscopy. It was found that released volatile compounds depended of coal rank and increased with temperature and devolatilisation time. In addition, it was observed that there is a relationship between coal rank, porosity and char half thickness wall. Thus, coal rank and devolatilization temperature increase by increasing the average wall thickness and char particle size. It was also found that plasticity occurred on particle surfaces with closed porosity, as well as agglomeration and fusion between char particles having small particles inside them.

----- Keywords: Devolatilisation, char type, image analysis, scanning electron microscopy

Introducción

El carbón es una roca sedimentaria combustible. compuesto esencialmente de restos vegetales [1]. Esta roca combustible representa una fracción importante entre las fuentes de combustibles fósiles, que se estiman son recuperables a nivel mundial, y se emplea para la generación de energía a través de su combustión. El proceso de combustión de carbón se inicia por calentamiento de la partícula de carbón por convección/radiación, causando la liberación de agua, seguida de la liberación de materia volátil v formación del carbonizado (desvolatilización del carbón). A continuación se produce ignición y combustión de la materia volátil que rodea la partícula, posteriormente se genera la ignición del carbonizado, y finalmente ocurre su combustión. Por lo tanto, el proceso de desvolatilización es la primera etapa durante la combustión del carbón, y ocurre muy rápidamente, con tiempos de 30-500 milisegundos (ms) [2]. La desvolatilización produce liberación de volátiles y cambios en la estructura y condiciones físicas de la fase sólida (material carbonoso), produciéndose un sólido rico en carbono (carbonizado). Este proceso se realiza usualmente en atmósfera escasa de oxígeno [3]. Este sólido presenta diferencias en sus propiedades físicas y morfológicas debido a las condiciones del proceso y características del carbón. Las propiedades físicas que generalmente varían son: forma, porosidad, número de poros, espesor de pared (EMP) y proporción de material sólido en su estructura (material fusible, fused material) [4, 5]. Según su morfología, los sólidos se clasifican en carbonizados de forma esférica (cenosférico) de pared delgada (Tenuisphere) y de pared gruesa (Crassisphere); carbonizados tipo red con poros de pared delgada (Tenuinetwork) y gruesa (Crassinetwork); mezcla de poros y parte sólida (Mixed Porous, predomina la parte porosa y Mixed Dense, predomina la parte sólida), sólido fusinoide (Fusinoid/Solid), inertoide (Inertoid) y fragmentos de carbón (Fragments) [6]. La formación de una de estas morfologías, que afectaran la reactividad del carbonizado, depende de las condiciones del proceso de desvolatilización (tipo de atmósfera, velocidad de calentamiento, tiempo y temperatura de desvolatilización) [7]; del tipo de carbón (composición maceral y mineral), y del tamaño de partícula [2, 8]. La reactividad intrínseca del carbonizado se ve afectada por los cambios ocurridos en el carbón durante la desvolatilización, de las propiedades del carbón, y de las condiciones de combustión. Por tanto, la reactividad del carbonizado depende del tiempo de reacción, temperatura de combustión, velocidad de calentamiento, ambiente gaseoso (% O_2), morfología del carbonizado (estructura, porosidad, densidad y textura óptica) [9], presión, rango del carbón, composición maceral y mineral, y área superficial activa [10, 11]. Además de los anteriores factores en la cinética de oxidación del carbonizado, intervienen los sitios activos, la presencia de catalizadores o inhibidores inherentes (minerales) y la difusión de los gases (reactantes/productos) en los poros del carbonizado [12]. En resumen, la eficiencia de quemado del carbón depende de las características físicas y morfológicas del carbonizado [13].

En este trabajo se presentan los resultados observados en la morfología de los carbonizados obtenidos en un proceso de desvolatilización al variar tanto el tiempo y la temperatura de desvolatilización como el tipo de carbón. Estos cambios fueron observados por técnicas experimentales de análisis automático de imagen y microscopia de barrido electrónico.

Experimentación

Caracterización del carbón y del carbonizado

Se usaron tres carbones bituminosos, dos carbones colombianos (minas La Yolanda - Valle del Cauca, y El Cerrejón - Guajira), y un carbón del Reino Unido (mina Thoresby). Los carbones se pulverizaron en un molino de bolas (tamaño de partícula < 75µm), y se caracterizaron respecto a su análisis próximo, petrográfico, densidad, porosidad, volumen total de poro y área superficial especifica. Los carbonizados obtenidos se caracterizaron respecto a su contenido de materia volátil, densidad (ρ), porosidad (ε), volumen total de poro (V_T), y área superficial específica. La porosidad y el volumen total de poro se determinaron en forma indirecta a través de las ecuaciones (1) y (2), respectivamente:

$$\boldsymbol{\mathcal{E}}(\%) = \left[1 - \left(\frac{\rho_{aparente}}{\rho_{real}}\right)\right] \times 100 \tag{1}$$

$$V_T(cm^3 / g) = \left[\frac{1}{\rho_{aparente}} - \frac{1}{\rho_{real}}\right]$$
(2)

El análisis próximo se determinó en un analizador termogravimétrico LECO TGA 601 (ASTM D5142). El análisis petrográfico se utilizó en un microscopio Leitz Ortholux II POL-BK (British Standard 6127-3). La densidad real y aparente se determinó en un Picnómetro Accupyc 1330 Micromeritics y un porosímetro Carlo Erba Macropore Unit 120, respectivamente. El área superficial específica se determinó en un Analizador BET ASAP 2010.

Obtención del carbonizado

Se utilizó un sistema de desvolatilización constituido por un recipiente de alimentación del carbón, un tubo cerámico, un horno tubular y un recipiente de colector. El sistema tiene un control de temperatura, un suministro de nitrógeno (atmósfera inerte) y un rotámetro para controlar el flujo de nitrógeno. El procedimiento de operación y el esquema del sistema de desvolatilización se presentaron en un trabajo anterior [14]. Las muestras de los carbones se desvolatilizaron a tres tiempos (100, 150 y 300 ms) y tres temperaturas (900, 1000, y 1100 °C), en atmósfera de nitrógeno, con velocidades de calentamiento del orden de 10⁴ °Cmin⁻¹.

Análisis de imagen

El sistema de análisis de imagen esta constituido por el programa KS-400 (v-3.1, desarrollado por Imaging Associates) y una cámara digital Zeiss Axiocam Colour, acoplada a un microscopio (Leitz Ortholux II POL-BK) y conectada al computador por una tarjeta de interfase PCI. La cámara captura la imagen y la digitaliza (1300x1300 píxeles) [15]. El programa, para cada partícula, obtiene el área, número de poros, porosidad, espesor de pared, esfericidad y diámetro máximo y mínimo de Feret. Esta información se correlaciona para clasificar las partículas como Tenuisphere, Crassisphere, Tenuinetwork, Crassinetwork, Mixed Dense y Mixed Porous. Los resultados de estos análisis se presentaron en un trabajo previo [16].

Preparación de las muestras para Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras se esparcen sobre un cilindro de aluminio al que se le fija un papel adhesivo sobre una de sus caras para adherir las partículas que se analizarán. El cilindro es introducido en una cámara sobre el ánodo, el cual es de acero inoxidable, mientras que el cátodo es de oro. Esta cámara hace parte de un Polaron E5000C-3 SEM Sputter Coster, en el que se genera el plasma para recubrir las partículas de carbón con una capa de oro de unos 200Å. En la cámara se hace vacío hasta 0,3 mbar y se alimenta argón hasta 1 mbar. A esta presión se genera el plasma haciendo pasar una corriente eléctrica constante entre los electrodos de 18mA por un tiempo de 30s. Este procedimiento se repite, pero el tiempo de la descarga eléctrica es de 40s. Al cabo de este tiempo, las muestras de carbón recubiertas de oro son retiradas de la cámara y llevadas al SEM.

Microscopía de barrido electrónico

En este análisis se utiliza un microscopio electrónico marca ISI-SX-30, para determinar la topografia de las partículas. El equipo utiliza una fuente que genera un haz de electrones; un detector que recibe los rayos reflejados por la muestra; un transductor para transformar la intensidad de los rayos a una imagen tridimensional; y una pantalla donde se muestra la imagen. El microscopio tiene acoplada una cámara fotográfica para obtener micrografías de la muestra. El equipo permite variar el aumento de la imagen, por lo que se puede tomar una micrografía general de la muestra, de una partícula o de un poro individual.

Lectura e interpretación de las micrografías

Las micrografías obtenidas en el SEM cuentan con una escala para determinar el tamaño de un objeto en la micrografía. La escala esta constituida por máximo cuatro líneas horizontales. La cuarta línea, localizada al lado derecho de la escala, representa el marcador de micras y su tamaño varía de acuerdo con la magnificación de la imagen. Las otras líneas, que tiene la misma longitud, indican la medida en micras a la que corresponde la longitud de la cuarta línea, de tal manera que si hay tres líneas que acompañan al marcador, éste representa 100mm; si son dos líneas, el marcador representa 10mm; si hay sola una línea, el marcador representa 1mm; y si no hay línea, el marcador representa 0,1mm. Las micrografías igualmente proporcionan información de la magnificación de la imagen, indicado por kx (un valor de 0,25kx indica que la imagen se aumentó 250 veces), del voltaje utilizado de análisis (30kV), y un código numérico dado a la muestra. En la figura 1 se muestra la información dada en una micrografía. En este trabajo se tomaron 12 micrografías, una para cada carbón y 9 para sus respectivos carbonizados. Las micrografías para los carbones se tomaron a 300 y 600 aumentos para tener una vista general y una vista de una partícula individual, respectivamente. Para los carbonizados, las micrografías se tomadas a 56 y 250 aumentos, con el mismo propósito.





Resultados y discusión

Caracterización del carbón alimento

En la tabla 1 se presentan los resultados del análisis próximo (en base seca, %bs, y en base seca libre de ceniza, %bslc), el rango del carbón determinado como porcentaje de reflectancia media aleatoria de la vitrinita, la composición maceral (contenido de vitrinita, liptinita e inertinita), el área superficial específica, porosidad y volumen total de poro.

	Análisis Próximo					V	,	,	4.0		14	
Carbón		%bs		%t	oslc	· VRO	v	L	1	AS	ъ	VI
	MV	CF	Cz	MV	CF	%	%,	v/v, bl	mm	<i>m²/g</i>	%	cm³/g
La Yolanda	28,8	55,6	15,6	34,1	65,9	0,98	95,6	0,0	4,4	2,69	50,0	0,701
Thoresby	26,7	50,6	22,7	34,5	65,5	0,70	78,4	3,2	18,4	8,10	51,7	0,707
El Cerrejón	35,6	52,8	11,6	40,3	59,7	0,55	80,4	0,8	18,8	13,16	54,5	0,838

Tabla 1 Propiedades de los carbones

MV: Materia Volátil, CF: Carbono Fijo, Cz: Ceniza, VRo: Reflectancia media aleatoria de la Vitrinita, bslmm: en base libre de materia mineral, V: Vitrinita, L: Liptinita, I: Inertinita, As: área superficial específica, ɛ: porosidad, Vt: volumen total de poro.

En la tabla 1 se observa que el carbón de Thoresby tiene el mayor contenido de ceniza y el menor contenido de materia volátil y carbono fijo; el carbón de El Cerrejón presenta el menor contenido de ceniza y el mayor contenido de materia volátil; y el carbón de La Yolanda se caracteriza por tener el mayor contenido de carbono fijo. Los valores de reflectancia, VRo, indican que el carbón de mayor rango es La Yolanda, seguido por Thoresby y finalmente El Cerrejón. En cuanto a la composición maceral, La Yolanda tiene el mayor contenido en vitrinita y el más bajo contenido de liptinita e inertinita. El carbón Thoresby reporta el mayor valor de liptinita, mientras que El Cerrejón presenta el mayor contenido de inertinita. Respecto al área superficial específica, porosidad y volumen total de poro, se observa que decrecen con el incremento en el rango. Un análisis detallado de las características de los carbones fue presentado por Rojas [17].

Contenido de volátiles en los carbonizados

En la figura 2 se muestra el contenido de materia volátil (%bslc) remanente en las muestras de carbonizados de los carbones La Yolanda, El Cerrejón y Thoresby, en función del tiempo a tres temperaturas de desvolatilización. En esta figura se observa que, en términos generales, a mayor tiempo y temperatura de desvolatilización menor es el contenido de materia volátil residual. Esto indica que la liberación de materia volátil aumenta con el tiempo y la temperatura de desvolatilización. También se observa que los valores más bajos de materia volátil residual se presentan en los carbonizados del carbón La Yolanda, mientras que los valores más altos se presentan en los carbonizados del carbón El Cerrejón. Esto se debe a que los carbones La Yolanda y el Cerrejón, que dieron origen a estos carbonizados, presentan el menor y mayor contenido de materia volátil (%bslc), respectivamente (ver Tabla 1).

Características de los carbonizados

A los carbonizados se les determinó el área superficial específica (Tabla 2), porosidad y volumen total de poro (Tabla 3). 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 encontró que la mayoría de áreas de los carbonizados son menores que los carbones que dieron su origen. Esta reducción del área posiblemente se debe a 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 alquitrán y volátiles residuales sobre su superficie, generando bloqueo parcial o total (porosidad cerrada) de la boca de los poros.



Figura 2 Materia volátil remanente en los carbonizados de los tres carbones

En la tabla 2 también se muestra que los carbonizados del carbón El Cerrejón obtenidos

a 900°C presentan los mayores valores de área superficial comparativamente con los carbonizados obtenidos a 1000 y 1100°C, e incluso al reportado por el carbón. Esto probablemente se debe a que durante la desgasificación durante el análisis de área (realizado a 140°C en 12 h, método BET-N₂) se presentó liberación de materia volátil de bajo peso molecular, que probablemente fue la que se condensó sobre la superficie del carbonizado, desbloqueando la boca de los poros. En la tabla 3 se muestran los valores de porosidad y volumen total de poro, de los carbonizados. Al analizar la variación de la porosidad de los carbonizados con el tiempo y la temperatura de desvolatilización, se observa que tanto la porosidad como el volumen total de poro se reducen con el aumento de estos parámetros. Al comparar los valores de porosidad y volumen total de poro en los carbonizados, se aprecia que los carbonizados del carbón La Yolanda presentan los valores más bajos de la porosidad y del volumen total de poro, mientras que la mayor porosidad la presentan los carbonizados de Thoresby, y el mayor volumen total de poro lo reportan los carbonizados de El Cerrejón. Esto puede indicar que a menor rango del carbón, mayor es la porosidad y el volumen total de poro desarrollado en la desvolatilización [17].

Análisis automático de imagen

En la figura 3 se muestran las formas más características de cada tipo de carbonizado encontrados en este trabajo. En este análisis se encontró que las condiciones de operación del proceso de desvolatilización determinan el tipo de carbonizado, de tal manera que a altos tiempos y temperaturas de desvolatilización se favorece la formación de carbonizado tipo sólido (Mixed Porous y Mixed Dense), mientras que a cortos tiempos y bajas temperaturas se producen carbonizados de pared delgada (Tenuisphere y Tenuinetwork). Esto sugiere que la cinética de formación del 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. En un trabajo previo de los mismos autores [16], se encontró que el carbón de El Cerrejón desarrolló mayor proporción de partículas esféricas de pared delgada mientras que los carbonizados de La Yolanda presentaron mayor contenido de partículas tipo red de poros de pared gruesa. Los carbonizados Thoresby presentaron valores intermedios. También se encontró que los carbonizados de 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 menor es la porosidad. Igualmente se observó que a todo tiempo de desvolatilización, la porosidad de los carbonizados se reduce al aumentar la temperatura. También se encontró que existe relación entre el EMP de los carbonizados con el rango del carbón, encontrándose que a mayor rango mayor es el EMP.

Tabla 2 /	Área superficial	específica	determinada	por adsorción	de N ₂ a 77 K
	•			•	/

Carbón	Área específica de los carbones m²/g	Tiempo de desvolatilización del carbón, ms	Área superficial específica de los carbonizados, m²/g			
			900 °C	1000 °C	1100 °C	
		100	1,27 ± 0,08	1,50 ± 0,12	1,48 ± 0,07	
La Yolanda	$2,69 \pm 0,07$	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	
		100	3,81 ± 0,04	$8,69 \pm 0,07$	$6,46 \pm 0,07$	
Thoresby	8,10 ± 0,14	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	
		100	16,79 ± 0,12	3,41 ± 0,03	7,73 ± 0,09	
El Cerrejón	13,16 ± 0,14	150	12,27 ± 0,10	$2,72 \pm 0,06$	8,22 ± 0,06	
		300	17,04 ± 0,22	5,34 ± 0,16	8,18 ± 0,13	

En las micrografías de la figura 4 se muestran carbonizados del carbón La Yolanda. Se observa que hay macropartículas de carbonizado que encierran en su interior partículas de carbonizado más pequeñas e incluso partículas de carbón que no fueron afectadas por el proceso de desvolatilización. Estos resultados se deben a la unión de partículas que coalescen y a la condensación del alquitrán y materia volátil que actúan como adhesivo entre las partículas. Estos resultados no se han reportado en la literatura, posiblemente porque la desvolatilización se realiza en atmósfera con mínima cantidad de oxígeno (1% v/v) garantizando la desvolatilización y combustión de gran parte de la materia volátil presente en el carbón [18], mientras que en este trabajo la desvolatilización se llevó a cabo en atmósfera totalmente de nitrógeno.

Carbón	Tiempo de desvolatilización del carbón, ms	Poros	idad, a 101	1.3 kPa	Volumen Total de Poro, cm³/g		
		900 °C	1000 ºC	1100 ºC	900 °C	1000 °C	1100 ºC
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 3 Porosidad y volumen total de poro de los carbonizados

Crassinetwork

Mixed Porous

Mixed Dense



Tenuisphere



Crassisphere



Tenuinetwork





a. Obtenido a 900 °C y 300 ms



b. Obtenido a 1100 °C y 150 cms

Figura 4 Macropartículas de carbonizados del carbón La Yolanda

Análisis de microscopía de barrido electrónico

En la figura 5 se presentan las micrografías del carbón La Yolanda y su respectivo carbonizado obtenido a 900°C y 150ms. La figura 5a (300 aumentos) muestra varias partículas del carbón que se caracterizan por tener forma angular con tamaños de partícula menor a 170µm, y por no presentar porosidad superficial apreciable. La figura 5b muestra una partícula de carbonizado de forma esférica (diámetro: 310mm), que presenta porosidad superficial (porosidad abierta), con un tamaño de poro de 40 x10 mm, para el poro más grande; y se aprecia condensación de alquitrán sobre su superficie. Este alquitrán provoca reducción de la boca de los poros, hasta tal punto de taparlo completamente generando porosidad cerrada (Figura 6). Al comparar las dos micrografías de la figura 5, se visualiza que ambas tienen el mismo marcador de micras, con una mayor magnificación en las partículas de carbón (300 aumentos) que en la partícula de carbonizado (250 aumentos), lo cual indica que se produce un aumenta en el tamaño de las partículas de carbón al someterlas al proceso de desvolatilización.



a. Carbón no desvolatilizado



b. Carbonizado

Figura 5 Micrografías del carbón La Yolanda y su carbonizado



Figura 6 Porosidad interna en partículas de carbonizado

En la figura 6 se muestran las micrografías (250 aumentos) de carbonizados de los carbones La Yolanda, Thoresby y El Cerrejón, obtenidos a 150 ms v 1100°C. Se observa que las partículas más esféricas fueron las de los carbonizados del carbón La Yolanda, el cual es el carbón de mayor rango. Caso contrario ocurrió con los carbonizados del carbón El Cerrejón (carbón de más bajo rango) donde las partículas presentaron formas amorfas y no se aprecia claramente la plasticidad de la partícula. Los carbonizados de Thoresby presentaron un comportamiento intermedio entre estos dos carbones, observándose moderada plasticidad en las superficies de los carbonizados y algo de esfericidad. Estos resultados de plasticidad y características de porosidad que se observan en las figuras 7a y 7b, están de acuerdo con los resultados presentados en el trabajo de Yu [19].

La figura 7a muestra una partícula hueca, con grandes poros y alquitrán condensado sobre la superficie. Esta partícula tiene forma esférica (diámetro: 375mm), presenta un poro principal de 75x85mm, y poros pequeños de 4mm. Se clasifica como carbonizado esférico de abertura plástica ("plastic-open") [20], que generalmente tiene pared delgada. La partícula de la figura 7b muestra una superficie irregular con presencia de alquitrán condensado (tamaño: 410x230 μ m). La figura 7c es una gran partícula (530x300 μ m), resultado de la aglomeración de partículas pequeñas. En la superficie de la partícula se aprecia alquitrán condensado, que posiblemente sirve como agente aglomerante. Al comparar las tres micrografías, se observa que hay diferencias fisicas entre los carbonizados de La Yolanda y El Cerrejón, presentando mayor superficie amorfa y rugosa el carbonizado de El Cerrejón. El carbonizado de Thoresby presenta apariencia física intermedia entre estos dos carbonizados, lo cual posiblemente se debe al rango intermedio del carbón.



a. La Yolanda



b. Thoresby



c. El Cerrejón

Figura 7 Micrografías de carbonizados de los tres carbones



a. 900 °C



b. 1000 °C



c. 1100 °C

Figura 8 Variación del tamaño de partícula con la temperatura de desvolatilización -El Cerrejón

En la figura 8 se presentan las micrografías (250 aumentos) del carbonizado del carbón El Cerrejón obtenidos a 150 ms y a 900, 1000 y 1100° C. Al comparar el tamaño de partícula en las micrografías, se observa que aumenta con el incremento de la temperatura. Esto se explica porque las altas temperaturas generan mayor liberación de volátiles, fundición y reagrupación atómica del carbón, y desarrollo de porosidad. Este

comportamiento se observó en los carbonizados de los carbones La Yolanda y Thoresby (figuras 9 y 10). Las partículas de la figura 9 se clasifican como partículas de poros abiertos ("porous-open") y se consideran que son cenosféras de pared gruesa y porosas [20], mientras que las partículas de las figuras 8 y 10 no muestran dicha característica.

.....



a. 900 °C



b. 1000 °C



c. 1100 °C

Figura 9 Variación del tamaño de partícula con la temperatura de desvolatilización -La Yolanda



a. 900 °C



b. 1000 °C



c. 1100 °C

Figura 10 Variación del tamaño de partícula con la temperatura de desvolatilización -Thoresby

Conclusiones

1. Carbones de diferente rango sometidos a un mismo proceso de desvolatilización y a unas mismas condiciones de operación, presentaron diferentes morfologías como consecuencia de la variación en su composición maceral, composición mineral, desarrollo de plasticidad, entre otros. Estas variaciones determinaron el desarrollo de su porosidad durante el proceso de desvolatilización, independientemente de las condiciones de operación utilizadas.

- 2. En el carbón La Yolanda se presentaron macropartículas de carbonizado que encierran en su interior partículas de carbonizado más pequeñas e incluso partículas de carbón que no se afectaron por el proceso de desvolatilización, lo cual se debe a que la desvolatilización se realizó en una atmósfera totalmente de nitrógeno.
- Durante el proceso de formación del carbonizado no solamente se produjo porosidad abierta, sino también porosidad cerrada debido a la condensación de alquitrán o materia volátil sobre la superficie de los carbonizados.
- 4. Se observaron grandes diferencias físicas entre el carbonizado de los carbones La Yolanda y El Cerrejón, presentando mayor superficie amorfa y rugosa el carbonizado de El Cerrejón. El carbonizado del carbón Thoresby presentó apariencia física intermedia entre estos dos carbonizados, porque el carbón Thoresby es de rango intermedio.

Agradecimientos

Los autores agradecen a COLCIENCIAS por su apoyo económico al proyecto; igualmente agradecen al grupo Fuel and Energy Centre de la Universidad de Nottingham (UK) y a la Doctora Ana Arenillas del INCAR, por sus aportes científicos.

Referencias

 I. Suarez-Ruiz, J. Crelling. *Applied Coal Petrology. The role of petrology in coal utilization*. Ed. Elsevier. Amsterdam. 2008. pp. 1.

- M. Cloke, E. Lester. "Characterization of Coals for Combustion using Petrographic Analysis: a Review". *Fuel.* Vol. 73. 1994. pp. 315-320.
- M. J. G. Alonso, A. G. Borrego, D. Álvarez, J. B. Parra, R. Menédez. "Influence of pyrolysis temperature on char optical texture and reactivity". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Vols. 58-59. 2001. pp. 887-909.
- X. Shu, X. Xu. "Study on morphology of chars from coal pyrolysis". *Energy & Fuels*. Vol. 15. 2001. pp. 1347-1353.
- J. Yu, J. Lucas, T. Wall, G. Liu, C. Sheng. "Modeling the development of char structure during the rapid heating of pulverized coal". *Comb. & Flame*. Vol. 136. 2004. pp. 519-532.
- 6. D. Álvarez, E. Lester. "Atlas of Char Occurrences". Combustion Working Group, Commission III, International Conference on Coal Petrology–ICCP. 2001. CD-ROM program.
- 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.
- 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.
- 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.
- 10. C. Y. Tsai, A. Scaroni. "Reactivity of bituminous coal chars during the initial stage of pulverized-coal combustion". *Fuel.* Vol. 66. 1987. pp. 1400-1406.
- J. C. Crelling, N. M. Skorupska, H. Marsh. "Reactivity of coal macerals and lithotypes". *Fuel.* Vol. 67. 1988. pp. 781-785.
- G. Valderrama. Reactividad de Carbones en Combustión. Tesis Magíster en Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. 1996. pp. 87-90.
- S. Bend, I. Edwards, H. Marsh. "The influence of rank upon char morphology and combustion". *Fuel*. Vol. 71. 1992. pp. 493-501.
- 14. A. F. Rojas, J. M. Barraza. "Predicción de la desvolatilización de carbones pulverizados". *Dyna. Revista de la Facultad de Minas Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín.* Vol. 75. 2008. pp. 113-122.

- E. Lester, D. Watts, M. Cloke, D. Clift. "Automated microlithotypes analysis on particulate coal". *Energy* and Fuels. Vol. 17. 2003. pp. 1198-1209.
- A. F. Rojas, J. M. Barraza. "Caracterización morfológica del carbonizado de carbones pulverizados: determinación experimental". *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* N.º 43. 2008. pp. 42-58.
- A. F. Rojas, J. M. Barraza. "Efecto de las condiciones de desvolatilización de carbones pulverizados sobre las características físicas de carbonizados". *Revista Ingeniería e Investigación*. Vol. 27. 2007. pp. 32-40.
- 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.
- J. Yu, J. A. Lucas, V. Strezov, T. Wall. "Swelling and char structures from density fractions of pulverized coal". *Energy & Fuel.* Vol. 17. 2003. pp. 1160-1174.
- R. Menéndez, J. Vleeskens, H. Marsh. "The use of scanning electron microscopy for classification of coal chars during combustion". *Fuel.* Vol. 72. 1993. pp. 611-617.