

PERMEABILIDAD DE LOS COQUES METALÚRGICOS A LOS GASES DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂), NITRÓGENO (N₂) y ARGÓN (Ar)

Luz Mary Rodríguez Cuevas

Instituto Técnico Industrial
Julio Flórez de Chiquinquirá

Eidelman González López

Universidad Pedagógica y
Tecnológica de Colombia

Recibido: agosto 31, 2011 Aceptado: abril 24, 2012

Pág. 103-115

Resumen

En este artículo se muestran los resultados de permeabilidad del coque a los gases Dióxido de Carbono (CO₂), Nitrógeno (N₂) y Argón (Ar); correlacionándola con agregados por tamaño de grano, núcleos (son muestras extraídas de los bloques de coque obtenidos mediante una broca) y las propiedades densidad y porosidad. Se les hizo una caracterización química a las diferentes muestras de coque. De los análisis resaltamos que el paso del fluido alrededor de los granos es mayor que a través de los poros, es por esto que la permeabilidad de los coques a los gases (CO₂, N₂, Ar) disminuye a medida que disminuye el tamaño de grano y además pudo establecerse que el orden en que atraviesan el medio carbonoso poroso en su orden son: Ar, N₂ y CO₂, dado que la molécula de menor tamaño (volumen) tiene mayor facilidad de atravesar los poros interconectados.

Palabras y frases claves: Porosidad del coque, permeabilidad del coque, densidad del coque, tamaño de grano del coque.

Abstract

In this article the results of permeability of coke to the gases CO₂, N₂ and Ar are shown, linked to properties of density, porosity, selected by the size of the grain, in nucleus and coke obtained from different processes. Additionally, the different coke's samples were classified chemically. From this analysis, it is remarked that the pass of the gases, below mentioned, through the grains is larger than through the pores. Therefore, the less of the permeability of coke to the gases is the less of the size of the grain. Additionally, it was possible to establish that the most permeable fluids are, in order: Ar, N₂, CO₂, it is due to the molecule of less size (volume) has more facility to pass through the interconnected pores.

Keywords: Porosity of the coke, permeability of the coke, density of the coke and size of grain of the coke.

1 Introducción

A varios tipos de coques del departamento de Boyacá, obtenidos en diferentes procesos de las empresas Inverminsa, Colcarbón y Acerías Paz del Río, se les realizó un estudio de permeabilidad a los gases Dióxido de Carbono (CO₂), Nitrógeno (N₂) y Argón (Ar) en

función de la densidad, la porosidad, tamaño de grano, núcleos, intragranular (a través de los poros) y trasgranular (entre granos). Para medir la permeabilidad se utilizó la ley de Darcy, realizando pruebas en una celda CS 135 modificada.

2 Modelo teórico

2.1 Ley de Darcy

La permeabilidad es una medida de la capacidad de un medio poroso para conducir fluidos. La ley establece que el flujo a través de un medio poroso (Q), en determinado tiempo es proporcional a la pérdida de presión (i), al área transversal de la muestra (A). La constante de permeabilidad es (K). Ecuación 1 [1].

$$Q = KAi \quad (1)$$

La ecuación de Darcy para la celda CS 135 toma la forma:

$$Q = KAi = KA \frac{\Delta P}{L} = KAP_1 \frac{P_1 - P_2}{\rho g L} \quad (2)$$

$i = \frac{\Delta P}{L}$ Es el *gradiente hidráulico* o *variación de la presión* a lo largo de la muestra; (ΔP) es la *diferencia de presión* a la entrada y a la salida del sistema; (ρ) la *densidad del fluido*; (g) la *aceleración de la gravedad* y (L) la *longitud de la muestra*

2.2 Celda de permeabilidad

La utilizada, (fig. 1), está fabricada en acero inoxidable. En el disco de la parte inferior hay dos orificios, uno en el centro conectado a la tubería de entrada del gas y el otro está conectado a un manómetro, para medir la presión de entrada.

En el disco de la parte superior, hay tres orificios: uno termina en un manómetro, que mide la presión de salida del gas, otro conectado al flujómetro, que consiste en un tubo de vidrio que mide el desplazamiento de burbujas de jabón por acción del gas a la salida de la muestra. El tercero va conectado a un extractor de gases (donde se realiza la purga). (Ver fig. 2).

La tubería de entrada del gas está conectada por la parte inferior de la celda a la válvula de suministro de gas (CO_2 , N_2 , Ar según sea el caso), como puede apreciarse en la fig. 2.1.

3 Materiales y métodos

El trabajo se realizó en varias etapas. Primero se seleccionaron cinco muestras de tres empresas de coque: dos de Inverminsa, dos de Colcarbón y una muestra de Acerías Paz del Río. Como las muestras de coque fueron obtenidas en forma de trozos grandes, se cortaron por medio de una broca obteniéndose muestras cilíndricas compactas, llamadas núcleos, los trozos restantes se pasaron por un proceso de preparación mecánica, trituración y tamizado hasta obtener muestras con granulometrías de 6,3 mm, 4,75 mm y 0,25 mm. (Tabla 2).

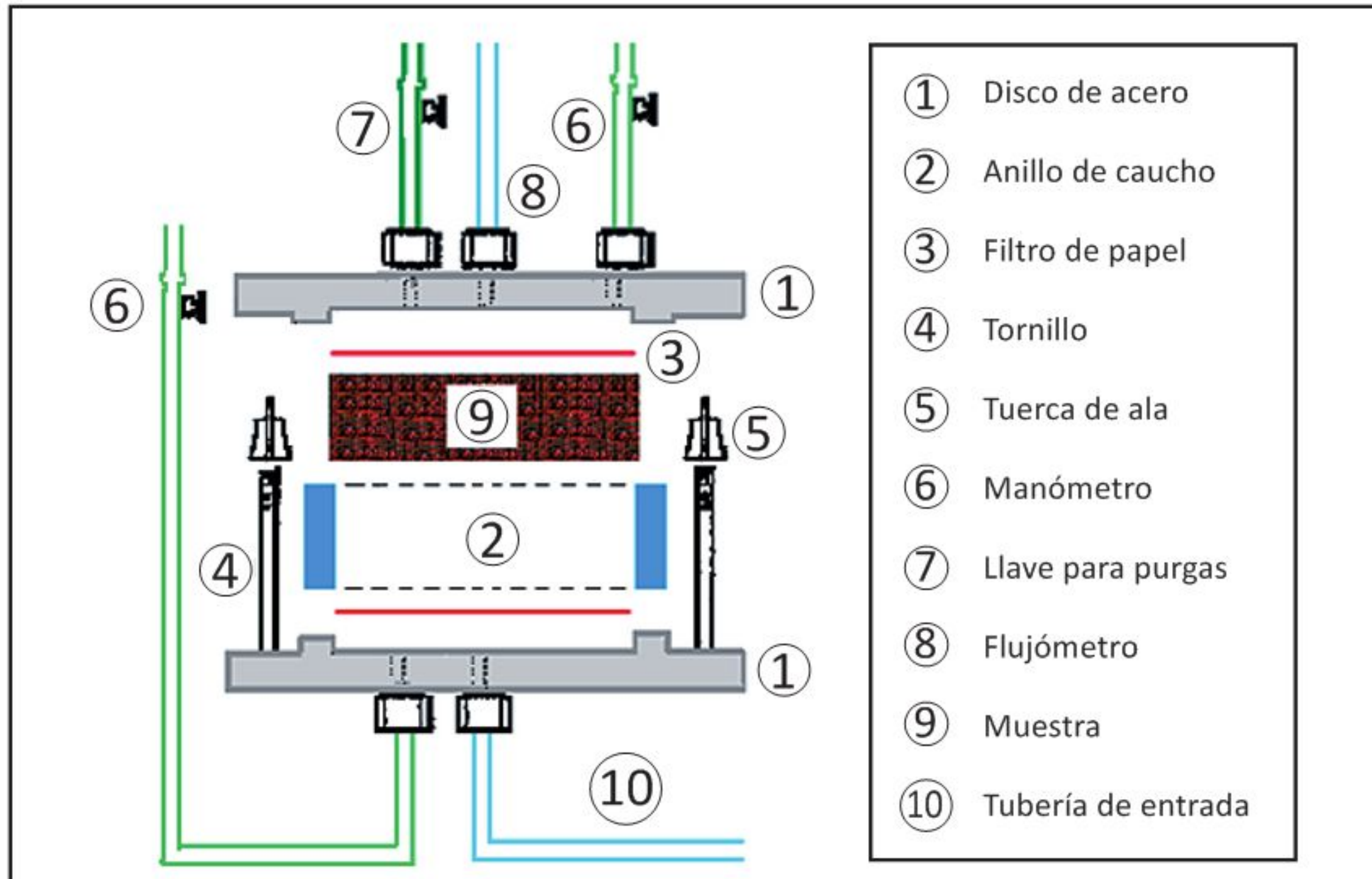


Fig.1. Descripción de la celda de medición de la permeabilidad de la UPTC Tunja



Fig. 2. Celda de permeabilidad CS-135. (Grupo de Superficies Electroquímicas y Corrosión GSEC-U.P.T.C sede central TUNJA-BOYACÁ).

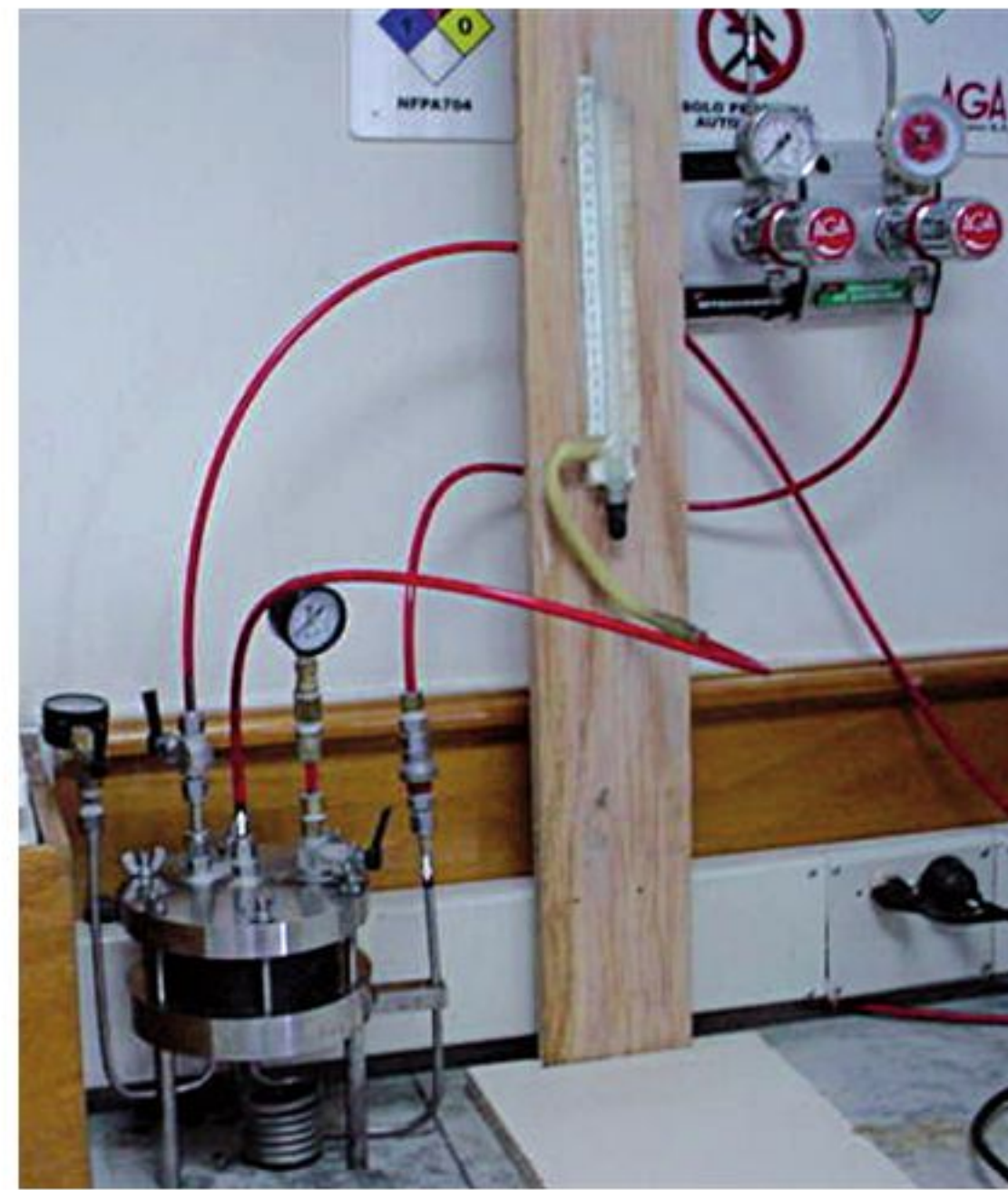


Fig. 2.1. Celda de permeabilidad y conexiones del suministro de gas

En cada muestra, después de un análisis próximo, se determinaron los porcentajes de humedad (ASTM D 3173-73), cenizas (ASTM D 3174), materia volátil (ASTM D 3175-73) y carbono fijo (ASTM D 3172). Finalmente, se halló la densidad aparente y real bajo la norma ISO 1014, cuyo cociente nos da el porcentaje de porosidad [2].

$$\%P = \left(1 - \left[\frac{D_a}{D_r} \right] \right) \times 100\% \quad (3)$$

La porosidad se determinó utilizando el microscopio de barrido electrónico (MBE) y a cada una de las micrografías se le marcaron los contornos de los poros encontrando sus áreas. El área de los poros (AP) se relaciona con el área total de la foto (AF): largo x ancho.

$$\%P = \left(\frac{AP}{AF} \right) \times 100\% \quad (4)$$

4. Resultados y discusión

4.1 Muestras de estudio

Se tomaron cinco (5) muestras representativas de coque de las empresas Colcarbón, Inverminsa y Acerías Paz del Río, como se muestra en la Tabla 1, a partir de las cuales, se llegó a veinte (20) muestras: cinco (5) en forma de núcleos y quince (15) ejemplares en forma granular, Tabla 2.

4.1.1 Muestreo y selección

El objetivo de esta etapa es obtener una muestra representativa de diferentes tipos de coques de distintas empresas de la región de Boyacá, con el fin de seleccionar cinco de ellas que permitan un grado de comparación entre las variables, de tal forma que sean las más adecuadas para llevar a cabo el estudio de porosidad y permeabilidad.

Para el muestreo de los diferentes coques que se estudiaron en este proyecto se utilizó la norma ASTM D346 en pilas de acopio de las diferentes empresas que para este caso son Acerías Paz del Río, Inverminsa y Colcarbón. Se seleccionaron cinco muestras de estas empresas de coque: dos de Inverminsa, dos de Colcarbón y una muestra de Acerías Paz del Río.

4.1.2 Trituración, tamizado y núcleos

Inicialmente, las muestras de coque fueron obtenidas en forma de bloques (con diámetro de 400 mm por 600 mm de altura) aproximadamente. Luego estas fueron cortadas por medio de una broca, obteniéndose núcleos o muestras cilíndricas compactas de coque con dimensiones adecuadas al permeámetro, esto es 91,8 mm de diámetro por 35 mm de largo.

Seguidamente, las muestras se sometieron a un proceso de preparación mecánica por medio de una trituradora de mandíbula, los fragmentos resultantes se pasaron por tamices para poder clasificar los coques por tamaño de partícula para establecer las muestras representativas de coque por distribución de tamaño de partícula (DTP) que serán utilizadas en las pruebas y en este caso fueron mayor a 6,3 mm, 4,75 mm y 0,25 mm correspondientes a la serie de tamices: 1/4, 4 y 60 [3].

Tabla 1. *Muestras seleccionadas*

Nº	Empresa	Origen	Tipo de horno
1	Colcarbón2	Samacá	Colmena
2	Inverminsa2	Samacá	Colmena
3	APR	Belencito	P.verticales
4	Colcarbón 1	Cúcuta	Colmena
5	Inverminsa1	Samacá	Colmena

Por razones de confidencialidad no se identificaran los orígenes de los carbones y se mencionarán como M₁, M₂, M₃, M₄ y M₅, en orden aleatorio y sus respectivas muestras. Tabla 2 y tabla 3.

Tabla 2. *Muestras en forma de granos utilizadas en los análisis de permeabilidad*

M	>6,3mm	4,75 mm	0,25 mm
M ₁	M ₁₁	M ₁₂	M ₁₃
M ₂	M ₂₁	M ₂₂	M ₂₃
M ₃	M ₃₁	M ₃₂	M ₃₃
M ₄	M ₄₁	M ₄₂	M ₄₃
M ₅	M ₅₁	M ₅₂	M ₅₃

Tabla 3. *Muestras en forma de núcleos en los análisis de permeabilidad*

Muestra	Núcleo
M ₁	M ₁₄
M ₂	M ₂₄
M ₃	M ₃₄
M ₄	M ₄₄
M ₅	M ₅₄

Las muestras están representadas por la matriz M_{xy}, el subíndice x: es el tipo de coque, y: el tamaño de grano o núcleo.

4.2 Análisis inmediatos

En la Tabla 4 se presentan los resultados de los análisis inmediatos de los coques: humedad (Hd), cenizas (Cz), materias volátiles (M.V.) y carbono fijo (Cf) [4].

Dadas las exigencias de la industria siderúrgica Humedad 2,0 - 3,0% y Ceniza máximo 12,5%, las muestras que están dentro del parámetro de calidad son M₁, M₂ y M₃.

Tabla 4. *Análisis inmediatos de los coques*

M	Hd %	Cz %	M.V. %	Cf %
M ₁	2,13	10,18	1,07	86,61
M ₂	2,29	10,68	0,83	86,19
M ₃	2,55	10,76	1,21	85,48
M ₄	2,29	14,56	1,04	82,09
M ₅	2,26	12,41	1,57	83,76

4.3 Densidad y porosidad

A las cinco (5) muestras M_1 , M_2 , M_3 , M_4 y M_5 se le realizaron pruebas de densidad aparente y densidad real, por triplicado, determinando los valores mediante promedios (norma ISO). La porosidad también se determinó por análisis de imagen de las micrografías obtenidas en el MBE (Fig. 3.a, Fig. 3.b, Fig. 3.c, Fig. 3.d y Fig. 3.e) para determinar la porosidad.

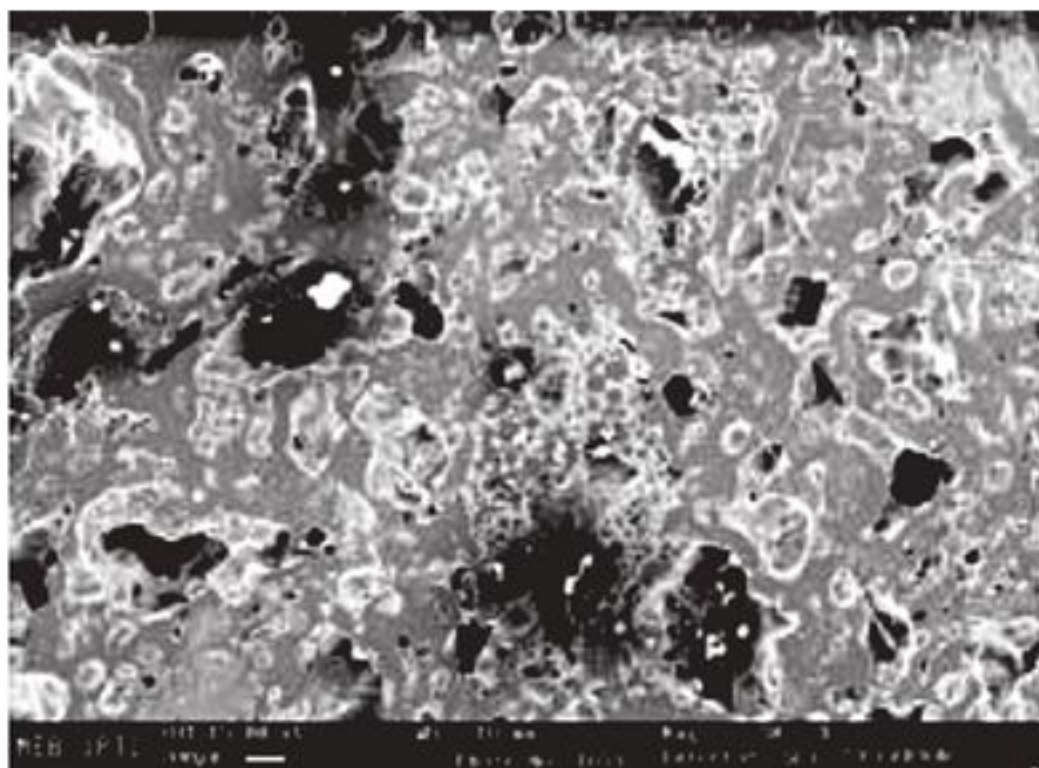


Fig. 3. a Micrografía de M_1

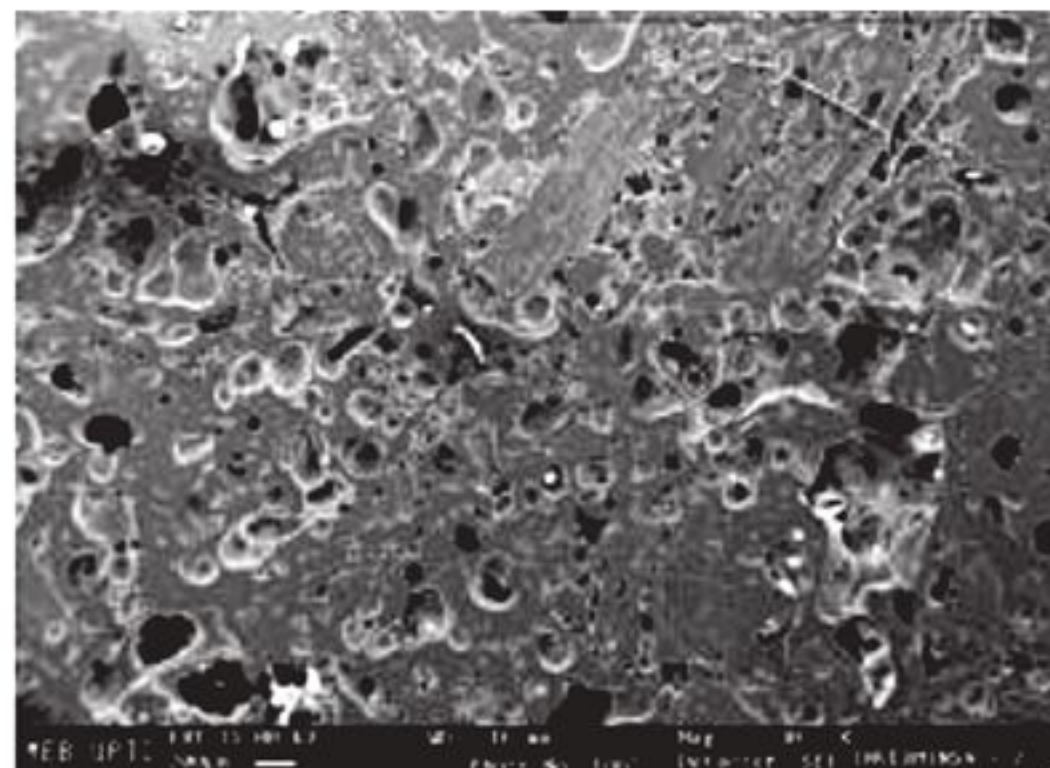


Fig. 3. b Micrografía de M_2

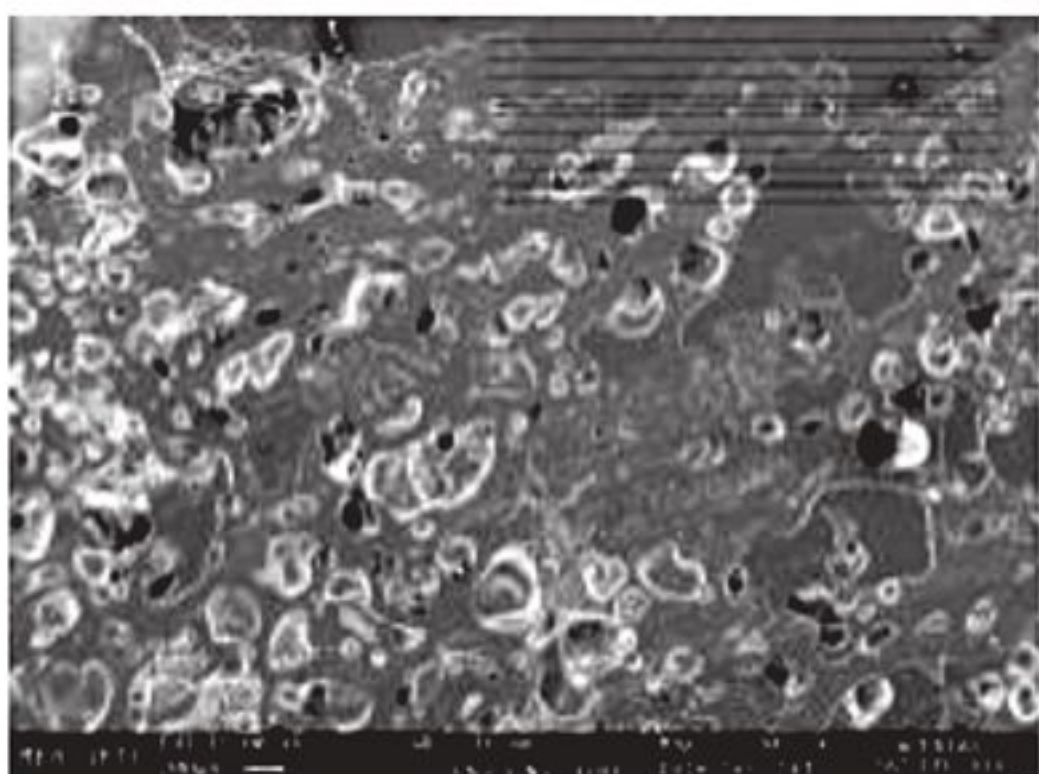


Fig. 3. c Micrografía de M_3

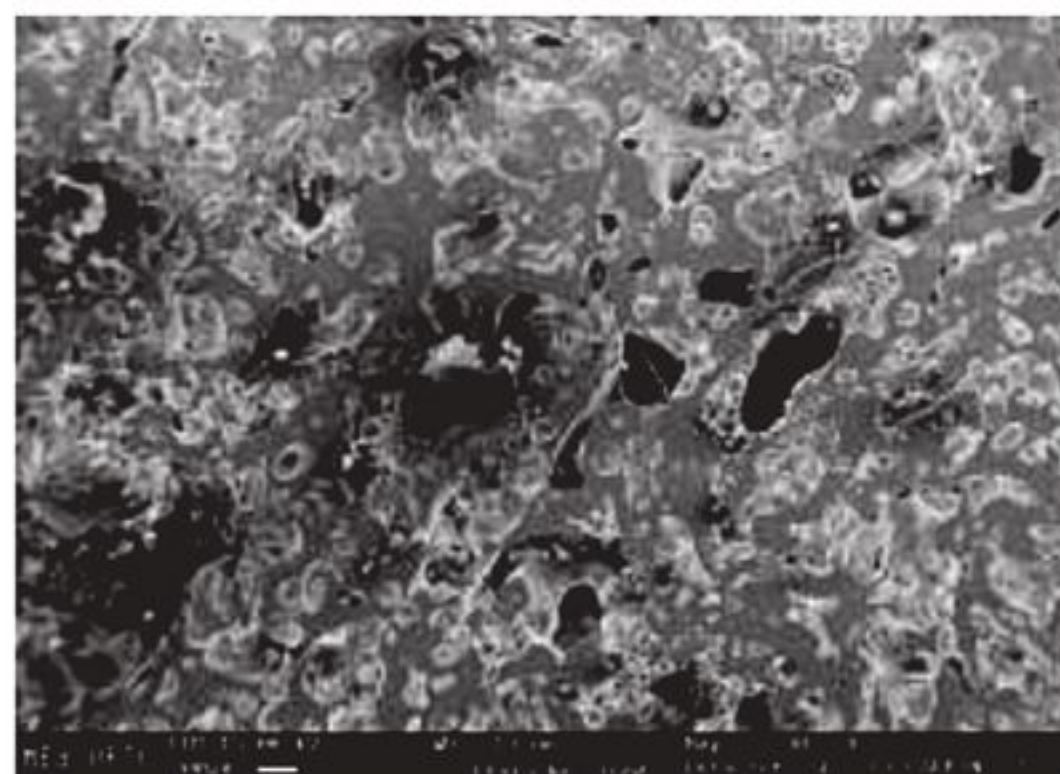


Fig. 3. d Micrografía de M_4

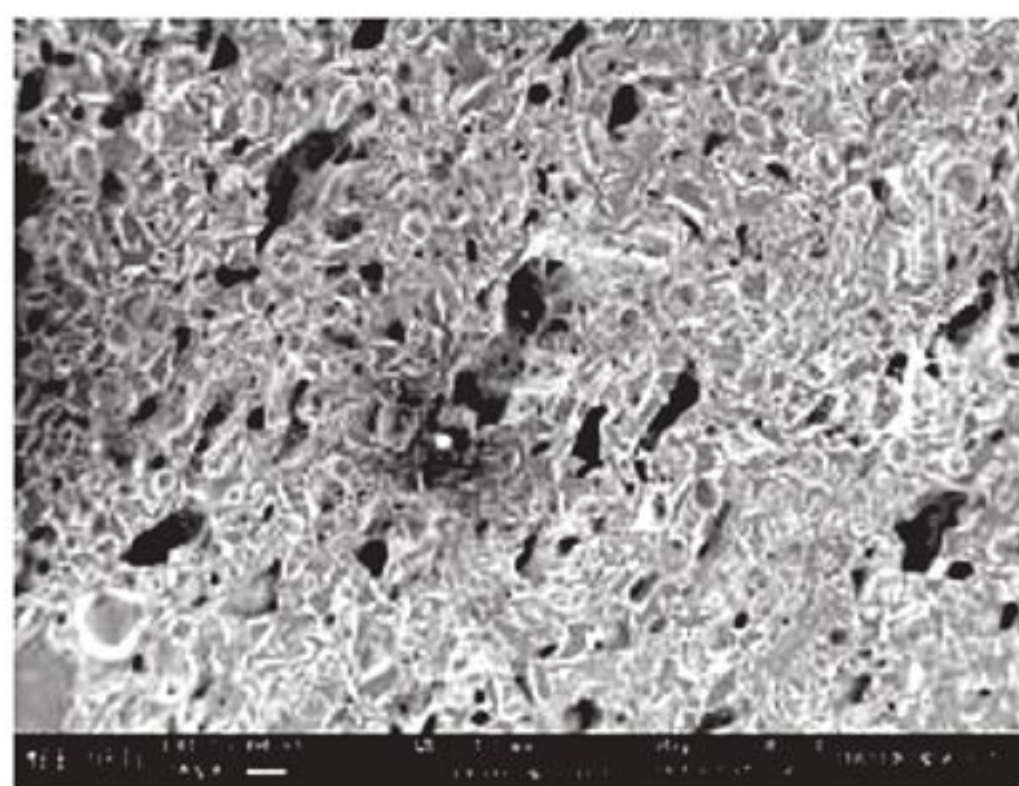


Fig. 3. e Micrografía de M_5

Fig. 3. Micrografías de cada una de las muestras. Las micrografías que se muestran, son los resultados obtenidos mediante el Microscopio de Barrido Electrónico (MBE) de la Escuela de Metalurgia de la UPTC.

4.4 Permeabilidad

A las cinco (5) muestras, en sus tres granulometrías y en núcleos se les hizo permeabilidad a los gases CO_2 , N_2 y al Ar obteniendo los resultados que se muestra en la Tabla 6.

- Al tomar un mismo coque, por ejemplo la muestra M1 que posee la más alta porosidad de 54% en el MEB y 53,32% por norma ISO, a diferentes granulometrías, iniciando con M11 tanto para el Ar (55.603 m/s), como para el N_2 (42.965 m/s) y el CO_2 (12.547 m/s), tiene el más alto valor de permeabilidad, para los tres gases. Continúan, similarmente en su orden las muestras M_{12} y M_{13} , que presentan valores descendentes de permeabilidad. Igual comportamiento poseen los demás tipos de coque. Como se puede apreciar en las figuras 4.1, 4.2 y 4.3.

Los resultados de densidad aparente (D_a), densidad real (D_r), porosidad norma ISO y porosidad por MBE. Se presentan en la Tabla 5, y la permeabilidad (K) a los gases (CO_2 , N_2 y Ar), se muestran en la Tabla 6.

Puede concluirse que diferentes tipos de coque a la misma granulometría, la permeabilidad disminuye a medida que también disminuye la porosidad.

- Para diferentes tipos de coque con ejemplares en forma de núcleos, al comparar la porosidad con la permeabilidad, la muestra más porosa es la M_{14} (con una porosidad de 54% en el MEB y 53,32% por norma ISO) y luego van disminuyendo sucesivamente en M_{24} , M_{34} , M_{44} hasta M_{54} , igualmente, la muestra más permeable para los tres gases Ar, N_2 y CO_2 , es la M_{14} y va disminuyendo sucesivamente en M_{24} , M_{34} , M_{44} hasta M_{54} con la menor permeabilidad.
- De acuerdo con las figuras 4.10 hasta la 4.15 puede observarse que a medida que se presenta una disminución en el porcentaje de porosidad de cualquiera de los coques se presenta una disminución de permeabilidad, es decir, que un aglomerado de coque con mayor espacio poral dentro de los granos tendrá una mayor permeabilidad, siendo menores para M_5 .

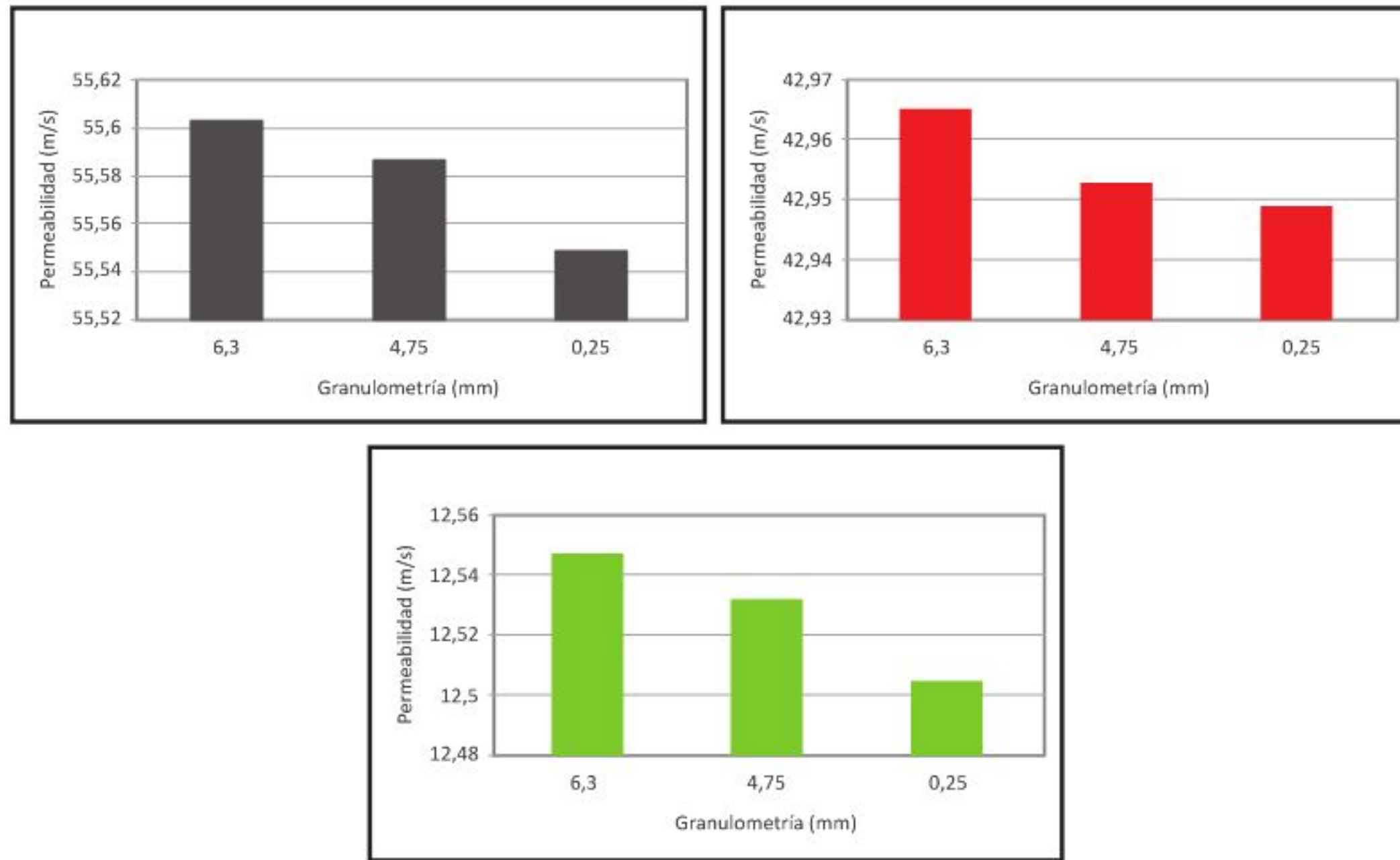
Como puede verse en las gráficas anteriores, tanto para diferentes tamaños de grano o para diferente porosidad (diferentes coques), los gases más permeables en su orden son: Ar, N_2 y CO_2 , dado que la molécula de menor tamaño (volumen) tiene mayor facilidad de atravesar los poros conectados. De esta manera el coque podría utilizarse como tamiz molecular.

Tabla 5. Resultados de densidad, porosidad

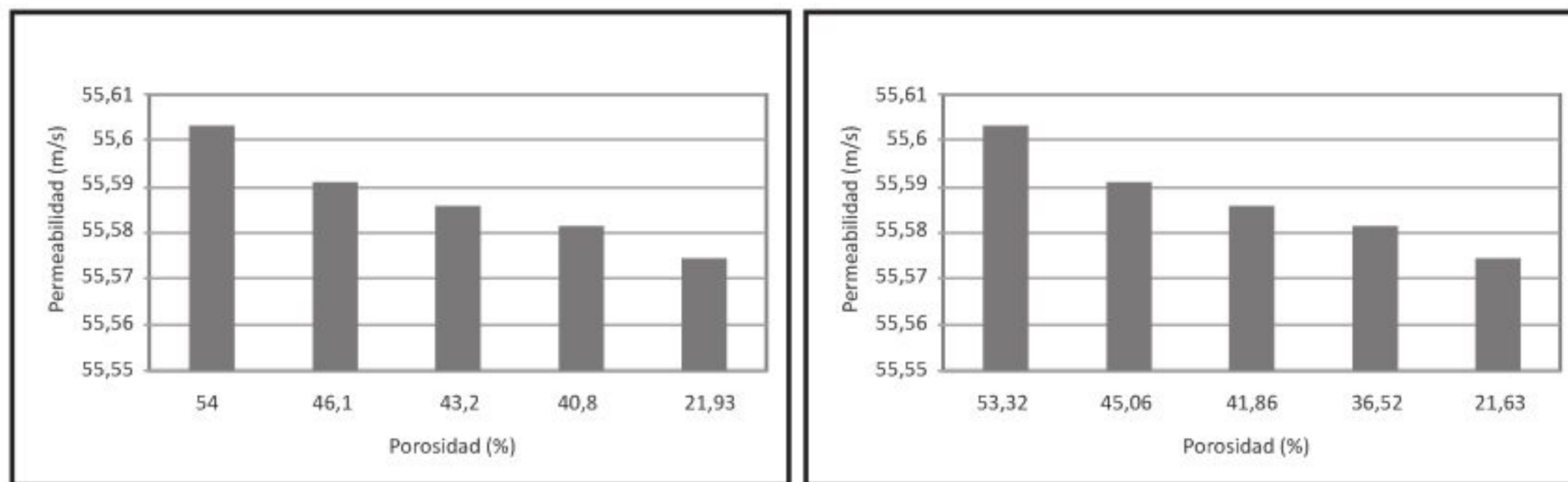
M_{XY}	D_a (g/cm³)	D_r (g/cm³)	%P (ISO)	%P (MEB)
M₁₁ M₁₂ M₁₃ M₁₄	0,9	1,9	53,3	54
M₂₁ M₂₂ M₂₃ M₂₄	0,8	1,6	45,1	46,1
M₃₁ M₃₂ M₃₃ M₃₄	0,7	1,2	41,8	43,2
M₄₁ M₄₂ M₄₃ M₄₄	0,7	1,1	36,5	40,8
M₅₁ M₅₂ M₅₃ M₅₄	0,7	0,9	21,6	21,9

Tabla 6. Resultados de permeabilidad **K** (m/s).

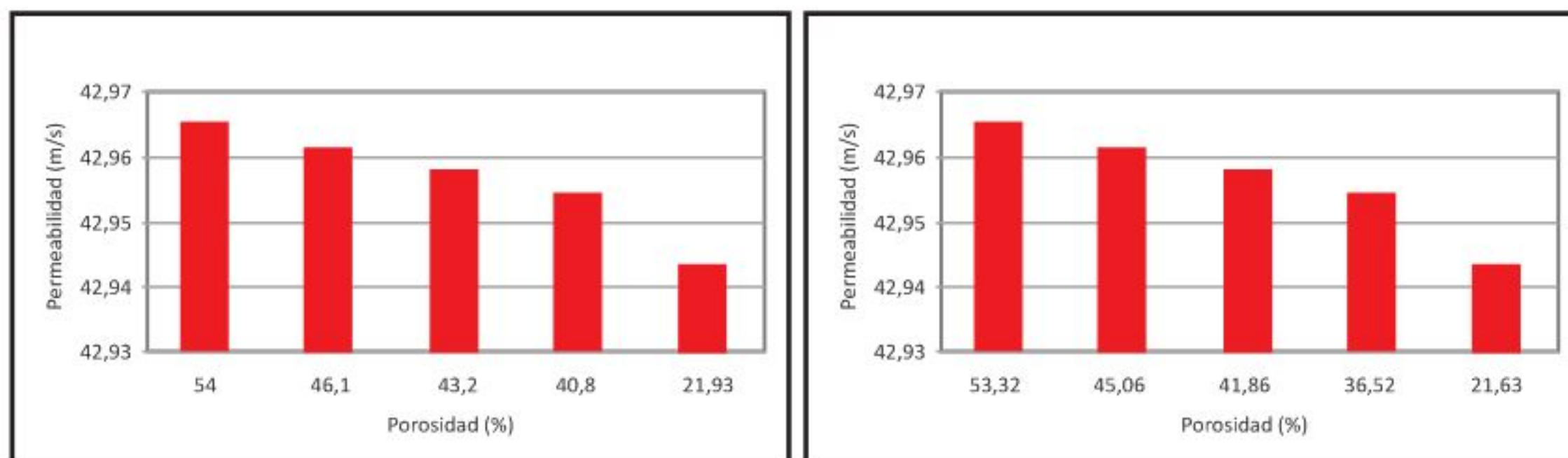
M_{xy}	Ar	N₂	CO₂
M₁₁	55,60	42,96	12,54
M₁₂	55,58	42,95	12,5
M₁₃	55,54	42,94	12,50
M₁₄	0,71	0,52	0,16
M₂₁	55,59	42,96	12,54
M₂₂	55,58	42,95	12,52
M₂₃	55,54	42,94	12,50
M₂₄	0,71	0,52	0,16
M₃₁	55,58	42,95	12,54
M₃₂	55,58	42,94	12,52
M₃₃	55,54	42,94	12,50
M₃₄	0,71	0,51	0,16
M₄₁	55,58	42,95	12,54
M₄₂	55,58	42,94	12,52
M₄₃	55,54	42,94	12,50
M₄₄	0,70	0,51	0,16
M₅₁	55,57	42,94	12,54
M₅₂	55,58	42,94	12,52
M₅₃	55,54	42,94	12,50
M₅₄	0,69	0,51	0,16



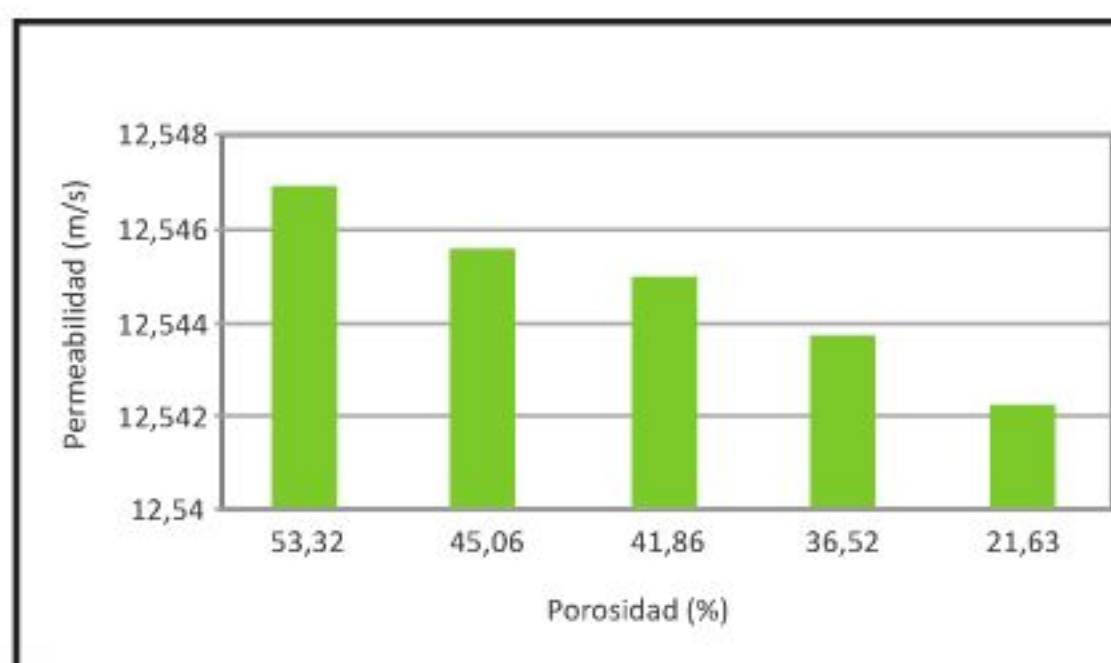
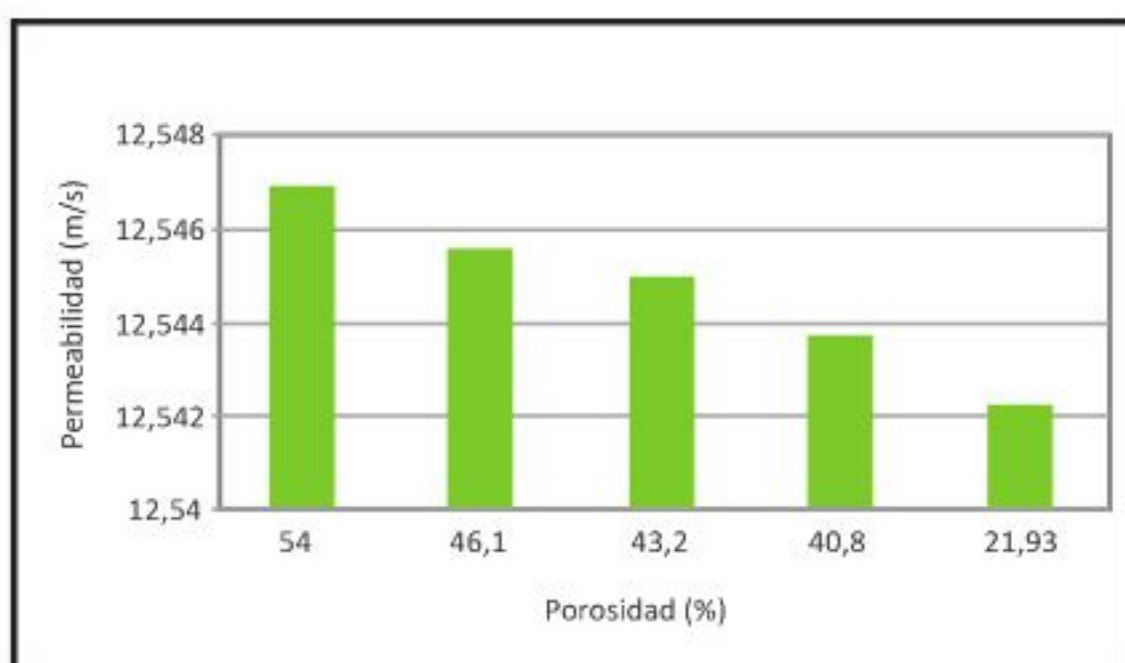
Figuras 4.1, 4.2 y 4.3. Permeabilidad a los gases CO₂, N₂ y Ar de la muestra M₁ vs. la granulometría



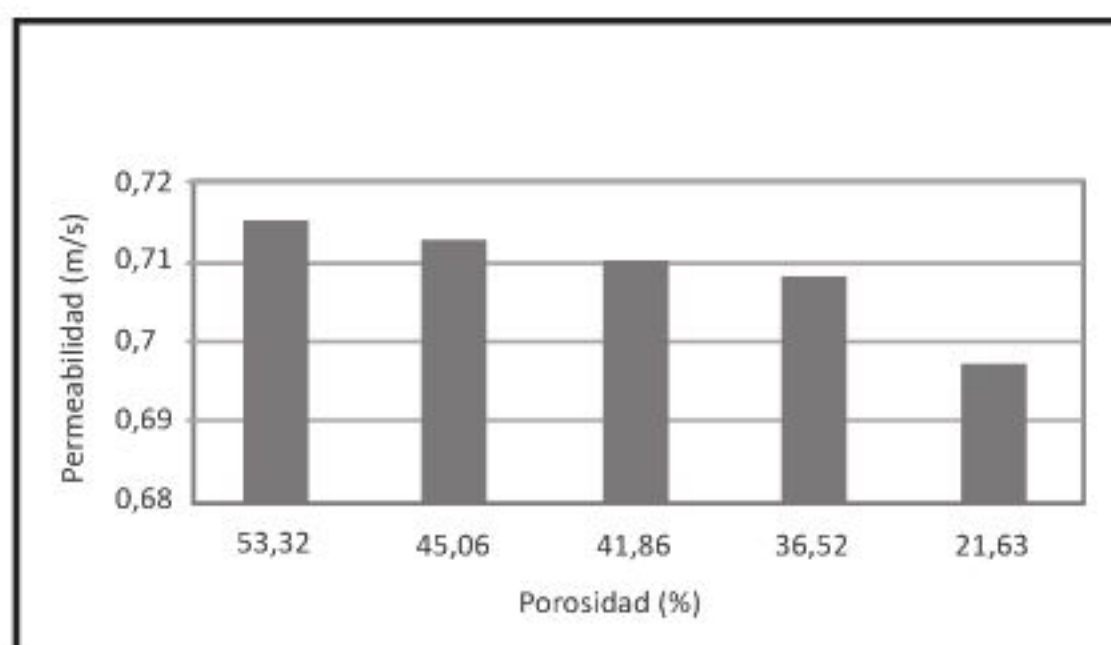
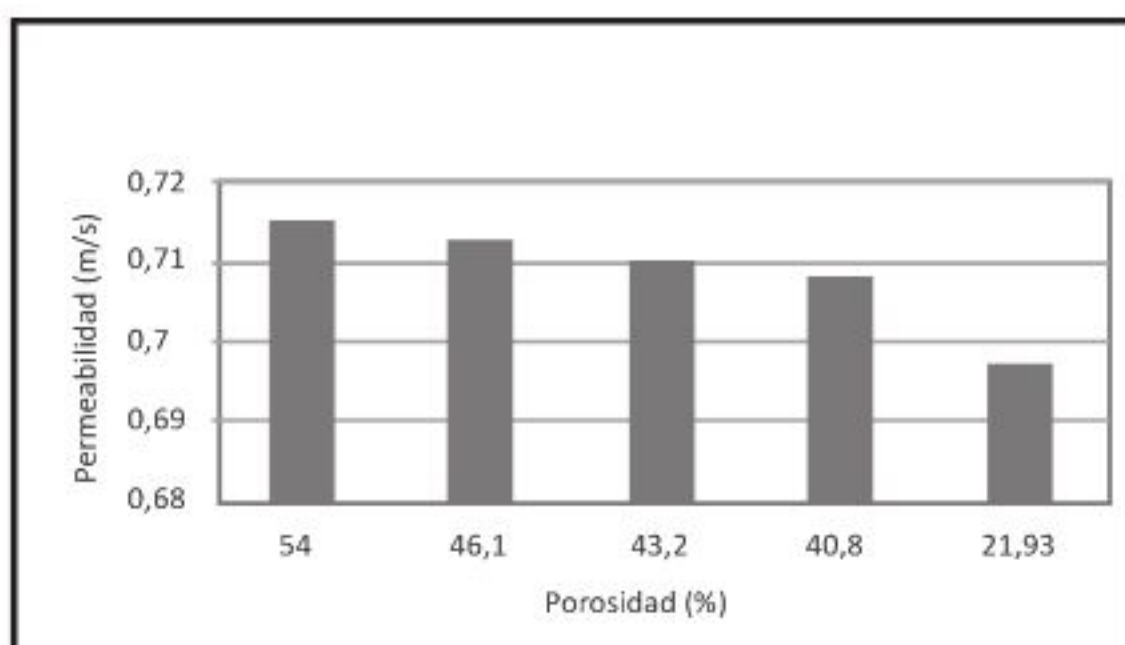
Figuras 4.4 y 4.5. Permeabilidad al Ar de diferentes coques a la misma granulometría (>6,3 mm) vs. la porosidad por (MEB) y por (ISO)



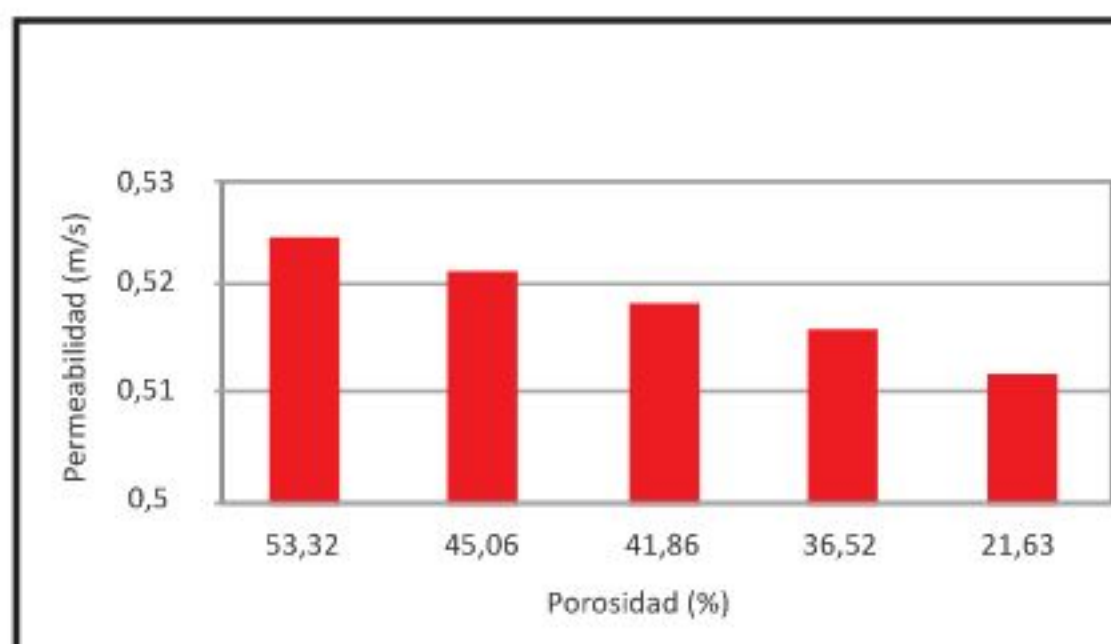
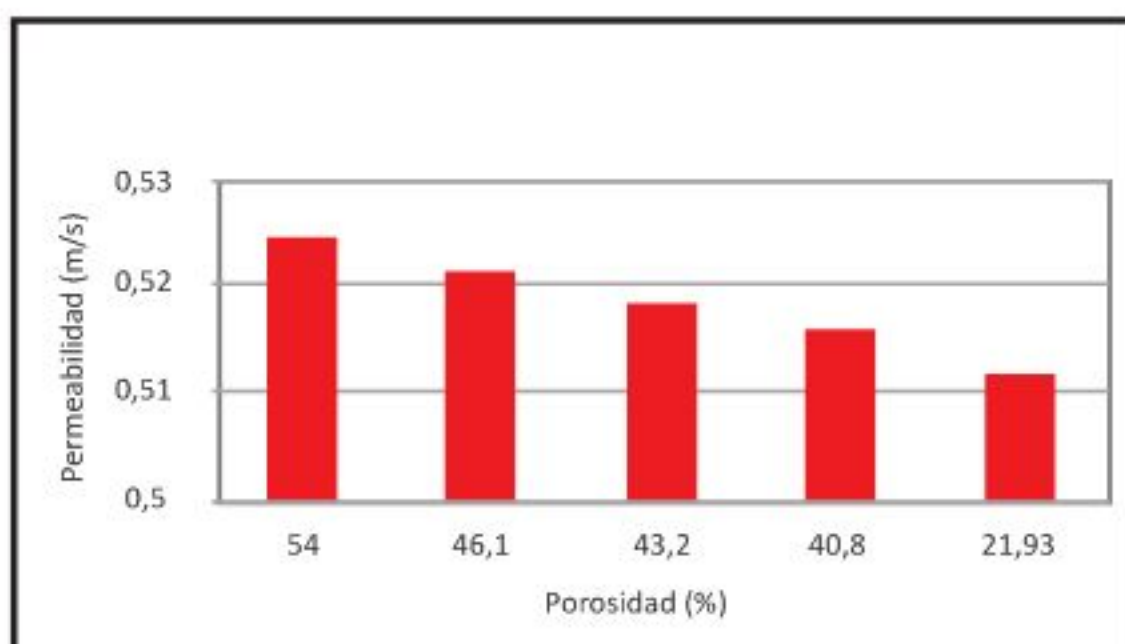
Figuras 4.6 y 4.7. Permeabilidad al N₂ de diferentes coques a la misma granulometría (>6,3 mm) vs. la porosidad por (MEB) y por (ISO)



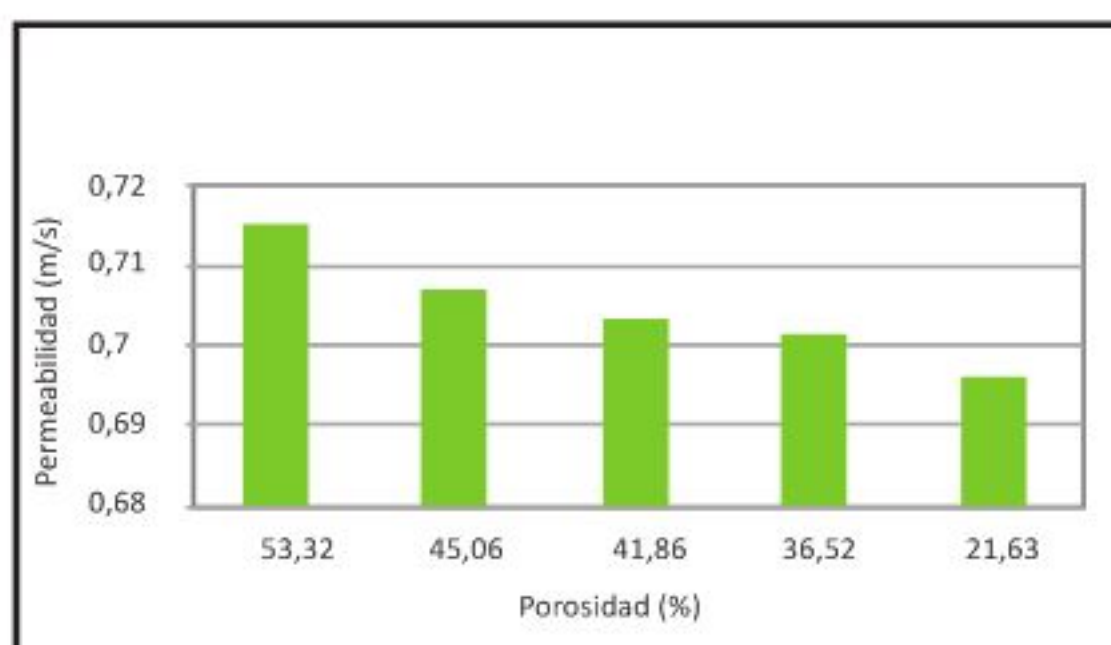
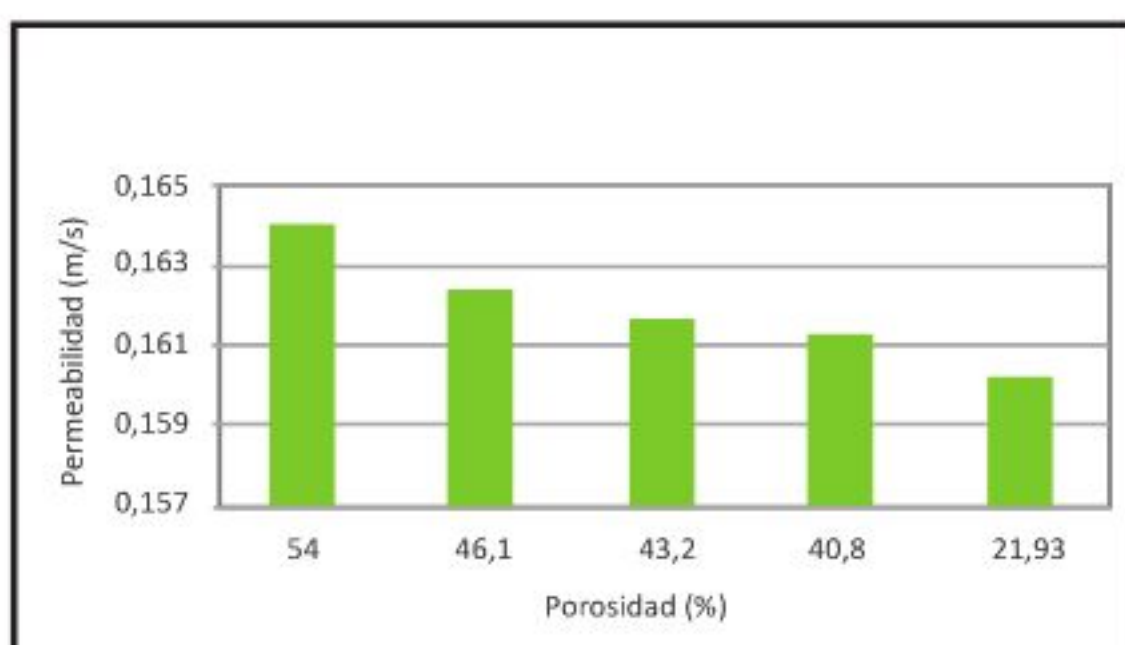
Figuras 4.8 y 4.9. Permeabilidad al CO₂ de diferentes coques a la misma granulometría (>6,3 mm) vs. la porosidad por (MEB) y por (ISO)



Figuras 4.10 y 4.11. Permeabilidad al Ar de diferentes coques en forma de núcleos vs. la porosidad por (MEB) y por (ISO)



Figuras 4.12 y 4.13. Permeabilidad al N₂ de diferentes coques en forma de núcleos vs. la porosidad por (MEB) y por (ISO)



Figuras 4.14 y 4.15. Permeabilidad al CO₂ de diferentes coques en forma de núcleos vs. la porosidad por (MEB) y por (ISO)

De acuerdo con lo anterior, puede establecerse que el coque que presenta mayor porosidad, también tiene mayor cantidad de espacios vacíos y rutas interconectadas a través de la muestra, facilitando el paso del fluido y por tanto mayor permeabilidad, que en este caso se llama permeabilidad intragranular.

Asimismo, se logra deducir que en diferentes tipos de coque, la permeabilidad disminuye a medida que también disminuye la porosidad, como puede observarse en las figuras 4.10 hasta la 4.15.

5 Conclusiones

- Para muestras de diferente coque con igual granulometría, el agua no sólo pasa a través de las partículas sino a través de las mismas.
- Los coques que poseen mayor porosidad (y también mayor cantidad de poros interconectados), independiente del tamaño del agregado, tienen mayor permeabilidad.
- En la permeabilidad de los diferentes tipos de coque, a los gases CO₂, N₂, Ar, el paso del fluido alrededor de los granos es mayor que a través de los poros.

Por tanto, la permeabilidad trasgranular es mayor que la permeabilidad intragranular.

- De los resultados obtenidos en las tablas y las gráficas se concluye que la permeabilidad depende del porcentaje de poros y el tamaño de grano del coque. La mayor permeabilidad se logra con muestra de mayor porosidad y mayor tamaño granular.
- Las muestras más porosas y por tanto más permeables en su orden son M₁, seguida de M₂ luego M₃, posteriormente M₄ y por último M₅.
- El coque puede utilizarse como tamiz molecular. Los tamices moleculares son sólidos que se usan para separar los componentes moleculares de una mezcla. El coque, presenta una distribución de tamaños de poro muy estrecha, que permiten seleccionar moléculas con base en sus dimensiones moleculares.

6 Sugerencias y recomendaciones

- Los resultados obtenidos en este trabajo, de permeabilidad y porosidad, pueden incorporarse a las ya conocidas propiedades que el coque metalúrgico debe cumplir cuando es utilizado como Backfill o relleno, para cubrir los ánodos galvánicos de sacrificio que son instalados en sistemas para el control de la corrosión, al ofrecer las siguientes ventajas: Reducir la superficie de contacto entre el ánodo y el terreno. Hacer que el contorno del ánodo sea homogéneo y por lo tanto la salida de corriente a la superficie del ánodo. Mejorar la salida de los gases que se producen en los procesos galvánicos.

- Los resultados de permeabilidad del coque a los gases CO_2 , N_2 y Ar obtenidos, pueden ser válidos para el caso del monóxido de carbono (CO), con valores de permeabilidad entre el del CO_2 y el N_2 , debido a que su densidad está en el rango de estos dos gases.

7 Recomendaciones durante los ensayos

- Como, durante el proceso de trituración se generan finos de coque, se recomienda que antes de realizar los ensayos de permeabilidad, limpiar con agua las muestra para que los finos no obstruyan el paso de los fluidos.
- Durante el ensayo de permeabilidad, se recomienda colocar papel filtro del diámetro del cilindro en las bases, con el fin de evitar taponamiento en las tuberías con finos de coque.
- Durante el ensayo de permeabilidad el equipo debe estar libre de fugas desde las instalaciones de los cilindros de gases, hasta la salida de la celda, por tanto se sugiere sellar herméticamente la celda, sus accesorios y la conexión de las tuberías para evitar fugas.

Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración en el desarrollo de este trabajo a: Ingeniero Juan Santos Cuevas Soto de la Escuela de Metalurgia. Msc. María del Pilar Triviño Restrepo y al Grupo Interdisciplinario de Carbones y Carboquímica (CIC) de la UPTC de Tunja.

Referencias bibliográficas

- [1] Juárez, Badillo. Movimiento del agua a través de los suelos. Permeabilidad e infiltración. Tomo III. Copyright 1995. Editions Bedout, Medellín. Pág. 399-408.
- [2] Cardona, Isidro. Mezclas de carbones para coquización. Tunja, 1986. 50p. Trabajo de Grado (Ingeniero en Metalurgia). Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Facultad de Ingeniería. Escuela de Metalurgia.
- [3] Becerra Sarmiento, Jorge Enrique. Estudio de las propiedades del coque obtenido a partir de brea de hulla y brea de petróleo. Tunja, 2006. 50 p. Trabajo de grado (Ingeniero en Metalurgia). Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Facultad de Ingeniería. Escuela de Metalurgia.
- [4] Barón Chaparro, Orlando. Normalización de laboratorio de carbones e hidrocarburos de la UPTC. Tunja, 2003. 50p. Trabajo de grado (Ingeniero en Metalurgia). Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Facultad de Ingeniería. Escuela de Metalurgia.

Glosario

- **Densidad del coque:** La densidad aparente de un sólido se define como la relación entre su masa y su volumen, incluyendo el volumen de los poros, mientras que la densidad real es la relación entre la masa del sólido y su volumen excluyendo los poros que presentan acceso exterior y los huecos entre partículas.
- **Ley de Darcy:** Establece, que el fluido a través de un medio poroso en determinado tiempo es proporcional a la pérdida de presión (i), al área transversal de la muestra (A) y a la permeabilidad (K).
- **Núcleos de coque:** Muestras cilíndricas compactas de coque de dimensiones adecuadas al permeámetro extraídas mediante una broca.
- **Permeabilidad intragranular:** Es el flujo que pasa a través del espacio intragranular en un aglomerado de coque, es decir dentro de los poros del bloque de coque.
- **Permeabilidad trasgranular:** Es el flujo que pasa a través del espacio intergranular en un aglomerado de coque, es decir, entre los espacios de los granos del aglomerado de coque.
- **Poros:** Espacios vacíos dentro del bloque de coque.
- **Porosidad del coque:** La porosidad es el espacio vacío por unidad de volumen. Para un aglomerado de coque, la porosidad es la medida del espacio intersticial entre grano y grano y para un grano de coque son los conductos microscópicos que en su mayoría están interconectados comunicando el exterior con el interior.

Dirección de los autores

Luz Mary Rodríguez Cuevas
 Instituto Técnico Industrial Julio Flórez de Chiquinquirá
 luzmarodcu@yahoo.es

Eidelman González López
 Departamento de Química, Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia,
 Tunja - Colombia
 eidermango@hotmail.com