



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Inquemados de las cenizas volantes de carbón como precursores de carbón activado

Leonardo Fabio Velásquez Vallejo

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2017

Inquemados de las cenizas volantes de carbón como precursores de carbón activado

Leonardo Fabio Velásquez Vallejo

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Química

Director (a):
M. Sc Javier Fernando De La Cruz Morales

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2017

A mis padres
María Idadd Vallejo y
Luis Ángel Velásquez

A mi hijo y esposa
Samuel Velásquez y Rosa Parody.

Y a toda mi familia y amigos
por su apoyo incondicional

Agradecimientos

Al profesor Javier De La Cruz Morales por su soporte y apoyo moral en todo momento.

Al Centro del Carbón por permitir el uso de instalaciones y equipos que facilitaron las pruebas experimentales y a todo su equipo de trabajo que siempre me brindaron su apoyo.

A los Ingenieros Jhon Fredy Sánchez Morales y Mauricio Alberto Marín Laverde, que aceptaron y asumieron el reto de trabajar este tema en su tesis de pregrado, sin ellos no hubiera sido posible realizar este trabajo.

Al Ingeniero Sebastián Hernández Ramírez, quien me dio el último impulso con la presentación de este trabajo.

A los miembros del jurado, Farid Chejne y Jorge Ivan Montoya. Por sus comentarios y observaciones que han permitido realizar un análisis más profundo de este trabajo.

Resumen

El carbón inquemado presente en las cenizas volantes obtenida en los procesos de combustión de carbón, es el inconveniente principal para su utilización en la industria de la construcción. Este material normalmente tiene un tamaño de partícula mayor que el material mineral, por lo tanto se puede separar en un porcentaje considerable, obteniendo doble beneficio: la reutilización del inquemado como combustible o como precursor para la producción de carbón activado y la utilización del material mineral en la industria de la construcción ya que se le ha retirado la materia orgánica que imposibilita su utilización. El carbón inquemado es un gran precursor para la producción de carbón activado mineral, ya que presenta varias ventajas frente a otros precursores, evita el proceso de reducción de material y el proceso de pirolisis (desvolatilización). Esto lo hace muy competitivo frente a los otros precursores.

En este trabajo se experimenta con una técnica de separación por tamizado para tres muestras de cenizas volantes obtenidas en diferentes empresas: Cervecería Unión, Ladrillera San Cristobal y Gravel. Se realizaron análisis granulométricos con mallas de la serie Tyler con una distribución de tamaños entre mallas 40 y 140 y los análisis próximos cortos al material retenido en cada malla para escoger una malla apropiada para la separación. Se observa que para todas las mallas seleccionadas en la serie de tamices, entre las mallas 40 y 60 el contenido de carbono fijo fue mayor. Posteriormente se separaron los inquemados con la malla No. 60 y se determinó el porcentaje de remoción de inquemados de las muestras. Luego se realizaron ensayos de activación en un reactor de lecho fluidizado a las muestras del carbón inquemado recuperado. Se utilizó como agente activante gases de combustión provenientes de una cámara de combustión que utiliza propano como combustible y, en principio se realizaron ensayos con tres temperaturas de lecho diferentes: 750, 800 y 850 °C, con tiempos de residencia de 2 horas cada uno. Posteriormente se activó una sola muestra por 5 horas a 800, 850 y 900°C. Para corroborar el grado de activación se realizaron los análisis de calidad: Índice de Yodo, Azul de Metileno y Porcentaje de Decoloración de Melazas.

Con los resultados de este trabajo, se favorece la separación de los inquemados de las cenizas con una técnica simple de tamizado; se encuentra, en el caso de la adsorción de melaza, un acercamiento al desempeño de los carbones obtenidos al de uno comercial

recomendado para la decoloración de azúcares y melazas; se demuestra que la técnica del lecho fluidizado es una buena alternativa para la activación de inquemados de carbón en la medida que permite una alta interacción entre los gases activantes y el sólido; se encuentra una alternativa técnica, económica y viable para la producción de carbón activado a partir de inquemados de la combustión de carbón, situado dentro de la categoría comercial; se presenta una solución al manejo y disposición final de un material considerado de desecho.

En general, con este trabajo, se obtuvieron resultados de activación comparables con los propios de un carbón comercial y se llegó a una expresión cinética que se ajusta a los modelos tradicionales.

Palabras clave: carbón inquemado, cenizas volantes, carbón activado, reactor de lecho fluidizado.

Abstract

Unburned coal present in the fly ash obtained in coal combustion processes is the main drawback for its use in the construction industry. This material normally has a larger particle size than the mineral material, therefore it can be separated in a considerable percentage, obtaining double benefit: the reutilization of the unburned coal as fuel or as precursor for the production of activated carbon and the use of the mineral material in the construction industry since it has been separated of the organic matter that precludes its use. The unburned coal is a great precursor for the production of mineral activated carbon, since it presents several advantages over other precursors: it avoids the material reduction process and the process of pyrolysis (devolatilization). This makes it very competitive against the other precursors.

In this work, a sieving separation technique for three fly ash samples obtained in different companies was carried out. Granulometric analyzes with Tyler series meshes and short analyzes on the material retained in each mesh were carried out, in order to choose an appropriate mesh for the separation. Then the unburned material were separated with this mesh and its removal percent of samples was determined. Activation tests of the unburned coal in a fluidized bed reactor were carried out. Combustion gases were used as activating

agent and tests were performed firstly at three different bed temperatures: 750, 800 and 850 °C and residence time of 2 hours. Subsequently a single sample was activated at 5 hours and 800, 850 and 900°C. In order to observe the degree of activation, quality analyzes were carried out: Iodine value, Methylene Blue value and Molasses number. Activation results typical of a commercial carbon were obtained and a kinetic expression was achieved that fits well to the traditional models.

Keywords: Unburned coal, Aly ash, activated carbon, Fluidized bed reactor.

Contenido

Agradecimientos	IV
Resumen	V
Lista de Tablas	IX
Lista de Figuras	X
1. Estado del Arte	1
2. Materiales y Métodos	10
2.1. Materia prima	10
2.2. Preparación de la muestra	10
2.3. Montaje experimental.....	12
2.4. Condiciones de operación.....	17
2.5. Activación del carbón	18
2.6. Pruebas de calidad del carbón	19
2.7. Cinética.....	20
3. Resultados	233
3.1. Análisis granulométrico y próximo de materia prima	23
3.2. Análisis de pruebas de calidad y próximo del carbón activado	25
3.2.1. Activación a 2 horas y 750, 800 y 850°C	25
3.2.2. Activación a 5 horas y 800, 850 y 900°C	322
3.3. Cinética.....	36
4. Conclusiones	42
5. Referencias	444
Anexos	48
A. Pruebas de calidad.....	48
B. Analisis por tamizado, tamaño y densidad del sólido	56
C. Tablas de resultados de los análisis granulométricos, próximos y de las pruebas de calidad para las los inquemados de las cenizas de las tres empresas	59

Lista de Tablas

Tabla 1. Condiciones de operación para fluidización	188
Tabla 2. Análisis próximo muestra Gravelal	322
Tabla 3. Pruebas de calidad y cenizas a 5 horas: Gravelal	32
Tabla 4. Ajuste de datos cinéticos a 800, 850 y 900°C: Gravelal	366
Tabla 5. Cálculo de $\ln\beta$ y $\ln-d\beta/dt$ para regresión lineal a 800, 850 y 900°C: Gravelal ...	366
Tabla 6. Orden (n) y constante (k) experimental de la reacción a 800, 850 y 900°C: Gravelal	37
Tabla 7. Datos para el modelo de Kasaoka, et al. y resultado para n y k calculados a 800, 850 y 900°C: Gravelal	38
Tabla 8. Cálculo del error entre β_{Exp} y β_{Mod} para $n=0.4875$ y $n=0.5175$	40

Lista de Figuras

Figura 1. Equipos de separación y tamizaje: A. Cuarteador Splitter Sample, B. Ro-Tap con mallas Tyler.....	11
Figura 2. Diagrama de flujo de experimentación.....	12
Figura 3. Descripción y detalles del reactor de lecho fluidizado.....	13
Figura 4. Descripción y montaje del procedimiento experimental para la activación de inquemados.....	14
Figura 5. Análisis próximo contra N° Malla: Cervecería Unión (A), Ladrillera San Cristobal (B) y Gravetal (C).....	24
Figura 6. Evolución del porcentaje de ceniza con el tiempo a 750, 800 y 850 °C: Cervecería Unión (A), Ladrillera San Cristobal (B) y Gravetal (C).....	26
Figura 7. Evolución del Índice de Yodo con el tiempo a 750, 800 y 850 °C: Cervecería Unión (A), Ladrillera San Cristobal (B) y Gravetal (C).....	27
Figura 8. Evolución de la adsorción de Azul de Metileno con el tiempo a 750, 800 y 850°C: Cervecería Unión (A), Ladrillera San Cristobal (B) -Todos los valores son cero-, Gravetal (C).....	29
Figura 9. Evolución del porcentaje de decoloración de Melaza con el tiempo a 750, 800 y 850°C: Cervecería Unión (A), Ladrillera San Cristobal (B) y Gravetal (C).....	30
Figura 10. Porcentaje de ceniza a 800, 850 y 900°C: Gravetal.....	34
Figura 11. Evolución de las pruebas de calidad de carbón activado con el tiempo a 800, 850 y 900 °C para la muestra de Gravetal: Índice de Yodo (A), Azul de Metileno (B) y Porcentaje de Decoloración de Melazas (C).....	35
Figura 12. $\ln(\beta)$ contra $\ln\left(-\frac{d\beta}{dt}\right)$. Regresión lineal para hallar k y n a 800, 850 y 900 °C: Gravetal.....	37
Figura 13. $\ln(t)$ vs $\ln(-\ln(1-f))$. Regresión lineal para hallar las constantes a y b a 800, 850 y 900 °C: Gravetal.....	39
Figura 14. $1/T$ vs $\ln(K_{0.5})$. Regresión lineal para encontrar k y n a 800, 850 y 900°C: Gravetal.....	39

1. Estado del Arte

De acuerdo a la Agencia Internacional de Energía y la Asociación Mundial de Carbón, el carbón satisface actualmente alrededor del 30% de la demanda de energía primaria a nivel mundial [2]. La producción mundial de carbón en 2012 alcanzó 7830 Mt y se estima que las reservas actuales de carbón son suficientes para tener estos mismos niveles de producción para al menos 100 años más [1]. Se había estimado que la producción global anual para el año 2010, de ceniza de carbón fue de aproximadamente 600 millones de toneladas, de las cuales alrededor de 75-80% se constituían de cenizas volantes, o sea, cerca de 500 millones de toneladas. Además, la cantidad de residuos del carbón en cenizas volantes, liberado por las fábricas y las plantas de potencia térmica, se ha estado incrementado alrededor del mundo y la disposición final de estas cenizas se ha convertido en un serio problema ambiental [2].

Las cenizas volantes, generadas durante la combustión de carbón para la producción de energía, es un subproducto industrial que se reconoce como un contaminante ambiental. Debido a los problemas ambientales presentados por estas cenizas, en el contexto mundial, se ha enfocado la atención para investigar este subproducto. Se han encontrado aplicaciones de las cenizas volantes en el área de la construcción, como un adsorbente de bajo costo para la eliminación de compuestos orgánicos gaseosos y de metales en el proceso de combustión de fósiles, como relleno de carreteras, gravilla y otras aplicaciones. Diferentes investigaciones reportan el uso de las cenizas volantes para la adsorción de NO_x , SO_x , compuestos orgánicos, mercurio en aire, colorantes y otros compuestos orgánicos en el agua [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39], [40], [41], [42].

Además, se ha encontrado que las cenizas volantes se constituye en un adsorbente prometedor para la eliminación de diversos contaminantes, que la capacidad de adsorción se puede aumentar después de la activación química o física. Otro uso es la conversión de las cenizas volantes en zeolitas, las cuales tienen muchas aplicaciones, tales como, intercambio iónico, tamices moleculares y otros adsorbentes [2]. La conversión de cenizas volantes en zeolitas no sólo alivia el problema de la disposición, sino también que pasa de convertirse de material de desecho a un producto comercializable [2]. Investigaciones también han revelado que el componente de carbón no quemado en las cenizas volantes

juega un papel importante en su capacidad de adsorción, lo que promueve investigaciones futuras en estas áreas [2].

Se debe considerar la incidencia del carbón quemado sobre el desarrollo de la porosidad. Si bien es el inquemado que se utiliza como precursor para ser activado, este proviene del carbón empleado en los procesos de combustión de las empresas, que en el caso de algunos carbones colombianos, no siempre son aptos para la producción de carbón activado [23].

En las centrales térmicas que producen electricidad a partir de la combustión de carbón se producen grandes cantidades de ceniza al año, las cuales contienen carbón no quemado en cantidades variables, –los Inquemados-; en algunas cenizas puede superar el 10% o incluso el 45% en calderas de parrilla fija [43]. Los altos niveles de inquemados en las cenizas no sólo constituyen una pérdida de energía durante la combustión, sino que también pueden dificultar la utilización tecnológica de dichas cenizas, por ejemplo, en la industria del cemento. Por lo tanto, la utilización tecnológica efectiva de inquemados en los procesos de adsorción dará lugar a múltiples beneficios, no sólo va a convertir el material carbonoso de desecho en un producto valioso, sino que también facilitará la utilización de fracciones de las cenizas, separadas ya de los inquemados, para resolver el problema de su eliminación o disposición final [1].

Por citar un ejemplo, la Universidad de California ha investigado métodos para la determinación de inquemados, tales como: Pérdida de peso por ignición, Análisis termo gravimétrico, Técnica microscópica, Técnica de separación por gravedad por suspensión líquida, Espectroscopía de absorción fotoacústica, Medidas de atenuación / resonancia de microondas, entre otras; y técnicas para su separación, tales como: Procedimientos en húmedo (separación de densidad, flotación por espuma y aglomeración de petróleo) y técnicas secas (tamizado, fluidización incipiente y separaciones triboelectrostaticas). Todo esto prestando especial atención en la factibilidad de utilizar este material de acuerdo con sus propiedades [1].

B. Rubio y M.T. Izquierdo, trabajaron con cenizas volantes procedentes de la combustión de dos carbones de diferente rango, una antracita y una mezcla de lignito al 70% - bituminoso al 30%, utilizándolas como precursores para la preparación de carbón activado.

El desempeño de estos carbones activados se evaluó en la eliminación de SO_2 de gases de combustión. Se utilizaron diferentes técnicas para determinar las características físicas y químicas de las muestras con el fin de explicar las diferencias encontradas en su comportamiento. Estas técnicas y características se listan a continuación [3]:

- Plasma acoplado inductivamente sobre una disolución procedente de la digestión ácida usando LiB_4 y otro ataque con HCl para determinar la composición de los elementos mayores y menores.
- Analizador Thermo Flash para hallar C, H, N, O y S.
- ASAP 2020 de Micromeritics para las isothermas de adsorción, las áreas de superficie se calcularon según el método BET
- Método DFT para las distribuciones de tamaño de poro
- Método D-R para obtener el volumen de microporos.
- Difracción de rayos X en polvo (XRD) para la caracterización de fase mineral.
- Radiación $\text{CuK}\alpha$ para obtener los perfiles XRD
- Los difractogramas se registraron con un instrumento DS-8 Advance de Brucker.
- Los espectros Raman se obtuvieron en un microspectrómetro Raman Horiba Jobin-Yvon HR800

Se demostró una mayor capacidad de eliminación de SO_2 por el carbón activado obtenido usando las cenizas volantes procedentes de una mezcla subbituminoso-lignito. Los resultados experimentales indicaron que la presencia de una mayor cantidad de ciertos óxidos metálicos (Ca, Fe) en la fracción rica en carbono de estas cenizas volantes probablemente han promovido una gasificación más profunda en la activación con vapor de agua. En este caso, se obtuvo una química de superficie y propiedades texturales más adecuadas, lo que explica la mayor eficiencia mostrada por esta muestra en la eliminación de SO_2 [3].

Se ha estudiado el carbón activado producido a partir de cenizas volantes como un adsorbente de bajo costo para la eliminación de SO_2 de gases de chimenea [44]. Los inquemados de carbón en cenizas volantes se concentraron mediante tamizado mecánico y aglomeración de aceite vegetal. El carbón concentrado se activó con vapor de agua a 900°C para desarrollar porosidad en las muestras. El desempeño de estas muestras en la

reducción de SO_2 se ensayó a las siguientes condiciones: 100°C , 1000 ppmv de SO_2 , 5% de O_2 y 6% de vapor de agua. Una buena capacidad de remoción de SO_2 fue demostrada por algunas de las muestras estudiadas que pueden estar relacionadas con sus propiedades estructurales. Se realizaron ciclos de adsorción/regeneración de SO_2 para evaluar la posibilidad de regeneración térmica y reutilización de estos carbones activos. La regeneración de los carbones saturados se llevó a cabo a 400°C y un flujo de Ar de 25 ml/min. Después de cada ciclo, la capacidad de remoción de SO_2 de los carbones disminuyó (de 57.62% a 49.70%) [4].

Se han preparado con éxito materiales compuestos de carbón activado y zeolitas, que se espera que sean adecuados para aplicaciones medioambientales, utilizando inquemados de cenizas volantes de carbón de aprox. 8,0% en masa como materia prima [5]. Los componentes principales, SiO_2 y Al_2O_3 , junto con el carbón inquemado se activaron mediante un tratamiento de fusión con NaOH a 750°C en una atmósfera de N_2 y posteriormente se convirtieron en zeolitas Na-X y/o Na-A con buena cristalinidad por tratamiento hidrotérmico. El tipo de fase de zeolita formada dependió de las condiciones de tratamiento hidrotérmico incluyendo la concentración de NaOH. Se describió la influencia de parámetros de preparación y la presencia o ausencia de carbón inquemado en la conversión química de cenizas volantes de carbón en materiales compuestos de carbón activado y zeolitas [5].

Vinay KumarJha, Motohide Matsuda y Michihiro Miyake, con una mezcla igual de carbón activado y zeolitas, realizaron experimentos de adsorción de Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} . De los diversos materiales compuestos que se ensayaron, resultó ser el más adecuado para la adsorción de iones metálicos tóxicos, el compuesto de carbón activado y zeolita. La isoterma de adsorción se ajustó bien a la isoterma de Langmuir [6].

La utilización respetuosa con el medio ambiente de cenizas volantes de carbón es un tema importante debido a las medidas necesarias para la prevención de la contaminación ambiental. Aunque la síntesis de zeolita de la ceniza volante es una aplicación menor, ha comenzado a atraer más atención porque las zeolitas son materiales útiles para la remediación ambiental. El tratamiento hidrotérmico con solución de NaOH es una técnica prometedora para la conversión de cenizas volantes de carbón en zeolitas [6].

B. Rubio, et al, evaluaron las características de un carbón activado obtenido de los inquemados de cenizas volantes de carbón para la remoción de NO_x . La fracción rica en carbón se obtuvo mediante tamizado mecánico de las cenizas. La materia mineral se eliminó mediante un procedimiento convencional de desmineralización con HCl y HF. La activación se llevó a cabo con vapor de agua a 900°C con el fin de desarrollar porosidad sobre la muestra. Los resultados muestran una remoción cercana al 30% del carbón activado para la adsorción de NO_x [7].

Caramuscio, et al, investigaron el uso de cenizas volantes provenientes de crudos de petróleo pesados con alto contenido de cenizas (45% p/p) como precursor para la preparación de carbones activados. Las cenizas volantes crudas y las cenizas volantes con menor contenido de cenizas, obtenidas mediante un tratamiento de lavado con HCl/HF, las pirolizaron a 900°C durante 2 h y luego se activaron con CO_2 en el intervalo de temperaturas de $800\text{-}900^\circ\text{C}$ para diferentes tiempos. Caracterizaron los carbones activados en cuanto al área superficial específica y el volumen de poro. Relacionaron la evolución de la porosidad con el grado de combustión. La activación a 6 h produjo un carbón activado con una superficie BET de $156\text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poros de $0,2\text{ cm}^3/\text{g}$. A pesar de la menor superficie obtenida con respecto a los carbones activados comerciales, estos productos muestran estructuras principalmente mesoporosas y, por lo tanto, sugiere su posible uso en procesos de adsorción para la eliminación de moléculas grandes donde un alto volumen de mesoporo es necesario [8].

Uddin, et al, prepararon carbones activados mediante la pirólisis de una mezcla de cenizas volantes de petróleo pesado y asfalto de pavimento de carreteras disuelto en queroseno a 650°C en una atmósfera de N_2 . El asfalto proporciona una estructura carbonosa porosa y también actúa como un aglutinante para mantener juntas las partículas de cenizas volantes. Las cenizas volantes actúan como soporte de esta estructura de carbono. Se obtuvieron áreas superficiales específicas de los carbones de asfalto y cenizas volantes en un intervalo de $500\text{-}800\text{ m}^2/\text{g}$ de carbono derivado de g-asfalto, dependiendo del contenido de carbono derivado del asfalto de la muestra. La proporción de asfalto en las materias primas afectó a la estructura macropórica del carbono del producto: el diámetro del macroporo de la muestra aumentó con la proporción de asfalto [9].

Davini estudió el tratamiento de las partículas sólidas derivadas de la combustión de petróleo pesado (es decir, cenizas volantes de petróleo quemado), para producir carbón activado con soluciones ácidas, seguido de una activación con CO_2 y luego con O_2 (1%) en N_2 , las temperaturas de activación fueron de 900 y 800 C respectivamente. Midió el área superficial a través de la adsorción de N_2 y de CO_2 . Se obtuvo un carbón activado adecuado para la adsorción de SO_x y NO_x , factible de utilizar en los procesos industriales de tratamiento de gases de combustión [10].

Aslam, et al. produjeron carbón activado (AC) a partir de cenizas volantes de crudo desecho (OFA) producidas en gran cantidad en plantas de generación de energía a través de la combustión de este combustible. Las cenizas volantes de crudo pesado contiene ~ 80% de carbón inquemado que lo hace adecuado para producir carbón activado por tratamientos físico-químicos utilizando una mezcla de ácidos de HNO_3 , H_2SO_4 y H_3PO_4 para eliminar las impurezas no carbonosas. El OFA tratado con ácido es entonces activado con CO_2 a 990 °C. Los tratamientos físico-químicos aumentaron la superficie de 4 a 375 m^2/g . La morfología superficial y el volumen de poros de AC se caracterizan por técnicas combinadas de SEM y EDX. El AC se prueba para la eliminación de H_2S de un gas natural sintético mediante la realización de experimentos de avance. Los resultados de estos ensayos han mostrado una capacidad de adsorción máxima de 0,3001 mg/g para el carbón activado funcionalizado con NH_4OH con un rendimiento de regeneración del 86,43 %. Se ha comprobado que el AC tratado con hidróxido de amonio es más eficaz para la separación de H_2S que el AC tratado con ácido, tal como se confirmó mediante experimentos de avance. Los resultados indican que la presencia de grupos funcionales más ácidos en la superficie reduce la eficiencia de adsorción de H_2S de la mezcla de gases [11].

Khanday, et al. Trabajaron con una mezcla mesoporosa de carbono activado con zeolita de superficie elevada (Z-AC) mediante la activación química con NaOH y un tratamiento hidrotérmico con ceniza de aceite de palma como sustrato. La mezcla se caracterizó por difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, área superficial BET, análisis estructural de poros y microscopía electrónica de barrido. Se hicieron pruebas de adsorción para la remoción de azul de metileno (MB) y se halló el rendimiento usando un método discontinuo. Estudiaron los efectos de la concentración inicial de colorante (25-400 mg / L), temperatura (30 °C - 50 °C) y pH (3-13) sobre la

adsorción de MB en Z-AC. Encontraron que la cinética de pseudo-segundo orden describe el proceso de adsorción mejor que la cinética de pseudo-primer orden. Las isothermas de Freundlich y Langmuir aplicadas a los datos de adsorción revelaron que los datos se ajustan mejor al modelo de Freundlich. Los valores máximos de capacidad de adsorción del compuesto Z-AC para MB fueron 143,47, 199,6 y 285,71 mg/g a 30, 40 y 50°C, respectivamente. Estos resultados muestran que la mezcla de Z-AC puede utilizarse, a más bajo costo, como adsorbente para la eliminación de tintes [12].

Por otra parte, el bagazo es una de las fuentes importantes de biomasa que se utiliza como combustible en la industria del azúcar en la India. Como resultado, se generan grandes cantidades de cenizas volantes y crean un grave problema de eliminación. Esto se agrava aún más por la presencia de bagazo no quemado principalmente como fibra carbonizada [13].

Batra, et al. estudiaron el inquemado en la ceniza volante de bagazo. Lo caracterizaron por análisis térmico, microscopía electrónica y adsorción. Separaron las partículas de carbono de la fracción de óxido de cenizas volantes por el método de flotación en agua. Este proceso aumentó el contenido de inquemados del 20-30% al 80%. Realizaron mediciones de adsorción de N₂ obteniendo superficies BET de ~ 200 m²/g para los inquemados separados. El análisis de las isothermas indica una gran fracción de poros en el intervalo de tamaños de 10-12 Å. Estudios de microscopía electrónica de barrido y transmisión mostraron que el carbono no quemado es amorfo y la morfología retiene las características celulares de las fibras de bagazo de origen. [13].

C. Wahyu, et al. prepararon carbones activados a partir de cenizas volantes de bagazo (BFA) mediante una activación química de un paso utilizando ZnCl₂ como agente activador, combinada con activación física con CO₂ (activación fisicoquímica). El desarrollo de la porosidad se estudió en correlación con el método de activación, temperatura de activación, y también la relación de peso químico. Una muestra típica activada a 600 ° C y la relación en peso de ZnCl₂:BFA = 2, exhibieron un volumen de microporo de 0,528 cc/g, un volumen de mesoporos de 0,106 cc/g y un área superficial de 1200 m²/g. Para determinar la capacidad de adsorción de las muestras de carbono en soluciones, se llevaron a cabo experimentos de adsorción de equilibrio de fenol y azul de metileno. Las propiedades y la capacidad de adsorción de los carbones activados sintetizados se ha

comparado con el carbón activado comercial (Norit® SX Plus). Concluyeron que los métodos de activación fueron capaces de aumentar la porosidad y significativamente la capacidad de adsorción de BFA en una temperatura relativamente baja de activación. Esta ruta de activación puede ser propuesta para reducir el consumo de energía durante la producción de carbones activados [14].

Además de los usos del inquemado, como se mencionó anteriormente, sobre la base de sus propiedades de adsorción, otros aspectos de la su utilización también han atraído mucha atención. Los inquemados derivados de la combustión del carbón es un material prometedor que se puede utilizar ventajosamente para la preparación de carbones activados. Debido a esto, ya han sido sometidos a desvolatización durante el proceso de combustión, sólo se requiere un paso de activación para mejorar sus propiedades de adsorción, haciéndola más rentable con relación a los procedimientos convencionales de activación en dos pasos (Maroto-Valer et al., 2001, 2008, Izquierdo y Rubio, 2008) [45].

Varios métodos han sido desarrollados para tal activación, y estos han sido ampliamente revisados por Bartoňová (2015). Por ejemplo, el uso de vapor en un lecho fluidizado (Rubio et al., 2007, Izquierdo y Rubio, 2008) o en un horno horizontal para la activación con vapor (Maroto-Valer et al., 2005; Lu et al., 2010), y la preparación de inquemados en cenizas de fondo con activación de KOH para adsorción en fase líquida (Wu et al., 2010). El carbón activado producido por los inquemados tiene varias aplicaciones, incluyendo la eliminación de SO₂ (Davini, 2002; Izquierdo y Rubio, 2008; Rubio e Izquierdo, 2010) y la retención de NO_x (Davini, 2002) en gases de combustión [45].

El carbono sin quemar en las cenizas volantes es un indicador de ineficiencia en la combustión y un impedimento para la reutilización benéfica de ellas, pero también tiene un potencial como producto de valor añadido por derecho propio. En muchos programas de investigación se han abordado los factores que afectan la naturaleza de los inquemados, incluyendo la clasificación y tipo de carbón, y el comportamiento de diferentes grupos macerales durante la combustión, y se han estudiado ampliamente las características petrológicas, las propiedades de absorción y las técnicas de separación de inquemados. Sin embargo, todavía se pueden esperar una serie de resultados beneficiosos después de investigaciones adicionales sobre algunos aspectos de sus propiedades, así como procesos para la su utilización, y esto haría de ellos un producto valioso con una gama de

aplicaciones. Estas investigaciones potenciales incluyen el mecanismo para la captura de oligoelementos tóxicos, las composiciones inorgánicas y orgánicas de los inquemados, el proceso de formación de carbones isotrópicos y anisotrópicos derivados de macerales de carbón, el mecanismo de supervivencia de algunos macerales de inertinite diferentes durante la combustión del carbón, técnicas para elevar la pureza de los inquemados y la eficacia de alta recuperación de las cenizas volantes. Otros aspectos que no han sido discutidos en este documento de revisión, pero que merecen ser considerados incluyen factores de ingeniería que afectan la proporción de los inquemados, su naturaleza en productos de gasificación, el desarrollo de nanotubos de carbono de paredes múltiples, el uso de inquemados en la retención de tintes u otros contaminantes de las aguas residuales y la producción de grafito de los inquemados como fuente de materia prima [45].

2. Materiales y Métodos

2.1. Materia prima

Las muestras de las cenizas provienen de procesos de combustión de carbón en calderas y hornos. Las cenizas se obtuvieron de tres empresas: Cervecería Unión, Ladrillera San Cristobal y Gravetal -Aceites y Grasas Vegetales-. Se tomaron muestras representativas de 100 kg aproximadamente para cada empresa, en un día normal de operación.

2.2. Preparación de la muestra

Cada muestra se separa y divide en un cuarteador *Splitter Sample*, ver figura 1-A, hasta obtener dos muestras de 5 kg aproximadamente cada una, representativas a su vez de la muestra original, una de ellas para su caracterización y la otra para someterla al proceso de activación. Para la caracterización, la muestra de carbón inquemado debe llevarse a la granulometría, humedad y peso exigidos por la norma ASTM-D2013-12 para preparación de muestras de carbon y coque, con el fin de determinar las propiedades físicas y químicas. El tamaño máximo debe estar entre 200 a 250 μm , o sea pasante malla 60, y la cantidad de masa exigida como porción de la muestra inicial dependerá del análisis a realizar pero, generalmente es suficiente con aproximadamente 50 g [15]. Para conseguir esto, la muestra de 5 kg se separa o tamiza en un Ro-Tap, ver figura 1-B. En el Ro-tap se coloca la serie de tamices a utilizar organizados de en forma descendente respecto a la abertura, es decir el de mayor abertura en el nivel superior (malla 40) y el de menor abertura en el nivel inferior (malla 140), se coloca la muestra en el tamiz superior y se pone a funcionar el equipo por diez minutos, se retira cada malla y se pesa con el material, se retira el material y se pesa la malla vacía, se calcula el porcentaje retenido en cada malla y el acumulado; así se realiza el análisis de granulométrico.

Posteriormente el retenido de cada malla se muele en un molino de aspas, hasta que pase el 100% del material la malla 60 como se explico antes. Al material retenido y molido de cada malla se le realiza el análisis próximo según norma ASTM-D3172-13 y de la siguiente forma: Humedad residual con la norma ASTM-D3173-11 en una estufa eléctrica; cenizas y materia volátil en una mufla eléctrica con las normas ASTM-D3174-12 y ISO 562-10

respectivamente, asufre total con la norma ASTM-D4239-14 en un infrarojo y poder calorífico con la norma ASTM-5865-13 en un calorímetro automático.



Figura 1. Equipos de separación y tamizaje: (A) Cuarteador Splitter Sample, (B) Ro-Tap con mallas Tyler.

Para la activación, se tamizan los 5 kg de muestra. La muestra retenida en la malla 60 se cuartea y divide para obtener tres muestras de 600 g cada una y se almacenan para proceder luego con el proceso de activación, que se realiza a tres valores de temperatura diferentes en un reactor de lecho fluidizado.

Durante el proceso de activación se toman muestras para cada temperatura y a diferentes tiempos con el fin de realizar las pruebas de calidad: Índice de Yodo, Azul de Metileno y Decoloración de Melazas y para hallar la conversión de carbono requerida para el estudio cinético.

Estos procedimientos se detallan más adelante.

En la figura 2 se muestra el diagrama de flujo de este proceso.

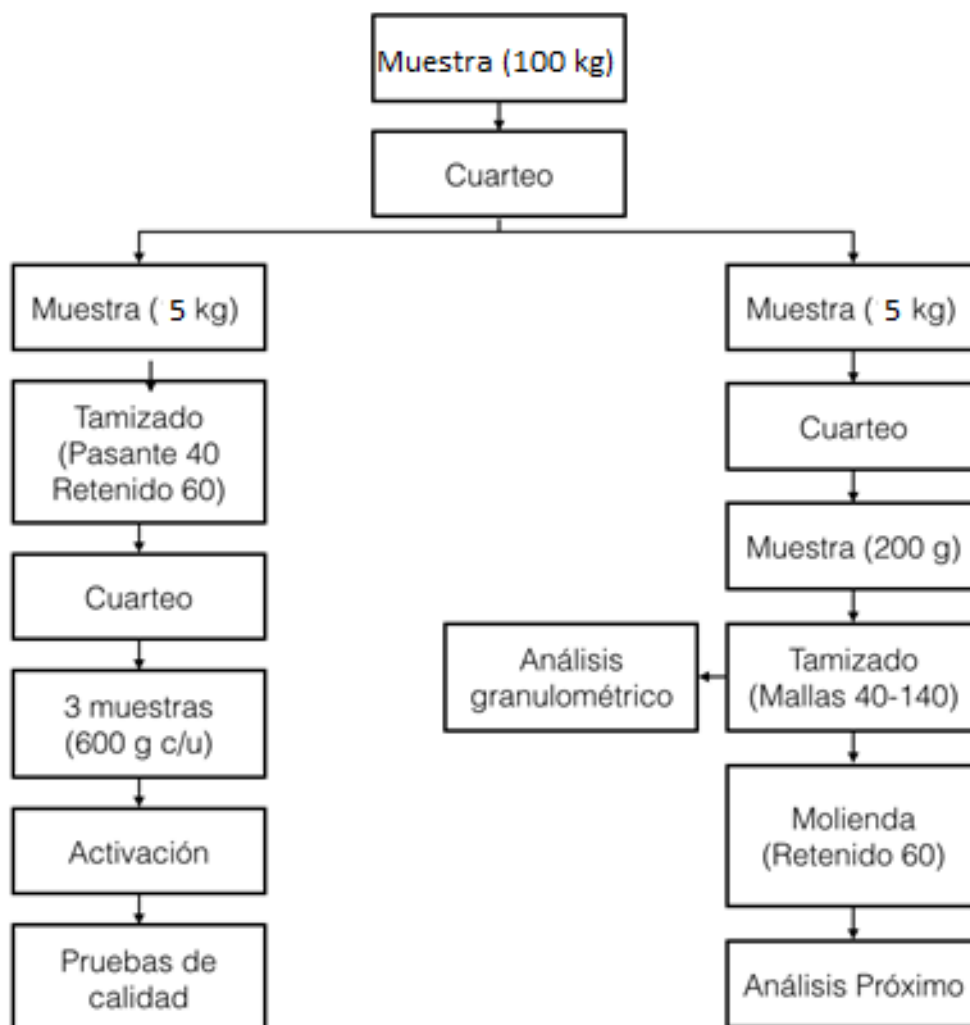


Figura 2. Diagrama de flujo de la experimentación

2.3. Montaje experimental

Para la activación de las muestras de carbón se utiliza un reactor de lecho fluidizado. El montaje experimental completo que incluye la cámara de combustión, el precalentador, el reactor y el ciclón, entre otros equipos, se muestra en las figuras 3 y 4 junto con los detalles del reactor y procedimiento utilizado.

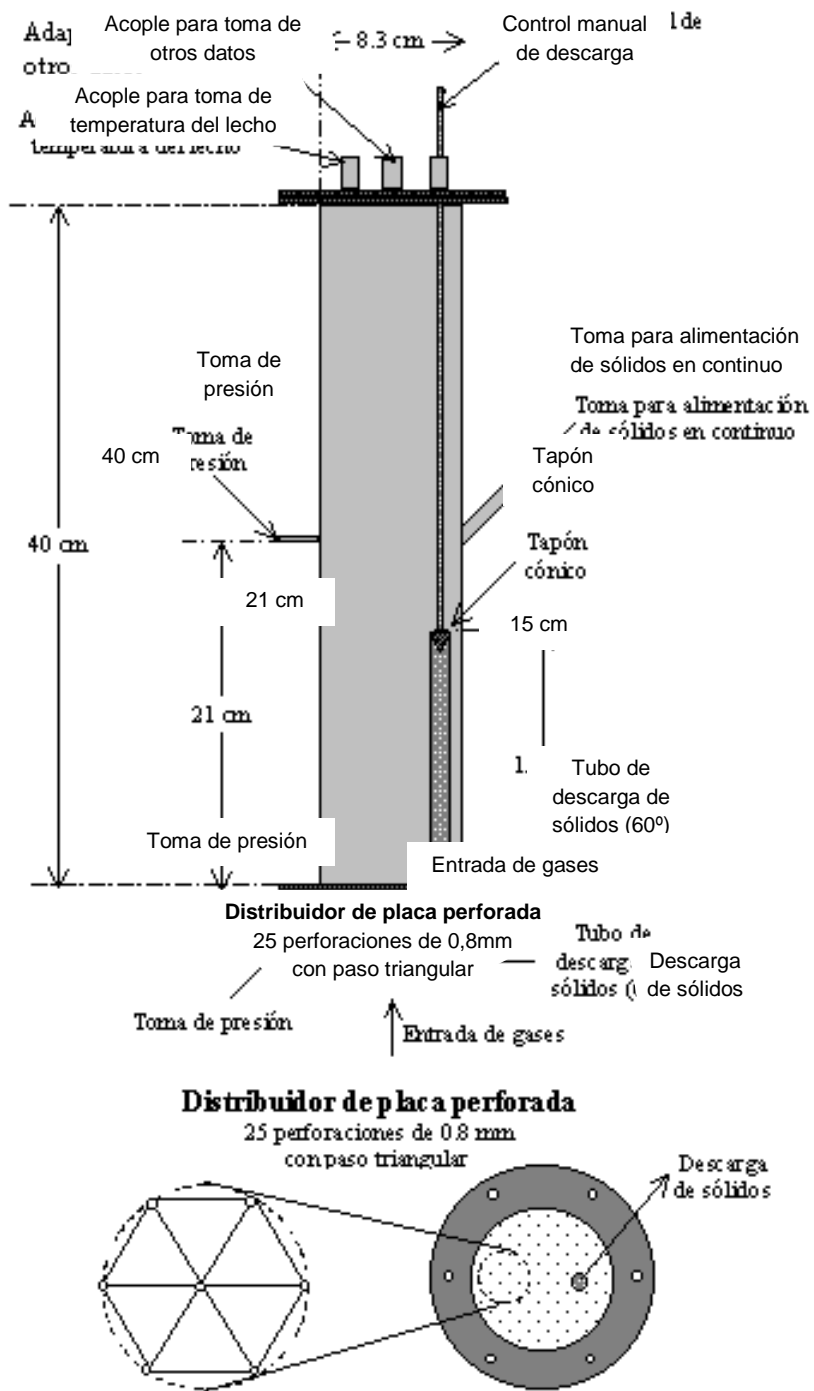


Figura 3. Descripción y detalles del reactor de lecho fluidizado.

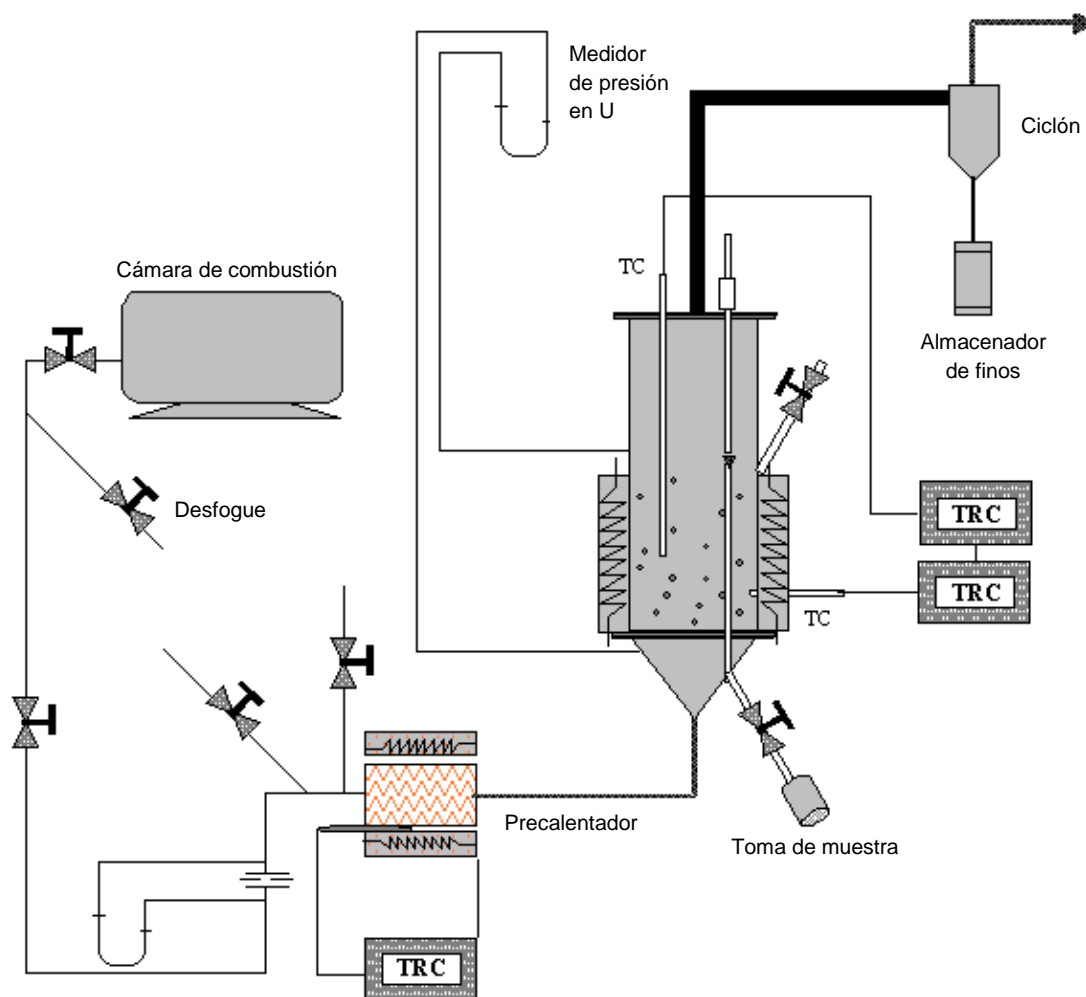


Figura 4. Descripción y montaje del procedimiento experimental para la activación de inquemados.

A continuación se describe cada uno de los equipos del montaje experimental:

- Reactor de lecho fluidizado:** se utiliza en el proceso de activación un reactor cilíndrico de lecho fluidizado en acero inoxidable 304 L, formado por una cámara o zona de fluidización cilíndrica con un diámetro interno de 3¼ pulgadas, longitud de 40 cm, con una placa para la distribución del aire y como soporte del sólido. Dispone de la instrumentación necesaria para medir las variables requeridas en el estudio, tales como caudal de los gases, temperaturas y presiones en diferentes zonas de la instalación. El sistema de calentamiento consta de una resistencia eléctrica externa

tipo abrazadera y con potencia de 1.2 kW. Esta resistencia eléctrica abarca la parte inferior del reactor hasta una altura de 15 cm sobre el distribuidor. El reactor tiene en su parte interna y muy cerca de la pared, un tubo de descarga de 15 cm de largo y 2,69 de diámetro. El área efectiva de la sección transversal es de 47,77 cm² sobre el distribuidor. El tubo de descarga se abre y se cierra manualmente desde la parte superior exterior con un tapón cónico de acero. Para los ensayos realizados en este trabajo solo se abre para tomar las muestras del sólido en los diferentes tiempos previamente definidos y posteriormente se cierra. Para evitar pérdidas de calor al ambiente el reactor se aísla adecuadamente con manta de fibra cerámica.

- **Termocupla tipo K:** se usan 3, una para medir la temperatura en el lecho fluidizado, T_b , que penetra en el seno del lecho hasta una profundidad de 5 cm medidos desde el fondo, arriba del distribuidor. Otra para proteger la resistencia eléctrica del reactor y la otra para el horno circular o precalentador previo al reactor.
- **Controladores de temperatura:** se utilizan 3 controladores marca *Maxthermo*, con un intervalo de 0 a 1200°C, para las termocuplas tipo K. Uno para el precalentador de la corriente de gases de combustión, CO₂ y vapor de agua, que entra al reactor y que provienen de la cámara de combustión; otro para la resistencia eléctrica del reactor; y el último para mantener la temperatura del lecho, T_b . Estos dos últimos están interconectados o comunicados y operan simultáneamente.
- **Sistema de precalentamiento de la corriente gaseosa que entra al reactor:** es un horno o mufla circular de dos cañuelas unidas con bisagras. Cada cañuela tiene su propia resistencia eléctrica. La potencia de la conexión en paralelo es de 691 vatios, con un voltaje de 220 voltios.
- **Medidor de flujo:** se emplea una placa de orificio cuyo diámetro es de 8 mm para medir el flujo de los gases de combustión provenientes de la cámara. Esta placa posee una termocupla y un medidor digital para conocer la temperatura de los gases. Este valor y el de la caída de presión de la placa, varia a diferentes flujos, se corrigen luego al valor de los flujos reales. La placa de orificio se calibra previamente con un rotámetro certificado que usa aire como corriente a otras condiciones de presión y temperatura,

ambos colocados o comunicados en serie con el montaje experimental “en frío”; o sea, operando a condiciones ambiente.

- **Medidores de presión:** se utilizan como medidores tubos en “U”, algunos con agua y otros con mercurio como fluidos manométricos para las mediciones de las caídas de presión, tanto en diferentes partes del reactor como para la placa de orificio.
- **Trén de combustión:** Es una cámara de sección transversal rectangular con una distancia de 300 mm entre las aristas, en la que se quema propano. El inicio de la combustión se realiza por medio de chispa eléctrica suministrada por una bujía de encendido. Anterior a la cámara se encuentran las líneas o tuberías y los depósitos de aire y de propano, constituídos por el tanque del compresor y el tanque de 400 libras para el propano. Estos gases se suministran y controlan por medio de un tren de combustión, que posee un juego de válvulas de control y unos medidores de orificio para cada línea. El arreglo es estequiométrico, sin aire en exceso, con una presión para los gases de 40 psi.

Para la operación del equipo se enciende el compresor hasta que alcance una presión de 100 psi, suficiente para garantizar la presión de aire en la cámara de combustión. Se abren también las válvulas exteriores de los suministros de aire y gas propano para la cámara de combustión. Se enciende la cámara de gases garantizando una presión de 40 psi. Se fija el punto de operación en el controlador para la temperatura y se hacen circular los gases de combustión hacia el reactor. Se controla el flujo con una válvula y se verifican las caídas de presión en la placa de orificio y el lecho con el fin de garantizar condiciones de fluidización en estado estacionario para la toma de las muestras.

Para apagar el equipo se deben suspender los flujos de gas y aire, cerrando las válvulas de éste circuito, apagar compresor y apagar controladores para llevarlos a posición cero. Se deja enfriar el reactor a temperatura ambiente para poder hacer el mantenimiento respectivo en cada ensayo de activación. Este procedimiento consiste en retirar el carbón activado que queda dentro del reactor, revisar instrumentos y tuberías, conexiones eléctricas y de servicios y, finalmente alimentar los inquemados que serán activados.

2.4. Condiciones de operación

Los fenómenos de dinámica de fluidos involucrados en el proceso de fluidización son complicados porque involucra el manejo de sólidos. Se consideraron más importantes en el proceso de fluidización los parámetros de velocidad mínima de fluidización, la densidad aparente de partícula, la densidad del lecho y el diámetro o tamaño de las partículas.

Para mantener el lecho fluidizado se deben satisfacer las condiciones de mínima fluidización. Esto indica que la fuerza de arrastre que proviene del fluido en movimiento tiene que superar el peso de la partícula sólida, obteniéndose así la levitación de ésta. La velocidad mínima del gas para fluidizar está definida cuando la fuerza de arrastre y el peso de la partícula sólida son equivalentes. Este es el límite de comportamiento entre el lecho fijo y fluidizado. Para encontrar esta velocidad, el número Reynolds de mínima fluidización debe ser calculado. La velocidad mínima de fluidización se calcula con las correlaciones desarrolladas por Wen y Yu (1966) [16]:

$$V_{mf} = \frac{Re_{mf} \cdot \mu_g}{D_p \cdot \rho_g} \quad (1)$$

donde Re_{mf} es el número de Reynolds en fluidización incipiente, μ_g es la viscosidad en Pa*s, ρ_g es la densidad del fluido en Kg/m³ y D_p es el diámetro medio de partícula en m.

Para hallar Re_{mf} se tiene que:

$$Re_{mf} = 33.7 \cdot (1 + 3.59 \cdot 10^{-5} \cdot Ar)^{0.5} - 1 \quad (2)$$

donde Ar es un número adimensional llamado *Número de Arquímedes* que se define por:

$$Ar = \frac{\rho_g \cdot (\rho_p - \rho_g) \cdot g \cdot D_p^3}{\mu^2} \quad (3)$$

donde ρ_p es la densidad de la partícula en kg/m³.

Las condiciones de operación de fluidización se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación para fluidización

Cervecería Unión	Ladrillera San Cristobal	Gravetal
$D_p = 3.56 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$D_p = 5.49 \cdot 10^{-4} \text{ m}$	$D_p = 5.01 \cdot 10^{-4} \text{ m}$
$\rho_p = 1590.94 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\rho_p = 1736.16 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\rho_p = 1880.75 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$V_{mf} = 6.30 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1*}$	$V_{mf} = 15.45 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1*}$	$V_{mf} = 14.11 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1*}$
$Re_{mf} = 1.402$	$Re_{mf} = 5.308$	$Re_{mf} = 4.424$
$\rho_g = 1.164 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\rho_g = 1.164 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\rho_g = 1.164 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
$\mu_g = 1.86 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$\mu_g = 1.86 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$	$\mu_g = 1.86 \cdot 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$

*Se considera que estas velocidades mínimas de fluidización son mayores comparadas con los valores reportados en la literatura debido a que en la muestra hay un mayor contenido de cenizas y esto aumenta la densidad de la partícula.

2.5. Activación del carbón

Después de separar los inquemados de carbón de las cenizas, se pesan y se guardan en bolsas de polietileno, con aproximadamente 600 gramos cada una. Esta cantidad de inquemados es suficiente para la realización de la activación. Se debe guardar una parte de la muestra a la que se denomina “testigo”, por si se requiere repetir alguna de las experiencias que por razones técnicas no se haya podido culminar exitosamente.

En el reactor se alimentan 230 gramos de la muestra, aproximadamente 660 cm³, garantizando una altura adecuada en el lecho y las demás condiciones de operación necesarias. Esta cantidad permite la extracción de muestras periódicas de aproximadamente 10 gramos en los tiempos programados para la activación.

Las variables que se manipulan en cada una de las experiencias son: la velocidad del flujo de gases de combustión en un intervalo de 340 a 1023 cm³/s, la caída de presión en el lecho del reactor y la temperatura de activación en un intervalo de 750 a 850 °C, que son fijadas y controladas por los equipos ya mencionados.

Durante cada proceso de activación se mantuvo constante la velocidad de fluidización, dada la semejanza entre las características de las partículas de cada muestra, por lo que este factor no influye notablemente en los resultados. Sin embargo es importante anotar que del número de fluidización: 4 veces la velocidad mínima de fluidización, depende que el lecho se mantenga fluidizado y que se dé un buen contacto entre los gases activantes y el sólido, y, que no se presente arrastre.

Se procede luego a encender la cámara de combustión y se hace pasar el flujo deseado de gases de combustión. La temperatura de entrada de los gases de combustión no es importante, porque estos se hacen pasar por un precalentador que ayudan a alcanzar las temperaturas de operación.

Posteriormente se encienden las resistencias del precalentador y el reactor, para garantizar el suministro de calor y lograr alcanzar las temperaturas de activación programadas, 750°C, 800°C y 850°C. Cuando la temperatura se alcanza y se estabiliza, en cada caso de las tres programadas, se extraen herméticamente muestras de aproximadamente 10 gramos, con intervalos de 30 minutos hasta alcanzar un tiempo de 120 minutos. Al concluir este tiempo de activación se apagan las resistencias, se suspende el suministro de los gases y se deja enfriar al ambiente el equipo. Se extrae el carbón residual que queda en el reactor y el material particulado recolectado en el ciclón. El arrastre del material se evita controlando la velocidad de flujo y garantizando un lecho fluidizado que no llegue a la condición de elutriación o arrastre o transporte neumático. Se debe evitar la entrada de aire al reactor porque a las temperaturas de activación se puede presentar la combustión de los inquemados de carbón.

El carbón que se extrae del reactor se pesa y se almacena para su posterior análisis, también las muestras obtenidas en cada intervalo de tiempo. Este proceso se lleva a cabo en cada ensayo, es decir, para cada una de las 3 muestras en las 3 temperaturas programadas de activación.

Como se menciona en la sección de resultados, hay limitaciones para calcular adecuadamente el modelo cinético propuesto, por esta razón se selecciona la muestra con mejores resultados de activación, la muestra de Gravetal, que se activa nuevamente a otras condiciones de temperatura y tiempo mayores, 800, 850 y 900 °C, durante 5 horas.

2.6. Pruebas de calidad del carbón

Los análisis químicos realizados: adsorción de yodo, adsorción de azul de metileno y actividad relativa en melazas, se hacen por duplicado, siguiendo paso a paso el procedimiento establecido en la normas ASTM D-4607-86, la norma Clarimex CPT-8906 y

la norma CPT-8904 respectivamente para carbones activados, ver anexo A, las cuales son aprobadas y reglamentadas por la American Water Works Association, y están consignadas en el documento ANSI/AWWA B600-90. Los nombres de las pruebas son: número de yodo, número de azul de metileno y porcentaje de melaza, respectivamente.

2.7. Cinética

Normalmente la velocidad de reacción puede expresarse en función de la composición y la temperatura, pero en el caso de las reacciones heterogéneas es común que se requieran funciones con más parámetros, que incluyan características físicas de los reactivos sólidos, muchos de estos valores son experimentales y correlacionados estadísticamente.

El modelo de reacción global para activación de carbones, considerando los procesos difusionales y los mecanismos químicos conjuntamente, se puede escribir de la siguiente manera:

$$-\frac{d\beta}{dt} = k \cdot \beta^n \quad (4)$$

Donde:

β : es la fracción en peso de carbón que aún no ha reaccionado (Masa de carbón/masa total de la muestra)

k : es la constante de velocidad de reacción (1/min)

t : es el tiempo (min)

n : es el orden total de la reacción.

La constante k puede describirse por la ecuación de Arrhenius, este considera que la etapa controlante es la etapa química. Para gasificación con CO_2 y H_2O , proceso similar al de activación, Kasaoka et al. [17], encontraron que la tasa de reacción es controlada por el fenómeno químico hasta temperaturas de 1273 K. En una revisión de la literatura relacionada con el estudio de la gasificación con CO_2 , Liu et al (2000) [17], encuentran que los experimentos que han sido realizados con partículas menores de 1 mm y temperaturas entre 900 y 1300 K se encuentran dentro de la zona de control químico [17]. Así entonces,

$$-\frac{d\beta}{dt} = k_o \cdot e^{-E/R \cdot T} \cdot \beta^n \quad (5)$$

Donde:

k_o : es el factor pre-exponencial, un parámetro de la ecuación de Arrhenius (1/min)

E : es la energía de activación aparente, otro parámetro de la ecuación de Arrhenius (J/mol)

R : es la constante universal de los gases ($J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$)

T : es la temperatura absoluta (K)

Inicialmente se realizaron cálculos con los resultados experimentales que se muestran en la Tabla 10, empleando el modelo diferencial de análisis de datos cinéticos. Integrando β entre β_o y β y el tiempo entre cero y t , se obtiene:

$$\beta = [\beta_o^{1-n} - (1-n) \cdot k \cdot t]^{\frac{1}{1-n}} \quad (6)$$

Donde:

β_o : Fracción de carbon al inicio con respecto a la masa total de cenizas

Arenas, en una revisión bibliográfica de los modelos para la reacción de partículas de carbón, encuentra en forma general dos tipos de expresiones que usan la conversión para obtener datos cinéticos, es decir, parámetros tipo Arrhenius: la energía de activación y el factor de frecuencia en cada tipo. Un tipo de modelo tiene en cuenta características físicas y superficiales del sólido, el otro no considera estas variables [17].

Entre los que no consideran características superficiales del sólido se encuentran los modelos de Schmal (1982), Calvelo-Cunningham (1978), Wen (1968) y Kasaoka (1985) [17]. Estos modelos están en función de variables como la conversión, tiempo total de reacción, concentración inicial de carbono, presión parcial del reactante, radio de las partículas sólidas y coeficientes de difusión [17].

Los modelos que consideran los aspectos estructurales del sólido como los de Lu-Do (1994), Szekely-Evans, y Liliedahl-Sjöström (1997); tienen en cuenta la porosidad, área superficial, difusión en los poros, factor de forma y crecimiento inicial de poros [17].

Cuando se cuenta con datos experimentales de conversión versus tiempo, de los modelos consultados, el propuesto por Kasaoka S. et al [18], es un modelo adecuado, por presentar la conversión en función del tiempo y de parámetros constantes. Adicionalmente, no requiere cálculo o medida de magnitudes relacionadas con características estructurales de los sólidos [18].

$$f = 1 - e^{-a \cdot t^b} \quad (7)$$

Donde:

f : es la conversión (1 – fracción de cenizas para cada tiempo)

t : es el tiempo (s)

a, b : son constantes características para cada tipo de carbón

Las constantes “a” y “b”, se obtienen de una gráfica $\ln(-\ln(1 - f))$ contra $\ln(t)$.

Este modelo también presenta una forma para obtener la energía de activación y el factor de frecuencia, parámetros de la ecuación de Arrhenius, que consiste en determinar el parámetro $K_{0.5}$ a diferentes temperaturas usando la siguiente expresión:

$$K_{0.5} = a^{\frac{1}{b}} \cdot b \cdot (\ln 2)^{\frac{b}{b-1}} \quad (8)$$

Finalmente mediante la ecuación de Arrhenius:

$$K_{0.5} = k_0 \cdot \exp \frac{-E}{R \cdot T} \quad (9)$$

y con la construcción de una gráfica de $\ln K_{0.5}$ contra $\frac{1}{T}$, se obtienen la energía de activación E y el factor pre-exponencial k_0 .

Se calcula de nuevo β con la ecuación (6), y se encuentran los valores de β con el nuevo k y el n encontrados por el modelo de kasaoka y se comparan los resultados, calculando el error así:

$$E = \frac{|\beta_{Exp} - \beta_{Mod}|}{\beta_{Exp}} \quad (10)$$

3. Resultados

3.1. Análisis granulométrico y próximo de materia prima

Las tres muestras de cenizas volantes se obtuvieron en los procesos de combustión de las empresas Ladrillera San Cristobal, Cervecería Unión y Grasas Vegetales (Gravetal) de Medellín. El carbón utilizado en estos procesos proviene de la cuenca de Amaga y esta clasificado como de tipo subbituminoso. No se tomo muestra del carbón alimentado antes del proceso de combustión para realizar los análisis de calidad, aspecto que se debe tener en cuenta para investigaciones futuras, ya que no todos los carbones son buenos precursores para producir carbón activado.

Las tecnologías que utilizan estas empresas en el proceso de combustión son: La Ladrillera San Cristobal utiliza carbón pulverizado inyectado por la parte superior en los hornos de cocción de los ladrillos, Cervecería Unión quema el carbón en caldras de parrilla fija volcable y Gravetal utiliza calderas de parrilla viajera.

Estas muestras fueron procesadas y analizadas en el Laboratorio de Carbones, de la Facultad de Minas, de la Universidad Nacional de Colombia, Sede de Medellín. Los resultados obtenidos se describen a continuación:

El material retenido sobre cada malla se somete a análisis próximos para carbón y así se determinan los porcentajes de humedad, cenizas, material volátil y carbono fijo; ver tablas 1, 2 y 3 en el Anexo C.

En la Figura 5 se muestran las tendencias de los porcentajes de carbono fijo, humedad, cenizas y materia volátil de las muestras retenidas en cada malla y para las 3 muestras consideradas en este trabajo. Se observa que para todas las mallas seleccionadas en la serie de tamices, entre las mallas 40 y 60 el contenido de carbono fijo fue mayor.

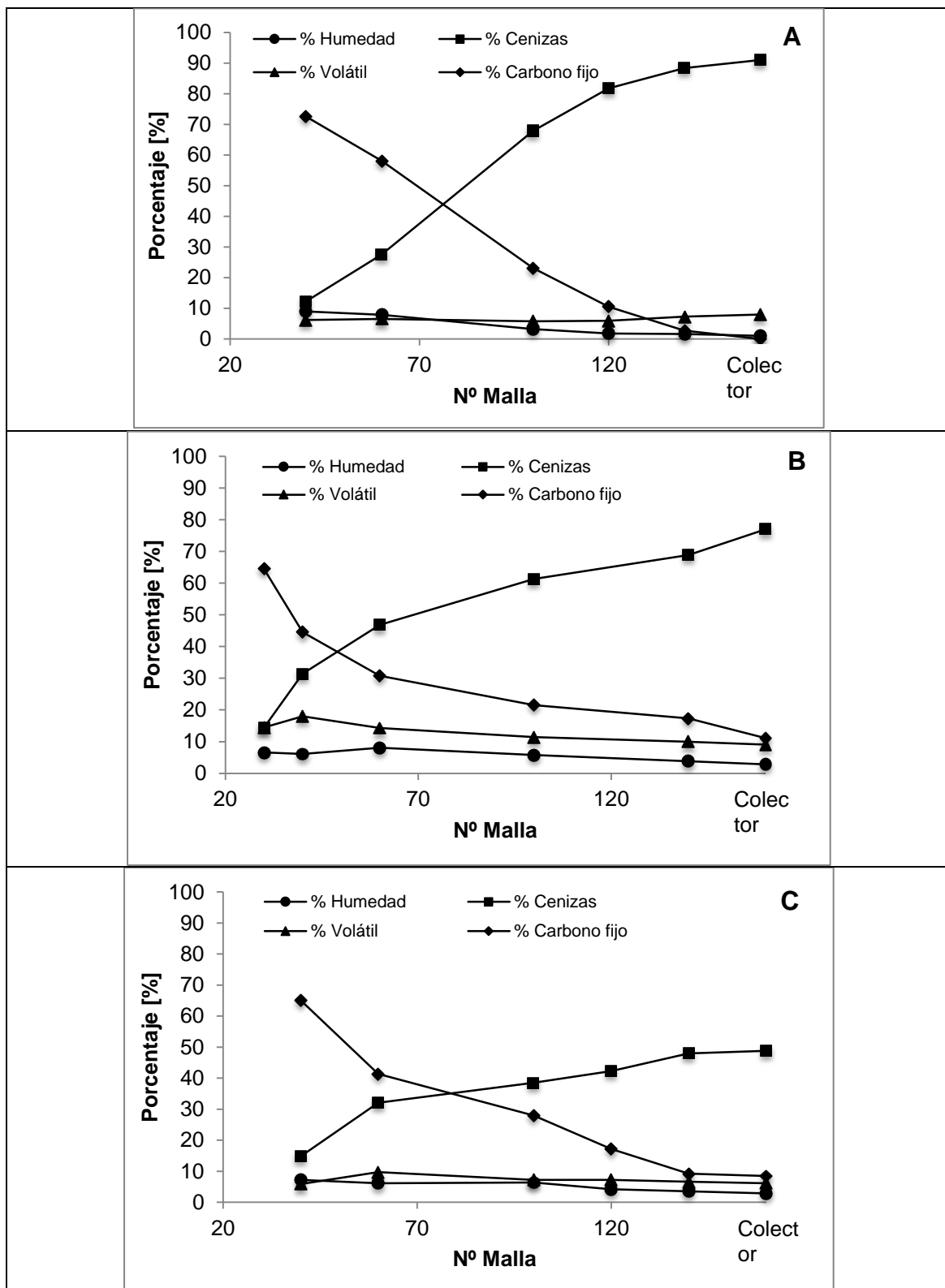


Figura 5. Análisis próximo contra N° Malla: Cervecería Unión (A), Ladrillera San Cristobal (B) y Gravel (C)

3.2. Análisis de pruebas de calidad y próximo del carbón activado.

3.2.1 Activación a 2 horas y a 750, 800 y 850°C

Los análisis próximos para las tres muestras se muestran en la tabla 4 del Anexo C.

Se realiza el procedimiento de activación para cada muestra de carbón y las respectivas pruebas de calidad pertinentes. En las tablas 5 a 7 del Anexo C, se muestran los resultados del índice o número de yodo, el de adsorción de azul de metileno, el porcentaje de actividad relativa en melaza, y porcentaje de cenizas para las pruebas realizadas a 750, 800 y 850°C y a 2 horas.

Con el propósito de seguir la cinética, se analizó el contenido de ceniza presente en cada muestra obtenida durante el proceso de activación a 750, 800 y 850 °C, esto permite calcular el porcentaje de carbón sin reaccionar presente en el reactor en cada momento del proceso.

Con el avance de las reacciones es de esperarse que la cantidad de ceniza aumente, pero como puede verse en la figura 6, esto no es claro en las activaciones con tiempos hasta de 2 horas; los resultados presentan variaciones en los valores de ceniza no muy significativos, lo que indica un bajo nivel de conversión de carbón. Además los resultados no presentan ninguna tendencia clara de aumento de ceniza aún con incrementos en la temperatura. Solo la muestra de Gravetal presenta una leve tendencia de disminución en el contenido de carbón a partir de los 60 minutos aproximadamente.

Al graficar el comportamiento del índice de yodo de cada muestra con respecto al tiempo de residencia se obtiene las curvas de la figura 7.

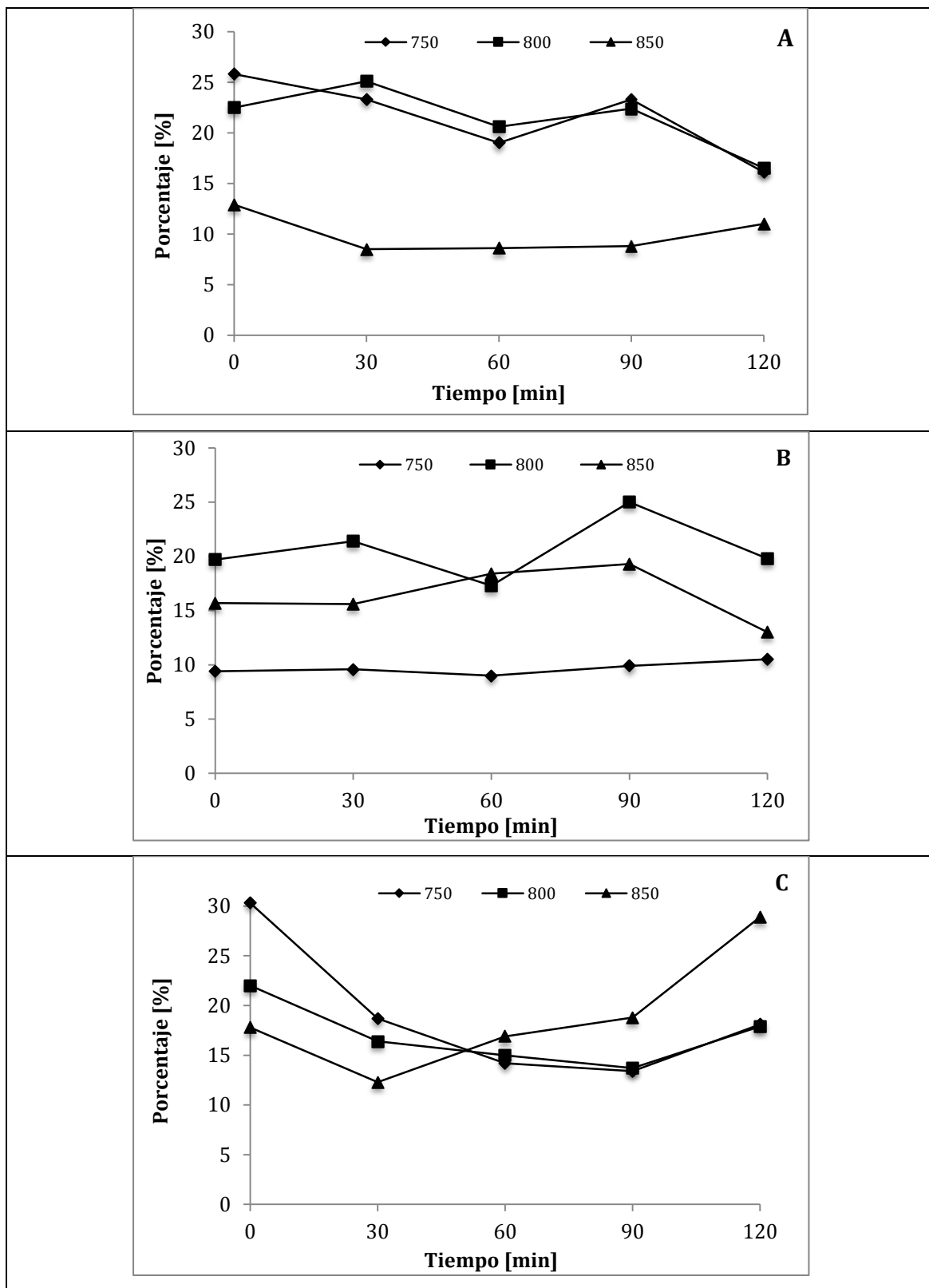


Figura 6. Evolución del porcentaje de ceniza con el tiempo a 750, 800 y 850 °C: Cervecería Unión (A), Ladrillera San Cristobal (B) y Gravelal (C).

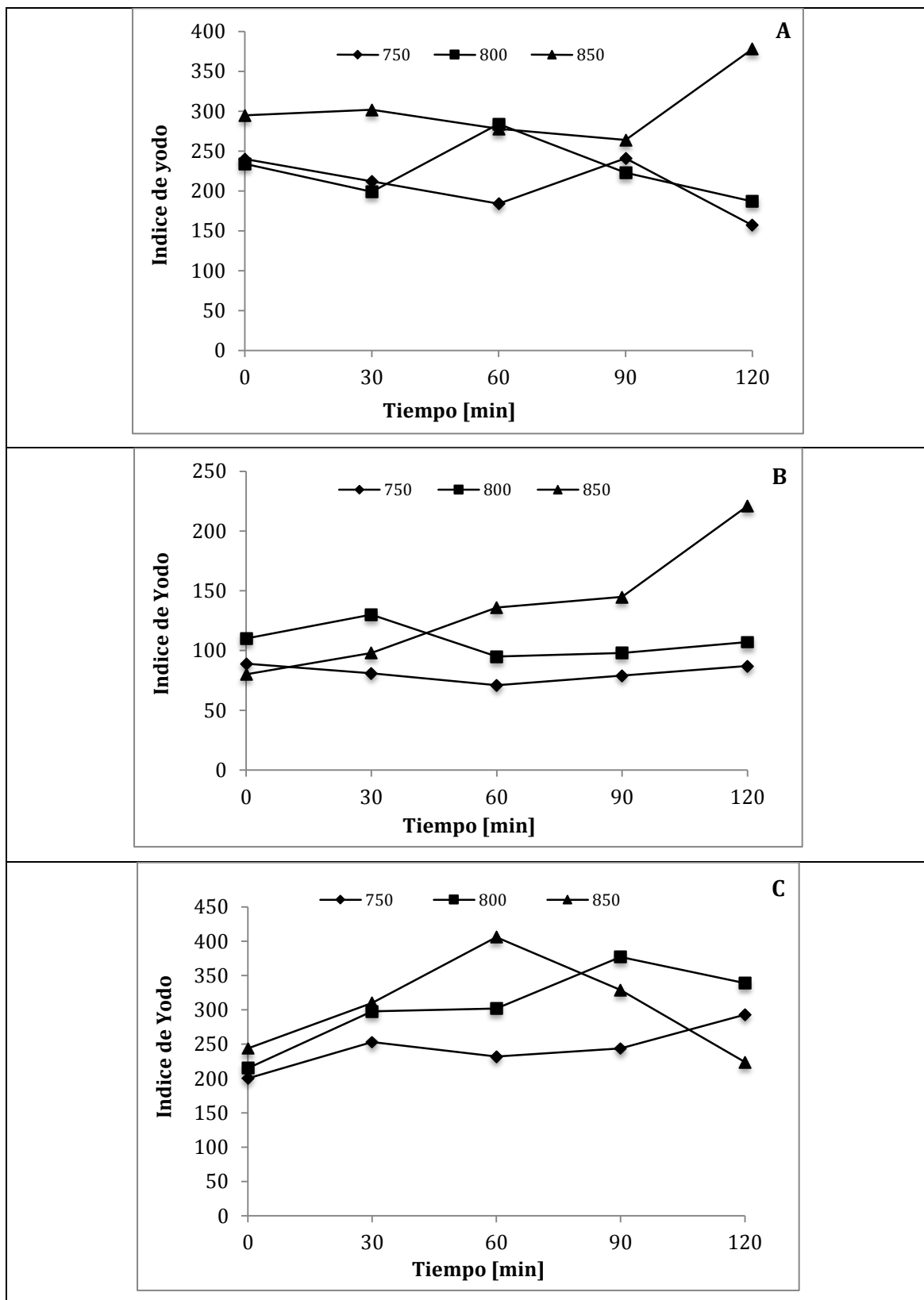


Figura 7. Evolución del Índice de Yodo con el tiempo a 750, 800 y 850 °C: Cervecería Unión (A), Ladrillera San Cristobal (B) y Gravetal (C).

Se puede observar la no linealidad del tiempo de residencia con el desarrollo de microporosidad, expresada en el índice de yodo. Se esperaba que para el agente activante empleado, gases de combustión, en conjunto con el tiempo de residencia, se mostrara un desarrollo pronunciado de la microporosidad del carbón, basados en los resultados reportados por Sai et al [19] y Teng et al [20] en 1997. Ya que el flujo de gases de combustión no varía, el desarrollo de porosidad y área superficial se condicionó únicamente a la temperatura de proceso y al tiempo de residencia del inquemado en el reactor. Dado que la cámara de combustión necesita condiciones específicas para su funcionamiento y que dichas condiciones se mantienen a lo largo del proceso de activación, la composición de los gases de combustión se considera constante.

Las muestras de Cervecería Unión a 850 °C, Ladrillera San Cristóbal a las tres temperaturas y Gravetal a 750 °C exhiben una tendencia al aumento en el índice de yodo con respecto al tiempo de residencia, tendencia que está de acuerdo con lo reportado por Sai et al [19] y Teng et al [20] en 1997, y que puede justificarse en el hecho de que las partículas están en una mayor cantidad de tiempo expuestas al medio activante. Sin embargo se esperaría que a temperaturas mayores de 850°C se empiece a producir una disminución en la microporosidad causada por el desmoronamiento de las paredes lo que conlleva a un aumento en la meso y macroporosidad del carbón [17] y por supuesto un mejor comportamiento en la adsorción de moléculas más grandes como las de colorantes. Las demás muestras mantienen una tendencia constante en el índice de yodo.

En la Figura 8 se muestra el comportamiento de la adsorción de azul de metileno.

Para esta prueba solamente las muestras Cervecería Unión a las tres temperaturas y Gravetal a 800 y 850°C mostraron un cambio significativo y cuantificable por el método de adsorción empleado, aunque dicho cambio mantuvo una tendencia casi constante durante todo el proceso de activación. Las curvas indican un desarrollo leve en cuanto a mesoporosidad se refiere.

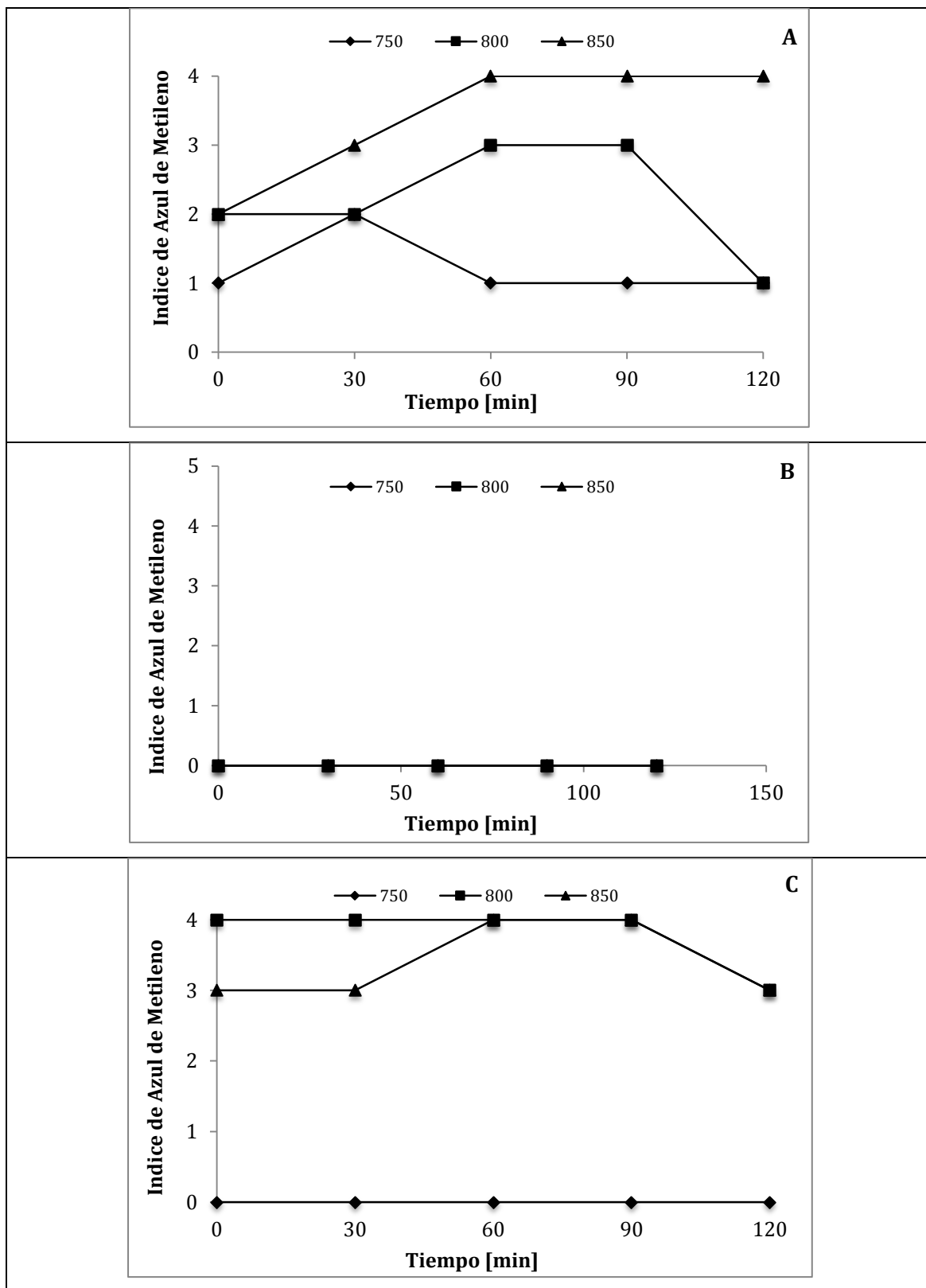


Figura 8. Evolución de la adsorción de Azul de Metileno con el tiempo a 750, 800 y 850°C: Cervecería Unión (A), Ladrillera San Cristobal (B) -Todos los valores son cero-, y Gravetal (C).

En la figura 9 se grafica la evolución del porcentaje de decoloración de melaza.

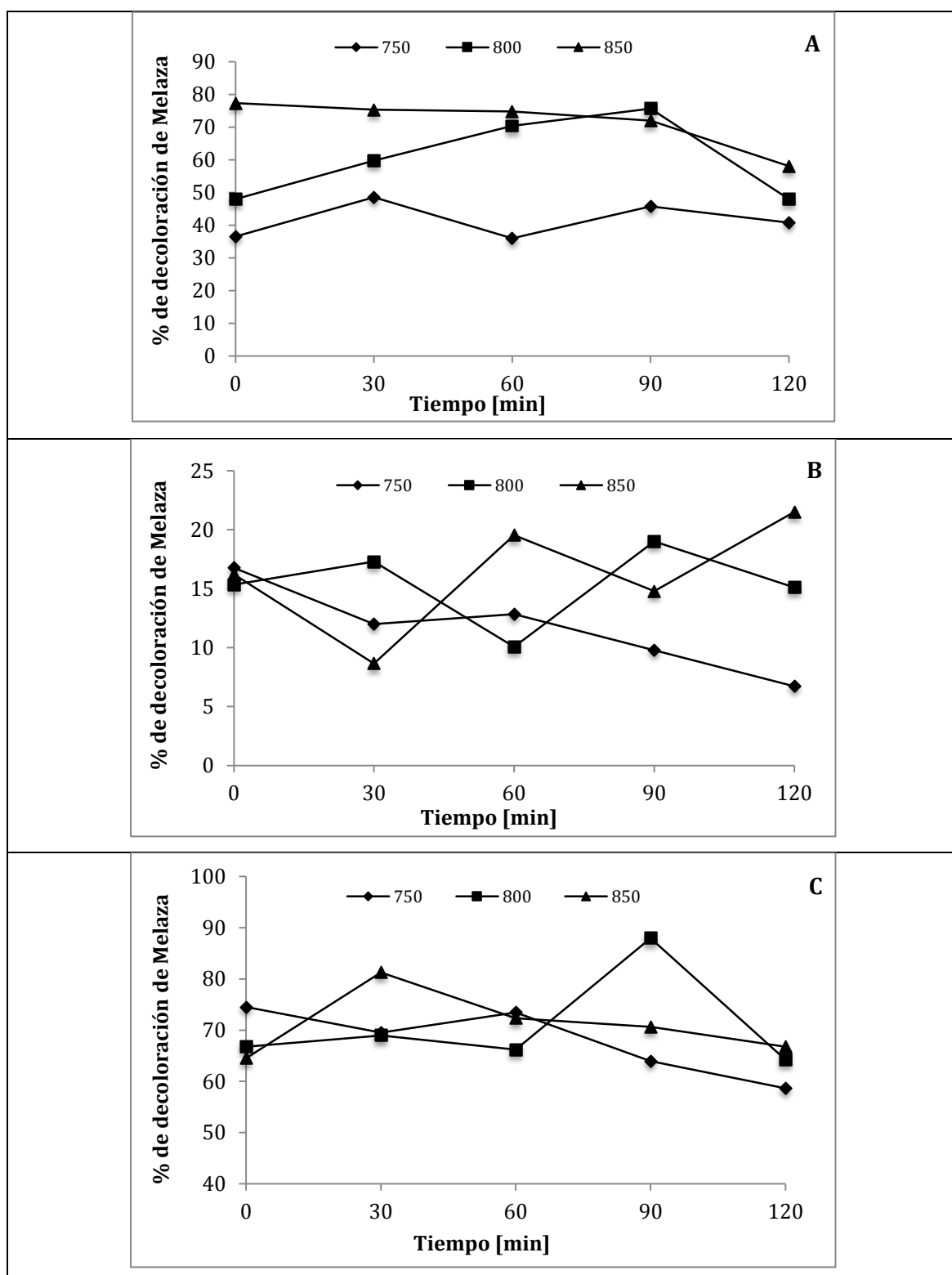


Figura 9. Evolución del porcentaje de decoloración de Melaza con el tiempo a 750, 800 y 850°C: Cervecería Unión (A), Ladrillera San Cristobal (B) y Gravetal (C).

En este caso, las muestras muestran un comportamiento más uniforme con respecto al porcentaje de decoloración de melaza, con tendencia a bajar en función del tiempo de residencia, pero con índices más cercanos a los que muestra un carbón activado comercial, al cual se le realiza la misma prueba.

La activación del carbón ocurre en una serie de procesos generalmente clasificados como carbonización y activación. Durante la carbonización, muchos de los elementos no carbonosos son removidos del material inicial y los átomos de carbono se agrupan en láminas, formando sistemas de anillos aromáticos con un grado de estructura plana y dejando intersticios libres entre ellos. Este proceso se da por una descomposición pirolítica del material inicial [21]. Para éste caso, el proceso de combustión sufrido por el carbón se asemeja al proceso de pirólisis que sufren los carbones activos normales. Esto significa que los inquemados son partículas que ya están pirolisadas y que solamente requieren de la activación para el desarrollo de porosidad y área [22]. Se espera entonces que al llevar a cabo la activación se presente solo un desarrollo del área superficial. Sin embargo, a pesar de que los análisis próximos muestran muy poca materia volátil, en el proceso de activación, antes de alcanzar las temperaturas de operación (750, 800 y 850°C), se observó que en el intervalo de temperaturas entre 400 y 700°C se presenta una desvolatilización de las muestras de Cervecería Unión y Ladrillera San Cristobal, no así en la muestra de Gravetal. Esto indica que los procesos de combustión son diferentes en cada una de estas empresas, desconociendo así hasta que temperaturas fueron llevados estos inquemados, aunque se sabe que la temperatura de combustión del carbón es mayor a 800°C.

No se hizo una caracterización desde la fuente misma del carbón mineral, antes de la combustión, por lo que no es posible clasificar el carbón dentro del grupo estudiado para producir carbón activado, es decir como precursor.

En los procesos industriales los gases de combustión son usados como agentes activantes, ya que contienen CO₂ y vapor de agua. Sin embargo en la mayoría de procesos estos son enriquecidos con vapor para lograr una mayor activación. Análisis realizados con anterioridad mostraron que la composición de los gases empleados alcanza solo un 10.30% en CO₂, 12.53% de agua y 73.87% de N₂ [24]. Esto explicaría el porqué se dan índices bajos en los carbones obtenidos, ya que el N₂ es inerte para la activación, no es

un agente activante, y es el que está en mayor proporción en la mezcla de gases activantes, además, la reacción entre el carbón y el CO₂ a temperaturas menores de 900 °C es lenta.

3.2.2 Activación a 5 horas y 800, 850 y 900°C

Se realiza el mismo procedimiento a la muestra de Gravetal, aumentando el tiempo a 5 horas y las temperaturas a 800, 850 y 900°C. El análisis próximo se muestra a continuación:

Tabla 2. Análisis próximo muestra Gravetal.

Muestra	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Cenizas [%]	Carbono fijo [%]	Materia Volátil [%]	Humedad [%]
Gravetal	Original	-	32.3	55.2	6.3	6.2
	800	0	20.8	70.1	4.0	5.1
	850	0	21.0	70.2	3.9	4.9
	900	0	19.3	73.5	3.7	3.5

Se activa la muestra y se realizan las pruebas de calidad. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Pruebas de calidad y cenizas a 5 horas: Gravetal

Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Adsorción Yodo ¹	Adsorción Azul de Metileno ²	Reactividad relativa en Melaza (RE) ³	Cenizas [%]
800	0	230	2	46	20.8
	30		4	70	16.5
	60	435	6	90	13.4
	90				13.7
	120	628	9	105	15
	150		10	104	16.7
	180	686	13	106	19.5
	210		14	107	21.3
	240	686	15	108	25.1
	270			109	26.9
	300	690		109	29
850	0	226	2	44	21

	30		2	53	15.5
	60	285	3	59	14.3
	90				14
	120	383	4	71	16.1
	150		5	79	17.5
	180	498	6	89	21.6
	210			90	23.2
	240	415	7	94	26.8
	270		8		28.5
	300	567	9	106	31.9
900	0	328	2	50	19.3
	30		4	78	15.2
	60	398	5	70	15
	90				14.8
	120	473	7	88	16.9
	150		8	101	18.2
	180	623	9	100	21.1
	210			102	23.3
	240	653	10	100	27.1
	270		10	94	29.5
	300	733	15	106	33.4

1 Unidades Índice de Yodo: (mg de yodo adsorbido)/(g de carbón seco).

2 Unidades de adsorción de azul de metileno: (ml de solución de azul de metileno)/(0.1 gr de carbón seco)

3 Unidades de RE: (% de decoloración de la muestra)/(90% de decoloración del carbón)

Puede notarse que a partir de 60 minutos el contenido de ceniza aumenta, ver Figura 10.

Se aprecia mejor el aumento en el % de cenizas indicando esto una disminución o consumo del carbón inquemado, lo que permite realizar el estudio cinético. Por esta razón los cálculos para la cinética de reacción se realizan con los resultados obtenidos de los experimentos de activación a 5 horas.

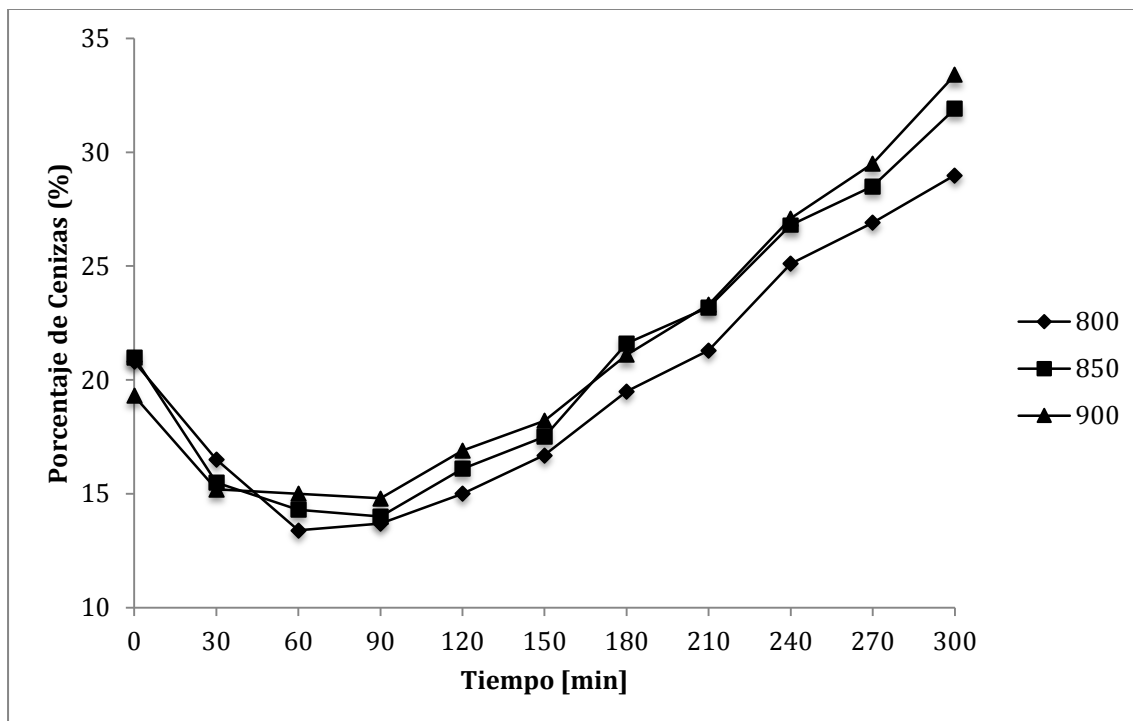


Figura 10. Porcentaje de ceniza a 800, 850 y 900°C: Gravetal.

En la Figura 11 se grafica el comportamiento del índice de yodo, adsorción de azul de metileno y porcentaje de decoloración de melaza para la muestra de Gravetal activada durante un período de 5 horas.

Las curvas experimentales muestran con mayor claridad la tendencia del comportamiento de las variables con el tiempo. El índice de yodo aumenta hasta un valor de 730, lo que indica una formación alta de microporos. El índice de azul de metileno aumenta hasta un valor de 15, lo que indica también un aumento de los mesoporos y el porcentaje de adsorción de melaza aumenta hasta valores por encima de 100, lo que indica también un aumento en la formación de macroporos. En conjunto se evidencia la evolución o aumento del área superficial de los inquemados, hasta obtener características similares a las de un carbón activado, lo que permite concluir que se puede obtener un carbón activado a partir de los inquemados de las cenizas volantes producidas en el proceso de combustión del carbón.

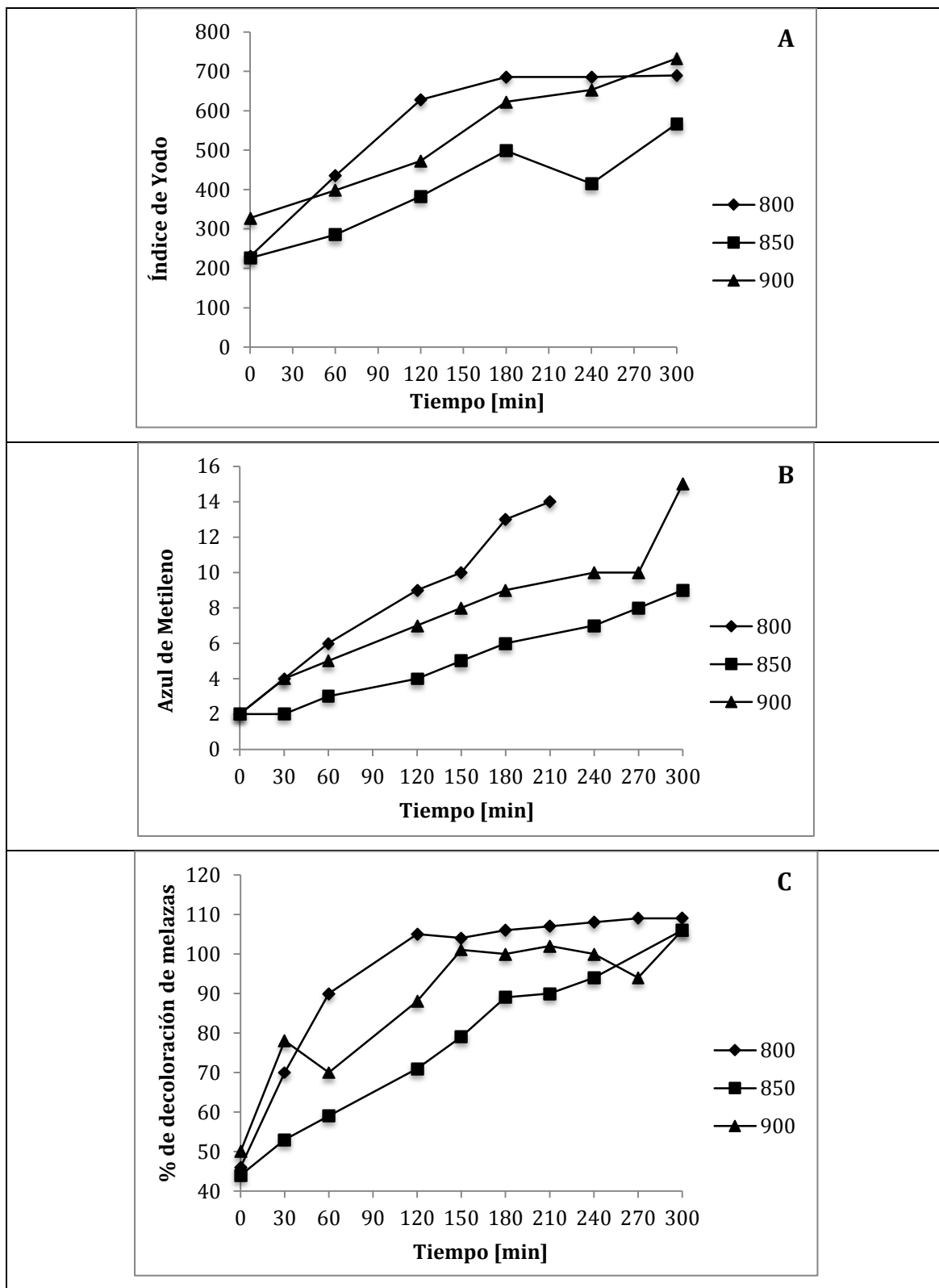


Figura 11. Evolución de las pruebas de calidad de carbón activado con el tiempo a 800, 850 y 900 °C para la muestra de Gravetal: Índice de Yodo (A), Azul de Metileno (B) y Porcentaje de Decoloración de Melazas (C).

3.3. Cinética

Inicialmente se realizaron cálculos con los resultados experimentales empleando el modelo diferencial de análisis de datos cinéticos. Se decidió hacer un análisis previo con este método por ser sencillo y para obtener una primera aproximación. Con los datos de cantidad de carbón β (a partir del porcentaje de ceniza) y tiempo de la Tabla 3 se calculan las siguientes expresiones y valores para cada una de las temperaturas, 800, 850, 900 °C.

Tabla 4. Ajuste de datos cinéticos a 800, 850 y 900 °C: Gravelal.

Temperatura	β y β'	
800	$\beta = f(t) = 86.6958 - 0.0610 \cdot t - 7.6058 \cdot 10^{-5} \cdot t^2$	$r^2 = 99.19$
	$\beta' = f'(t) = -0.0610 - 1.5212 \cdot 10^{-4} \cdot t$	
850	$\beta = f(t) = 86.2125 - 0.0736 \cdot t - 6.0185 \cdot 10^{-5} \cdot t^2$	$r^2 = 99.29$
	$\beta' = f'(t) = -0.0736 - 1.2037 \cdot 10^{-4} \cdot t$	
900	$\beta = f(t) = 85.1500 - 0.0529 \cdot t - 1.6670 \cdot 10^{-5} \cdot t^2$	$r^2 = 99.74$
	$\beta' = f'(t) = -0.0529 - 3.3340 \cdot 10^{-4} \cdot t$	

Con las expresiones de la Tabla 4 se calcula $\ln(\beta)$ y $\ln\left(-\frac{d\beta}{dt}\right)$.

Tabla 5. Cálculo de $\ln(\beta)$ y $\ln\left(-\frac{d\beta}{dt}\right)$ para regresión lineal a 800, 850 y 900 °C: Gravelal.

Tiempo [min]	Temperatura [°C]								
	800			850			900		
	β	$\ln\left(-\frac{d\beta}{dt}\right)$	$\ln(\beta)$	β	$\ln\left(-\frac{d\beta}{dt}\right)$	$\ln(\beta)$	β	$\ln\left(-\frac{d\beta}{dt}\right)$	$\ln(\beta)$
0	72.2			79			80.7		
30	83.5			84.5			84.8		
60	86.6			85.7			85		
90	86.3	-2.7969	4.4578	86	-2.6097	4.4543	85.2	-2.9394	4.445
120	85	-2.7242	4.4497	83.9	-2.5614	4.4296	83.1	-2.7662	4.42
150	83.3	-2.6564	4.4224	82.5	-2.5158	4.4128	81.8	-2.6187	4.4043
180	80.5	-2.5943	4.3883	78.4	-2.4722	4.3618	78.9	-2.4901	4.3682
210	78.7	-2.5345	4.3656	76.8	-2.4304	4.3412	76.7	-2.3762	4.3399
240	74.9	-2.4781	4.3162	73.2	-2.3903	4.2932	72.9	-2.274	4.2891
270	73	-2.4259	4.2905	71.4	-2.3507	4.2683	70.5	-2.1813	4.2556
300	71	-2.3752	4.2627	68.1	-2.3136	4.221	66.7	-2.0964	4.2002

Se grafica $\ln(\beta)$ y $\ln\left(-\frac{d\beta}{dt}\right)$ y se realiza una regresión lineal para cada temperatura.

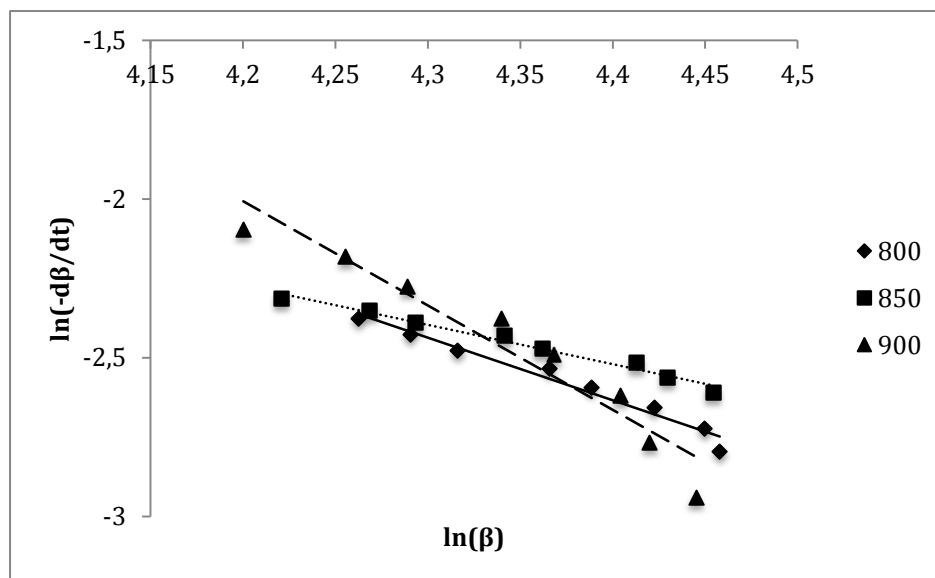


Figura 12. $\ln(\beta)$ contra $\ln\left(-\frac{d\beta}{dt}\right)$. Regresión lineal para hallar k y n a 800, 850 y 900 °C:

Gravetal.

De la ecuación de la línea ajustada para cada temperatura, se saca la pendiente que equivale al orden de la reacción total (n) y el intercepto que equivale a la constante de velocidad de la reacción (k).

Tabla 6. Orden (n) y constante (k) experimental de la reacción a 800, 850 y 900 °C: Gravetal.

Temperatura [°C]	Orden	Constante (min ⁻¹)	Modelo	r^2
800	1.83	221.4	$\frac{d\beta}{dt} = 221.4 \cdot \beta^{1.83}$	0.9959
850	1.23	18.5	$\frac{d\beta}{dt} = 18.5 \cdot \beta^{1.23}$	0.9804
900	3.28	59874	$\frac{d\beta}{dt} = 59874 \cdot \beta^{3.28}$	0.9289

Como se ve en esos resultados, el orden de la reacción es muy diferente a cada temperatura. Para confirmar que la reacción presenta un cambio de orden, se necesita un

análisis de las constantes de velocidad con el tiempo. Una gráfica de $\ln(k)$ contra $1/T$ permite decidir sobre los posibles cambios de orden, pero se cuenta con pocos datos para realizar dicho análisis en forma confiable.

Con el propósito de incorporar al método de cálculo un modelo adecuado para las reacciones heterogénea, se usó la metodología de Kasaoka et al, para recalcular los parámetros cinéticos.

Tabla 7. Datos para el modelo de Kasaoka, et al. y resultado para n y k calculados a 800, 850 y 900 °C: Gravel.

Temp. [°C]	Tiempo [min]	Carbon [%]	Conversión	$K_{0.5}$ (1/min)	E (J/mol)	k_0 (1/min)	Orden	Prom.
800	90	86.3	0	0.00381677	3888.2083	0.00587764	0.44	0.4875
	120	85	0.0196				0.44	
	150	23.3	0.392				0.46	
	180	20.5	0.0715				0.48	
	210	78.7	0.0923				0.49	
	240	74.9	0.1361				0.51	
	270	73	0.158				0.53	
	300	71.2	0.1811				0.55	
850	90	86	0	0.00384372	3888.2083	0.00587764	0.47	0.5175
	120	83.9	0.0129				0.48	
	150	82.5	0.0294				0.5	
	180	78.4	0.0776				0.51	
	210	76.8	0.0965				0.52	
	240	73.2	0.1388				0.54	
	270	71.4	0.16				0.55	
	300	68.1	0.1988				0.57	
900	90	85.2	0	0.00396269	3888.2083	0.00587764	0.4	0.5175
	120	83.1	0.0246				0.44	
	150	81.8	0.0399				0.47	
	180	78.9	0.0739				0.51	
	210	76.7	0.0998				0.54	
	240	72.9	0.1444				0.57	
	270	70.5	0.1725				0.59	
	300	66.7	0.2171				0.62	

Las Figuras 13 y 14 representan las curvas experimentales de conversión como una función del tiempo y la gráfica $\ln K$ contra $1/T$, respectivamente.

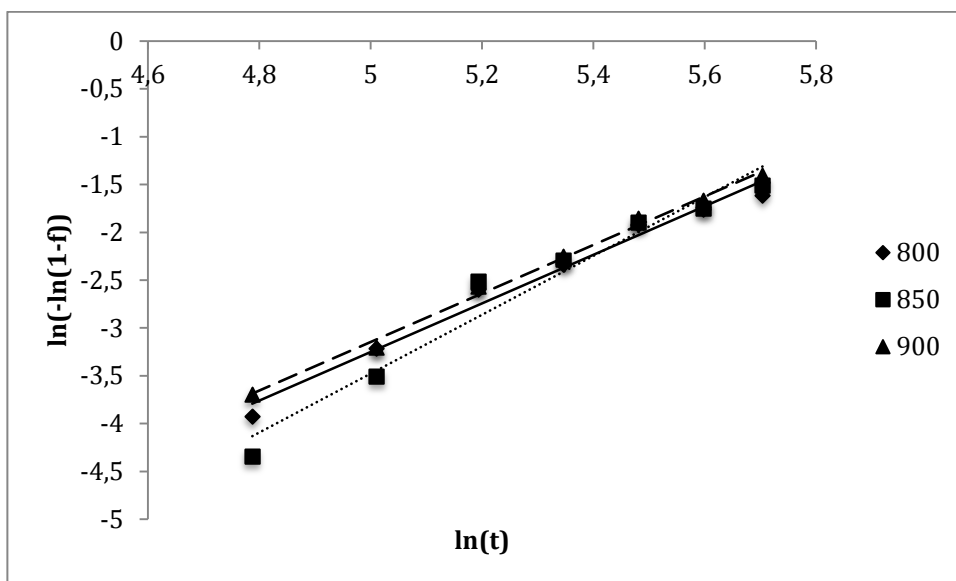


Figura 13. $\ln(t)$ vs $\ln(-\ln(1-f))$. Regresión lineal para hallar las constantes a y b a 800, 850 y 900 °C: Gravelal.

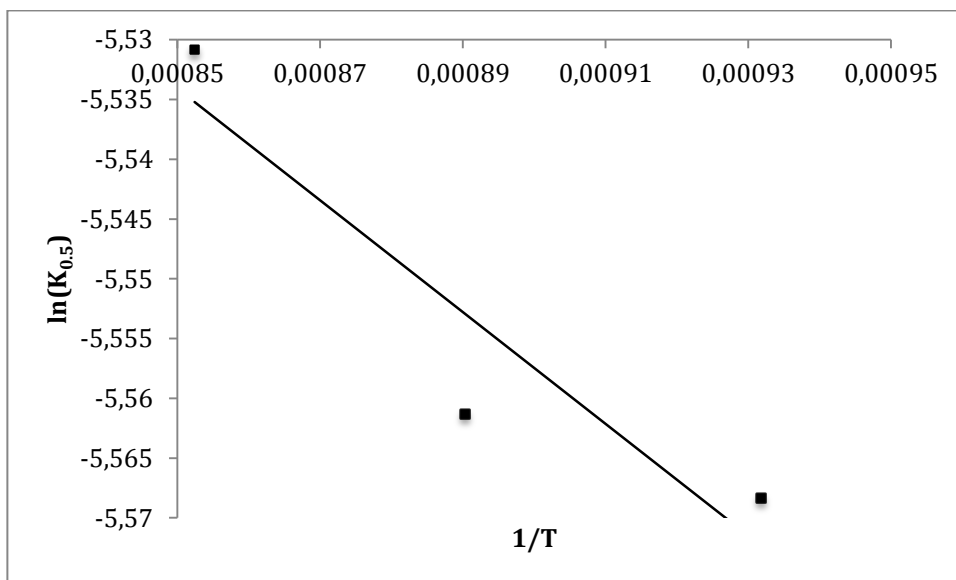


Figura 14. $1/T$ vs $\ln(K_{0,5})$. Regresión lineal para encontrar k y n a 800, 850 y 900°C: Gravelal

Se calcula el porcentaje de carbón para cada tiempo con los valores de n y k obtenidos usando la ecuación 6, se calcula el error relativo con la ecuación (10) y se comparan con los valores experimentales. Los resultados se presentan en la tabla 8.

Tabla 82. Cálculo del error entre β_{Exp} y β_{Mod} para $n=0.4875$ y $n=0.5175$

Temperatura [°C]	Tiempo [min]	β_{Exp}	β_{Mod} n = 0.4875	Error ¹	β_{Mod} n = 0.5175	Error ¹
800	90	86.3	79.6	7.763615295	78.7	8.806488992
	120	85	77.4	8.941176471	76.1	10.47058824
	150	83.3	75.1	9.843937575	73.5	11.76470588
	180	80.5	72.9	9.440993789	71	11.80124224
	210	78.7	70.7	10.16518424	68.6	12.83354511
	240	74.9	68.5	8.544726302	66.2	11.61548732
	270	73	66.4	9.04109589	63.8	12.60273973
	300	71.2	64.3	9.691011236	61.5	13.62359551
850	90	86	78	9.302325581	77.1	10.34883721
	120	83.9	75.7	9.773539928	74.5	11.20381406
	150	82.5	73.5	10.90909091	72	12.72727273
	180	78.4	71.3	9.056122449	69.5	11.35204082
	210	76.8	69.2	9.895833333	67.1	12.63020833
	240	73.2	67	8.469945355	64.7	11.61202186
	270	71.4	64.9	9.103641457	62.4	12.60504202
	300	68.1	62.8	7.78267254	60.1	11.74743025
900	90	85.2	78.2	8.215962441	77.2	9.389671362
	120	83.1	75.9	8.664259928	74.7	10.10830325
	150	81.8	73.7	9.902200489	72.2	11.73594132
	180	78.9	71.5	9.37896071	69.7	11.66032953
	210	76.7	69.3	9.64797914	67.3	12.25554107
	240	72.9	67.2	7.818930041	64.9	10.9739369
	270	70.5	65.1	7.659574468	62.5	11.34751773
	300	66.7	63	5.547226387	60.2	9.745127436

1 Error relativo: $E = \frac{|\beta_{Exp} - \beta_{Mod}|}{\beta_{Exp}}$

El modelo logra reproducir los porcentajes de carbón obtenidos experimentalmente, con una desviación que está entre 5-10% para un orden de reacción $n=0.4875$ y con una desviación de 9-13 % para $n=0.5175$.

Puede decirse que para la muestra activada y bajo las condiciones de proceso especificadas en este trabajo, la reacción de activación del carbón de las cenizas volantes responde a una cinética de orden promedio 0.5 con una energía de activación aparente de 3888 J/mol y un factor similar al factor de frecuencia tipo Arrhenius k_0 igual a 0,00587764 min^{-1} . Estas constantes son diferentes a las reportadas para carbones; debe aclararse que en este caso estos parámetros son aparentes y por lo tanto diferentes a los definidos con rigor para la ecuación de Arrhenius. Además son específicos para este sistema con todas las condiciones descritas anteriormente, constantes.

4. Conclusiones

La distribución del tamaño de partícula en las muestras colectadas es relativamente uniforme, lo que favorece la separación de los inquemados y las cenizas.

El desarrollo del área superficial depende de la temperatura de proceso y del tiempo de residencia del carbón en el reactor. En el proceso de activación de los inquemados del carbón se observa la proporcionalidad entre el área superficial desarrollada, medida indirectamente por los análisis de calidad (Índice de yodo, azul de Metileno y porcentaje de decoloración de melazas) y la temperatura de operación hasta un tiempo determinado.

Inicialmente, con las pruebas de activación realizadas durante un período de tiempo de 2 horas, en el resultado final de las pruebas de adsorción realizadas a cada una de las muestras se encontró que solo en el caso de la adsorción de melaza se acerca el desempeño de los carbones obtenidos al de uno comercial recomendado para la decoloración de azúcares y melazas. Que a mayor temperatura, la mesoporosidad y macroporosidad muestran una tendencia a permanecer constantes con respecto al tiempo de residencia establecido en este trabajo.

Aunque los parámetros calculados no son similares a los de otros carbones minerales o semicoques, esto puede deberse a reacciones anteriores sufridas por el carbón, que hacen que éste no responda de manera semejante a los carbones minerales cuando se les activa. Además, en muchos casos, las empresas no usan carbones procedentes de la misma mina y estas mezclas hacen que las condiciones de activación sean muy diferentes a las comúnmente usadas.

Sin embargo, con los resultados obtenidos al aumentar el tiempo de activación a un periodo de 5 horas, se logra concluir lo siguiente:

La presencia de carbón en las cenizas volantes las imposibilita para usos industriales diversos, por esta razón, el haber presentado un procedimiento de clasificación y separación del carbón de las cenizas, se constituye en una solución al manejo y disposición final de un material considerado de desecho.

La técnica del lecho fluidizado funcionó como una buena alternativa para la activación de inquemados de carbón ya que permite una alta interacción entre los gases activantes y el sólido.

Los inquemados de carbón como precursores para la producción de carbón activado pueden ser una alternativa económica dado su carácter de residuos en la combustión del carbón, ya que se logró obtener técnicamente valores de índice de yodo, azul de metileno y porcentaje de decoloración de melazas aptos para para la remoción de compuestos en procesos industriales, y a la vez viable en la medida en que se tiene un producto comercial a partir de un desecho industrial.

Con las condiciones de operación en el procedimiento experimental se logro obtener una expresión cinética que se ajusta a los modelos tradicionales.

El uso de gases calientes de combustión transportados por una instalación sencilla a un reactor de lecho fluidizado, es otra ventaja del proceso de activación propuesto. Normalmente las plantas industriales producen grandes cantidades de desechos gaseosos y su uso en procesos como la activación sería una posibilidad sencilla para darle un valor agregado a los humos.

5. Referencias

- [1] L. Bartoňová, “Unburned carbon from coal combustion ash : An overview,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 134, pp. 136–158, 2015.
- [2] M. Ahmaruzzaman, “A review on the utilization of fly ash,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 3, pp. 327–363, 2010.
- [3] B. Rubio and M. T. Izquierdo, “Coal fly ash based carbons for SO₂ removal from flue gases,” *Waste Manag.*, vol. 30, no. 7, pp. 1341–1347, 2010.
- [4] M. T. Izquierdo and B. Rubio, “Carbon-enriched coal fly ash as a precursor of activated carbons for SO₂ removal,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 155, pp. 199–205, 2008.
- [5] M. Miyake, Y. Kimura, T. Ohashi, and M. Matsuda, “Preparation of activated carbon – zeolite composite materials from coal fly ash,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 112, pp. 170–177, 2008.
- [6] V. K. Jha, M. Matsuda, and M. Miyake, “Sorptions properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni²⁺ , Cu²⁺ , Cd²⁺ and Pb²⁺,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 160, pp. 148–153, 2008.
- [7] M. T. Izquierdo, M. C. Mayoral, M. T. Bona, and J. M. Andres, “Unburnt carbon from coal fly ashes as a precursor of activated carbon for nitric oxide removal,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 143, no. x, pp. 561–566, 2007.
- [8] P. Caramuscio, L. De Stefano, M. Seggiani, S. Vitolo, and P. Narducci, “Preparation of activated carbons from heavy-oil fly ashes,” *Waste Manag.*, vol. 23, pp. 345–351, 2003.
- [9] A. Uddin, Y. Shinozaki, N. Furusawa, T. Yamada, Y. Yamaji, and E. Sasaoka, “Preparation of activated carbon from asphalt and heavy oil fly ash and coal fly ash by pyrolysis,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 78, pp. 337–342, 2007.
- [10] P. Davini, “Flue gas treatment by activated carbon obtained from oil-fired fly ash,” *Carbon N. Y.*, vol. 40, pp. 1973–1979, 2002.
- [11] Z. Aslam, R. A. Shawabkeh, I. A. Hussein, and N. Al-baghli, “Synthesis of activated carbon from oil fly ash for removal of H₂S from gas stream,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 327, pp. 107–115, 2015.
- [12] W. A. Khanday, F. Marrakchi, M. Asif, and B. H. Hameed, “Mesoporous zeolite–activated carbon composite from oil palm ash as an effective adsorbent for methylene blue,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 0, pp. 1–10, 2016.
- [13] V. S. Batra, S. Urbonaitė, and G. Svensson, “Characterization of unburned carbon

- in bagasse fly ash," *Fuel*, vol. 87, pp. 2972–2976, 2008.
- [14] C. Wahyu, C. Salim, and H. Hinode, "Preparation and characterization of activated carbon from bagasse fly ash," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 91, no. 1, pp. 257–262, 2011.
- [15] Ramírez P., "Muestreo y preparación de carbones para análisis general" - Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, 1993.
- [16] C. . Wen and Y.-H. Yu, "Mechanics of fluidization," *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 62*, 1966.
- [17] É. Arenas, "Evolución del área superficial durante la gasificación de carbonizados," TDG, Maestría en sistemas energéticos. Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín , Colombia, 2002.
- [18] S. Kasaoka, Y. Sakata, and C. Tong, "Kinetic evaluation of the reactivity of various coal chars for gasification with carbon dioxide in comparison with steam," *Int. Chem. Eng.*, vol. 25, no. 1, 1985.
- [19] S. Sai, J. Ahmed, and K. Krishnaiah, "Production of activated carbon from cconut shell char in a fluidized bed reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 36, 1997.
- [20] H. Teng, J. Ho, and H. Y, "Preparation of activated carbons from bituminous coals with CO₂ activation – Influence of coal oxidation," *Carbon N. Y.*, vol. 35, 1997.
- [21] R. C. Bansal, J. B. Donnet, and F. Stoeckli, "Active Carbon," *Marcel Dekker Inc.*, 1998.
- [22] M. Maroto Valer, "Use of unburned carbon in fly ash as precursor for development of activated carbon," *Energy Inst. Dep. Energy Geo-environmental Eng.*, 2000.
- [23] Chejne F. et al., "Obtención de carbón activado a partir de carbones colombianos". Minercol, Universidad Pontificia Bolivariana, Universidad Nacional de Colombia, Ingeominas. Informe Técnico Final, 2000.
- [24] Arboleda P. y Cuervo M., "Contribución al estudio de los carbones activados a partir del ripio del café," TDG, Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia. Facultad Nacional de Minas, 1993.
- [25] W. McCabe, J. Smith, and P. Harriot, *Operaciones básicas de ingeniería química*. McGraw-Hill, 1995.
- [26] Ruiz W., "Determinación del área superficial del carbón y materiales carbonosos por el método de adsorción de gases", TDG, Química Pura, Universidad de Antioquia. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 1993.

- [27] R. Kikuchi, "Application of coal ash to environmental improvement – transformation into zeolite, potassium fertilizer, and FGD absorbent", *Resour Conserv Recycl*, 27 (1999), pp. 333-346.
- [28] N. Ngashima, N. Arashi, O.Kanda, "Operation results of the first commercial dry desulfurization plant in Hokkaido Electric Power Co", *SO₂ control symposium*, 24–27 August 1993, vol. 3, Electric Research Institute, Boston (1993), Sessions 7, 8A and 8B.
- [29] A. Al-Shawabkeh, H. Matsuda, M. Hasatani, "Comparative reactivity of treated FBC- and PCC-fly ash for SO₂ removal" *Can J Chem Eng*, 73 (1995), pp. 678-685.
- [30] P. Davini, "Investigation of flue gas desulphurization by fly ash and calcium hydroxide mixtures", *Resour Conserv Recycl*, 15 (1995), pp. 193-201.
- [31] P. Davini, "Investigation of the SO₂ adsorption properties of Ca(OH)₂-fly ash systems", *Fuel*, 75 (1996), pp. 713-716
- [32] G.Q. Lu, D.D. Do, "Adsorption properties of fly ash particles for NO_x removal from flue gases", *Fuel Process Technol*, 27 (1991), pp. 95-107.
- [33] A. Rubel, R. Andrews, R. Gonzalez, J. Groppo, T. Robl, "Adsorption of Hg and NO_x on coal by-products", *Fuel*, 84 (2005), pp. 911-916.
- [34] B. Rubio, M.T. Izquierdo, M.C. Mayoral, M.T. Bona, J.M. Andres, "Unburnt carbon from coal fly ashes as a precursor of activated carbon for nitric oxide removal", *J Hazard Mater*, 143 (2007), pp. 561-566
- [35] J.H. Pavlish, E.A. Sondreal, M.D. Mann, E.S. Olson, K.I.C.K. Galbreath, D.L.Laudal, "Status review of mercury control options for coal-fired power plants", *Fuel Process Technol*, 82 (2003), pp. 89-165.
- [36] J.C. Hower, M.M. Maroto-Valer, D.N. Taulbee, T. Sakulpitakphon, "Mercury capture by distinct fly ash carbon forms", *Energy Fuel*, 14 (2000), pp. 224-226.
- [37] M.A. López-Antón, M. Díaz-Somoano, M.R. Martínez-Tarazona, "Mercury retention by fly ashes from coal combustion: influence of the unburned coal content", *Ind Eng Chem Res*, 46 (2007), pp. 927-931.
- [38] A. Peloso, M. Rovatti, G. Ferraiolo, "Fly ash as adsorbent material for toluene vapours", *Resour Conserv Recycl*, 10 (1983), pp. 211-220.
- [39] S.J. Rotenberg, G. Metzler, J. Poliner, W.E. Bechtold, A.F. Eidson, G.J.Newton, "Adsorption kinetics of vapor-phase *m*-xylene on coal fly ash", *Environ Sci Technol*, 25 (1991), pp. 930-935.
- [40] Gangoli N, Markey DC, Thodos G. "Removal of heavy metal ions from aqueous solutions with fly ash. In: *Proceedings of the national conference on complete wateruse*", May 4–8, 1975. p. 270–275.

- [41] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, "Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite", *J Chem Technol Biotechnol*, 34A (1984), pp. 367-374.
- [42] I.J. Alinnor, "Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash", *Fuel*, 86 (2007), pp. 853-857.
- [43] Velásquez L., Cárdenas C., "Caracterización del porcentaje de inquemados de las cenizas volantes de carbón emitidas en el proceso de combustión", TDG, Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, 1996.
- [44] M.T. Izquierdo, B. Rubio, C. Mayoral, J.M. Andres. "Low cost coal-based carbons for combined SO₂ and NO removal from exhaust gas", *Fuel*, 82 (2003), pp. 147-151.
- [45] James C. Hower, John G. Groppo, Uschi M. Graham, Colin R. Ward, Irena J. Kostova, Mercedes M. Maroto-Valer, Shifeng Dai, "Coal-derived unburned carbons in fly ash: A review", *International Journal of Coal Geology*, Volume 179, 15 June 2017, Pages 11-27.

Anexos

A. Pruebas de calidad

A.1. Determinación del índice de yodo

Este método se utiliza para determinar el número de yodo de un carbón activado. El número de yodo está definido como los miligramos de yodo absorbidos por un gramo de carbón; este procedimiento es aplicable tanto a carbón en polvo como granular.

- **Principio**

El carbón activado tiene la capacidad de adsorber yodo en solución acuosa durante el tiempo de contacto bajo condiciones específicas. Después de que la suspensión ha sido filtrada, el yodo remanente en el filtrado se titula con tiosulfato de sodio. La concentración de yodo en el filtrado residual es empleada para calcular los miligramos de yodo adsorbidos. Como la capacidad de un carbón activado depende de la concentración del adsorbato, la normalidad de la solución de yodo debe estar entre 0.1 y 0.001 N.

- **Reactivos**

Solución de HCl 5% en peso. Se adicionan lentamente a 550 ml de agua destilada, 70 ml de HCl concentrado grado reactivo y se mezcla bajo una campana de extracción.

Solución de yodo 0.1 N. Se disuelven 12.7 g de yodo resublimado y 19.1 g de yoduro de potasio (KI) en 600 ml de agua destilada, hasta que los cristales queden completamente disueltos, luego se completa a 1000 ml en balón volumétrico. Es aconsejable dejar la solución mínimo 24 h antes de ser usada y almacenar en un frasco color ámbar.

Solución de yodato de potasio 0.1 N. Se pesan 3.5667 g de yodato de potasio (KIO₃) previamente secado a 110 °C durante dos horas, se disuelve en agua destilada y se transfiere a un balón volumétrico de 1000 ml.

Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N. Se disuelven 24.82 g de tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en agua destilada, se agrega 0.1 g de carbonato de sodio y se completa a 1000 ml. La solución se deja en reposo durante 24 h antes de ser valorada.

Solución de almidón. Se disuelve un gramo de almidón en 5 ml de agua destilada fría, luego se adicionan 1000 ml de agua caliente agitando y se deja en ebullición durante 1 min.

- **Estandarización de las soluciones**

Solución de tiosulfato de sodio 0.1 N. Se toman con pipeta 25 ml de yodato de potasio 0.1 N (KIO_3) y se transfieren a un erlenmeyer de 250 ml, se adicionan 2 g de yoduro de potasio (KI), se agita el recipiente hasta disolver los cristales y a continuación se adicionan 5 ml de HCl concentrado y se titula el yodo libre con tiosulfato de sodio hasta obtener una coloración amarilla clara. En seguida se adiciona 1 ml de indicador de almidón (tornándose de color azul) y se continúa la decoloración hasta decoloración completa.

Solución de yodo 0.1 N. Se toman con una pipeta 10 ml de solución de yodo en un erlenmeyer de 250 ml y se titula con tiosulfato de sodio hasta que la solución valorada adquiera un valor amarillo claro. En seguida se adiciona 1 ml de indicador de almidón (tornándose un color azul) y se continúa la valoración por goteo hasta que una gota decolore completamente la solución.

- **Procedimiento**

- Se muele la muestra de carbón hasta que el 95% pase por malla 325 y se determina el porcentaje de humedad de la muestra de acuerdo con el método de humedad descrito en la norma.

- Se toman 0.65 g de carbón en base seca y se colocan en un erlenmeyer de 250 ml. Se toma con una pipeta 10 ml de solución de HCl al 5% en peso y se transfiere dentro del erlenmeyer, con cuidado se agita hasta que el carbón esté completamente húmedo y en seguida se lleva a ebullición durante 30 s. A continuación se enfría a temperatura ambiente.

- Se transfiere con pipeta 50 ml de solución de yodo al erlenmeyer. Después de añadida la solución de yodo, se tapa el recipiente y se agita vigorosamente durante 30 s y luego se filtra por gravedad a través de un papel filtro de poro medio (Watman # 2).

- Los primeros 20 ml del filtrado se emplean para enjuagar la pipeta, descartando el enjuague. La solución deberá filtrarse completamente.

- Se toman con una pipeta 25 ml de filtrado y se titulan con la solución de tiosulfato de sodio 0.1 N, hasta que la muestra adquiera una tonalidad amarilla. Luego se adiciona 1 ml de indicador de almidón, el cual toma una coloración azul. Se continua titulando hasta que una gota decolore la solución.

- **Cálculos**

La cantidad de muestra de carbón activado que ha de ser empleada en la determinación depende de la reactividad del carbón. Si la normalidad del filtrado no está entre 0.014 a 0.026 N, el procedimiento debe repetirse usando diferentes cantidades de carbón, hasta que esté dentro del rango. Por tanto, es importante (aunque no necesario) tener una idea del índice de yodo de la muestra a la que se va a realizar la determinación. Las fórmulas utilizadas para los cálculos son:

$$\left(\frac{X}{M}\right) = A - \frac{2.4 \cdot B \cdot \text{ml usados de solución de Tiosulfato}}{\text{g de Carbón}}$$

$$C = \frac{(N2 \cdot \text{ml de Tiosulfato gastado})}{25 \text{ ml}}$$

$$A = N1 \cdot 6346.5$$

$$B = N2 \cdot 126.93$$

$$\text{Número de Yodo} = \left(\frac{X}{M}\right) \cdot D$$

Donde:

$\left(\frac{X}{M}\right)$: son los mg de yodo adsorbido por gramo de carbón

C: es la normalidad residual del filtrado

*N*1: es la normalidad de la solución de yodo

*N*2: es la normalidad de la solución de tiosulfato de sodio

2.4: es el factor de alicuota cuando se emplea HCl

D: Normalidad del filtrado residual (C) corregido (Tabla A2)

Tabla A1. Gramos de carbón a emplear para un determinado número de yodo estimado.

Número de yodo estimado	Peso de carbón en base seca [g]
300 - 350	1.5
350 - 400	1.3
400 - 450	1.15
450 - 500	1
520 - 600	0.85
600 - 680	0.75
680 - 780	0.65
780 - 880	0.58
880 - 980	0.52
980 - 1100	0.46
1100 - 1250	0.41

Tabla A2. Factor de corrección de yodo (D)

Normalidad filtrado residual	0	0.0001	0.0002	0.0003	0.0004	0.0005	0.0006	0.0007	0.0008	0.0009
0.008	1.1625	1.1613	1.16	1.1575	1.155	1.1533	1.1513	1.15	1.1475	1.1463
0.009	1.1438	1.1425	1.14	1.1375	1.1363	1.135	1.1325	1.13	1.1288	1.1275
0.01	1.125	1.1238	1.1225	1.1213	1.12	1.1175	1.1163	1.115	1.1138	1.1113
0.011	1.11	1.1088	1.1075	1.1063	1.1038	1.1025	1.1	1.0988	1.0975	1.0963
0.012	1.095	1.0938	1.0925	1.09	1.0888	1.0875	1.0863	1.085	1.0838	1.0825
0.013	1.08	1.0788	1.0775	1.0763	1.075	1.0738	1.0725	1.0713	1.07	1.0688
0.014	1.0675	1.0663	1.065	1.0625	1.0613	1.06	1.0588	1.0575	1.0563	1.055
0.015	1.0538	1.0525	1.0513	1.05	1.0488	1.0475	1.0403	1.045	1.0436	1.0425
0.016	1.0413	1.04	1.0399	1.0375	1.0375	1.0363	1.035	1.0333	1.0325	1.0313
0.017	1.03	1.0288	1.0275	1.0263	1.025	1.0245	1.0238	1.0225	1.0208	1.02
0.018	1.02	1.0188	1.0175	1.0163	1.015	1.0144	1.0138	1.0125	1.0125	1.0113

0.019	1.01	1.0088	1.0075	1.0075	1.0063	1.005	1.005	1.0038	1.0025	1.0025
0.02	1.0013	1	1	9988	0.9975	0.9975	0.9963	0.995	0.995	0.9938
0.021	0.9938	0.9925	0.9925	0.9913	0.99	0.99	0.9888	0.9875	0.9875	0.9863
0.022	0.9863	0.985	0.985	0.9838	0.9825	0.9825	0.9813	0.9813	0.98	0.9766
0.023	0.9766	0.9775	0.9775	0.9763	0.9763	0.9763	9750	0.9736	0.9736	0.9725
0.024	0.9725	9708	0.97	0.97	0.9688	0.9688	9675	0.9675	0.9663	0.9663
0.025	0.965	0.965	0.9638	0.9638	0.9625	0.9625	0.9613	0.9613	0.9606	0.96
0.026	0.96	0.9588	0.9588	0.9575	0.9575	0.9563	0.9563	0.955	0.955	0.9538
0.027	0.9538	0.9525	0.9525	0.9519	0.9513	0.9513	0.9506	0.95	0.95	0.9488
0.028	0.9488	0.9475	0.9475	0.9463	0.9463	0.9463	0.945	0.945	0.9438	0.9438
0.029	0.9425	0.9425	0.9425	0.9413	0.9413	0.94	0.9394	0.9394	0.9388	0.9388
0.03	0.9375	0.9375	0.9375	0.9363	0.9363	0.9363	0.935	0.935	0.935	0.9346
0.031	0.9333	0.9333	0.9325	0.9325	0.9325	0.9319	0.9313	0.9313	0.93	0.93
0.032	0.93	0.9294	0.9288	0.9288	0.928	0.9275	0.9275	0.9275	0.927	0.927
0.033	0.9263	0.9263	0.9257	0.925	0.925					

A.2. Índice relativo de melaza

- **Principio**

Este método es aplicable a cualquier tipo de carbón activado. El método se basa en la comparación de las mediciones de absorbancia entre una solución de azúcar mascabada (azúcar crudo o moreno) tratada con carbón activado y una solución de azúcar mascabada sin carbón activado, mediante un espectrofotómetro.

- **Procedimiento**

- Es necesario preparar 50 ml de solución de azúcar sin refinar por cada muestra de carbón.

$$\text{Volumen de solución} = (\text{Número de muestras} + 1) \cdot 50\text{ml}$$

$$\text{g de azúcar} = (\text{Número de muestras} + 1) \cdot 5\text{g}$$

- Se colocan en un vaso de precipitados los gramos de azúcar determinados en el numeral anterior y se adiciona el agua destilada que se requiere para preparar la solución, el volumen de agua se mide en una probeta graduada.

- Se mezcla la solución empleando el agitador magnético hasta que todo el azúcar se halla disuelto.
- Se calienta la solución hasta alcanzar una temperatura de 80C y se retira inmediatamente de la fuente de calor.
- La solución se filtra al vacío en un filtro Whatman #5 y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- Se ajusta el pH de la solución azucarada a 7 con NaOH 0.1 N.
- Se mide la absorbancia de la solución azucarada en un espectrofotómetro a 520 nm, la lectura debe estar entre 0.390 y 0.410. En caso de que la lectura de la solución sea superior a 0.410, se adiciona agua destilada para disminuir la lectura al rango establecido. Si la lectura es inferior a 0.390 se prepara una solución nueva.

- **Análisis de la muestra**

- Se determina el contenido de humedad de la muestra. En caso de ser carbón granular, este se debe pasar por malla 325.
- Se pesan 0.46 g de carbón en base seca.
- Con pipeta se toman 50 ml de la solución azucarada dentro de un erlenmeyer de 250 ml y se adiciona el carbón.
- Luego se calienta la suspensión y se deja hervir durante 30 s.
- Concluido el tiempo de ebullición, se filtra la suspensión al vacío a través del papel Whatman #5.
- Se enfría la solución filtrada a temperatura ambiente y se mide la absorbancia de la solución a 520 nm, calibrando el cero con agua destilada.

- **Cálculos**

$$\text{Porcentaje de decoloración} = \frac{(A_{\text{Melaza}} - A_{\text{Muestra}}) \cdot 100}{A_{\text{Muestra}}}$$

$$RE = \frac{\% \text{ de decoloración de la muestra}}{90\% \text{ de decoloración del carbón patrón}}$$

Donde:

RE: Índice relativo de melaza.

A: Absorbancia.

A.3. Determinación del índice de azul de metileno

- **Principio**

El índice de azul de metileno se define como el número de mililitros de una solución estándar de azul de metileno decolorada por 0.1 g de carbón activado.

- **Reactivos**

Solución de azul de metileno. Se disuelve una cantidad equivalente a 1200 mg de azul de metileno puro, en 1000 ml de agua en un balón volumétrico. A continuación se deja en reposo la solución, durante unas horas.

Se verifica la solución diluyendo 5 ml con ácido acético 0.25% v/v a un litro en un balón volumétrico. Luego se mide la absorbancia a 620 nm. La absorbancia debe ser 0.840 +/- 0.01. Si la absorbancia es mayor, se diluye con agua, si es menor se descarta la solución y se prepara nuevamente.

- **Preparación de la muestra**

El carbón activado granulado se pulveriza hasta menos de 0.1 mm y se seca.

- **Procedimiento**

Se pone en contacto 0.1 g de la muestra de carbón activado con 25 ml de solución de azul de metileno en un frasco provisto con una tapa de vidrio, luego se agita hasta que ocurra la decoloración y a continuación se agregan otros 5 ml de solución de azul de metileno y se agita nuevamente hasta su decoloración. Se repite la adición de azul de metileno en porciones de 5 ml mientras ocurra la decoloración en un intervalo de 5 min.

Se anota el volumen total de la solución decolorada por la muestra y se repite el ensayo para confirmar el resultado obtenido.

Nota: Se debe establecer un ensayo preliminar para definir si se hace una adición inicial de azul de metileno de 5 ml con posteriores adiciones de 1 ml.

- **Resultado**

El volumen de azul de solución de azul de metileno decolorado expresado en ml es el índice de azul de metileno del carbón activado.

B. Analisis por tamizado, tamaño y densidad del sólido

B.1. Analisis por tamizado

Para medir el tamaño, y la distribución de tamaños, de las partículas en el intervalo de tamaños comprendidos entre 3 y 0.0015 pulgadas, se utilizan tamices normalizados.

Para realizar un análisis se coloca un conjunto de tamices normalizados acoplados verticalmente, con el tamiz más pequeño en el fondo y el más grande en la parte superior. La muestra se coloca en el tamiz superior y el conjunto se somete a sacudidas mecánicas durante un tiempo determinado, recomendado 20 minutos. Las partículas retenidas sobre cada tamiz se retiran y se pesan, y las masas de los incrementos individuales sobre cada tamiz se convierten en fracciones másicas o en porcentajes de masa de la muestra total. Las partículas que pasan a través del tamiz más fino se recogen en una tapadera (o colector) situada en el fondo de la columna de tamices.

Los resultados de un análisis por tamizado se tabulan para mostrar las fracciones másicas de cada incremento sobre el tamiz en función del intervalo del incremento del tamaño de las mallas. Puesto que las partículas que son retenidas por un tamiz han pasado a través del tamiz situado inmediatamente encima de él, se necesitan dos números para especificar el intervalo de tamaños: uno para el tamiz a través del cual pasa la fracción y otro para el tamiz sobre el que es retenida [25].

Existen dos tipos de análisis granulométricos: diferencial y acumulativo. El análisis diferencial se da cuando la información obtenida del análisis de tamaño de las partículas se tabula expresando la fracción de tamaño o de número de cada incremento de tamaño en función del medio de las partículas o del intervalo de tamaños en el incremento. El análisis acumulativo se obtiene sumando consecutivamente los individuales comenzando con el que tiene las partículas más pequeñas y tabulando o representando las sumas acumulativas frente al diámetro máximo de las partículas en el incremento. Este análisis puede expresarse en función de la fracción acumulativa menor o mayor.

Los cálculos del tamaño medio de partícula, del área superficial específica o de la población de partículas de una mezcla pueden basarse tanto en el análisis diferencial como

en el acumulativo. En principio, los métodos basados en el análisis acumulativo son más precisos que los basados en el diferencial, ya que cuando se utiliza el acumulativo no es necesario suponer que todas las partículas de una misma fracción son de igual tamaño. Sin embargo la exactitud de las medidas de tamaño de las partículas raramente es lo suficientemente grande como para justificar el uso del análisis acumulativo, y los análisis casi siempre se basan en el análisis diferencial.

B.2. Tamaño de partícula

Para cualquier partícula equidimensional puede especificarse su diámetro. Por convenio los tamaños de las partículas se expresan en diferentes unidades dependiendo del intervalo de tamaños que intervienen. Las partículas gruesas se miden en pulgadas o milímetros, las finas en función de la luz del tamiz y las muy finas en micrómetros o nanómetros.

B.3. Densidad del material

Para materiales porosos como el carbón se pueden considerar tres tipos diferentes de densidades [26]:

- Densidad real: Se define como el peso de una unidad de volumen del sólido libre de poros. Para determinarla se hace necesario llenar con un fluido la estructura del poro, para lo cual es necesario que no interactue con el sólido. Ningún fluido llena completamente los poros del carbón y los materiales carbonaceos, por lo que se debe considerar la densidad real bajo este criterio. Entre los fluidos utilizados se encuentran el gas helio y el agua. La molécula de helio es pequeña y la capacidad de penetración en los poros del carbón o sus productos es alta, mientras que el agua no puede desplazar el aire presente en los poros lo cual da como resultado unas densidades reales bajas.

- Densidad de partícula: Se define como el peso por unidad de volumen incluyendo los poros y grietas. Un método para determinarla se basa en el hecho de que a presión atmosférica el mercurio no penetra los poros y para lograrlo es necesario forzarlo aplicando

presión. La densidad puede determinarse a partir del volumen de mercurio desplazado a diferentes presiones.

- Densidad aparente: Se determina por el método del picnómetro, aunque este presenta variaciones en el tiempo, presumiblemente debido al aire presente en los microporos que no ha sido desplazado completamente por el líquido. La densidad aparente de un sólido poroso depende del tamaño de partícula, de la distribución de poros en el sólido, del tamaño molecular del fluido, del su grado de interacción con el sólido (hinchamiento y efectos superficiales) y del tiempo requerido para la penetración del fluido. Para el método del picnómetro, la densidad se calcula como:

$$\rho = \frac{m}{(p + m - G)}$$

Donde:

p : es el peso del picnómetro lleno de líquido, g

m : es la masa del sólido, g.

G : es el peso del picnómetro con líquido + sólido, g

La densidad es ventajosa ya que hay más libras de carbón en menos espacio al almacenar el producto. También un carbón de alta densidad ocupa menos espacio en un filtro de purificación, etc.

También se debe considerar la densidad de bulto o embalaje, la cual se expresa en kg/m³, y se determina midiendo en una probeta graduada el volumen aparente de una masa predeterminada del sólido, tratando de mantener una buena distribución del sólido y evitando la segregación de las partículas.

C. Tablas de resultados de los análisis granulométricos, próximos y de las pruebas de calidad para las los inquemados de las cenizas de las tres empresas.

Tabla 1. Granulometría y Análisis Próximo: Cervecería Unión

Nº Malla	Diámetro [mm]	Alimento [g]	Rechazo [g]	Cernido [g]	Humedad [%]	Cenizas [%]	Volátil [%]	Carbono fijo [%]
40	0,417	230,6	12,3	218,3	9,0	12,2	6,2	72,6
60	0,295	218,3	15,7	202,6	7,9	27,5	6,5	58,1
100	0,147	202,6	30,2	172,4	3,2	67,9	5,8	23,1
120	0,124	172,4	19,8	152,6	1,8	81,8	5,9	10,5
140	0,104	152,6	15,8	136,8	1,6	88,4	7,3	2,7
Colector		136,8	136,8	0,0	1,0	91,0	8,0	0,0

Tabla 2. Granulometría y Análisis Próximo: Ladrillera San Cristobal

Nº Malla	Diámetro [mm]	Alimento [g]	Rechazo [g]	Cernido [g]	Humedad [%]	Cenizas [%]	Volátil [%]	Carbono fijo [%]
30	0,589	177,2	45,3	131,9	6,6	14,4	14,5	64,5
40	0,417	131,9	22,3	109,6	6,1	31,4	18	44,5
60	0,295	109,6	56,3	53,3	8,1	46,8	14,3	30,8
100	0,147	53,3	19,8	33,5	5,8	61,3	11,4	21,5
140	0,104	33,5	15,8	17,7	3,8	68,9	10	17,3
Colector		17,7	17,7	0,0	2,8	77,0	9,1	11,1

Tabla 3. Granulometría y Análisis Próximo: Gravetal

Nº Malla	Diámetro [mm]	Alimento [g]	Rechazo [g]	Cernido [g]	Humedad [%]	Cenizas [%]	Volátil [%]	Carbono fijo [%]
40	0,417	281,7	71,3	210,4	7,2	14,8	5,9	65,0
60	0,295	210,4	46,7	163,7	6,1	32,1	9,7	41,4
100	0,147	163,7	49,7	114,0	6,4	38,5	7,2	28,0
120	0,124	114,0	11,5	102,5	4,2	42,3	7,2	17,2
140	0,104	102,5	21,3	81,2	3,5	48,0	6,6	9,2
Colector		81,2	81,2	0,0	2,9	48,8	6,1	8,5

Tabla 4. Análisis próximo para las tres muestras

Muestra	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Cenizas [%]	Carbono fijo [%]	Materia Volátil [%]	Humedad [%]
Cervecería Unión	Original	-	19.8	65.4	6.4	8.4
	750	0	25.8	62.8	5.4	6.0
	800	0	22.5	67.3	4.9	5.3
	850	0	12.9	77.5	5.1	4.5
Ladrillera San Cristóbal	Original	-	21.6	56.7	15.2	6.5
	750	0	9.4	78.9	5.9	4.9
	800	0	19.7	70.4	5.5	3.5
	850	0	15.7	76.0	5.3	3.0
Gravetal	Original	-	32.3	56.2	5.3	6.2
	750	0	30.3	60.6	4.0	5.2
	800	0	22.0	69.2	3.9	4.9
	850	0	17.8	75.0	3.7	3.5

Tabla 5. Puebas de calidad y cenizas: Cervecería Unión.

Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Adsorción Yodo ¹	Adsorción Azul de Metileno ²	Reactividad relativa en Melaza (RE) ³	Cenizas [%]
750	0	240	1	36.58	25.8
	30	212	2	48.58	23.3
	60	184	1	36.02	19.0
	90	241	1	45.79	23.3
	120	157	1	40.76	16.1
800	0	234	2	48.02	22.5
	30	199	2	59.75	25.1
	60	284	3	70.36	20.6
	90	223	3	75.66	22.4
	120	187	1	48.02	16.5
850	0	295	2	77.34	12.9
	30	302	3	75.38	8.5
	60	278	4	74.82	8.6
	90	264	4	72.03	8.8
	120	378	4	58.07	11.0

1 Unidades Índice de Yodo: (mg de yodo adsorbido)/(g de carbón seco).

2 Unidades de adsorción de azul de metileno: (ml de solución de azul de metileno)/(0.1 gr de carbón seco)

3 Unidades de RE: (% de decoloración de la muestra)/(90% de decoloración del carbón)

Tabla 6. Pruebas de calidad y cenizas: Ladrillera San Cristobal.

Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Adsorción Yodo ¹	Adsorción Azul de Metileno ²	Reactividad relativa en Melaza (RE) ³	Cenizas [%]
750	0	89	0	16,76	9,4
	30	81	0	12,01	9,6
	60	71	0	12,85	9,0
	90	79	0	9,78	9,9
	120	87	0	6,71	10,5
800	0	110	0	15,36	19,7
	30	130	0	17,31	21,4
	60	95	0	10,06	17,3
	90	98	0	19,00	25,0
	120	107	0	15,10	19,8
850	0	80	0	16,21	15,7
	30	98	0	8,66	15,6
	60	136	0	19,55	18,4
	90	145	0	14,80	19,3
	120	221	0	21,51	13,0

1 Unidades Índice de Yodo: (mg de yodo adsorbido)/(g de carbón seco).

2 Unidades de adsorción de azul de metileno: (ml de solución de azul de metileno)/(0.1 gr de carbón seco)

3 Unidades de RE: (% de decoloración de la muestra)/(90% de decoloración del carbón)

Tabla 7. Pruebas de calidad y cenizas: Gravetal

Temperatura [°C]	Tiempo [min]	Adsorción Yodo ¹	Adsorción Azul de Metileno ²	Reactividad relativa en Melaza (RE) ³	Cenizas [%]
750	0	200	0	74,55	30,3
	30	253	0	69,52	18,7
	60	232	0	73,44	14,2
	90	244	0	63,95	13,4
	120	293	0	58,64	18,1
800	0	215	4	66,75	22,0
	30	298	4	68,97	16,4
	60	302	4	66,18	15,0
	90	377	4	87,95	13,7
	120	339	3	64,22	17,9
850	0	244	3	64,50	17,8
	30	310	3	81,25	12,3
	60	406	4	72,32	16,9
	90	329	4	70,65	18,8
	120	224	3	66,74	28,9

1 Unidades Índice de Yodo: (mg de yodo adsorbido)/(g de carbón seco).

2 Unidades de adsorción de azul de metileno: (ml de solución de azul de metileno)/(0.1 gr de carbón seco)

3 Unidades de RE: (% de decoloración de la muestra)/(90% de decoloración del carbón)