

COMPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS, ANTRACITA Y COQUE DE PETRÓLEO CALCINADO TIPO RETARDADO, PARA SER USADOS COMO COMBUSTIBLES SÓLIDOS EN LA FABRICACIÓN DE AGLOMERADOS DE MINERAL DE HIERRO (PELLETS)¹

*Kiamarís Gorrín²
Jesús López²
Aníbal Rodríguez²
Gisela Mujallí²
Suyen Maucó²
Gloria Basanta²*

Resumen

La fabricación de pellas de mineral de hierro, incluye en el patrón de carga combustible sólido como aportante de calor interno, el cual contribuye con la resistencia mecánica de las pellas y a la disminución del consumo de gas natural en el proceso de piroconsolidación. El combustible sólido usado en la fabricación de pellas en Sidor es antracita importada, siendo la oportunidad de entrega y el desembolso de divisas, factores importantes para el uso del combustible sólido, lo que puede ser una amenaza para la continuidad de la empresa. En Venezuela se produce un material, que se obtiene como subproducto del craqueo térmico de las fraccionas más pesadas del petróleo, el cual es denominado coque de petróleo. El coque de petróleo posee un poder calorífico comparable al de la antracita, así como un carbono fijo mayor de 90%, bajo contenido de volátiles y cenizas, con porcentajes de azufre a tener en cuenta para su uso, por ello es recomendable su calcinación. El objetivo de este trabajo es comparar desde el punto de vista químico, físico, termogravimétrico y microestructural la antracita y coque de petróleo calcinado como combustibles sólidos en la fabricación de aglomerados de mineral de hierro (Pellets). Se utilizó una metodología comparativa de las características físicas, químicas, termogravimétricas y microestructurales de la antracita y coque de petróleo calcinado. Los resultados indican que ambos materiales carbonosos pueden ser utilizados como combustibles sólidos en la fabricación de pellas, pues la propiedades determinadas no muestran diferencias significativas entre ellas.

Palabras clave: Antracita; Coque de petróleo; Combustible sólido; Pellets.

COMPARISON OF CARBONACEOUS MATERIALS, ANTHRACITE AND CALCINED PETROLEUM COKE DELAYED TYPE TO BE USED AS SOLID FUEL IN MAKING IRON ORE AGGLOMERATES (PELLETS)

Abstract

The manufacture of iron ore pellets, including the fuel loading pattern solid contributor of internal heat, which contributes to the mechanical strength of the pellets and decreased consumption of natural gas in the process piroconsolidación. The solid fuel used in the manufacture of pellets in anthracite Sidor is imported, with the timely delivery and disbursement of foreign exchange, important factors in the use of solid fuel, which can be a threat to business continuity. In Venezuela, produces a material which is obtained as byproduct of thermal cracking of the heavier petroleum fraccionas, which is called petroleum coke. Petroleum coke has a calorific power comparable to that of anthracite, carbon and a fixed higher than 90%, low volatile ash content, with percentages of sulfur to be considered for use, it is advisable for its calcination. The aim of this paper is to compare from the point of view chemical, physical, and microstructural thermogravimetric anthracite and calcined petroleum coke as fuel in the manufacture of solid iron ore agglomerates (pellets). We used a comparative methodology of the physical, chemical, and microstructural thermogravimetric anthracite and calcined petroleum coke. The results indicate that both carbonaceous materials can be used as solid fuel pellet manufacture, because certain properties show no significant difference between them.

Key words: Anthracite, petroleum coke, solid fuel pellets.

¹ *Contribución técnica al 68° Congresso ABM Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

² *Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales, Siderúrgica del Orinoco (SIDOR), Venezuela.*

1 INTRODUCCIÓN

En la Siderúrgica del Orinoco (Sidor) el proceso de fabricación de acero es vía reducción directa-hornos eléctricos, y más del 80% del patrón de carga de los hornos eléctricos esta compuesto por el Hierro de Reducción Directa (HRD). Para la obtención del HRD, se utiliza como materia prima los aglomerados de mineral de hierro piroconsolidados o pellas piroconsolidadas. Para obtener las pellas piroconsolidadas, se requiere un patrón de carga que involucra distintas materias primas, siendo la principal el mineral de hierro, los aditivos (como dolomita) y el combustible sólido. El combustible sólido, tiene como función principal aportar calor interno para contribuir con la mejora de las propiedades mecánicas de las pellas, haciendo que estas sean resistentes a la manipulación y al traslado en procesos subsiguientes.⁽¹⁾

En Sidor, el combustible sólido utilizado es la antracita, la cual es un insumo importado que proviene de países como Ucrania, Perú entre otros, por lo que la oportunidad de entrega y la disponibilidad de las divisas para su adquisición son de vital importancia.

Venezuela es un país exportador de petróleo desde 1917,⁽²⁾ y a lo largo de los años la calidad de los crudos ha disminuido y se han introducidos tecnologías que permiten aprovechar los crudos pesados a través de su mejoramiento. El mejoramiento del crudo incorpora los procesos de pirolisis de las fracciones pesadas para el refinado de petróleo, obteniendo un subproducto denominado coque verde. El coque de petróleo es un producto residual de elevado contenido de carbono y alto poder calorífico,⁽³⁾ que puede ser utilizado como combustible sólido. La acumulación de coque en Venezuela alcanza las 20.000 t/día en los mejoradores de Jose en el Estado Anzoátegui, que han causado un alto impacto en el medio ambiente y en las comunidades circundantes, esto debido a la baja capacidad para el despacho marítimo del mismo.⁽⁴⁾

A través de un proyecto país, que busca dar solución a esta problemática, y que involucra a empresas del sector aluminio, acero, petróleo, cemento, minería entre otros, se han venido desarrollando soluciones tecnológicas que apuntan a lograr la soberanía de los procesos productivos involucrados, a través de la aplicación de coque de petróleo en los distintos procesos.⁽⁵⁾ Es por eso, que en el año 2008, una empresa del estado, inicio el desarrollo tecnológico de la calcinación del coque de petróleo proveniente de los mejoradores de Jose en los hornos para cocción de ánodos de aluminio,⁽⁵⁾ siendo la primera vez que se calcina coque en Venezuela.

En el año 2009, Sidor inicia estudios para identificar y revisar la factibilidad del uso del coque de petróleo calcinado en los procesos siderúrgicos, siendo una de las aplicaciones estratégicas, el uso del coque de petróleo como sustituto de la antracita utilizada como combustible sólido en las piroconsolidación de las pellas en Sidor. Es por esto que el objetivo general de esta investigación apunta a evaluar la factibilidad del uso del coque de petróleo tipo retardado calcinado, en la fabricación de pellas en Sidor, a través de un análisis comparativo de las propiedades de ambos combustibles sólido y su efecto en las propiedades químicas, físicas, termogravimétricas y microestructurales, para ser utilizado como combustible sólido en las pellas.

2 MATERIALES Y METODOS

Para el desarrollo del presente estudio se realizaron ensayos para determinar las propiedades químicas, físicas, termogravimétricas y microestructurales, para los cual se usaron los siguientes ensayos.

2.1 Propiedades Químicas

Las propiedades químicas determinadas en ambos combustibles sólidos fueron: % Humedad, % Carbón fijo, % Material Volátil, % Cenizas, % Azufre y Poder Calorífico.

Para la determinación del contenido de carbón fijo se hizo basado en la norma ASTM D 3174 Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal, mientras que para la determinación de material volátil se usó la norma COVENIN 1647 Carbón. Determinación de materia volátil y la ISO 562 Hard coal and coke. Determination of volatile matter content. Para determinar el contenido de ceniza, la norma COVENIN 1646 Carbón. Determinación de cenizas, sirvió de base y para el poder calorífico la norma COVENIN 1865 Coque. Determinación del poder calorífico. Método adiabático. Y para la determinación del % de humedad se siguió el siguiente procedimiento:

- pesar el crisol vacío; registrar este peso como m_1 ;
- tarar la balanza y añadir 1 g de muestra dentro del crisol; registrar este peso como m_2 ; e introducirlo dentro de la mufla durante cuatro horas a 1.000°C ;
- sacar el crisol de la mufla y dejarlo enfriar aproximadamente por 10 minutos;
- Introducir el crisol con muestra dentro del desecador y dejar hasta que se enfríe por espacio de 15 minutos;
- pesar el crisol con muestra;
- se introduce el crisol nuevamente en el horno a $110^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ durante 15 minutos. Se repite el procedimiento descrito anteriormente hasta obtener peso constante, registrándose como m_3 .
-

$$H_2O = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (1)$$

2.2 Propiedades Físicas

Las propiedades físicas determinadas fueron: granulometría e Índice de bond (resistencia a ser molido).

Para la granulometría se siguió el siguiente procedimiento:

- colocar en el Ro-tap los tamices 1/2" (12,5 mm), 3/8" (9,5 mm), 1/4" (6,3 mm), 1/8" (0,32 mm), N°40 (425 μm), N°60 (250 μm), N°100 (150 μm), N°140 (106 μm), N°200 (75 μm), N°270 (53 μm), N°325 (45 μm) y ENVASE. Verificando que los tamices y el envase se encuentren limpios y libres de residuos;
- vaciar la muestra en el tamiz superior;
- encender el equipo por 10 min;
- vaciar el contenido de cada tamiz en un recipiente y pesar por separado cada fracción retenida;
- registrar los pesos retenidos en cada tamiz;
- calcular el % de material retenido en cada tamiz empleando las fórmulas indicadas.

$$\% \text{ Retenido: } X_i = \frac{m_i \times 100}{m_t} \quad (2)$$

Donde:

- x_i = es el porcentaje de material retenido en un tamiz dado;
- m_i = es la masa de material retenida en un tamiz dado, expresado en g ó Kg;
- m_t = es la masa total de material ensayado, expresado en g ó Kg.

$$\% \text{ Acum. Pasa: } X_a = \sum X_i \quad (3)$$

Donde:

- x_a = es el porcentaje de material que pasa un determinado tamiz;
- x_i = es el porcentaje de material retenido en un tamiz dado.

2.3 Propiedades Termogravimétricas

Las propiedades termogravimétricas de los materiales carbonosos se determinaron en atmósfera inerte siguiendo un procedimiento adaptado del estudio desarrollado por Días-Faes et ál. ⁽⁶⁾, en donde 10 mg de muestra con tamaño inferior a 0,250 mm se calientan desde temperatura ambiente hasta alcanzar 900 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, bajo una corriente de nitrógeno de 100 mL/min. De las curvas de pérdida de masa (por desprendimiento de materia volátil) TG y velocidad de pérdida de masa DTG, se extrajeron los valores de máxima velocidad de desvolatilización o desprendimiento de volátiles VDV y temperatura de máxima velocidad de desvolatilización $T_{m\acute{a}x}$. Los análisis termogravimétricos se realizaron en un equipo SETSYS 1750 TG-DSC.

2.4 Propiedades Microestructurales

Las propiedades microestructurales determinadas fue índice de textura óptica del combustible sólido de prueba según la norma Norma ASMT D5061-07 para el coque de petróleo y observación al MEB-EDX de ambos materiales carbonosos.

3 RESULTADOS

3.1 Propiedades químicas

En la Tabla 1 se comparan los resultados del análisis químico del coque de petróleo calcinado y la antracita.

Tabla 1. Análisis químico del coque de petróleo calcinado y antracita

Propiedad	Unidad	Coque de Petróleo Calcinado	Antracita	Dif.
Poder Calorífico	kcal/kg	7395,5	5800,2	1594,8
Azufre	%	3,38	1,48	1,9
Carbono Fijo	%	95,47	67,01	28,46
Material Volátil	%	0,38	9,51	(9,13)
Densidad	g/ml	1,1	1,4	(0,3)
Cenizas	%	4,15	31,48	(27,33)

3.2 Propiedades Físicas

Los resultados de la evaluación de las características granulométricas de las muestras seleccionadas, son mostrados en la tabla 2 y graficados en la Figura 2.

Tabla 2. Resultados de ensayos físico de la antracita y el coque de petróleo calcinado

TAMIZ	MICRONES	Antracita		Coque de Petróleo Calcinado	
		% RETENIDO	%A CUM, PASA	% RETENIDO	% ACUM, PASA
1/2" (12,5 mm)	12500	0,00	100,00	14,20	85,80
3/8" (9,5 mm)	9500	1,48	98,52	9,76	76,04
1/4" (6,3 mm)	6350	19,32	79,20	25,34	50,70
1/8" (0,32 mm)	3200	31,30	47,90	25,32	25,38
Nº40 (425 µm)	425	44,98	2,92	24,26	1,12
Nº60 (250 µm)	250	2,30	0,62	0,46	0,66
Nº100 (150 µm)	150	0,44	0,18	0,20	0,46
Nº140 (106 µm)	106	0,18	0,00	0,08	0,38
Nº200 (75 µm)	75	0,00	0,00	0,04	0,34
Nº270 (53 µm)	53	0,00	0,00	0,14	0,20
Nº325 (45 µm)	45	0,00	0,00	0,00	0,20
ENVASE	<45	0,00		0,20	

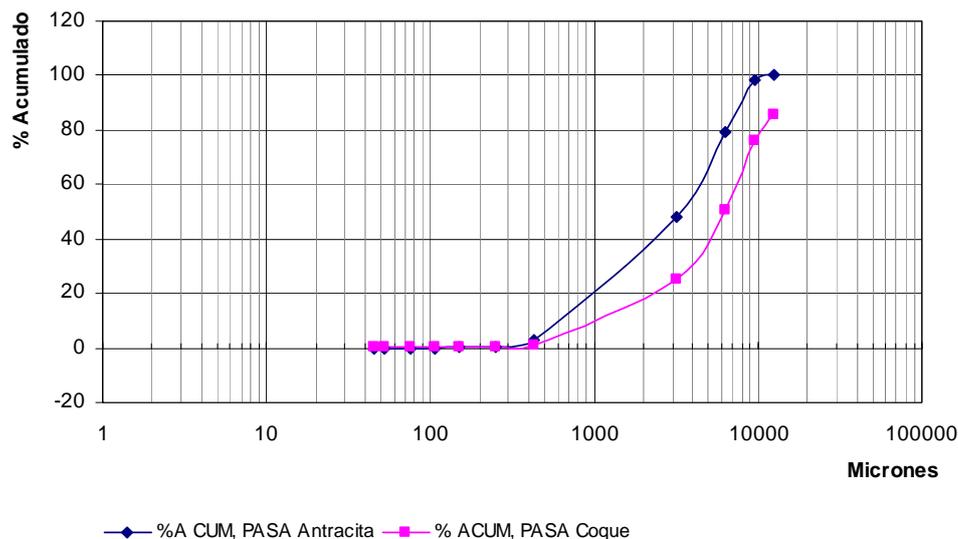


Figura 2. Distribución granulométrica de muestras de antracita y coque calcinado.

3.3 Propiedades Termogravimétricas

La caracterización termogravimétrica o TGA fue realizada para muestras de antracita y coque de petróleo. Los resultados de este ensayo se muestran en las Figuras 3 y 4, respectivamente.

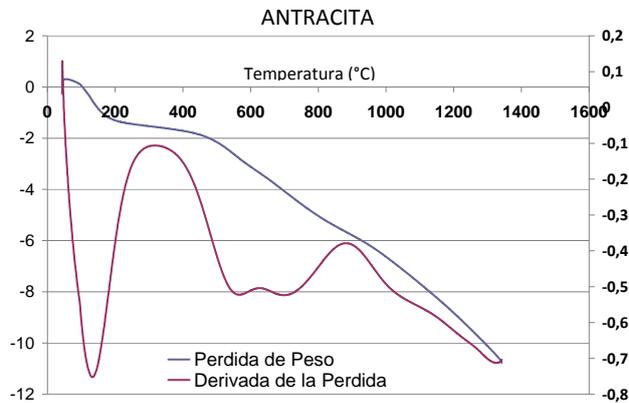


Figura 3. Termograma de la antracita.

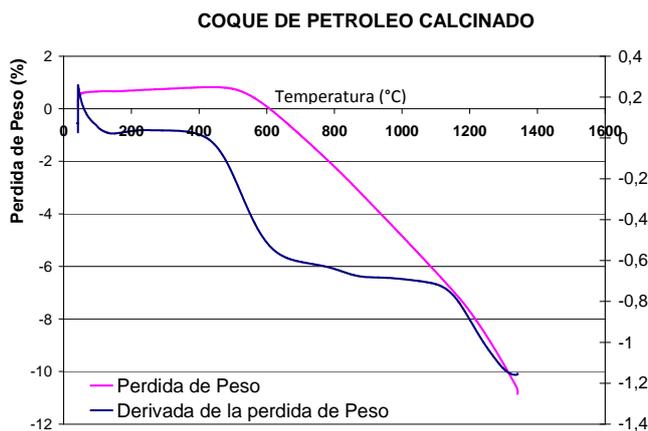


Figura 4. Termograma del coque de petróleo calcinado.

3.4 Propiedades Microestructurales

En las Figura 5 y 6 y la Tabla 3, se presenta los resultados de la evaluación por microscopía óptica, mientras que las Figuras 7, 8, 9 y 10 muestran los resultados de la evaluación por Microscopia Electrónica de Barrido y EDX.

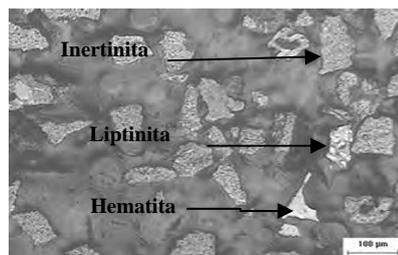


Figura 5. Compuestos minerales en el coque de petróleo calcinado.

Tabla 3. Índice de textura óptico del coque de petróleo calcinado

Malla + 100			Componente de textura observado en el microscopio
Malla	Tamaño	ITO	
+ 150	2,73	3	Mosaico de grano medio
+ 200	2.00	3	Mosaico de grano medio
+ 325	2,11	3	Mosaico de grano medio
Malla -100			Componente de textura observado en el microscopio
Malla	Tamaño	ITO	
+ 150	1,90	3	Mosaico de grano medio
+ 200	2.00	3	Mosaico de grano medio
+ 325	1,77	3	Mosaico de grano medio
Total malla + 100 y -100 (Promedio)			Componente de textura observado en el microscopio
	Tamaño	ITO	
Total	2,09	3	Mosaico de grano medio

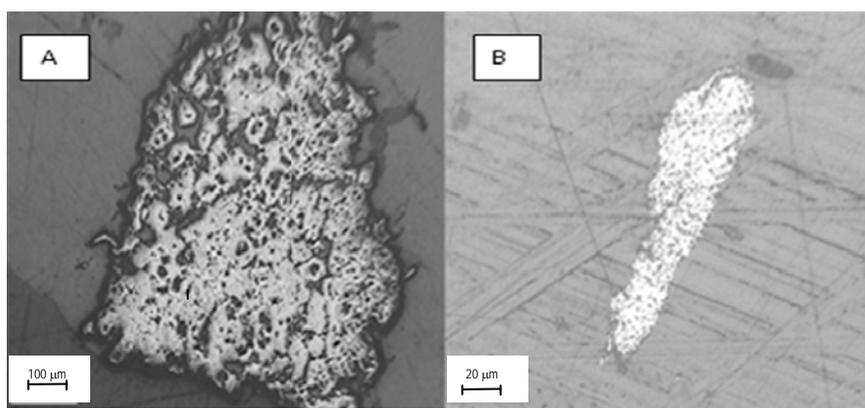
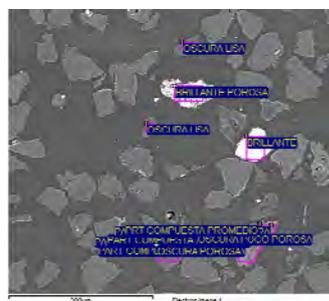


Figura 6. Pirita presente en la antracita (a) Detalle, (b) Partícula a menor aumento.



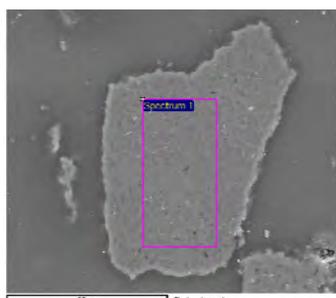
Spectrum	C	O	Na	Al	Si	S	V	Fe
Brillante	16.74	47.31			35.95			
Part Compuesta Zona Clara	92.00					3.38		4.62
Part Compuesta Zona Oscura	97.00					1.62		1.38
Part Compuesta Zona Oscura	94.60					2.49		2.91
Part Compuesta Zona Oscura	96.95					1.57		1.48
Brillante Porosa	43.39	34.76	0.35	4.38	17.13			
Oscura Porosa	89.82	6.68				3.51		
Oscura Lisa	93.23	4.05				1.45		1.27
Oscura Poco Porosa	94.95					5.05		
Oscura Lisa	95.64					4.08	0.27	
Prt Compuesta Promedio	88.43	5.70				2.66		3.21

Figura 7. MEB-EDX de partículas de coque de petróleo calcinado.



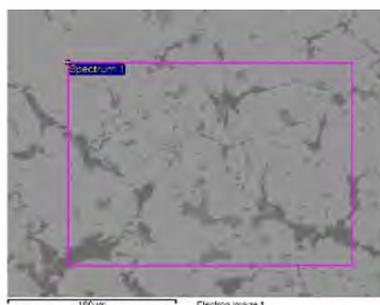
Spectrum	C (%)	O (%)	Na (%)	Al (%)	Si (%)	Cl (%)	Ti (%)	Fe (%)
Spectrum 1		48.93	0.87	0.80	49.40			
Spectrum 2	52.74	30.72	0.74	3.43	10.28	0.63	0.59	0.89
Spectrum 3	14.85	46.84		2.33	35.98			
Spectrum 4	53.25	29.95		8.42	7.88	0.51		

Figura 8. Imagen del análisis elemental 1 por MEB con EDX de partícula porosa.



Spectrum	C (%)	S (%)	V (%)
Spectrum 1	94.53	4.99	0.48

Figura 9. Imagen del análisis elemental 1 por MEB con EDX de partículas compactas coque.



Espectro	C (%)	O (%)	Fe (%)	Ca (%)	S (%)
Espectro 1	47,51	4,91	24,09	0,48	23,01

Figura 10. Imagen del análisis elemental por MEB con EDX de la antracita.

4 DISCUSIÓN

4.1 Propiedades Químicas

En la tabla 1 se comparan los resultados del análisis químico del coque de petróleo calcinado y la antracita. Dado el origen distinto de la antracita y del coque, es de esperarse diferencias en su composición, sin embargo, al formar parte de las materias primas para fabricación de pellas, alguna de estas características pasan a ser fundamentales. Tal es el caso del poder calorífico, el cual es la energía que puede aportar el material carbonoso, en este caso a la pella, durante su proceso de cocción y es lo que permite que se ahorre el combustible (gas natural) durante el proceso,⁽⁷⁾ pues se tiene un aporte calórico tanto externo (gases de combustión del horno) como interno (combustión del combustible sólido). Al comparar ambos combustibles en cuanto al poder calorífico, el coque de petróleo aporta 1594, 8 Kcal/Kg (29, 5%) mas cantidad de calor, lo cual permite que a cantidad requerida de aporte calórico, es necesario menor cantidad de coque que de antracita.

Por otro lado, otra característica química importante en proceso de cocción de pellas son las cantidades de ceniza y volátiles.⁽⁷⁾ En cuanto a la ceniza, el coque posee

86% menos cantidad, aspecto muy favorable, ya que contamina menos la pella después de su combustión. Las cenizas son los minerales no combustibles del carbón bruto, resultan un problema generando residuos de combustión (inquemados) ocasionando pérdidas de calor,⁽⁸⁾ a la vez que dificultan el contacto entre el combustible y comburente siendo catalizadores que inhiben la reacción de oxidación y contaminación en las parrillas de los hornos de piroconsolidación. Así mismo, el contenido de volátiles en el coque de petróleo es 96% por debajo de la antracita, lo que implica un mayor aprovechamiento del calor producido para el proceso y no para la combustión de los volátiles.

El carbón fijo es una de las propiedades más importantes para un combustible sólido,⁽⁸⁾ en el caso del coque de petróleo, es de 42,47% superior a la antracita. El carbono fijo, o carbono sin combinar, es el que no destila cuando se calienta un carbón.⁽⁹⁾ El contenido de carbón fijo está asociado a la carbogénesis del carbón, carbonización geoquímica y la carbonización industrial el cual es un proceso de destilación destructiva de sustancias orgánicas en ausencia de aire para dar un producto sólido rico en carbono.⁽⁷⁾

Durante la obtención del coque de petróleo ocurre la formación de esferas llamadas mesofase, la mesofase o estado intermedio está constituida por esferas carbonaceas que están compuestas por anillos aromáticos condensados, formadas por un mecanismo pirolítico.⁽¹⁰⁾

Otros autores referidos por Díaz 1999 en su investigación hacen los factores que influyen en la formación de la mesofase son el tipo de alquitrán o el carbón usado y el tratamiento térmico que sufre. Es decir de acuerdo al tipo de alquitrán o carbón utilizado durante la coquización va a depender el contenido elevado de carbón fijo.

El incremento de carbón fijo en el combustible sólido utilizado para la fabricación de pellas de acuerdo a estudios previos,⁽¹¹⁻¹³⁾ traería como consecuencia en las pellas piroconsolidadas una mayor porosidad y como consecuencia una mejora en la reducibilidad, acotando que la reducibilidad en cierto punto está asociada a la porosidad de acuerdo a los fenómenos difusivos de la partícula esférica, poros y los gases reductores

Por último, pero no menos importante, se en cuenta el contenido de azufre, que en el coque de petróleo es 56,21% mayor. Tal como se mencionó en el marco teórico, el azufre en el proceso de piroconsolidación se volatiliza y puede ser fijado en la pella con el contenido de CaO. Sin embargo, en el proceso de Sidor los contenidos de CaO son bajos, por no usar caliza como aditivo, lo que implica que todo el azufre que se volatiliza va a la atmosfera como SO₂, sin embargo este aspecto será profundizado en otros estudios.

Por otro lado, este contenido de azufre, también nos indica la eficiencia del proceso de calcinación al cual fue sometido el coque de petróleo. Ya que como indica Hassan Al-Haj y colaboradores en 2005,⁽¹⁴⁾ en el proceso de calcinación se puede realizar la desulfuración térmica del mismo, en nuestro caso, la calcinación fue producto de un desarrollo tecnológico en horno cuya finalidad no es la calcinación del coque, siendo este un factor determinante que afecta el control de azufre del coque calcinado. Así mismo, el % de azufre del coque verde es fundamental en esta etapa del desarrollo, ya que el proceso ayuda a disminuir los contenidos azufre en el coque calcinado.

4.2 Propiedades Físicas

Para la caracterización física se realizaron ensayos de granulometría, para muestras de antracita y coque de petróleo calcinado. Los resultados de la evaluación de las características granulométricas de las muestras seleccionadas, son mostrados en la Tabla 2 y graficados en la Figura 2.

La distribución granulométrica muestra que tanto el coque de petróleo como la antracita poseen el 80% (F80) de sus partículas en mallas cercanas a las mallas ¼" (6350 μm) y 1/8" (3200 μm) respectivamente, los cuales son valores sin diferencias significativas. Sin embargo, las curvas cambian de pendiente, lo que nos indican que a pesar de estar los F80 muy cercanos, la distribución varía en cada muestra. Esta distribución amplia de tamaño de partículas juega un papel importante a la hora de la aglomeración de partículas.⁽¹⁵⁾ La tendencia a la aglomeración es relativamente alta, si el total de masa de partículas contiene una distribución amplia en los tamaños de las mismas, favoreciendo de esta manera el llenado de los huecos con partículas de menor tamaño.

La adhesión de partículas finas, puede ser deseada o indeseada en los procesos mecánicos. Por ejemplo, por ejemplo en la molienda la adhesión se hace indeseable por cuanto disminuye su efecto, aumenta el tiempo de molienda, el requerimiento energético es mayor para lograr la fineza requerida.

4.3 Propiedades Termogravimétricas

En el TGA de la antracita (Figura 3) se diferencian cuatro etapas, las cuales son descritas en la bibliografía;⁽¹⁷⁾ la primera se presenta a temperaturas inferiores a 200°C en donde se libera humedad contenida en la muestra. En la segunda etapa, entre 250 y 400°C se registra el inicio de la primera pérdida significativa de masa, correspondiente al inicio del desprendimiento de componentes volátiles del carbón, que en la tercera etapa (rango plástico) entre 400 y 550°C se acelera; esta etapa corresponde al intervalo de plasticidad de los carbones. En la cuarta y última etapa (temperaturas superiores a 550°C, rango postplástico) el desprendimiento de masa disminuye, la fase plástica de los carbones finaliza y se inician las reacciones de estabilización del carbonizado.

En la Figura 4, se puede apreciar la diferencia del comportamiento del coque de petróleo en el ensayo, ya que no se presenta la etapa de pérdida acelerada de masa antes de 250°C, sino alrededor de los 600°C, esto se explica a que el mismo fue sometido a una proceso previo de calcinación en donde una gran cantidad de volátiles se desprendieron, así como la presencia de humedad. De igual forma se observa, que el coque de petróleo presenta temperatura de máxima evolución de volátiles mayores debido a su bajo contenido de oxígeno e hidrógeno, que le proporciona una alta aromaticidad a estos materiales.⁽⁹⁾

4.4 Propiedades Microestructurales

La técnica de microscopía óptica permite identificar los compuestos presentes y mediante esta se hace un conteo de tamaño de partícula de diferentes distribuciones granulométricas para obtener el índice de textura óptica del combustible sólido de prueba según la norma Norma ASMT D5061-07.

En la figura 5 se observa los diferentes compuestos que se distingue en el coque de petróleo calcinado así como los distintos tipos de macerales. Es de destacar la

presencia de Liptinita y Inertinita. Las Liptinitas se componen de hidrocarburos ricos en hidrógeno derivado del material orgánico presente en la materia prima. Las Inertinitas son principalmente productos de la oxidación de otros macérales y, en consecuencia, más rica en carbono que liptinitas o vitrinitas.⁽¹⁰⁾

El conteo de partículas a cada campo observado al microscopio, con diferentes distribución granulométrica se realizó para obtener los datos que indicaran el índice de textura óptica (ITO) de acuerdo a la Norma ASMT D5061-07 textura óptica del coque metalúrgico. La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos.

La textura óptica predominante observada en el microscopio óptico es el mosaico de grano medio, con un índice de textura óptica de valor 3. Estos resultando indican que el coque de petróleo calcinado tiene una estructura isotrópica, las cuales son características de acuerdo a las condiciones del proceso y características del material carbonoso de origen,⁽¹⁸⁾ hace referencia a que de acuerdo a las propiedades isotrópicas más bajas, el material es menos puro y menos poroso, a mayor isotropía ópticamente presenta menor orden cristalográfico, según la Norma ASTM D 5061 -92.

Esto indica que como el material carbonoso en el proceso de obtención el cual es mediante la coquificación se produce una total reorganización de la estructura del material como consecuencia mayor grado de isotropía, la cual es la estructura típica de un material coquizable.

La evaluación por microscopía óptica de las muestras de antracita se muestra en la figura 6. Se observa que el azufre es de tipo inorgánico pirítico, lográndose identificar pirita en la antracita mediante el uso del microscopio óptico. Este mineral se encontró alterado debido al tratamiento físico de desbaste que se realizó a la muestra, porque la dureza de la antracita es muy baja y se deshace fácilmente. Esto se explica por el hecho corroborado en investigaciones anteriores, que explica que la matriz mineral del carbón (antracita) está constituida principalmente por minerales de arcilla, cuarzo y pirita, donde esta última es el producto de la reducción del ión sulfato a sulfuro, por bacterias sulfato reductoras y reducción simultánea de hierro (III) a hierro (II). Las condiciones reductoras se dan en el ambiente de preservación y acumulación de la turba.⁽¹⁹⁾

Con el análisis de microscopía electrónica de barrido, se complementa la información encontrada. Las muestras de coque de petróleo fueron analizadas mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) acoplado a microanalizador (EDX). En las Figuras 7 a la 9, se observa el detalle de las partículas identificadas.

Al analizar la imagen composicional de la figura 7, se observan partículas de diferentes tonalidades de grises a brillante. La partícula brillante, esta compuesta por un bajo contenido de carbón (16%), elevado contenido de oxígeno (47,31%), y una alta presencia de silicio (35,95%). Esto es característico de la composición maceral del carbón, en este caso es del tipo lianita. Por otro lado, en la partícula porosa se muestra en la Figura 9, encontrándose una composición maceral del tipo inertinita la cual es la más predominante en el coque de petróleo, debido al elevado contenido de carbono.

La partícula brillante porosa (Figura 8) de contenido medio de carbono es del maceral tipo vitrinita de contenido medio de carbono. El azufre se encuentra en muy poca proporción en los macerales del tipo vitrinita y lianita, a diferencia de la inertinita. Como el coque de petróleo, contiene mayor presencia de inertinita debido a su elevado contenido de carbón y poder calorífico, la presencia de azufre en los macerales del tipo inertinita es característico debido a el azufre ser un elemento combustible.⁽¹⁰⁾

La partícula compuesta, señalada en varias zonas es característica de ser una inertita como por su elevado contenido de carbono, la presencia de azufre y de hierro se debe a las cenizas presentes. Las formas de azufre en coque de petróleo calcinado, son aquellas que permanecen estables a una temperatura superior a los 1.000°C, debido al proceso de calcinación al que fue sometido. Estos pueden ser tioles o fenoles.⁽²⁰⁾

La partícula brillante porosa presenta un contenido medio de carbono, elevado contenido de oxígeno y cenizas, por lo que se infiere de acuerdo al proceso de calcinación al que fue sometido el coque, las cenizas están ligadas a la matriz orgánica del carbón formando compuestos de elevado punto de fusión los cuales no se desprenden a las temperaturas alcanzadas durante el proceso de calcinación.⁽¹⁸⁾

Estas cantidades elevadas de macerales indican que el carbón en su estructura orgánica está compuesto con un elevado contenido de azufre, lo que corrobora las afirmaciones en las investigaciones anteriores sobre el coque de petróleo que demuestran que la composición depende de la materia prima de la que se obtiene, tendiéndose a acumularse mayores concentraciones de azufre y metales pesados.⁽⁹⁾

La Figura 9 muestra en detalle partículas compactas, las cuales presentan elevados contenidos de azufre, esto apunta a que las temperaturas alcanzadas durante el proceso de calcinación no fueron suficientes como para descomponer térmicamente el azufre ligado a la estructura molecular del carbón.⁽¹⁸⁾ La Figura 10, muestra en análisis elemental de la matriz carbonácea de la antracita, donde se puede apreciar la presencia de los elementos Fe y S en proporciones muy similares, lo que corrobora lo encontrado en la bibliografía con respecto a la presencia de piritita en este tipo de carbones.⁽⁸⁾

5 CONCLUSIONES

La caracterización comparativa de las propiedades físicas, químicas, termogravimétricas y microestructurales, arrojaron las siguientes conclusiones:

- desde el punto de vista químico, el coque posee mayor poder calorífico, carbono fijo y azufre, menor contenido de volátiles, ceniza y humedad en comparación con la antracita;
- la granulometría del coque de petróleo calcinado es menor que la de la antracita;
- termogravimétricamente, se comprobó que el coque es más estable térmicamente que la antracita, debido a la quema de los volátiles;
- microestructuralmente el coque de petróleo calcinado, es predominantemente mosaico de grano medio y su OTI es de 3. así mismo se pudo comprobar que el azufre está asociado a las partículas más compactas y es de origen orgánico, mientras que en la antracita, el azufre es de origen inorgánico (FeS)

Agradecimientos

Queremos agradecer a Siderúrgica del Orinoco “Alfredo Maneiro”, por haber permitido la publicación de este trabajo y a las instituciones: PDVSA, CVG Carbonorca, UNEXPO y IUTEC Región Capital, por el apoyo recibido.

REFERENCIAS

- 1 KUCUKADA, KURTUL et al. Modeling of a pilot scale iron ore pellet induration furnace. Canadian Metallurgical Quarterly. Vol 33 N°1 pp 1-12. 1994
- 2 Martinez, Anibal Chronology of Venezuelan Oil. Purnell and Sons LTD. 1969.
- 3 Rodríguez-Reinoso, F. Carbon, 27 p 305-312. 1989
- 4 Prensa Funvisis. 13 de julio de 2012. <http://www.funvisis.gob>
- 5 Prensa PDVSA 04 de noviembre de 2010
http://www.pdvsa.com/index.php?tpl=interface.sp/design/salaprensa/readnew.tpl.html&newsid_obj_id=5858&newsid_temas=1
- 6 Díaz-Faes, E.; Barriocanal, C.; Díez, M. A.; Alvarez, R. Characterization of different origin coking coals and their blends by Gieseler plasticity and TGA. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 80 (1): p 203-208. 2007.
- 7 AUDET, A., A. BAMRIM, M. GARANT, S. MORRIS and G. PAQUET. Coke addition in the iron ore pelletizing process. Combustion Canada '03, Vancouver, Canada, 2003.
- 8 Díez, Pedro Fernández. Centrales Térmicas. C IX. p 273-298 <http://libros.redsauce.net/2000>
- 9 Menendez, Angel. El coque de petróleo como aditivo en la producción de coques metalúrgicos. Universidad de Oviedo. Tesis Doctoral. 1994
- 10 Díaz Real, Rafael. Microscopía in situ aplicada al estudio de la formación de coque. Revista de la Sociedad de química de Mexico. Num 1. Vol 43. p 7-14. 1999
- 11 Gorrín, Kiamaris. Factibilidad del uso de coque de petróleo calcinado tipo retardado de Petroanzoategui, como combustible sólido en la fabricación de pellas a escala piloto. Universidad Nacional Experimental politécnica "Antonio José de Sucre". Tesis de Maestría. 2012
- 12 Esteller, Druso. Fabricación de pellas a escala piloto utilizando coque de petróleo (flexicoque). Centro de Investigaciones de Sidor. Informe interno. 1987
- 13 López H. Jesús R y colaboradores. Uso del coque de petróleo calcinado en la fabricación de pellas. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales de Sidor. Informe interno IIMM-10-015P. 2010.
- 14 Hassan Al-haj IBRAHIM and Mohammad Monla ALI. Effect of the removal of sulphur and volatile matter on the true density of petroleum coke. Periodica polytechnica ser. Chem. Eng. Vol. 49, NO. 1, PP. 19-24. 2005
- 15 Meyer, K. Pelletizing of iron ores. Berlin: Springer-Verlag. 1980
- 16 Lopes Carvalho, Robert at el. Coque verde de petróleo: uma visão geral sobre qualidade, produção no brasil e exterior e suas aplicações. Carbono. 2007
- 17 Guerrero, at el. Análisis termogravimétrico en la caracterización de carbones colombianos empleados en la producción de coque. Rev.Colomb.Quim. vol.39 no.2 Bogotá May/Aug. 2010
- 18 Subero, José at el. Evaluación de la influencia microestructural del coque de petróleo calcinado sobre el choque térmico del ánodo utilizado en el proceso de reducción electrolítica del aluminio. Rev. Universidad, ciencia y Tecnología. Volumen 10, Número 39,. pp 152-160 julio 2006
- 19 Madias, J. at el. Efectos de la adición de coque de petróleo a mezclas con propiedades plásticas diferentes. Rev. Matell. Madrid vol 24. p 9-15 1988.
- 20 Esteves, Iván at el. Distribución de compuestos organosulfurados tiofénicos en algunos carbones venezolanos. Revista de la Facultad de Ingeniería de la U.C.V., Vol. 20, N°3, pp. 91-101, 2005