

Carbones colombianos: clasificación y caracterización termoquímica para aplicaciones energéticas

Colombian coals: classification and thermochemical characterization for energy applications

Carvões colombianos: classificação e caracterização para aplicações de energia termoquímica

Rolando Barrera Zapata^{1 *}; Juan F. Pérez Bayer²; Carlos Salazar Jiménez³

¹ Grupo CERES, Departamento de ingeniería química. ² Grupo de manejo eficiente de la energía (Gimel), Departamento de ingeniería mecánica. Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia UdeA, Calle 70 No. 52-21, Medellín, Colombia

³ Celsia S.A. E.S.P. Energía, sede zona Franca Celsia, vía 40 No. 85-555, Barranquilla, Colombia

*rolando.barrera@udea.edu.co

Fecha Recepción: 17 de marzo de 2014
Fecha Aceptación: 24 de noviembre de 2014

Resumen

La relación reservas/producción de carbón en Colombia ronda los 91 años. Para aprovechar tal disponibilidad del carbón mediante tecnologías de alta eficiencia, es necesario contar con la adecuada caracterización de los diferentes carbones. En este trabajo se analizaron 10 muestras de carbones colombianos con diferentes rangos y calidad, procedentes de diferentes locaciones geográficas. Cada muestra se caracterizó según su análisis próximo, análisis último, análisis termogravimétrico (TGA) y poder calorífico. Se estableció el rango o calidad de cada muestra según diferentes métodos estandarizados, incluyendo normas ASTM, diagramas de Van Kleveller, método gráfico de Parr y la norma ISO 11760-2005. Adicionalmente se determinó la reactividad de las muestras a través de análisis TGA y análisis térmico diferencial (DTG). Se encontró que los carbones de mayor rango o calidad no necesariamente resultan ser los más reactivos para aplicaciones energéticas, ya que a mayor proporción de carbono fijo, la liberación de material volátil tiende a ser más lenta, disminuyendo su capacidad de uso y transformación en procesos termoquímicos.

Palabras clave: carbones colombianos, análisis próximo, análisis último, reactividad, rango, aprovechamiento energético.

Abstract

Colombian coal reserves/production ratio is around 91 years. The challenge is to exploit the availability of coal in Colombia by means of higher efficiency technologies, it is necessary to characterize the different coals properly. In this work ten Colombian samples of coal with different rank and quality were analyzed. The samples are from different regions around the country. Each sample was characterized according to proximate and ultimate analysis, as well as thermogravimetric analysis and heating value. For each coal sample was assessed its rank or quality according to different standardized methods, i.e., ASTM standard, Van Kleveller diagram, Parr method and ISO 11760-2005 standard. Moreover, the reactivity of

each sample was determined by means of thermogravimetric and its differential thermal analyses. It was found that the coals with the higher rank are not necessarily the more reactive fuels for energy use. This is due to the coals, with higher fixed carbon, release the volatile matter slowly; therefore, its use capacity and its thermochemical transformation decreases.

Keywords: *colombian coals, proximate and ultimate analysis, reactivity, coal Rank, energy use.*

Resumo

A relação reservas / produção de carvão na Colômbia é de cerca de 91 anos. Procurando explorar a disponibilidade de carvão na Colômbia, por meio de tecnologias de eficiência mais elevadas, é necessário ter a caracterização adequada dos diferentes carvões. Neste trabalho foram analisadas dez amostras de carvão da Colômbia com diferentes categoria e qualidade. As amostras são provenientes de diferentes regiões do país. Cada amostra foi caracterizada de acordo com a análise imediata e definitiva, bem como a análise termogravimétrica (TGA) e valor calórico. Para cada amostra de carvão foi avaliada a sua categoria ou qualidade de acordo com diferentes métodos padrão, incluindo ASTM, diagramas Van Klevener, método Parr e padrão ISO 11760-2005. Além disso, a reatividade de cada amostra foi determinada utilizando TGA e suas análises térmicas diferenciais. Verificou-se que as brasas com o posto mais alto não são necessariamente os combustíveis mais reativas para aplicações de energia, porque com maior proporção de carbono fixo, a matéria volátil que é liberado mais lentamente, portanto, a sua capacidade de uso e sua transformação termoquímica tende a ser mais lenta.

Palabras-chave: *carvão da Colômbia, análise imediata e definitiva, reatividade, carvão rank, utilização de energia.*

Introducción

El carbón representa el 70% de las reservas probadas de combustibles fósiles en el mundo con una relación de reservas/producción (R/P) en torno a 126 años. Este recurso es descentralizado y de menor costo que los demás energéticos de origen fósil [1,2]. La producción del carbón en Colombia, con relación R/P de 91 años, ha tenido un crecimiento promedio anual de 8% durante los últimos diez años [3,4]. El país posee las mayores reservas en Latinoamérica (con una disponibilidad de 6508Mton de carbón) [5] y es el quinto exportador de carbón térmico del mundo [6]. Este potencial energético debe buscar dar valor agregado a los recursos locales. Una alternativa es el desarrollo de proyectos energéticos que utilicen el carbón como materia prima, entre las cuales se destacan la gasificación (*syngas* como materia prima de otros productos), la gasificación integrada a ciclo combinado (IGCC), la combustión avanzada a alta presión (USC), la combustión en lecho fluidizado incorporando un ciclo de vapor supercrítico (FBC) y la combustión externa en un ciclo combinado (EFCC) [1]. Para el uso del carbón como materia prima en cualquier proceso termoquímico es necesaria su caracterización, ya que la composición y rango del carbón afectan directamente la eficiencia del proceso [7].

Varios autores han determinado la relación entre

la caracterización del carbón y su reactividad. Ruiz *et al.* [8] consideraron cinco especies de carbones colombianos provenientes de diferentes minas: Cucunubá, Cerrejón, Jagua, Guachetá y Santaguada. Correlacionaron el contenido de carbono fijo de los carbones con parámetros de su estructura molecular y los clasificaron de acuerdo a normas ASTM, determinando el rango (madurez) de cada uno de los carbones estudiados. Subbituminoso, bituminoso alto en volátiles tipo B, bituminoso alto en volátiles tipo A, bituminoso con medianos volátiles y antracita, respectivamente. Ghetti [9] caracterizó diferentes muestras de carbones mediante análisis elemental y próximo así como TGA y DTG. Los carbones se clasificaron en grafito, antracita, bituminoso, sub-bituminoso y lignito. Se encontró que con el aumento de la relación MV/CF disminuyen las relaciones C/H y (C+H)/O, la temperatura de inicio de la combustión y de devolatilización, mientras que la tasa de pérdida de masa durante la combustión aumenta. Rojas & Barraza [10] estudiaron tres carbones bituminosos provenientes de minas colombianas (el Cerrejón y la Yolanda) y de una mina internacional (Thoresby). Cada muestra fue caracterizada con análisis próximo y último, y devolatilizada mediante TGA. Los carbones más reactivos para procesos de combustión resultaron ser los provenientes de la mina de Thoresby y el Cerrejón.

Ajiaco [11] caracterizó carbones y sus carbonizados además de mezclas entre ellos. Utilizó seis muestras de carbones provenientes de Boyacá y Cundinamarca y diez muestras de carbones térmicos suministrados por el Cerrejón. Las muestras se caracterizaron con base en las normas ASTM a partir de análisis próximo y último, índice de hinchamiento libre, análisis de composición de cenizas, espectroscopia infrarroja y TGA. Se encontró que las características estructurales y el comportamiento térmico de los carbonizados y las mezclas están directamente relacionadas con las propiedades del carbón original. Guerrero *et al.* [12] caracterizaron dos carbones de los departamentos de Cundinamarca (Tausa, Guachetá), dos de Boyacá (Paz del Río) y uno de Norte de Santander (Cerro Tasajero). La caracterización se realizó mediante análisis último, próximo, reológico, petrográfico, calorífico y termogravimétrico (reactividad). El estudio analizó la influencia de la vitrinita en el contenido de volátiles de los carbones a partir de análisis TGA y curvas de devolatilización en función de la temperatura (DTG).

De acuerdo a la revisión de la literatura, una adecuada caracterización del carbón permitirá preseleccionar el grupo de combustibles sólidos más idóneos desde el punto de vista de aprovechamiento energético. No obstante, existen diferentes tipos de caracterización, por lo cual es importante tener en cuenta el objetivo final o aplicabilidad que desea dársele al carbón, de modo que se garantice que el sistema de clasificación que se adopte sea pertinente. En el siguiente apartado se describen los métodos estandarizados más comúnmente usados en la literatura y bajo los cuales se clasificarán los carbones por rango y reactividad. El objetivo de este trabajo es determinar la relación entre los métodos de clasificación y la reactividad de los carbones, dicho estudio no se ha presentado en la literatura consultada.

Métodos estandarizados de clasificación de carbones

El carbón se forma por la descomposición, compactación, sedimentación y endurecimiento de plantas prehistóricas [11]. Comienza como turba y por efecto de la presión, temperatura y tiempo se produce una maduración o transformación de la materia orgánica en lignito, carbón sub-bituminoso, carbones bituminosos y antracitas [13]. El grado de madurez permite hacer una primera estimación

de algunas propiedades físicas y químicas del carbón. Por ejemplo, entre mayor es el grado de madurez se puede esperar más contenido de carbono, un poder calorífico alto, un bajo contenido de hidrógeno y bajo contenido de material volátil [13]. El conocimiento de las propiedades físicas y químicas del carbón permite buscar estrategias para mejorar el rendimiento de los procesos energéticos donde estos son materia prima. La clasificación de los carbones puede realizarse con base en diferentes parámetros que van desde su composición y características hasta el porcentaje de abundancia o su aplicación final, Figura 1 [14]. De esta forma es posible construir diversos rangos de clasificación que permiten identificar la génesis, edad, condiciones bioquímicas y fisicoquímicas que caracterizan el desarrollo de carbón.

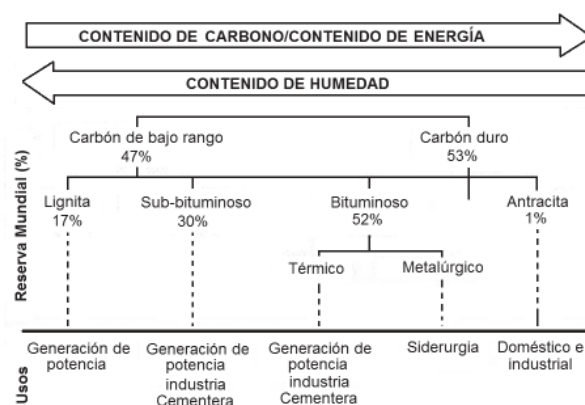


Figura 1. Esquema de clasificación de los carbones, según su porcentaje de abundancia y según su aplicación final (adaptada de [14]).

Normas ASTM. En Estados Unidos y Canadá, la ASTM desarrolló un método de clasificación de carbones basado en parámetros obtenidos mediante ensayos normalizados. La norma busca que las propiedades utilizadas para la clasificación sean lo suficientemente sencillas de determinar mediante el análisis próximo y el poder calorífico [15]. La terminología derivada de esta norma es de uso extendido a nivel mundial y estandariza el uso de términos como poder calorífico (*PC*), materia volátil (*MV*), humedad (*Hd*), ceniza (*Cz*) y carbono fijo (*CF*). Particularmente, la norma ASTM D388-12 [15] es una de las de mayor aceptación para clasificar los carbones. Determina cuatro clases básicas en orden descendente y 12 sub-categorías según la composición química y el grado de madurez. Adicionalmente, a efectos de calcular el poder calorífico superior, el contenido en volátiles y el carbono fijo con o sin incluir el contenido

inherente de humedad, la norma ASTM D388-12 propone expresiones para cambiar de base seca a húmeda. Estas expresiones (Ecuaciones 1-3) consideran además que parte del azufre y el agua de algunos minerales que forman las cenizas, se eliminan durante la combustión de la muestra para el análisis elemental [16].

$$CF_{s,lm} = \frac{100(\%CF - 0,15\%S)}{[100 - (\%Hd + 1,08\%Cz + 0,55\%S)]} \quad (1)$$

$$MV_{s,lm} = 100 - CF_{s,lm} \quad (2)$$

$$PCS_{h,lm} = \frac{100(PCS_s - 50\%S)}{[100 - (1,08\%Cz + 0,55\%S)]} \quad (3)$$

Donde, *s* = base seca, *h* = base húmeda, *lm* = libre de material mineral, *S* = azufre, *Cz* = ceniza, *Hd* = humedad, *PCS* = poder calorífico superior (Btu/lbm).

La norma define como carbones de bajo rango aquellos cuyo poder calorífico superior, en base húmeda, sea menor a 26,8MJ/kg (11500 BTU/lbm), en este rango están los carbones denominados sub-bituminosos y los lignitos. En los carbones de alto rango, con un poder calorífico mayor a 26,8MJ/kg, se incluyen los carbones bituminosos y antracita. Así, a mayor rango, mayor es el contenido en carbono fijo y mayor el poder calorífico, mientras que disminuyen su humedad y la cantidad de materia volátil. De esta manera, en orden descendente por su rango, se tiene la clasificación: antracita, bituminoso, sub-bituminoso y lignita, Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación general del carbón mineral, según norma ASTM D388-12 [15]

Tipo	CF (%)	MV (%)	PC (BTU/lb)	PC (MJ/kg)	PC (kcal/kg)
Antracita	86-98	2-14			
Bituminoso (hulla)	69-78	14-31	10500 – 14000	24,5 – 32,6	5800 – 7780
Sub-bituminoso			9500 – 10500	22,1 – 24,5	5290- 5860
Lignito y turba			6300 – 8300	14,7 – 19,3	3500 – 4600

Métodos gráficos. Otras formas típicas para la clasificación de carbones se fundamentan en métodos gráficos como el diagrama de Van Krevelen [17] y el método gráfico de Parr [16]. El diagrama de Van Krevelen [17] corresponde a una correlación semi-empírica en la que se analiza la relación atómica de Hidrógeno/Carbono (H/C) contra la relación atómica de oxígeno/Carbono (O/C) para un carbón particular. Esto da lugar a cinco categorías que incluyen antracita, carbón, lignita, turba y biomasa (madera y celulosa). El diagrama de Van Krevelen se utiliza para definir la composición de los sedimentos ricos en material orgánico [17].

Por otro lado, el método gráfico de Parr propone ocho categorías para los carbones según sus contenidos de humedad, material volátil, carbono fijo, cenizas, azufre y poder calorífico, Figura 2. Así, en un diagrama cartesiano, con la abscisa siendo el contenido de material volátil (%) y la ordenada el poder calorífico (BTU/lbm), se distinguen ocho zonas rectangulares, correspondientes a cada categoría de clasificación y que están determinadas por las demás propiedades de los

carbones. El orden en que aparecen las categorías es descendente teniendo a la antracita como el carbón de más alta calidad y la turba como el de menor calidad [16].

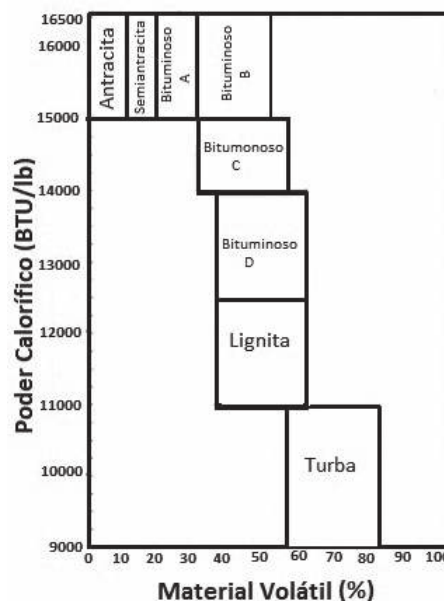


Figura 2. Gráfico de Parr para clasificación de carbones [16].

Normativa ISO. Por su parte, en Europa la normativa ISO 11760-2005 [18] emplea un sistema para clasificar los carbones por su rango, utilizando 3 categorías aplicables a todos los rangos existentes en la norma ASTM D388-12: rango alto, rango medio y rango bajo, Figura 3.

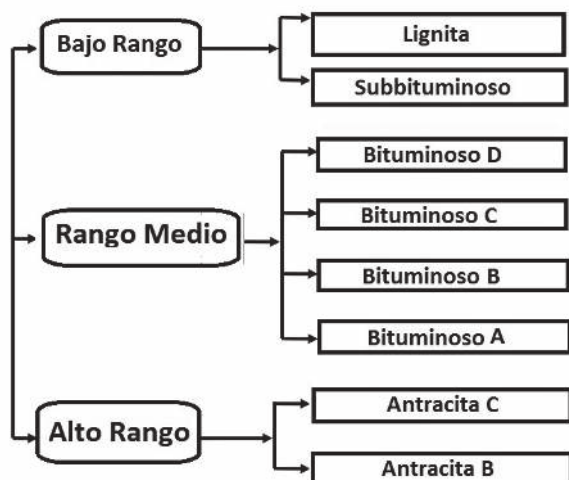


Figura 3. Clasificación de los carbones, según la norma ISO 11760-2005.

Norma Colombiana. En Colombia, el Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, adopta en su totalidad los lineamientos expuestos en la Norma americana ASTM D388-12, en lo que respecta a la clasificación de carbones, según su rango. Para tal efecto se dispone de la norma NTC 4196 [19].

Reactividad de carbones

Ghetti [9] describe tres criterios para determinar la reactividad de los carbones (químico, termogravimétrico y cinético), en este trabajo se analiza la reactividad mediante el criterio termogravimétrico [9]. Para estimar la reactividad bajo el método seleccionado, se considera la derivada con respecto al tiempo (análisis térmico diferencial, DTG) del termograma de cada carbón (TGA). El método termogravimétrico considera la altura y posición del pico de devolatilización. La altura del pico se determina mediante la Ecuación 4 [9,20], donde W_i es la masa inicial de la muestra (mg), $(dW/dt)_{max}$ es el máximo valor de la tasa de pérdida de peso (mg/min), R_a es la máxima reactividad asociada al pico de devolatilización (min^{-1}).

$$R_a = \left(\frac{1}{W_i} \right) \left(\frac{dW}{dt} \right) \quad (4)$$

A modo complementario se puede estimar la reactividad por temperatura. La temperatura base de reacción (T_{base}) es el punto en el que se alcanza un valor de derivada DTG=1%mass/min. Las muestras más reactivas corresponderán a las que alcanzan el valor base (DTG) a menores temperaturas (T_{base}) y menor tiempo, esto se debe a la liberación de los volátiles más fácilmente [9]. Otra variable a considerar es la temperatura en la que se da la máxima pérdida de masa durante la etapa de devolatilización ($T_{max,devol}$). Esta variable se considera para verificar si existe una relación entre análisis próximo y el análisis térmico de cada muestra. El cálculo de la reactividad mediante el método termogravimétrico se encuentra detalladamente descrito en Ghetti [9]. Los termogramas se llevaron a cabo en una termobalanza *Instrument TGA Q500 V20.8*, utilizando entre 10 – 12mg de muestra bajo una tasa de calentamiento de 40°C/min. El perfil de temperaturas está conformado por tres etapas, las dos primeras en atmósfera inerte usando nitrógeno, y la última etapa consisten en la oxidación del carbón fijo con aire. El secado (primera zona) lleva la muestra a 120°C por 12min, la devolatilización (segunda región) calienta la muestra hasta 800°C por 12min, y la oxidación mantiene la temperatura a 800°C, con aire, durante 15min.

Considerando la disponibilidad energética del carbón en Colombia es necesario buscar alternativas para darle mayor valor agregado al recurso energético, lo cual requiere de una adecuada caracterización. El objetivo de este trabajo es clasificar los carbones colombianos, los cuales cubren desde bajo hasta alto rango en calidad, mediante las principales normas de clasificación internacional. Se establecerán relaciones entre la caracterización química, calórica y termogravimétrica (reactividad), para inferir el desempeño del combustible en procesos de aprovechamiento energético. Esta caracterización de carbones colombianos y su relación con procesos termoquímicos no se ha presentado en la literatura consultada. Este trabajo se presenta como resultado preliminar de un estudio donde se analiza el desempeño de diferentes carbones colombianos en la producción

de gas natural sintético vía gasificación de carbón en reactores de lecho arrastrado.

Metodología

Para este estudio se analizaron diez carbones representativos de Colombia, cuyas muestras abarcan todo el abanico del carbón que se produce en Colombia, desde sub-bituminoso hasta semi-antracita. Estos carbones se ubican en las zonas del Cesar, Santander, Cundinamarca, Antioquia y Cauca, Tabla 2. La recolección de muestras se realizó de acuerdo a los protocolos descritos en el instructivo para toma y manejo de muestras, código IAS-001 Versión: 02 del Laboratorio de Carbones, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín.

Tabla 2. Carbones colombianos analizados en este estudio.

Código	Mina Fuente del Carbón	Departamento
C1	Alejandría manto 5 Cogua	Cauca
C2	Carboland	Santander
C3	San Martín manto 1 y 2	Cesar
C4	Trinidad manto 5 Sutatausa	Cundinamarca
C5	Trinidad Ciscuda Sutatausa	Cundinamarca
C6	San Francisco Palmar N4 Cuaca	Cundinamarca
C7	San Francisco Campo Alegre Cauca	Cundinamarca
C8	San Francisco Patía Cauca	Cundinamarca
C9	San Francisco Cajibío Cauca	Cundinamarca
C10	Nechí manto 1 Amagá	Antioquia

Análisis próximo, último y poder calorífico. El análisis elemental de cada una de las muestras se desarrolló en el laboratorio certificado de carbones de la Universidad Nacional, Sede Medellín, de acuerdo a sus protocolos. Para el análisis próximo, los porcentajes (peso) de material volátil, carbono fijo, cenizas y humedad total se determinaron de acuerdo a las normas ASTM 3175, ASTM D 3172, ASTM D 73174, y ASTM D 3302, respectivamente. En el análisis último, el contenido de azufre se determinó según la norma ASTM D 5865. El poder calórico superior en base seca se estimó según la norma ASTM D 5865.

Clasificación de los 10 carbones colombianos.

En este estudio y de acuerdo a la información obtenida a través de los análisis último, próximo y poder calorífico, se clasifican los carbones: de acuerdo a la norma ASTM D388-12, de acuerdo al análisis último (diagrama de Van Krevelen), según el análisis próximo (diagrama de Parr) y de acuerdo a la norma Europea (ISO 11760-2005).

Análisis de la reactividad de los carbones.

Para cada muestra de carbón se obtuvieron termogramas (TGA) y sus respectivas derivadas con respecto al tiempo, DTG. Se determinó la altura del pico de devolatilización, temperatura base y temperatura máxima de devolatilización, de acuerdo al esquema ilustrativo de la Figura 4. El modelo de cálculo fue programado en Matlab® para reducir errores de apreciación. Posteriormente se evaluó la relación entre el análisis térmico diferencial, análisis próximo y último de los diferentes carbones. Esto con el objetivo de determinar si existen correlaciones entre las propiedades químicas de los combustibles e inferir la manera en que estos se comportan bajo procesos termoquímicos (gasificación y combustión). Específicamente se correlacionan el análisis próximo vs análisis elemental, el análisis próximo vs temperatura asociada al máximo pico de devolatilización ($T_{máx,devol}$) y el análisis próximo vs temperatura base.

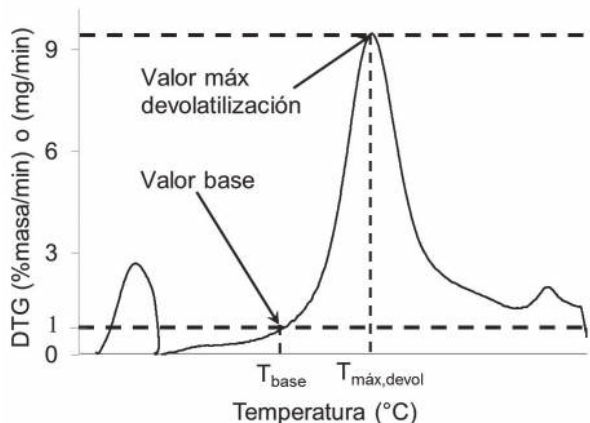


Figura 4. Obtención de parámetros para análisis de reactividad de carbones a través de datos de DTG vs temperatura.

Resultados y Discusión

Caracterización química y calorífica. En la Tabla 3 se presentan los resultados del análisis próximo en base seca y análisis último en base seca y sin ceniza para las diez muestras de carbón.

Adicionalmente se presenta el cálculo o estimación de parámetros para la posterior clasificación de los carbones, como son su fórmula de equivalencia ($C_nH_mO_pN_qS_r$), peso molecular ($M_{carbón}$), relación equivalente estequiométrica $O_2/Carbón$ (ER_{stq}),

relación H/C, relación O/H, relación O/C, relación C+H/O, relación MV/CF, poder calórico superior en base húmeda o sin tratamiento previo (AR ASTM D 5865) y poder calórico superior en base seca.

Tabla 3. Caracterización química, fórmula de sustitución y rango de los carbones colombianos analizados.

Parámetro	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Análisis próximo,%p										
MV	31,84	8,83	33,71	33,18	33,42	21,9	11,22	38,59	46,36	45,53
CF	58,35	85,2	45,38	54,49	49,74	59,99	70,63	48,22	48,65	46,77
Cz	9,81	5,97	20,91	12,33	16,84	18,11	18,15	13,19	4,99	7,7
Análisis último,%p										
C	75,88	74,31	74,56	77,57	64,35	71,90	73,96	66,82	73,85	70,78
H	5,43	3,91	6,07	5,70	5,74	5,19	4,28	5,76	5,85	6,13
N	0,16	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,10	0,07	0,02
O	17,34	20,88	17,41	15,71	28,97	21,20	20,42	26,38	18,38	22,63
S	1,19	0,90	1,91	1,02	0,94	1,71	1,34	0,94	1,85	0,44
$C_nH_mO_pN_qS_r$										
n	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
m	0,85	0,62	0,97	0,87	1,05	0,86	0,69	1,03	0,93	1,02
p	0,17	0,21	0,18	0,15	0,34	0,22	0,21	0,30	0,19	0,24
q	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
r	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00
$M_{carbón}$ (kg/kmol)										
ER_{stq}	2,29	2,08	2,31	2,37	1,88	2,12	2,11	1,98	2,25	2,15
H/C	0,07	0,05	0,08	0,07	0,09	0,07	0,06	0,09	0,08	0,09
O/H	3,19	5,33	2,87	2,76	5,05	4,09	4,77	4,58	3,14	3,69
O/C	0,23	0,28	0,23	0,20	0,45	0,29	0,28	0,39	0,25	0,32
C+H/O	4,69	3,75	4,63	5,30	2,42	3,64	3,83	2,75	4,34	3,40
MV/CF	0,55	0,10	0,74	0,61	0,67	0,37	0,16	0,80	0,95	0,97
PCS_h (kJ/kg)	31939	33303	27388	30717	28982	28972	28391	26586	32173	25234
PCS_s (kJ/kg)	32281	33879	27670	31115	29358	29258	28835	27749	32879	28160
Rango										
$CF_{s,imm}$ (%)	65,52	91,39	58,96	63,06	60,98	75,03	88,31	56,38	51,67	51,07
$MV_{s,imm}$ (%)	34,48	8,61	41,04	36,94	39,02	24,97	11,69	43,62	48,33	48,93
$PCS_{h,imm}$ (Btu/lb)	15401	15337	15435	15271	15264	15547	15229	13352	14678	11840

n, m, p, q, r, = coeficientes estequiométricos en la fórmula de sustitución $C_nH_mO_pN_qS_r$

Clasificación según norma ASTM D388-12. De acuerdo a la revisión bibliográfica, la clasificación de carbones dada por la norma ASTM D388-12 se considera un estándar internacional. En la Tabla 4 se presenta la categorizaron de los carbones

de acuerdo a tal criterio. Se destaca que dos carbones alcanzan el rango de semiantracitas (C2 y C7), los demás carbones son bituminosos entre medio y alto contenido de volátiles.

Tabla 4. Clasificación de los diez carbones colombianos, según Norma ASTM D388-12.

Clasificación ASTM D388-12	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
Semi-antracita		X					X			
Bituminoso medio en volátiles						X				
Bituminoso alto en volátiles A	X		X	X	X				X	
Bituminoso alto en volátiles B								X		
Bituminoso alto en volátiles C										X

Clasificación según Van Krevelen. De acuerdo a la clasificación de Van Krevelen (Figura 5), la mayor parte de los carbones de interés en este estudio quedan clasificados (ubicados) en la zona de transición entre carbón y lignito, salvo por la muestra C4 que sería el de mejor calidad, y las muestras C5 y C8, que en esencia pueden considerarse como los carbones de menor calidad. La diferencia que se aprecia entre los rangos de los carbones bajo la norma ASTM con respecto a la obtenida en el diagrama de Van Krevelen está asociada a los parámetros utilizados para la clasificación. La norma ASTM clasifica con base en el análisis próximo (carbono fijo y material

volátil) y poder calorífico, mientras que el diagrama Van Krevelen se basa en el análisis elemental. Si bien entre dichos parámetros se tiene una relación (como se verá en la sección de reactividad), los carbones presentan diversas composiciones y la norma ASTM presenta mayor versatilidad para su clasificación. Esto explica porque los carbones C2 y C7 no están ubicados entre carbón y antracita en el diagrama de Van Krevelen, pues los intervalos del diagrama son cerrados, pese a que los dos carbones poseen las menores relaciones H/C, pero el contenido de oxígeno los “aleja” de la clasificación de alto rango.

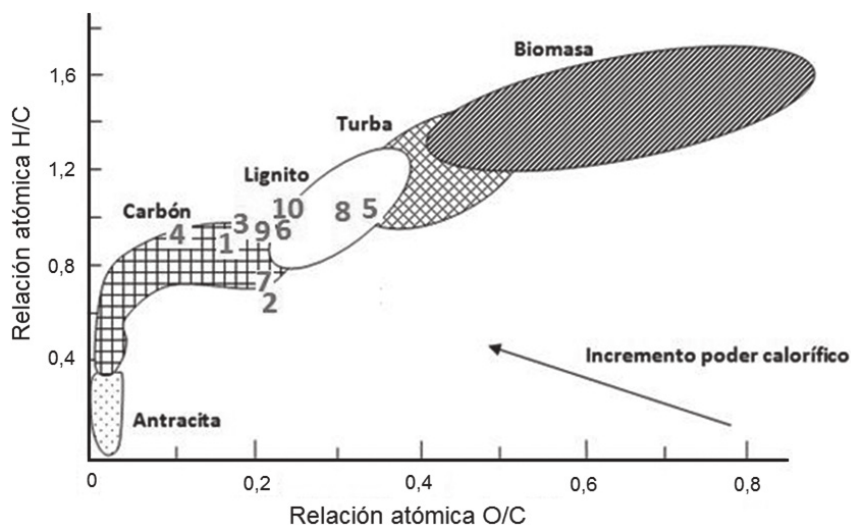


Figura 5. Clasificación de los carbones colombianos, según método de Van Krevelen.

Clasificación según método gráfico de Parr. De acuerdo a la clasificación según el método gráfico de Parr (Figura 6), los carbones C3, C8 y C10 se clasifican como lignita, mientras que los carbones C4 y C5 quedan en la categoría de Bituminosos clase D. Por su parte los carbones C1 y C9 se categorizan como bituminosos clase C. Según el método de Parr, que clasifica los carbones en función del material volátil y el poder calorífico,

los carbones C2, C6 y C7 se deben clasificar por contenido de material volátil. Por tanto, el rango de C2 y C7 es antracita y semiantracita, respectivamente, y la muestra C6 se clasifica como Bituminoso clase A. Se observa en general una buena correspondencia entre la clasificación dada por la norma ASTM 388D-12 y el método gráfico de Parr.

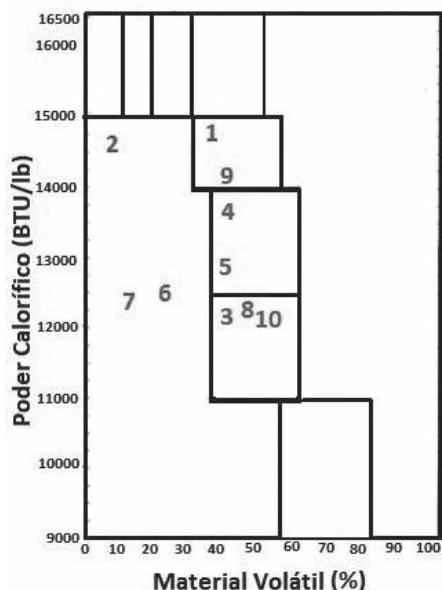


Figura 6. Clasificación de los carbones colombianos, según el método gráfico de Parr.

Clasificación según Norma ISO 11760-2005.

Tomando como referencia los datos de la Tabla 4, según la norma ISO 11760-2005 los carbones C2 y C7 clasifican en rango alto y todos los demás carbones analizados en la categoría de rango medio. Esto se obtiene por la relación existente entre la norma ISO y la ASTM.

Análisis de la reactividad de los carbones.

A partir de los TGA de las muestras analizadas se obtuvieron los DTG, con los cuales se estimó la temperatura de base y la altura del pico de devolatilización. En la Figura 7 se muestra el análisis DTG correspondiente para los 10 carbones analizados.

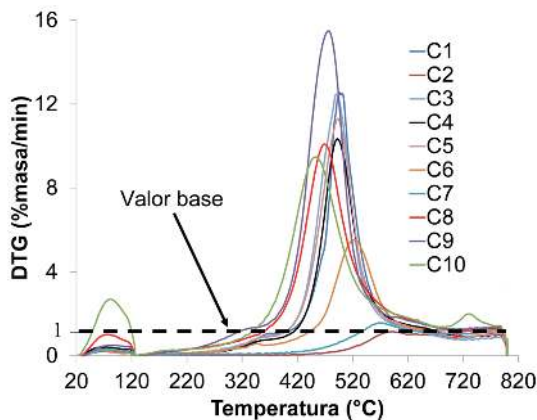


Figura 7. Análisis térmico diferencial para los 10 carbones colombianos.

Al comparar la reactividad por altura de pico de devolatilización y la temperatura que alcanza el valor base, Figura 8, se observa que la muestra C9 resulta ser la más reactiva. Esto coincide con el criterio termogravimétrico de posición ya que dicha muestra (C9), alcanza el valor base a una menor temperatura (300°C), Figura 7. Esto implica que el carbón C9 libera los volátiles a una temperatura más baja y a mayor velocidad con respecto a los demás carbones. Este comportamiento constituye al carbón C9 como el más reactivo de los diez carbones analizados, con una reactividad 89,2% mayor con respecto a la muestra C7, la menos reactiva por criterio termogravimétrico. Según este criterio las muestras C2 y C7 presentan una reactividad por altura muy inferior a las demás, y temperaturas base mayores del orden de 525 a 660°C. Por tanto, se concluye que los carbones con mayor rango, es decir, con mayor contenido de carbón fijo son menos reactivos, ya que la liberación del material volátil (proceso endotérmico) es más lenta y requiere de mayor energía de activación (temperatura) para liberar los volátiles en el proceso de pirólisis. Tal efecto le resta reactividad al combustible sólido disminuyendo su capacidad de uso y transformación en procesos termoquímicos [21].

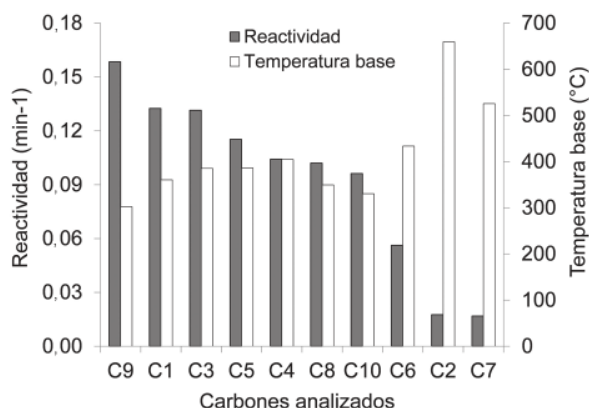


Figura 8. Comparación de reactividad por altura del pico y temperatura a la que alcanza el valor base para los 10 carbones colombianos.

Análisis próximo vs análisis último. Para correlacionar el análisis elemental y próximo se establecieron dos relaciones que permitieran sintetizar la caracterización de los carbones. En la Figura 9a se observa la tendencia a aumentar el contenido de carbono fijo a medida que aumenta el carbón elemental en los combustibles analizados. Por tanto, según la correlación obtenida, es posible afirmar que a mayor relación C/H aumenta

el carbono fijo (disminuye la relación MV/CF), y por tanto mejora el rango de clasificación del combustible.

Relación entre reactividad y análisis próximo.

Considerando los cálculos de reactividad, así como las correlaciones entre el análisis próximo, último y térmico diferencial, se analiza la correlación entre el análisis próximo (MV/CF) y la temperatura máxima de devolatilización, Figura 9b, así como la correlación entre el análisis próximo (MV/CF) y la temperatura de base, Figura 9c.

En la Figura 9b se presenta la temperatura asociada al máximo valor del análisis térmico diferencial (máximo valor de la derivada) con respecto a la relación MV/CF. Se observa una tendencia a disminuir la temperatura máxima de devolatilización con el incremento de la relación MV/CF. Es decir, a medida que el carbón es más rico en volátiles (disminuye el rango de calidad), éste reacciona

termoquímicamente a menores temperaturas, lo cual favorece los procesos de gasificación o combustión [21,22]. La alta relación entre los datos permite inferir un modelo de predicción para estimar la temperatura máxima de devolatilización en función del análisis próximo de los carbones cuando no se disponga de análisis TGA.

En la Figura 9c se presenta la relación entre la temperatura base y el análisis próximo (MV/CF). De igual manera, se observa como a medida que aumenta el contenido de material volátil en los carbones disminuye la temperatura base. Esto reafirma la tendencia encontrada previamente, a mayor cantidad de volátiles (carbones de bajo rango) los carbones son más reactivos, debido a que se liberan los volátiles a menores temperaturas y mayores velocidades de reacción, tal efecto incrementa la capacidad de transformación de los combustibles sólidos en procesos termoquímicos.

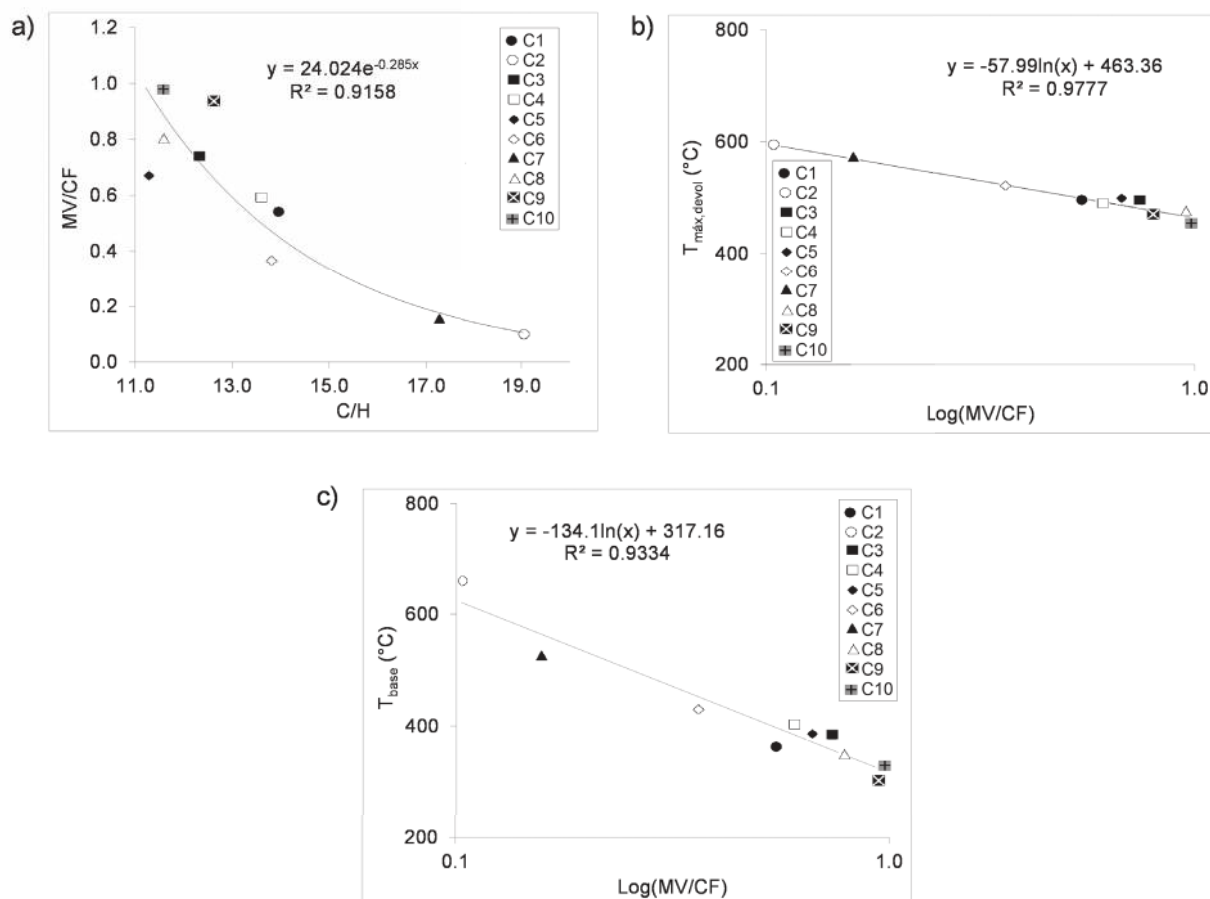


Figura 9. Relación entre análisis último, análisis próximo y reactividad de los carbones colombianos. (a) Análisis próximo vs análisis último, (b) Temperatura máxima de devolatilización ($T_{max,devol}$) vs análisis próximo, (c) Temperatura de base (T_{base}) vs análisis próximo

Conclusiones

Es importante considerar el criterio de clasificación de los carbones conjuntamente con su reactividad para correlacionar adecuadamente o predecir su desempeño en procesos de aprovechamiento energético. Los resultados de este trabajo representan una contribución importante para estudios relacionados con la industria colombiana donde sea fundamental tener conocimiento de la materia prima (carbón) que se tiene a nivel nacional, su calidad como energético, sus propiedades químicas y térmicas con el objeto de someterlo a procesos de transformación para mayor valor agregado del combustible sólido. Las principales conclusiones de este trabajo se presentan a continuación:

Con relación a la clasificación de los carbones colombianos estudiados, estos pueden categorizarse en diferentes escalas de mayor a menor calidad que dependerá de la norma adoptada: según el análisis próximo (método de Parr) los carbones de mayor rango o calidad son Alejandría (C1) y san Francisco Cajibío (C9). De acuerdo al diagrama de Van Krevelen el carbón de mayor calidad corresponde a la muestra de Trinidad (C4) y según la norma ASTM los carbones de mayor rango son Carboland (C2) y Campo Alegre (C7). Con base a lo anterior no es indiferente utilizar uno de los métodos de clasificación, por lo que se recomienda fijar un criterio.

En cuanto a la reactividad de los carbones, en términos generales, a mayor proporción de carbono fijo (menor relación MV/CF), mejora el rango de clasificación (la calidad) del combustible. Sin embargo, según los análisis de reactividad, los carbones de mayor calidad requieren mayores energías de activación para liberar volátiles, restando capacidad de reacción al combustible sólido. Es decir, a medida que el carbón es más rico en volátiles, menor rango, reacciona termoquímicamente a menores temperaturas, favoreciendo procesos de gasificación y/o combustión. Por tanto, los carbones con mayor capacidad de reacción en aplicaciones energéticas bajo procesos termoquímicos, son los san Francisco Cajibío (C9), Alejandría (C1) y San Martín (C3).

El método de clasificación de carbones más ampliamente utilizado y aceptado es la norma ASTM. Sin embargo, para aplicaciones energéticas, debido

a la relación que se obtuvo entre la clasificación y la reactividad de los carbones en este trabajo, es posible considerar como base de clasificación el método de Parr como una primera aproximación. Entre las ventajas identificadas para el método de Parr se destacan su sencillez y versatilidad, es un método gráfico que relaciona el material volátil y el poder calorífico; se observa una relación con la clasificación ASTM y con la reactividad determinada en este trabajo, las muestras menos reactivas son las de mayor rango (C2, C6 y C7).

Agradecimientos

Los autores agradecen la Compañía de Energía de Colombia CELSIA S.A. ESP por el apoyo económico al Proyecto "Desarrollo y validación de un modelo computacional para simular la producción de gas natural sustituto a través de la gasificación de carbón con Aspen Plus: efecto del rango de carbones colombianos" – Código PI12-1-05.

Nomenclatura

ASTM	American Society for Testing and Materials
TGA	análisis termogravimétrico
DTG	Derivada del análisis termogravimétrico
R/P	Relación reservas-producción
Mton	Millones de toneladas
IGCC	Gasificación integrada a ciclo combinado
USC	Combustión avanzada a alta presión
FBC	Combustión en lecho fluidizado
EFCC	Combustión externa en un ciclo combinado
MV	materia volátil
CF	carbono fijo
PC	Poder calorífico
Slmm	Seco y libre de material mineral
Hlmm	Húmedo y libre de material mineral
Cz	Ceniza
Hd	Humedad
PCS_s	Poder calórico superior en base seca
PCS_h	Poder calórico superior en base húmeda
NTC	Norma Técnica Colombiana

W_i	Peso inicial de la muestra
R_a	Reactividad por altura del pico de devolatilización
$T_{máx,devol}$	Temperatura máxima de devolatilización
$M_{carbón}$	Peso molecular del carbón
ER_{stq}	Relación equivalente estequiométrica

Referencias bibliográficas

- [1] Franco A, Diaz AR. The future challenges for “clean coal technologies”: Joining efficiency increase and pollutant emission control. *Energy*. 2009;34(3):348-54.
- [2] US Energy Information Administration, EIA. International Energy Outlook, 2011 p. 301. Sitio Web: <http://www.eia.gov/forecasts/archive/aeo11/index.cfm>. Acceso noviembre de 2013.
- [3] Petrotecnia. La actualidad del gas natural en Colombia. Sitio Web: http://www.petrotecnia.com.ar/febrero10/febrero10/con%20publicidad/Colombia_80.pdf2010. Acceso noviembre de 2013.
- [4] British Petroleum. BP Statistical Review of World Energy, 2011. Sitio Web: http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/coal_section_2011.pdf. Acceso julio de 2013.
- [5] Niño N, Riaño J, Forero J, Ardila R, Manrique J. La Cadena del Carbón., Unidad de Planeación Minero Energética, UPME, Ministerio de minas y energía, Bogotá, 2012. Sitio Web: http://www.simco.gov.co/Portals/0/publicaciones/carbon_v2.pdf. Acceso febrero de 2014.
- [6] Colombia comienza un viraje exportador, en Portal de información minera colombiana, Sitio Web: <http://www.imcportal.com/contenido.php?option=shownews&newsid=2995&render=page2008>. Acceso noviembre de 2013.
- [7] Souza-Santos M. Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation, and Equipment Operations. 2 ed. New York, USA. Marcel Dekker Editors; 2004.
- [8] Ruiz JA, Cabanzo R, Ospino E. Study of Colombian coals using photoacoustic Fourier transform infrared spectroscopy. *Int J Coal Geol*. 2011;85(3-4):307-10.
- [9] Ghetti P. DTG combustion behavior of coal: Correlations with proximate and ultimate analysis data. *Fuel*. 1986;65(5):636-9.
- [10] Rojas A, Barraza M. Características termogravimétricas de carbonizados obtenidos a altas velocidades de calentamiento. *Ingeniería e investigación*. 2009;29:25-34.
- [11] Ajiaco F. Evaluación del comportamiento térmico de carbones del Cerrejón, carbones coquizantes y sus mezclas en la producción de coque metalúrgico, (tesis de maestría) Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia; 2011.
- [12] Guerrero C, Salamanca ME, Díaz JJ. Análisis termogravimétrico en la caracterización de carbones colombianos empleados en la producción de coque. *Revista Colombiana de Química*. 2010;39:287-97.
- [13] Peña M. Caracterización de cenizas de algunos carbones colombianos in situ por retrodispersión gamma-gamma, (tesis de maestría) Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia; 2011.
- [14] World Coal Institute. The Coal Resource: A Comprehensive Overview of Coal. 2009. Disponible en: <http://www.worldcoal.org>. Acceso noviembre de 2013.
- [15] ASTM. American Society for Testing and Materials, Standard Classification of Coals by Rank. 2012.
- [16] Parr S. The coal clasification. Issue 180 of Bulletin, University of Illinois, 1928.
- [17] Spliethoff H. Power Generation from solid fuels. Power systems. New York, USA: Springer Publishing; 2010.
- [18] ISO. International Organization for standardization. ISO 11760:2005, Classification of coals. 2005.
- [19] NTC. Norma Técnica Colombiana. NTC4196, Clasificación del carbón por rango. 2003.
- [20] Walker P, Hippo E. Factors affecting reactivity of coal chars, Pennsylvania State University, Department of Material Sciences. Sitio Web:http://web.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/20_3_CHICAGO_08-75_0045.pdf. Acceso febrero de 2014.
- [21] Smoliński A. Coal char reactivity as a fuel selection criterion for coal-based hydrogen-rich gas production in the process of steam gasification. *Energy Conversion and Management*. 2011;52:37-45.
- [22] Lester E, Cloke M. The characterization of coals and their respective chars formed at 1300°C in a drop tube furnace. *Fuel*. 1999;78:1645-58.