

Influencia de la adición de breas en la conductividad eléctrica del coque

Influence of the Pitch Addition in the Coke's Electrical Conductivity

María del Pilar Triviño Restrepo*
Yenny Rubiela Hernández Puerto**

Resumen

En el altiplano cundiboyacense se producen coques metalúrgicos destinados a las industrias siderúrgica, agroindustrial y de obtención de aglomerados. Otra aplicación importante está en los rellenos de sistemas de protección catódica contra la corrosión, para los cuales no se han establecido claramente parámetros de materias primas y de proceso que permitan obtener coque de elevada conductividad eléctrica. Este trabajo se encaminó a determinar la relación entre la conductividad eléctrica y la textura óptica de los coques obtenidos a partir de carbones de diferente rango, con adición de breas de carbón y de petróleo. Se seleccionaron tres carbones, de bajo, medio y alto contenido de materias volátiles, que corresponden en el Sistema Internacional a las nomenclaturas 334, 423 y 635, respectivamente; como aditivos se trabajaron dos breas, una procedente de coquización de carbón y otra de destilación de petróleo. Se mejoró la conductividad eléctrica de los coques a partir de

Abstract

The Cundinamarca and Boyacá metallurgical cokes produced are dedicated to the steel, agrarian and agglomerates industries. Another important application is in the backfills of corrosion cathode protection systems, for which there has not been established the raw materials and the process' clear parameters that allow to obtain a high electrical conductivity's coke. This work was directed to determine the relationship among the cokes electrical conductivity and their optic texture, obtained from coal of different ranges, with addition of coal and petroleum pitches.

Three types of coals were selected, the ones with low, half and high volatile matters, are classified as the 334, 423 y 635 by the International System; as additives were used two pitches, one coming from a coal pyrolysis and another of petroleum distillation. It improved the cokes electrical

* Química Universidad Nacional de Colombia. MSc. en Química Ambiental-Université Catholique de Louvain La Neuve U.C.L. Bélgica. MSc. en Ciencias aplicadas, con énfasis en Materiales-Université Catholique de Louvain La Neuve U.C.L., Bélgica. Docente Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Directora del Grupo de Investigación de Carbones y Carboquímica UPTC. p.trivino@tunja.uptc.edu.co

** Ingeniera Metalúrgica-UPTC. Magíster en Metalurgia y Ciencia de los Materiales-UPTC. Docente Escuela de Ingeniería Metalúrgica - UPTC. Miembro Grupo de Investigación en Carbones y Carboquímica. yerupu@hotmail.com

carbones de bajo rango, con adición adecuada de breas, principalmente de carbón, porque se introdujeron texturas anisotrópicas, típicas de los coques de breas.

Palabras clave: conductividad eléctrica, Coque, Brea.

conductivity, starting from the low range coal, with appropriate addition of pitches, mainly of the coal pitch, because some anisotropic textures were introduced, typical of the pitch cokes.

Key words: Coke, Electrical Conductivity, Pitch.

bob

qutv

onano
onano

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

gical

Influencia de la
adición de breas
de carbón en la
conductividad eléctrica
de los coques de
bajo rango

Influence of the
addition of coal
pitch on the
electrical conductivity
of low range
cokes

Resumen

En el alpine carbón de bajo rango, con adición adecuada de breas, principalmente de carbón, se introdujeron texturas anisotrópicas, típicas de los coques de breas. Este trabajo describe el efecto de la adición de breas de carbón en la conductividad eléctrica de los coques de bajo rango. Se seleccionaron tres coques de bajo rango con diferentes contenidos de materia volátil y se les adicionó un sistema de breas de carbón con un contenido de materia volátil del 63,2% y 63,2% respectivamente. Se obtuvieron dos tipos de coques, uno con un contenido de materia volátil del 63,2% y otro de 63,2%. Se estudió la influencia de la adición de breas de carbón en la conductividad eléctrica de los coques de bajo rango.

1. Introducción

La industria del coque en el altiplano cundiboyacense tiene como principales mercados objetivo a compañías siderúrgicas y agroindustriales y a otras del sector metalúrgico nacional y del exterior. Aproximadamente el 75% de su producción tiene como destino procesos de alto horno; el 10%, procesos de horno eléctrico, y el 15% restante incluye sectores como el secado de granos, procesos de carburación y de obtención de aglomerados. Este renglón productivo se ha desarrollado en esta zona debido a la existencia en ella de carbones coquizables de diferente rango, los cuales permiten obtener coque siderúrgico de calidad. Los coques se producen, en algunos casos, para autoabastecer la necesidad de procesos de fabricación de acero, como en Acerías Paz de Río, y en los demás casos para venderlo a otras factorías nacionales o para exportarlo para las aplicaciones mencionadas.

Los coques siderúrgicos tienen exigencias específicas relacionadas con su resistencia mecánica y reactividad química, para que cumplan sus funciones de agente reductor, agente combustible y soporte de la carga en el alto horno. Existe, sin embargo, un renglón en el que los fabricantes de coque no han profundizado lo suficiente, concerniente a la aplicación del coque metalúrgico como relleno de camas anódicas en sistemas de protección catódica por corriente impresa, que exige del coque alta conductividad eléctrica para cumplir la función de reducir la resistencia eléctrica en la interfase ánodo-suelo, incrementando el tamaño efectivo del ánodo; además permite suministrar una superficie homogénea para la salida de corriente, y para la ocurrencia de reacciones que disminuyen la oxidación y prolongan la vida útil del ánodo.

En el mercado se encuentran dos tipos de relleno de coque: el de coque de petróleo y el de coque metalúrgico. El coque de petróleo que se utiliza en los sistemas de protección catódica del país es importado; en cambio, el coque metalúrgico, de menor costo, se produce en el país y también es ofrecido por las casas comercializadoras del coque de petróleo, pero no garantiza su desempeño en las camas anódicas, debido a que no se ha establecido una metodología clara para la selección de materias primas y procesamiento, que permita ofrecer un producto con las características necesarias para esta aplicación.

Para obtener un coque siderúrgico de excelentes propiedades se han establecido criterios específicos de las materias primas, incluyendo tipos y proporciones de mezclas de carbones, y condiciones de procesamiento, como densidad de carga, granulometría y velocidades de calentamiento preferentes; por lo tanto, es necesario establecer criterios concisos por tener en cuenta para la fabricación de coques para aplicación en camas anódicas o en otras aplicaciones que requieran alta conductividad eléctrica.

En este caso se ha determinado la incidencia del rango del carbón y de la adición de dos tipos de brea a los carbones por coquizar, para mejorar la conductividad eléctrica del coque producido, como criterios relacionados con las materias primas.

2. Materiales y métodos

En la figura 1 se resume la metodología seguida durante el desarrollo de este trabajo.

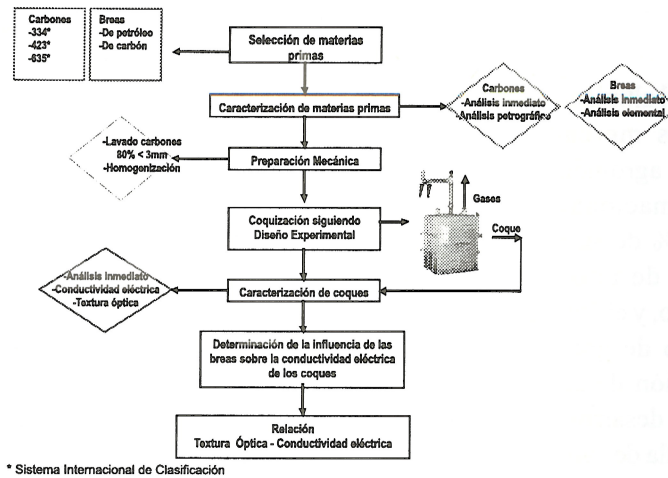


Figura 1. Diagrama de flujo del proceso experimental.

Para comenzar se seleccionaron tres carbones con bajos contenidos de ceniza, de diferente rango, todos coquizables, y dos breas, una del proceso de pirólisis del carbón y otra de la destilación del petróleo. Estas materias primas fueron analizadas siguiendo procedimientos establecidos en las Normas ASTM [1]. Se unificaron los contenidos de ceniza de los carbones, entre 3 y 5%, mediante operaciones de lavado.

Los aditivos fueron carbonizados entre 450 °C y 500 °C, en un horno de coquización de calentamiento por

resistencia, y pulverizados simultáneamente con los carbones [2]. Se procedió a coquizar las mezclas carbón/brea carbonizada, establecidas en el diseño experimental. Las materias primas, previamente homogeneizadas, tenían granulometría en un 80% inferior a 3 mm.

A los 21 coques obtenidos se les determinó análisis inmediatos, conductividad eléctrica y textura óptica, siguiendo los procedimientos ASTM mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Procedimientos normalizados para caracterización de coques.

	Análisis	Procedimiento
Análisis Próximo	- Humedad - Materias Volátiles - Cenizas - Carbono Fijo	- ASTMD 3173-89 - ASTMD 3175-89 - ASTMD 3174-89 - ASTMD 3172-89
Análisis Complementario	- Poder Calorífico - Resistividad Eléctrica - Porcentaje en volumen-componentes texturales coque metalúrgico - Preparación muestras de coque análisis microscópico por luz reflejada	- ASTMD 2015-95 - ASTM G 57 - ASTMD 5061-92 - ASTMD 3997-97

Por último se evaluó el diseño experimental, con ayuda del software MINITAB 14 y se complementó con una comparación gráfica entre la conductividad eléctrica y cada uno de los componentes texturales determinados [3].

3. Resultados

- Inicialmente se seleccionaron y caracterizaron las materias primas, incluyendo carbones y breas:

3.1 Caracterización de los carbones

Son tres carbones de diferente rango, esto es, carbón de bajo contenido de materia volátil, carbón de medio volátil y carbón de alto volátil, que corresponden en el Sistema Internacional de Clasificación a los carbones 334, 423 y 635, respectivamente. En la tabla 2 se presentan los parámetros de caracterización, en la base tal como se determinan.

Tabla 2. Caracterización de los carbones.

	CBV (334)	CMV (423)	CAV (635)
Humedad (%)	1,47	1,39	2,14
Cenizas (%)	9,58	11,26	11,17
Materia Volátil (%)	16,83	23,07	32,73
Carbono Fijo (%)	72,12	64,28	53,96
FSI	3	4	6,5
PC (BTU/lb)	14140,1	14310,7	14900,06
Azufre (%)	0,70	0,84	0,78

3.2 Caracterización de las breas

Se tomó una brea de carbón y una brea de petróleo, con las características presentadas en la tabla 3 [4, 5].

Tabla 3. Caracterización de las breas.

Análisis	Brea de alquitrán	Brea de petróleo
Humedad, %	0,31	3,80
Cenizas, %	2,40	2,08
Materia volátil, %	65,25	75,34
Azufre, %	2,00	5,30
Carbono fijo, %	32,02	18,78
Nitrógeno (N ₂), %	0,95	0,82
Hidrogeno (H ₂), %	5,10	9,74
Carbono (C), %	90,80	83,70
Oxígeno (O), %	1,15	0,44
Relación atómica C/H	1,48	0,72
Relación atómica N/C	0,009	0,008
Relación atómica S/C	0,008	0,024
Relación atómica O/C	0,0095	0,004

3.3 Caracterización de los coques

Se carbonizaron a 1100 °C las materias primas independientes, al igual que las mezclas carbón

coquizable-brea en proporciones 90/10, 80/20 y 70/30, respectivamente. En la tabla 4 se presenta la identificación de los coques obtenidos y en la tabla 5 se presentan sus características.

Tabla 4. Identificación de los coques

Nomenclatura	Condiciones
CBC	Carbón unitario 334
CB1C	Carbón 334 con 10% de brea de carbón
CB2C	Carbón 334 con 20% de brea de carbón
CB3C	Carbón 334 con 30% de brea de carbón
CB1P	Carbón 334 con 10% de brea de petróleo
CB2P	Carbón 334 con 20% de brea de petróleo
CB3P	Carbón 334 con 30% de brea de petróleo
CMC	Carbón unitario 423
CM1C	Carbón 423 con 10% de brea de carbón
CM2C	Carbón 423 con 20% de brea de carbón
CM3C	Carbón 423 con 30% de brea de carbón
CM1P	Carbón 423 con 10% de brea de petróleo
CM2P	Carbón 423 con 20% de brea de petróleo
CM3P	Carbón 423 con 30% de brea de petróleo
CAC	Carbón unitario 635
CA1C	Carbón 635 con 10% de brea de carbón
CA2C	Carbón 635 con 20% de brea de carbón
CA3C	Carbón 635 con 30% de brea de carbón
CA1P	Carbón 635 con 10% de brea de petróleo
CA2P	Carbón 635 con 20% de brea de petróleo
CA3P	Carbón 635 con 30% de brea de petróleo

Tabla 5. Caracterización de los coques.

Mezcla	Humedad (%)	Ceniza (%)	M. Volátil (%)	C. Fijo (%)	σ^1 (S/cm)
CBC	0,73	13,53	0,80	84,94	3,79
CB1C	0,54	4,00	0,97	94,49	4,50
CB2C	0,56	11,79	0,87	86,78	2,74
CB3C	0,42	5,21	1,13	93,24	4,60
CB1P	1,14	4,73	1,04	93,09	3,78
CB2P	0,62	5,48	0,91	92,99	4,22
CB3P	0,77	2,97	0,83	95,43	3,63
CMC	1,18	5,94	0,70	92,18	4,83
CM1C	0,37	5,27	0,72	93,64	4,15
CM2C	0,81	7,59	0,44	91,16	4,59
CM3C	0,47	5,51	1,09	92,93	4,39
CM1P	0,53	8,17	0,77	90,53	5,76
CM2P	0,56	6,03	0,71	92,70	4,42
CM3P	0,35	8,29	0,99	90,37	5,30
CAC	0,46	7,99	0,58	90,97	3,06
CA1C	0,40	7,33	0,75	91,52	4,11
CA2C	0,38	5,84	0,67	93,11	5,05
CA3C	0,43	4,78	0,72	94,07	3,82
CA1P	0,33	4,29	0,93	94,45	3,65
CA2P	0,29	11,23	2,91	85,57	3,51
CA3P	0,28	7,08	0,56	92,08	4,54

Para determinar la influencia ejercida por cada una de las breas en las proporciones definidas, se determinó la textura óptica de los coques, siguiendo el procedimiento establecido para tal fin en la

Norma ASTM D 5061, la cual define los componentes de textura identificables en la superficie lustrosa de los coques, como se muestra en la tabla 6.

Tabla 6. Componentes de textura de los coques.

Fase	Abreviatura	Relación largo (L) a ancho (A) (μm)	Ancho (A) (μm)
Isotrópico	I	Ninguna	0,00
Anisotropía Incipiente	Ic	L=A	<1,06
Anisotropía circular fina	Acf	L=A	0,50 - 1,50
Anisotropía circular gruesa	Acg	L=A	1,50 - 2,50
Anisotropía lenticular fina	Alf	2A L 4A	1,00 - 7,00
Anisotropía lenticular gruesa	Alg	2A L 4A	7,00 - 12,00
Anisotropía en bandas finas	Abf	L > 4A	2,13 - 15,00
Anisotropía en bandas gruesas	Abg	L > 4A	15,00 - 25,00
Relleno	R	Ninguna	--

Los resultados obtenidos en este análisis fueron los siguientes:

Tabla 6. Componentes de textura de los coques.

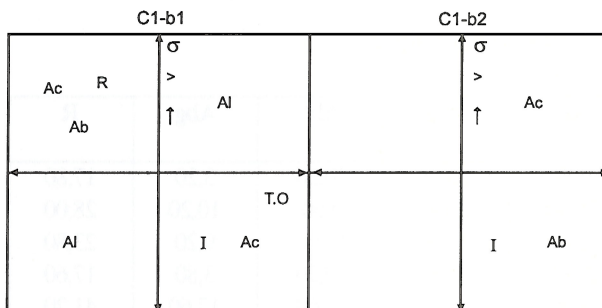
Coque	I	Ic	Acf	Acg	Alf	Alg	Abf	Abg	R
CBC	10,80	2,00	0,20	0,40	18,80	26,60	20,20	3,20	17,80
CB1C	10,40	1,00	0,00	0,00	20,40	20,40	9,60	10,20	28,00
CB2C	8,40	4,80	0,60	0,80	22,40	15,00	15,00	9,20	23,80
CB3C	11,80	1,20	0,00	0,20	29,40	25,80	10,20	3,80	17,60
CB1P	10,20	0,80	0,20	0,00	6,00	8,40	15,60	17,60	41,20
CB2P	10,60	2,60	0,20	1,60	14,40	20,00	15,00	9,20	26,40
CB3P	14,40	2,00	0,20	0,40	10,20	11,80	16,40	17,40	27,20
CMC	8,20	1,60	0,00	0,00	38,60	20,20	2,60	0,20	28,60
CM1C	10,80	2,60	0,40	2,00	24,00	25,00	12,00	1,20	22,00
CM2C	11,00	11,40	3,40	0,20	51,00	3,20	0,00	0,00	19,80
CM3C	8,80	0,60	0,00	0,20	24,20	33,00	8,60	0,00	24,60
CM1P	7,40	1,80	0,00	0,00	38,20	22,40	11,00	1,80	17,40
CM2P	10,80	1,40	1,40	6,40	11,60	27,20	24,00	1,20	16,00
CM3P	8,20	3,80	1,60	1,20	50,00	6,80	8,60	1,00	18,80
CAC	6,80	57,40	4,80	0,40	2,20	0,00	0,20	0,00	28,20
CA1C	10,40	36,80	32,40	0,40	0,80	0,20	0,20	0,00	18,80
CA2C	6,00	28,00	12,40	9,00	5,00	14,40	10,00	0,00	15,20

Coque	I	Ic	Acf	Acg	Alf	Alg	Abf	Abg	R
CA3C	18,60	22,60	3,00	15,00	8,20	5,00	8,20	1,40	18,00
CA1P	22,00	0,80	6,20	11,80	23,00	9,60	4,20	0,00	22,40
CA2P	6,80	4,20	4,80	6,00	23,20	19,20	7,80	3,00	25,00
CA3P	10,20	51,80	8,80	10,40	1,20	0,20	5,80	1,80	9,80

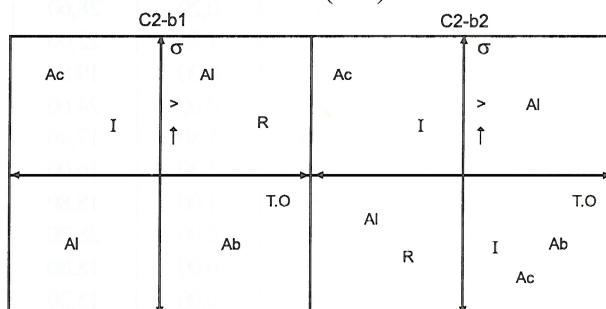
4. Discusión

Al establecer una comparación entre los valores de conductividad eléctrica y los parámetros de textura óptica de los coques en estudio, se determinaron las relaciones que se presentan en los siguientes planos cartesianos, en donde en el eje Y se representa el aumento o disminución de la conductividad eléctrica σ , y en el eje X se representa el aumento o disminución de cada uno de los componentes de textura determinados. Para facilitar la interpretación de los resultados, los nueve componentes de la tabla 6 se agruparon así: Ac corresponde a texturas anisotrópicas circulares; Ab, a texturas anisotrópicas de bandas; Al, a texturas anisotrópicas lenticulares; I, a texturas Isotrópicas, y R, a material de relleno.

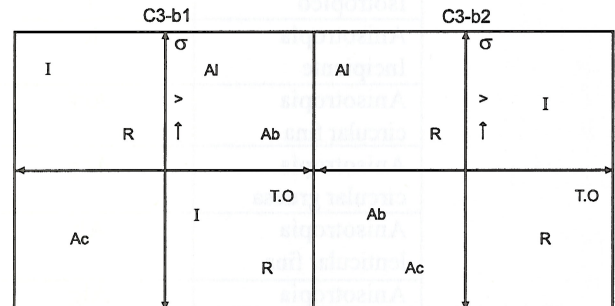
4.1 Para el carbón *CBV* (334): b1 corresponde al aditivo brea de hulla, y b2, a brea de petróleo.



4.2 Para el carbón *CMV* (423):



4.3 Para el carbón *CAV* (635):



Para cualquiera de los tres carbones se obtienen los coques de mayor conductividad con brea de carbón, debido a la elevada presencia de texturas anisotrópicas lenticulares, y aparte del carbón de menor rango, los coques menos conductores están faltos de este componente textural. Excepto para coques de carbón de alto volátil (635) con brea de petróleo, la abundancia de texturas isotrópicas está asociada con baja conductividad; lógicamente la carencia de isotropía es característica de los coques más conductores.

En el carbón de alto volátil (635), la presencia de material de relleno está asociada inversamente con la conductividad eléctrica del coque; es decir, hay escasez de material de relleno en los coques más conductores y hay abundante material de relleno en los coques menos conductores.

La influencia de texturas anisotrópicas circulares afecta relativamente la conductividad eléctrica de los coques; esto es, cuando hay exceso de texturas isotrópicas, la carencia de anisotropía circular concuerda con coques de baja conductividad; en cambio, si hay mayor cantidad de anisotropía circular con respecto a texturas isotrópicas, se tienen coques más conductores. Esta relación entre estos dos

componentes texturales se presenta cuando no es abundante una textura más ordenada, ya sea anisotropía lenticular o anisotropía de bandas.

5. Conclusiones

La evaluación del diseño experimental permitió observar que el tipo de brea adicionado es más significativo en la variación de la conductividad eléctrica para coques a partir de carbón de medio contenido de materia volátil (423), luego para los coques de carbón de alto volátil (635) y no es significativo para los coques de carbón de bajo volátil (334). El porcentaje de adición de brea es poco significativo para la conductividad eléctrica de los coques de carbón de bajo volátil (334), más significativo para los de medio volátil (423) y mucho más significativo para los de alto volátil (635). Esto se debe a que, de los carbones unitarios, el carbón alto volátil (635) genera las texturas menos ordenadas, texturas isotrópicas y anisotrópicas incipientes, y la adición de breas permite incluir texturas anisotrópicas de mayor ordenamiento. En cambio, en los coques de carbón bajo volátil (334) no se producen incrementos notorios de conductividad eléctrica con la adición de breas, ya que este carbón genera coques con texturas anisotrópicas bastante ordenadas.

El rango de los carbones de partida es un parámetro que afecta notoriamente la obtención de coques conductores con miras a su aplicación como relleno en camas anódicas de sistemas de protección contra la corrosión por corriente impresa. Sin ningún tipo de adición, se obtienen coques más conductores utilizando como materia prima carbones de contenido medio de materia volátil (423), y resultan ser menos conductores los coques a partir de carbón de alto contenido de materia volátil (635). De igual forma, cada rango de carbón tiende a generar un tipo de textura en particular. Los carbones de alto rango presentan, con o sin adición de breas, mayor formación de anisotropía de bandas; en los carbones intermedios se presentan los mayores porcentajes de texturas anisotrópicas lenticulares y en los carbones de menor rango predominan las texturas isotrópicas y anisotrópicas circulares.

La adición de cualquiera de las dos breas evaluadas, en las proporciones adecuadas, favorece la conductividad eléctrica de los coques, principalmente con carbones de alto contenido de materia volátil (635), ya que incrementa la presencia de texturas anisotrópicas. Las texturas anisotrópicas lenticulares resultaron ser las que más favorecen el desarrollo de conductividad eléctrica en los coques. Esto se observa en el hecho de que el coque más conductor, de los obtenidos en este trabajo, resulta ser el que presentó la mayor presencia de esta textura. De igual forma, el promedio más alto de conductividad eléctrica resulta ser el de los coques de carbón medio volátil (423), en los cuales se presenta con más frecuencia esta textura.

Referencias

- [1] American Society for Testing and Materials. Standard Terminology of Coal and Coke. West Conshohocken: ASTM, 1999. 12 p. (ASTMD 121 -99).
- _____. Standard Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke. West Conshohocken: ASTM, 1997. 3 p. (ASTMD 3175 -97).
- _____. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke by the Adiabatic Bomb Calorimeter. West Conshohocken: ASTM, 2000. 3 p. (ASTMD 2015 - 00).
- _____. Standard Test Method for Microscopical Determination of Volume Percent of Physical Components of Coal. West Conshohocken: ASTM, 1999. 4 p. (ASTMD 2799 -99)
- _____. Standard Practice for Preparing Coke Samples for Microscopical Analysis by Reflected Light. West Conshohocken: ASTM, 1997. 3 p. (ASTMD 3997 -97)
- _____. Standard Test Method for Determining the Washability Characteristics of Coal. West Conshohocken: ASTM, 1991. 10 p. (ASTMD 4371 - 91)
- [2] J. E. Becerra Sarmiento. Estudio de las propiedades del coque obtenido a partir de brea de hulla y brea de petróleo. [Trabajo de grado. Ingeniería Metalúrgica. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia]. 2006.
- [3] D. Montgomery. Design and Analysis of Experiments. 5th edition. Edit. John Wiley & Sons, Inc. 2001.
- [4] M. D. Guillén et al. "Analysis of Coal Tar Pitch: Relations between Thermal Behavior and Composition". Fuel. Vol. 75, No. 9 (1996); p. 1101-1107.
- [5] M. Zander. "On the Composition of Pitches". Fuel. Vol. 67 (1987).

componentes textuales se presenta un rango de valores que abarcan desde un valor de 0.1 hasta un valor de 0.9. Este rango de valores indica que la presencia de texturas anisotrópicas en los carbonos estudiados es significativa y que la presencia de texturas isotrópicas es menor. Este resultado es consistente con los resultados obtenidos en el estudio de los carbonos estudiados en el presente trabajo.

Fecha de recepción: 5 de marzo de 2007
Fecha de aprobación: 14 de agosto de 2007

El rango de los carbonos de partida que se estudió en el presente trabajo es amplio y abarca desde un valor de 0.1 hasta un valor de 0.9. Este rango de valores indica que la presencia de texturas anisotrópicas en los carbonos estudiados es significativa y que la presencia de texturas isotrópicas es menor. Este resultado es consistente con los resultados obtenidos en el estudio de los carbonos estudiados en el presente trabajo.

Fecha de recepción: 5 de marzo de 2007
Fecha de aprobación: 14 de agosto de 2007