

DESARROLLO DE UN PROCESO PARA LA RECUPERACIÓN DEL MATERIAL VOLÁTIL POR ARRASTRE DE VAPOR DE CARBONES METALÚRGICOS DE LA REGIÓN DE SAMACÁ (BOYACÁ)

A. QUITIAN, J. L. GROSSO

Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander
*alexanderquitian@hotmail.com

Fecha Recepción: 7 de Octubre de 2009
Fecha Aceptación: 19 de Noviembre de 2009

RESUMEN

Se desarrolló un proceso de pirólisis con vapor para la recuperación del material volátil de carbones metalúrgicos y mezclas coquizantes. Para tal fin, se conceptualizó, diseñó, construyó y se puso en marcha una planta a escala piloto para la coquización de carbones. Esta nueva tecnología es una alternativa más limpia y eficiente para la producción de coque ya que permite la obtención de combustibles sólidos, líquidos y gaseosos, tales como: semicoque o coque, alquitrán, aceite liviano y gas de carbón o coquería con alto contenido de hidrógeno y metano; los cuales no se aprovechan en los procesos convencionales de producción de coque en Colombia, realizados en su mayoría en hornos tipo colmena y pampa. Para evaluar este nuevo proceso se utilizó el carbón de la mina Pescaderito ubicada en Samacá (Boyacá), el cual se caracterizó, al igual que todos los productos sólidos, líquidos y gaseosos, obtenidos mediante técnicas como Análisis Termogravimétricos (TGA y DTA) y Calorimétricos (DSC) y Cromatográficos entre otros, indicando que es un proceso factible tanto por los rendimientos, como por la calidad y cantidad de los productos.

Palabras claves: *Coquización, Carbón Coquizable, Coque, Gas de Carbón, Gas de Coquería, Alquitrán, Aceite Ligero.*

ABSTRACT

It was developed a steam pyrolysis process for the recovery of volatile material of coking mixtures and metallurgical coals. To get this goal, it was conceptualized, designed, built and started up a pilot plant. This new technology is a clear and efficient alternative for the production of coke because it allows the generation of gaseous, liquid and solid fuel such as coke over gas with high hydrogen and methane contents, light oil, tar and semi-coffee. These fuels are not recovered nor used in conventional coke production process in Colombia which consist mostly beehive and pampa ovens. To evaluate this new process, a coal of the "Pescaderito mine" located in Samacá (Boyacá) was used. This coal as well as all solid, liquid and gas streams from the process were characterized by TGA, DTA, DSC and GC among others techniques. The results show that this process is viable because of the yields, quantity and quality of the products.

Key Words: *Coking, Coking Coal, Coke, Coal Gas, Coal Tar, Coal Light Oil.*

INTRODUCCIÓN

Colombia exporta 200 mil toneladas de coque al año y genera alrededor de 50 mil empleos, entre directos e indirectos, gracias a una industria

basada en hornos [1]. Hasta el año pasado aparecían registrados 150 hornos de pampa, 1.100 hornos de colmena y 20 hornos semisolera.

[2] En estas plantas se hace la coquización del carbón, es decir, se eliminan las materias volátiles para producir coque.

Sin embargo, en estos procesos se usa como arrastre un flujo de gases de combustión calientes para transformar el carbón en coque y a pesar de la pequeña presencia de oxígeno (atmósfera reductora), una parte de los subproductos generados se descomponen formando H_2 y CO [3]. El resto no puede recuperarse porque se mezcla con los gases de combustión. Además, todos estos gases van a parar a la atmósfera y de acuerdo a la normatividad ambiental vigente ninguno de estos hornos cumple con los estándares de emisión establecidos.[3]

El uso racional y eficiente de la pirólisis del carbón implica el aprovechamiento de los derivados sólidos líquidos y gaseosos, pues la escasez de recursos energéticos y los altos precios de los combustibles los hace indispensables en muchos procesos de la industria moderna. Si bien se conocen los fenómenos físicos y químicos de la pirólisis del carbón en Colombia, este conocimiento no ha sido aplicado para solucionar los graves inconvenientes ambientales y técnicos existentes actualmente en la manufactura del coque.

Por estas razones, se desarrolló un nuevo proceso fundamentado en los conocimientos científicos existentes, mediante el diseño y construcción de una planta piloto para la coquización con vapor sobrecalentado. Finalizada su construcción, se estudiaron las cantidades y propiedades de productos obtenidos empleando un carbón coquizable procedente de la Mina Pescaderito de Samacá (Boyacá).

PROCESO ACTUAL DE PRODUCCIÓN DE COQUE EN COLOMBIA

El coque se utiliza principalmente para reducir el mineral de hierro y aportar energía y carbono en la fundición del acero, siendo cada día más apetecido por los mercados internacionales. La aceptación del coque colombiano en el mercado internacional se debe a la calidad de su carbón metalúrgico.

Para responder a esa gran demanda se han construido hornos para esta industria a lo largo de un corredor que se extiende desde el municipio de Pacho, en Cundinamarca, hasta Samacá, la Provincia de Valderrama (Boyacá) y Doña Juana en Norte de Santander. La construcción de nuevos hornos continúa aún, evidenciando el auge de esta industria.

A pesar que la principal materia prima en el procesamiento del coque es el carbón metalúrgico en algunas ocasiones se suelen usar mezclas de carbones hinchables y no hinchables con el fin de mejorar la calidad del coque resultante.

El tratamiento térmico del carbón es la etapa más importante del proceso de fabricación del coque. Comienza con la alimentación del carbón metalúrgico o mezclas coquizantes a la cámara del horno de pampa, colmena o semisolera donde se le retira el material volátil. Para ello se queman leña o carbón en una sección del horno conocida como hornillas, con el fin de generar los gases calientes producidos por la combustión. Estas hornillas están dispuestas de forma tal, que el combustible no esta en contacto con la carga.[4]

Los gases de la combustión alcanzan temperaturas entre los $1100^{\circ}C$ y los $1300^{\circ}C$ y ascienden a través de la cámara del horno, luego escapan por un ducto colocado en la parte superior. Generalmente se unen dos o más hornos a través de la tubería de descarga de gases formando lo que se conoce como una batería de hornos.

El tiempo de operación en los hornos pampa y colmena dura aproximadamente de 48 a 72 horas. En los hornos semi-solera el tiempo de coquización es de 24-48 horas.[3]

Este horno se diferencia de los hornos colmena y pampa por la recirculación de los gases disminuyendo así, el consumo energético, aumentando la temperatura y reduciendo el tiempo de operación. Los tiempos son altos porque el carbón es mal conductor del calor y a medida que ocurre su descomposición aumenta su resistencia térmica; a esto se le suma la gran carga de carbón tratado en los hornos y el poco flujo de gases de combustión usado para el calentamiento.



Figura 1. Proceso de manufactura del coque.

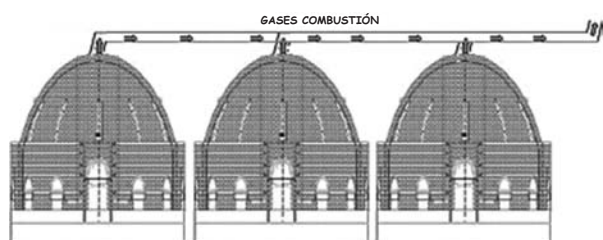


Figura 2. Batería de Hornos Colmena

El proceso desarrollado es una alternativa que favorece el contacto y disminuye el tiempo de residencia de la coquización de carbones.

Tabla 1. Caracterización de un coque metalúrgico típico colombiano.[5]

CONSTITUYENTE	%MASA
Humedad	3,0
Material Volátil	0,5
Carbón Fijo	88,5
Cenizas	8,1
Poder Calorífico	12180 Btu/lb

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS DE MANUFACTURA DEL COQUE EN COLOMBIA

Antes de iniciar el desarrollo de un nuevo proceso es necesario conocer las ventajas y desventajas del proceso actual de manufactura con el fin de considerarlas antes del diseño de los equipos a

escala piloto. Estas ventajas se muestran en las figuras 3 y 4.[5]

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El Procedimiento Experimental está formado por:

- Caracterización del Carbón
- Diseño y Operación de la planta piloto
- Caracterización de los Productos

CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN

Dentro de los análisis físicos y químicos empleados para caracterizar el carbón están:

Análisis próximo, índice de hinchamiento y contenido de azufre y granulometría. Estos se hicieron siguiendo las normas y estándares de la ASTM.[6]

Análisis Térmicos Las muestras de carbón seleccionadas para los análisis tenían tamaños de partícula menores a 125 μm . En el Laboratorio de Análisis Térmico se diseñó un programa para registrar la pérdida de masa (señal TGA),[6,7] la velocidad de pérdida de masa (DGA) y el flujo de calor (DSC) en función de la temperatura y el tiempo.[6,7]

Para todos los análisis se fijó un flujo de gas de 50 ml/min, una velocidad de calentamiento lineal de 10°C/min (igual a la usada en el proceso de pirólisis de la planta piloto), una cantidad de muestra del orden de 10 mg. Se emplearon dos tipos de atmósfera: una inerte (nitrógeno) y una

oxidante (oxígeno) para los ensayos en el DSC. En el TGA sólo se trabajó con atmósfera inerte de nitrógeno. Todos los análisis se efectuaron en forma no isotérmica. Para el TGA y DTG se trabajó en el rango de 30°C a 990°C; en el DSC el rango empleado fue de 30°C-550°C por limitaciones del Calorímetro.

Diseño y Operación de la planta piloto

Los equipos de la Planta Piloto fueron diseñados para procesar 5 kg de carbón por día y de acuerdo a las variables mencionadas por la literatura (presión, flujo de vapor y temperatura) y los resultados conseguidos con los análisis termogravimétricos.

Dentro de los equipos diseñados y construidos se encuentran:

- Sobrecalentador de Vapor.
- Reactor.
- Tanque de Separación.
- Medidor de Flujo.
- Condensadores

Este sistema permitió evaluar los efectos de la temperatura y el flujo de vapor entre otros así como cualificar y cuantificar a escala piloto los fenómenos observados en los análisis termogravimétricos durante la pirólisis del carbón Pescaderito y que se describirán adelante.

Inicialmente el reactor era cargado con 5 kg de Carbón Pescaderito y calentado directamente mediante la inyección de vapor sobrecalentado a 500°C manteniendo un flujo de 15-40 kg/h. El tamaño del carbón seleccionado fue el retenido en malla 6 (3,35 mm) pues es el tamaño más grande usado en el proceso de coquización.[4,5]

El vapor sobrecalentado produce la pirólisis primaria del Carbón Pescaderito y arrastra el material volátil parte del cual puede ser condensado como alquitrán, aceite ligero y agua y el resto no condensable o gases que son almacenados y separados en el Inicialmente el reactor era cargado con 5 kg de Carbón Pescaderito y calentado directamente mediante la inyección de vapor sobrecalentado a 500°C manteniendo un flujo de 15-40 kg/h.[5,8]

Hornos Pampa y Colmena	<ul style="list-style-type: none"> •Bajo costos de capital •Facilidad de montaje
Hornos Semi-solera	<ul style="list-style-type: none"> •Mayor eficiencia térmica por la recirculación de los gases calientes.

Figura 3. Ventajas de los procesos tradicionales de producción de coque en Colombia

Calentamiento Localizado	<ul style="list-style-type: none"> •Algunas zonas del horno son más calientes que otras, generando perfiles de temperatura dentro de su volumen. Afecta el proceso tanto por la descomposición de los productos líquidos y gaseosos, como por la formación de coques con propiedades muy diferentes.
Temperatura	<ul style="list-style-type: none"> •No hay control de la temperatura. La regulación de la temperatura es muy importante pues la calidad de los productos es muy sensible a los cambios de esta.
Presencia de Oxígeno	<ul style="list-style-type: none"> •Es inevitable, pues que los hornos son de calentamiento directo con gases de combustión incompleta. La infiltración de aire, tanto a la cámara de combustión como a la cámara de carbonización, hace incontrolable la temperatura en el primer caso y conduce a la gasificación de los productos en el segundo caso.
Templado	<ul style="list-style-type: none"> •El apagado del coque con agua no es bueno en la práctica porque su exceso disminuye el poder calorífico a causa del incremento en el contenido de humedad del combustible. Además, no se puede recuperar el calor sensible del coque para incrementar la eficiencia térmica del proceso.
Gases de Combustión	<ul style="list-style-type: none"> •Los gases de combustión calientes (usados para calentar la carga de carbón) junto con los subproductos gaseosos son altamente contaminantes y descargados en la mayoría de los casos, sin un tratamiento previo a la atmósfera. Al igual que en el templado, el calor sensible de estos gases no se recupera, excepto en los hornos semi-solera cuya eficiencia térmica se incrementa en un 20-36%.

Figura 4. Desventajas del proceso actual de manufactura del coque en Colombia.

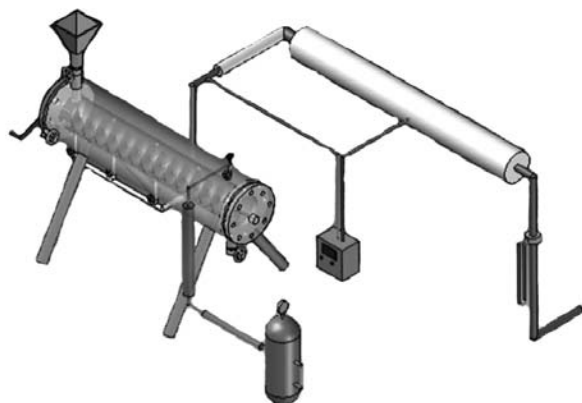


Figura 5. Diagrama de la planta piloto.

De esta forma se realizaron varias pruebas con rangos de operación diferentes que iban desde los 160 minutos hasta 440 minutos, valores recomendados por la literatura.[9] Merece destacarse que la temperatura seleccionada corresponde a la región en la que ocurre la pirólisis primaria y por tanto, el desprendimiento del material volátil del carbón como indican los análisis termogravimétricos realizados al carbón Pescaderito. Durante la operación se tomaron cada 10 minutos las siguientes mediciones:

- Temperatura del vapor sobrecalentado.
- Temperatura del reactor.
- Flujo de vapor.
- Temperatura a la salida del reactor.
- Presión en el reactor.
- Presión en el tanque de separación.

CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS

Se analizaron los productos sólidos, líquidos y gaseosos así:

- **Producto Sólido.** Se les realizaron análisis próximos y térmicos siguiendo los mismos procedimientos usados en el carbón. También se tamizó para clasificarlos por tamaño.
- **Producto Líquido.** Tanto al aceite ligero (fase liviana) como al alquitrán (fase pesada) se les determinó el porcentaje de humedad (BS&W), la densidad y sus cortes de destilación siguiendo la norma ASTM D 5236.[10,11] Al agua condensada se midió el pH, y el contenido de sulfato (SO_4^{2-}), sulfito (SO_3^{2-}) y sulfuro (S^{2-}) por métodos yodométricos.[10]

- **Producto Gaseoso.** Se determinó el contenido de metano, hidrocarburos diferentes del metano, dióxido de carbono y ácido sulfhídrico presente en el gas generado durante el proceso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN

- **Análisis Próximo.**

El carbón Pescaderito se puede clasificar como uno de alto rango, bituminoso bajo en volátiles. Posee un poder calorífico de 20980 MJ/kg (9020 Btu/lb) y un contenido de azufre de 1,32%. Debido a su índice de hinchamiento de 6,4 se puede clasificar como un carbón metalúrgico.

Tabla 2. Análisis Próximo del carbón Pescaderito.

Análisis Próximo	%Masa
Cenizas	9,37
Material Volátil	18,14
Humedad	0,86
Carbón Fijo	71,63

- **Análisis Térmicos.**

Las curvas TGA y DTG para el carbón de Pescaderito indican que la pirólisis del carbón ocurre principalmente en cuatro regiones de temperatura, ya que existen tres picos en el DTG como se ve en la figura 6. La existencia de un pico alargado y estrecho muestra que efectivamente el carbón es bituminoso bajo en volátiles.[4,12]

El primer pico aparece entre los 60-200°C se debe a la pérdida de humedad y material orgánico muy volátil. En la región de 200°-400°C empieza la pérdida de pequeñas cantidades de agua de la pirólisis proveniente de la descomposición de las estructuras fenólicas óxidos de carbono de los grupos carbonil-carboxílico.[13,14] A temperaturas entre 400-450°C diferentes procesos químicos toman lugar, antes de iniciar la pirólisis primaria, por ejemplo, el rompimiento de los enlaces de hidrógeno, la vaporización y el transporte de enlaces no covalentes dentro de la estructura molecular.[7] La temperatura donde inicia la pirólisis se conoce como temperatura de descomposición (T_d); para el carbón Pescaderito es cercana a 250°C.

En el rango de 430-545°C es donde ocurren las pérdidas esenciales de masa. Este segundo pico está relacionado con la pirólisis primaria, durante el cual, compuestos de carbono, hidrógeno y oxígeno son liberados. A 430°C la carbonización primaria comienza, liberando principalmente CO y H₂O. Mientras se incrementa la temperatura, el metano y otros compuestos alifáticos de bajo peso molecular se desprenden junto con CO₂ y aromáticos. La pirólisis primaria conduce a la liberación de alquitranes y aceite ligero. [14]

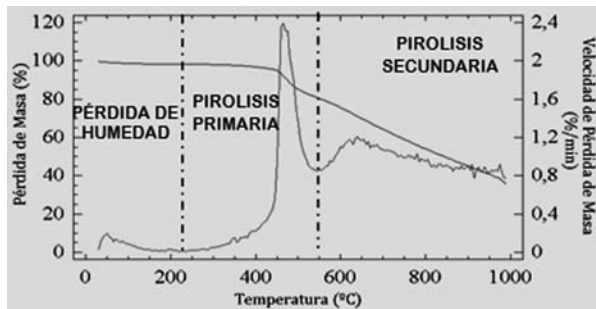


Figura 6. Curvas TGA y DTG en atmósfera inerte de nitrógeno del carbón Pescaderito.

El tercer pico corresponde a la pirólisis secundaria o descomposición activa e inicia aproximadamente a 545°C. En esta región de temperatura principalmente se producen hidrocarburos gaseosos, hidrogeno y monóxido de carbono aumentando la proporción de estos últimos conforme se incrementa la temperatura. Por encima de esta temperatura se intensifica la producción de coque y su grafitización.[7]

Con base a estos resultados, se decidió trabajar el proceso a escala piloto a la temperatura de 500°C pues permite obtener la mayoría de los volátiles evitándose de esta manera trabajar a temperaturas más altas y obteniéndose similares resultados.

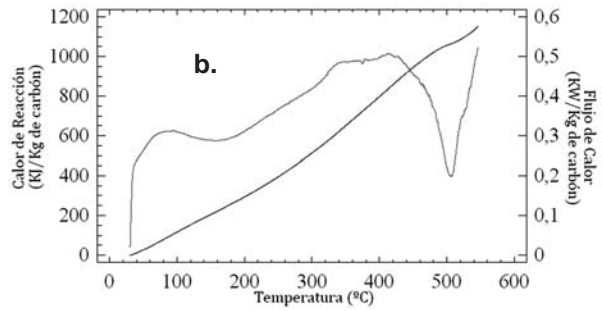
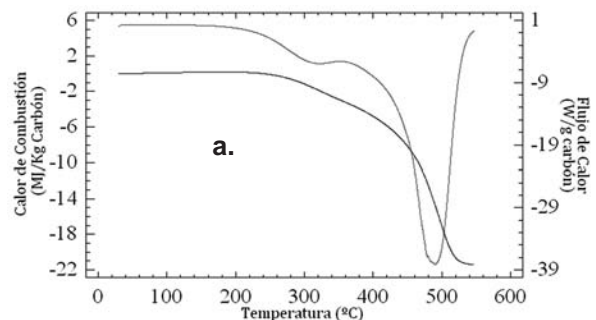


Figura 7. Curva de Calor y Flujo de Calor Acumulado en atmósfera inerte de nitrógeno (a) y en atmósfera oxidante de oxígeno (b) del carbón Pescaderito.

Análisis del proceso

En las tablas 3 y 4 aparecen las condiciones de operación de los rangos de trabajo de las pruebas efectuadas por el calentamiento con arrastre de vapor sobrecalentado del carbón Pescaderito y sus respectivos resultados. Las pruebas 1 corresponden a los ensayos con calentamiento hasta 160 minutos y las pruebas 2 corresponden a los ensayos con calentamiento isotérmico hasta 440 minutos.

Las pérdidas de masa en el proceso son debidas al semicoque que queda en el reactor, al alquitrán y al aceite liviano adherido a las tuberías y el tanque de almacenamiento; además, por los compuestos presentes en el agua de condensación como sulfatos, sulfitos, nitratos y nitritos entre otros.

Tabla 3. Resumen de las condiciones de operación.

Condiciones de Operación	Pruebas 1	Pruebas 2
Masa de Carbón (kg)	4,894	5,377
Flujo de Vapor Promedio (kg/h)	17,46	14,78
Presión del Vapor Sobrecalentado (Psi)	60	60
Calentamiento a 500°C (min)	160	440
Calentamiento Total (min)	290	560
Enfriamiento (min)	20	40
Tiempo Total de Operación (min)	310	600

Tabla 4. Rendimiento de los Productos obtenido (Semicoque, Alquitrán y crudos pesados tuberías y recipientes).

	Pruebas 1	Pruebas 2
	%Peso	%Peso
Semicoque	88,33	86,20
Aceite Ligero	1,83	4,53
Alquitrán	0,13	1,00
Gas de Carbón	1,41	2,38
Pérdidas de Masa	8,28	5,89
Total	100	100

Las siguientes observaciones pueden hacerse durante el proceso:

- **Coloración del Agua Condensada**

Inicialmente el agua condensada tiene carbón particulado suspendido por el arrastre de los finos y cambia su coloración de blancuzca a amarilla y finalmente naranjada pasando por toda la gama de tonalidades. Cuando el carbón es calentado a tiempos mayores de 350 minutos la coloración naranja empieza a disminuir hasta convertirse en una solución blancuzca. La desaparición de color esta asociada con el final de la pirólisis primaria pues está asociada con el desprendimiento de sulfuro, óxidos nitrosos y amoníaco.

- **Crudo**

Aparece alrededor de una hora y media luego de iniciarse el calentamiento a 500°C es visible en el indicador de nivel del tanque de separación y su aparición coincide con el color anaranjado del agua condensada.

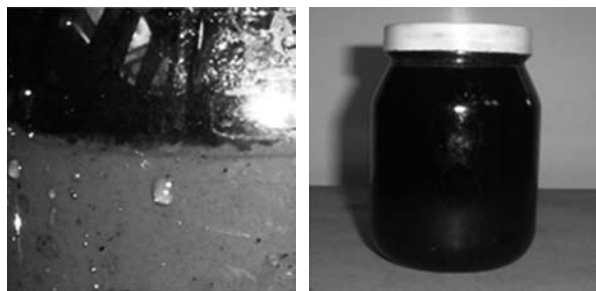
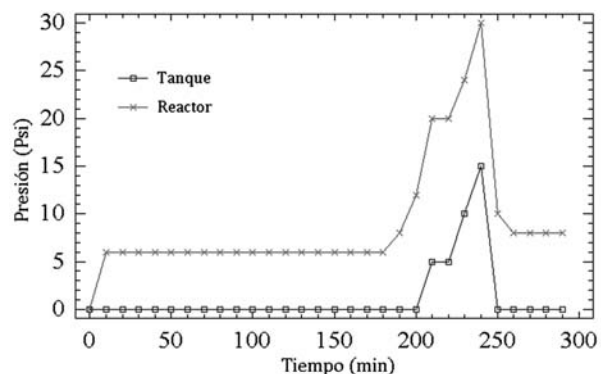


Figura 8. Alquitrán y aceite ligero producido. A la izquierda indicador de nivel se observa la interface.

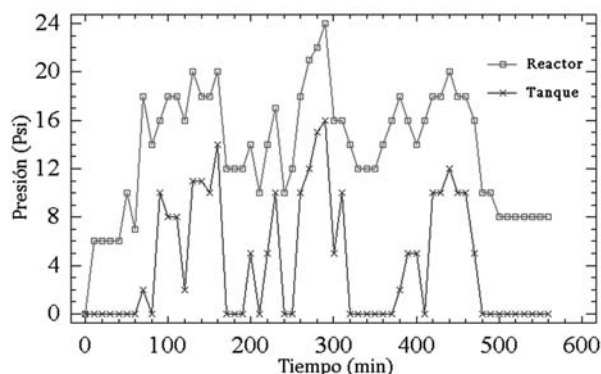
- **Gas de Carbón**

Inmediatamente después de formarse el alquitrán se presionó el tanque y el reactor porque se inició la acumulación de gases. Cuando se presenta una elevación de presión simultáneamente en el reactor y en tanque hay generación de gases de carbón en el proceso.

En la Figura 9 puede observarse la variación de la presión en el reactor y en el tanque. La presión en el tanque en cualquier instante es menor a la del reactor, por la presencia de vapor sobrecalentado en este último.



a.



b.

Figura 9. Curvas Típicas del Comportamiento de la Presión en el Tanque y en el Reactor para las Pruebas 1 (a) y Pruebas 2 (b). Una Presión Relativa de Cero Indican el Vacío de Gas del Sistema.

CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS SÓLIDOS

- **Apariencia.**

En todas las pruebas, el producto sólido obtenido es más poroso que el carbón original, incrementando su porosidad conforme aumenta

el tiempo de calentamiento. Igualmente su color pasa de un negro mate del carbón a uno brillante para las pruebas de menores tiempos de calentamiento.

Conforme se incrementa el tiempo de calentamiento el material resultante adquiere un aspecto negro grisáceo porque posee un mayor grado de carbonización.

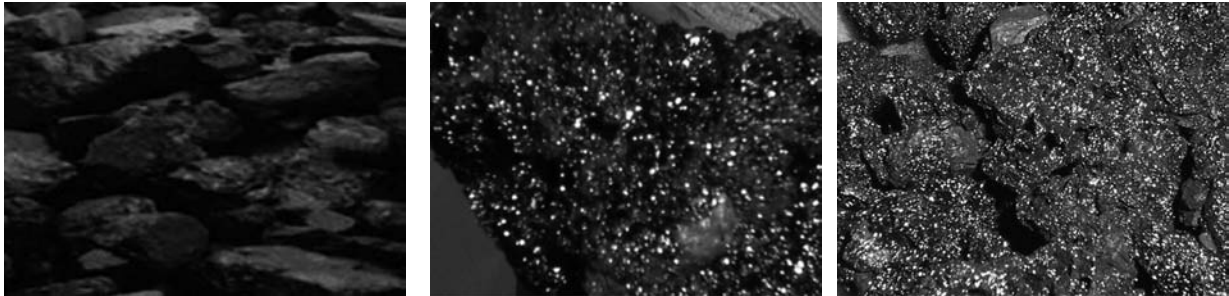


Figura 10. Comparación entre la apariencia del carbón (a), del combustible obtenido en las pruebas a menor tiempo calentamiento (b) y el semicoque en las pruebas con mayor tiempo de calentamiento (c).

- **Tamaño de Partícula**

El producto sólido tiene un tamaño diferente al del carbón alimentado porque el tornillo muele la carga y el carbón sufre un proceso de aglomeramiento conforme alcanza el estado meta-plástico produciendo gran variedad de tamaños, inclusive partículas con diámetros mayores a 3350 μm . Pero el carbón sometido a calentamientos por encima de 140 minutos tiene un mayor grado de aglomeramiento pues presenta mayores diámetros promedio de partícula (3040 μm), mientras los productos sólidos obtenidos a menores tiempos de calentamiento isotérmico tienen cuando mucho un diámetro de partícula promedio de 2260 μm .

- **Análisis Próximo**

De acuerdo a su contenido de carbón fijo a los dos productos sólidos se les llama comúnmente semicoque. En este caso el semicoque obtenido a tiempos de calentamiento menores a 140 min posee un contenido inferior de carbón fijo al del segundo siendo un semicoque de baja calidad. Por otro lado el contenido de carbón fijo de semicoques sometidos a calentamiento isotérmico por 440 min da semicoques de uso industrial pues tienen un contenido de volátiles menor al 10%. [15]

Como puede notarse, a mayores tiempos de coquización mayor es el porcentaje de material volátil recuperado.

Tabla 5. Análisis Próximo Promedio de los Semicoques obtenidos en las Pruebas.

	Pruebas 1	Pruebas 2
%Humedad	0,98	1,02
%Cenizas	10,02	10,09
%Material Volátil	13,71	9,66
%Carbón Fijo	75,29	80,23

- **Análisis Térmicos**

El comportamiento pirólítico del combustible obtenido en las pruebas con tiempos de calentamiento isotérmico menores a 140 minutos, es similar al del carbón Pescaderito con la presencia tres picos definiendo las mismas regiones explicadas anteriormente. Sin embargo, existe una gran diferencia que resulta por el cambio brusco entre la pirólisis primaria y la secundaria que le ocurre al semicoque como se ve por la superposición de los dos picos en el DTG. Además existe una disminución en la velocidad del desprendimiento de volátiles por la disminución del material volátil y un aumento punto final de pirólisis por el aumento en el contenido de carbón fijo.

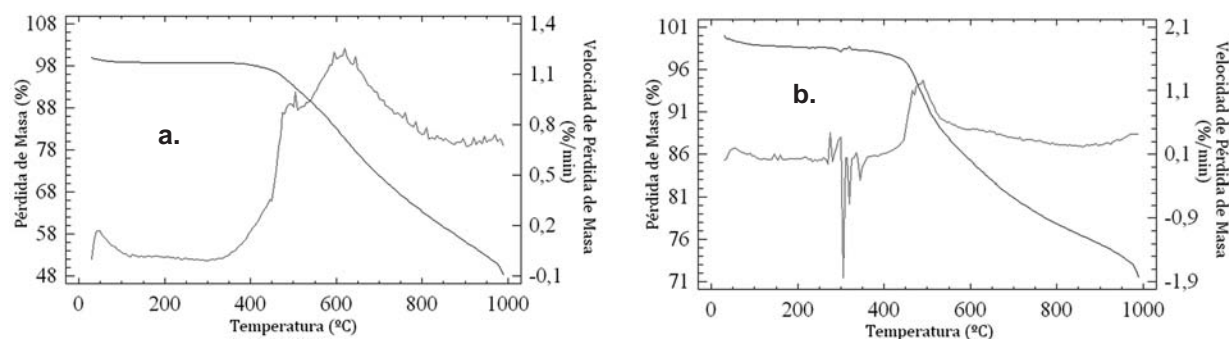


Figura 11. Curvas TGA y DTG para la pirólisis con nitrógeno de los semicoques con calentamiento isotérmico menores a 140 min (a) y mayores de 140 min e inferiores a 440 min (b).

El semicoque obtenido por calentamientos isotérmicos mayores a 140 minutos e inferiores a 440 minutos tiene un comportamiento pirólitico muy particular que difiere notablemente a la del carbón Pescaderito. Nótese como en el DTG aparece una serie de picos muy seguidos en la región entre los 250-350°C resultantes de la absorción de nitrógeno primero y luego su posterior desorción. Estos fenómenos son provocados por el aumento en la microporosidad

del carbón. De igual modo, no se observa el pico por encima de los 545°C característico de la pirólisis primaria de los carbones, al parecer, sólo puede llevarse a cabo la pirólisis secundaria. En general, la velocidad de pérdida de masa disminuye (por la disminución en el material volátil) y aumenta el contenido de carbón fijo de manera más marcada que en el semicoque obtenido con calentamientos isotérmicos menores a 140 min.

Tabla 6. Regiones y temperaturas características de la pirólisis del carbón y los semicoques.

REGIONES DE LA PIRÓLISIS	CARBÓN	SEMICOQUE (Tiempo < 140 min)	SEMICOQUE (140 min ≤ Tiempo ≤ 440 min)
Cantidad de Humedad Total (T < 200°C)	1,63%	1,34	1,28
Región de Descomposición Activa (Pirólisis Primaria)	250-545°C	250-510°C	No posee
Región de Descomposición Secundaria (Pirólisis Secundaria)	545-990°C	510-990°C	395-990°C
TEMPERATURAS CARACTERÍSTICAS DE LA PIRÓLISIS			
Temperatura de Descomposición (T_d)	≈250°C	≈250°C	No posee
Temperatura de Descomposición Secundaria (T_s)	≈545°C	≈510°C	≈395°C
Temperatura de Velocidad Máxima de Pérdida de Masa (DTG)	≈465°C	≈620°C	≈490°C
Velocidad Máxima de Pérdida de Masa ($R_{m\acute{a}x}$) (%/min)	2,394	1,256	1,259
Máxima Pérdida de Masa ($M_{m\acute{a}x}$)	35,24%	48,17%	71,45%

El calor de reacción y el flujo de calor hallados en el DSC para los semicoques con tiempos de calentamiento isotérmico menores a 140 min disminuyeron casi hasta la mitad de los valores obtenidos para el carbón, pero las reacciones que lo generan siguen siendo predominantemente endotérmicas (pirólisis primaria[12]). Esta reducción del calor de reacción y el flujo de calor es mayor aún para los semicoques conseguidos

con tiempos de calentamiento superiores a 140 min e inferiores a 440 min, pues estos valores se reducen a casi un tercio del calor de reacción y flujo de calor del carbón hasta la temperatura de 380°C, pero por encima de esta temperatura las reacciones involucradas en la pirólisis son mayoritariamente exotérmicas difiriendo del comportamiento del carbón e indica el desarrollo de la pirólisis secundaria.[11]

En el DSC el calor de combustión promedio acumulado de los combustibles obtenidos son 21529 kJ/kg (9256 Btu/lb) y 23279 kJ/kg (10008 Btu/lb) para los semicoques conseguidos en las pruebas de menores y mayores tiempos de calentamiento respectivamente. Esto significa que el poder calorífico del combustible se incremento en todos los casos y que a mayores tiempos de calentamiento se obtienen semicoques con mayor poder calorífico lo cual es proporcional con su contenido de carbón fijo.

CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS LÍQUIDOS

• Agua Condensada.

El agua condensada durante el proceso tiene un pH promedio de 6.0 en ambas pruebas. Como era de esperarse, el contenido de compuestos azufrados inorgánicos en el agua es mayor en la segunda prueba. Cabe mencionar que el tratamiento con soluciones alcalinas de las aguas residuales las descoloriza, lo que indica la presencia de nitratos y nitritos en ellas.

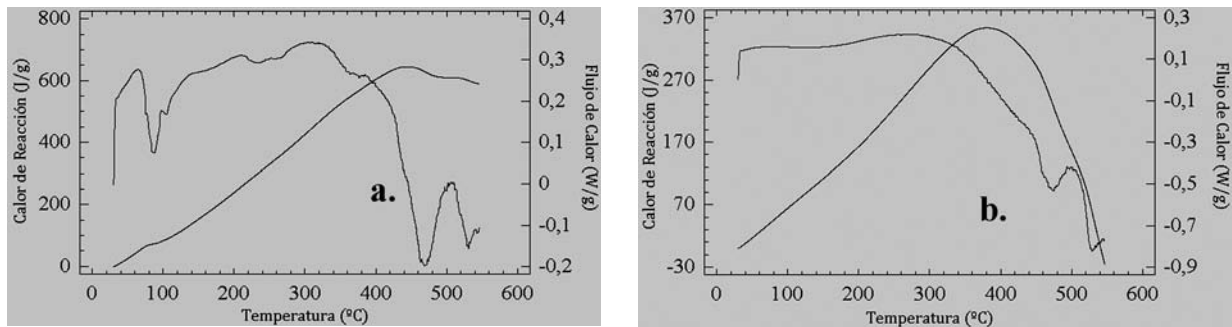


Figura 12. Curvas DSC para la pirólisis con nitrógeno de los semicoques con calentamiento isotérmico menores a 140 min (a) y mayores de 140 min e inferiores a 440 min (b).

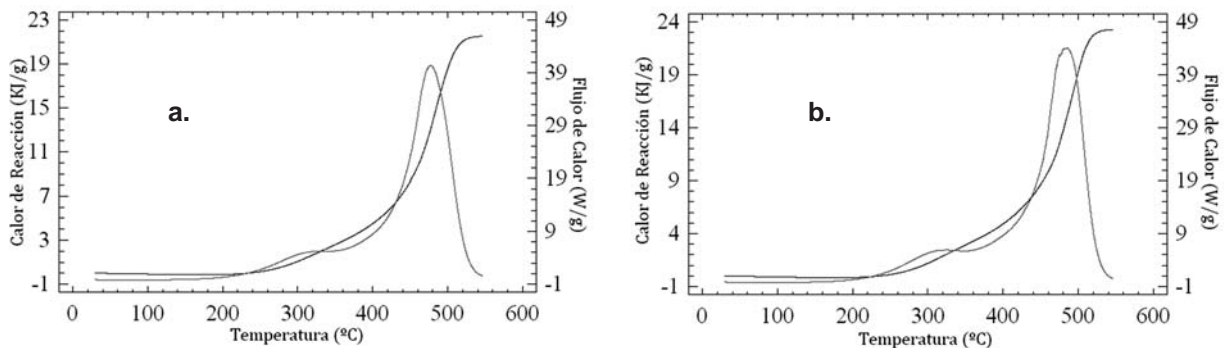


Figura 13. Curvas DSC para la combustión con oxígeno de los semicoques con calentamiento isotérmico menores a 140 min (a) y mayores de 140 min e inferiores a 440 min (b).

Tabla 7. Contenido de sulfuro, sulfatos y sulfitos en el agua condensada.

Compuesto	Pruebas 1	Pruebas 2
Sulfuro (mg/L)	14,65	19,69
Sulfito (mg/L)	3,97	5,98
Sulfatos (mg/L)	0,0375	0,0469

• Aceite Ligero y Alquitrán.

En el crudo obtenido se observó la formación de dos fases. A la fase más densa se le llamó alquitrán y a la liviana aceite ligero.[15]

La densidad del aceite ligero aumenta mientras la densidad del alquitrán disminuye con el tiempo de reacción a temperatura constante de 500°C, debido al aumento en compuestos más pesados.

El contenido de humedad del aceite ligero es 0,83 %V/V y para el alquitrán es 0,52% V/V.

Tabla 8. Densidades del aceite ligero a 30°C.

	Aceite Ligero		Alquitrán	
	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 1	Prueba 2
Densidad (g/mL)	1,042	1,053	1,0875	1,091
°API	14,02	12,44	-1.56	-2.04

En un proceso de recuperación de volátiles y producción de coque se requieren temperaturas y tiempos más altos de operación pero la composición del aceite ligero y el alquitrán va ser similar a las conseguidas en los tiempos de operación hasta 440 minutos. Si se comparan los cortes de destilación con los valores reportados en la literatura, para la pirólisis con nitrógeno, al parecer la pirólisis con vapor favorece la aparición de compuestos aromáticos y alifáticos líquidos más livianos.[12,14]

Tabla 9. Fracciones en base húmeda del aceite ligero y alquitrán de la segunda prueba.

Fracción	Temperatura (°C)	Aceite Ligero (%Peso)	Alquitrán (%Peso)
Benzol	100-170	28,64	17,69
Carbólico	171-230	20,18	11,31
Creosota	231-270	16,14	8,42
Antraceno Ligero	271-320	15,13	6,35
Antraceno Pesado	321-380	9,48	4,9
Residuo	Mayor a 380	10.43	51.33
Total		100	100

Caracterización del gas de carbón

Ya que en la segunda prueba se obtuvieron mejores resultados en la calidad del semicoque obtenido, se analizaron las muestras de gas dando como resultado los valores mostrados en la Tabla 10.

Con base a su composición promedio se puede calcular un poder calorífico de 38940 MJ/m³. Esto convierte al gas de carbón en combustible de uso industrial.

Tabla 10. Composición Promedio de los gases del carbón.

Componente	%V/V
Metano	95,01
Otros Compuestos	1,04
Dióxido de Carbono	1,78
Monóxido de Carbono	0,84
Oxígeno	1,30
Hidrocarburos	0,02
Sulfuro de Hidrógeno	0,01

CONCLUSIONES

En el estudio de la acuapirólisis primaria hasta una temperatura final de 500°C del carbón metalúrgico de la mina Pescaderito (18,14% de material volátil) se presentó el mayor porcentaje de recuperación de volátiles cuando se opera isotérmicamente durante 440 minutos a una presión de 60 psi y utilizando un flujo promedio de vapor de 15,78 kg/h. Para estas condiciones los rendimientos promedio de semicoque, aceite ligero, alquitrán y gas de carbón son 86,20%, 4,43%, 1,00% y 2,38% respectivamente. Estos semicoques tienen una composición promedio de material volátil de 9,66%, cenizas del 10,09%, humedad de 1,02% y carbón fijo de 80,23% y un poder calorífico promedio de 23279 kJ/kg (10008 Btu/lb).

La cantidad de aceite ligero y alquitrán conseguido a tiempos de operación cercanos a 440 min es muy cercana a la que se podrá conseguir operando a temperaturas más altas como las necesarias para producir coque, porque a la

temperatura escogida se eliminan la mayor parte de los productos líquidos y gaseosos.

Esta nueva tecnología de pirólisis de carbones metalúrgicos da comienzo al desarrollo de nuevas oportunidades tecnológicas para la utilización eficiente de la coquización del carbón gracias a la recuperación del material volátil. Además, permite superar algunos inconvenientes de los procesos actuales de manufactura del coque tales como la presencia de oxígeno y el calentamiento localizado al igual que el control de la temperatura final lo que mejorará la calidad del coque.

Indirectamente la recuperación del material volátil contribuye a la disminución de las emisiones contaminantes de CO, CO₂, SO_x, NO_x, H₂S hollín e hidrocarburos generados en la pirólisis del carbón porque todos ellos pueden ser recuperados en vez de ser enviados a la atmósfera como ocurre en los procesos actuales de fabricación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] www.dane.gov.co
- [2] www.intracen.org
- [3] Sena. Prototipo de Horno para la Reconversión Industrial. Boletín del Centro Nacional Minero. 2006. 1-7.
- [4] Miura, Y. The Science of Coke-Making Technology and Its Development in Japan. Ninth Carbonization Science Lecture. The Coke Oven Managers. Year-Book, 292, London, UK 1978.
- [5] Van Der Velden, B. McMaster Cokemaking Course. Hamilton, Canadá. Vol. 22. 2003.
- [6] Xiong Y.H., T.Y. Jiang, Y X.H. Zou. Automatic Proximate Analyzer of Coal Based on Isothermal Thermogravimetric Analysis (TGA) with twin-furnace. *Thermochimica Acta*, 408(1-2), 97-101. 2003.
- [7] Serio, A.M., Hamblen, G.D. Markham, R.J. Y Solomon R.P. Kinetics of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis: Experiment and Theory. *Energy & Fuels*, Volumen 1, 138-152. 1997.
- [8] Vander, T. Coke Quality Improvement Possibilities and Limitations in Proceedings of the 3rd European Ironmaking Congress, Gent, Belgium, 1996.
- [9] Howard, H. C. Chemistry of Coal Utilization Supplementary Volume (ed. Lowry, H. H.). Editorial Wiley. Nueva York. 1963.
- [10] Annual Book of ASTM Standards, Section 5: Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels, vol. 05.05 (1996).
- [11] Zulifquar, A. D., Muhammed, I.D. Fractional Distillation of Indigenous Coal Tar. *Quaid-E-Awam University Journal of Engineering, Science & Technology*. Volume 1. 2000.
- [12] Mayoral, M.C. Different Approaches to Proximate Analysis by Thermogravimetry Analysis. *Thermochimica Acta*, 370(1-2), 91-97. 2001.
- [13] Karatepe, N. y Küçükbayrak S. Proximate Analysis of Some Turkish Lignite's by Thermogravimetry. *Thermochimica Acta*, 213, 147-150. 1993.
- [14] Young-Cheol, B. Y Sungsu L. Thermal Analysis Study on Kinetics and Heats of Carbonization Reaction for the Imported Coking Coals. *Hwakaw Konghaw*, Vol 41, N°4, 530-536. 2003.
- [15] Kolthoff, I.M., Meehan, E.J., Sandell, E.B. Y Bruckenstein, S. Quantitative Chemical Analysis, Cuarta Edición. Macmillan Co., New York, 1969.