

CARACTERIZACIÓN DE CARBONES DE LA REGIÓN CARBONÍFERA DE COAHUILA (MÉXICO), PARA LA DETERMINACIÓN DE DISPERSIÓN, FORMAS GEOMÉTRICAS, CONCENTRACIÓN Y TIPOS DE AZUFRE PRESENTES

Martín Corona^{1*}, Jesús Camporredondo², Adrián García², Luis Camacho³, Rumualdo Servín²

1: Doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Facultad de Ciencias Químicas (U. A. de C.). Saltillo, México

2: Investigador, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (U. A. de C.). Monclova, México.

3: Investigador, Escuela Superior de Ingeniería (U. A. de C.). Nueva Rosita, México

*Contacto: corona_2316@hotmail.com

RESUMEN

El agotamiento de yacimientos de carbón con bajo contenido de azufre de la región carbonífera de Coahuila (México), explotados desde 1884, representa un reto tecnológico para seguir aprovechando este recurso, en los procesos metalúrgicos y de generación de energía, bajo cumplimiento de normativas ambientales. Una alternativa viable para la remoción de parte del azufre contenido en el carbón consiste en la bio-desulfurización empleando la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* y especies nativas. La primera fase de esta investigación consiste de una caracterización exhaustiva del carbón con el propósito de determinar las concentraciones y tipos de azufre contenidos. Los carbones caracterizados pertenecen a las sub-cuencas de Sabinas: Sabinas, Saltillo-Lampacitos. La caracterización incluye: Análisis próximo, y petrográfico. Se adecuaron técnicas de preparación y observación de muestras para determinar la dispersión, forma geométrica y concentración de las partículas sulfurosas. El azufre total se determinó empleando un analizador de la marca Leco modelo S-632 bajo la norma ASTM D 4239-97 método "C" y ASTM D 3177-89. El azufre inorgánico encontrado en forma de sulfuros y sulfatos; la piritita es el azufre inorgánico presente en mayor proporción, estos se determinaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDX) y Difracción de Rayos-X (DRX).

El rango de los carbones analizados se obtuvo mediante análisis petrográfico, se analizó la reflectancia de la vitrinita y el conteo maceral, en un microscopio de luz polarizada LEICA DM4500 P.

Palabras Clave: *Petrografía de carbón, formas de azufre, Análisis MEB-EDS.*

ABSTRACT

The depletion of coal deposits with low sulfur coal region of Coahuila (Mexico) operated since 1884, represents a technological challenge to further harness this resource in metallurgical processes and power generation, under environmental compliance standards. A viable alternative to remove the sulfur in coal is the bio-desulfurization using bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* and native species. The first stage of this research consists on characterize coal in order to determine the concentrations and types of sulfur content. Characterized coals belong to the sub-basins of Sabinas: Sabinas, Saltillo-Lampacitos. The characterization includes proximate analysis and petrographic. Preparation techniques were adapted and observation of samples was

made to determine the dispersion, geometric shape and sulphurous particle concentration. The total sulfur was determined by Leco brand analyzer model S-632 following the ASTM D 4239-97 method "C" and the ASTM D 3177-89. The inorganic sulfur found as sulfides and sulfates and the inorganic sulfur pyrite that is present in greater proportion, were determined by scanning electron microscopy (SEM-EDX) and X-ray diffraction (XRD).

The rank of the coals analyzed was obtained by petrographic analysis, we analyzed the vitrinite reflectance and maceral counts in a polarized light microscope LEICA DM4500 P.

Key Words: *Coal petrography, Sulphur forms, Analysis MEB-EDS*

1 INTRODUCCIÓN

De los 3.5 trillones de toneladas de reservas de combustibles fósiles del mundo, el carbón, el petróleo y el gas representan alrededor del 81, 17 y 2 % respectivamente [1]. El carbón es una roca sedimentaria muy heterogénea tanto en su composición orgánica (macerales) como inorgánica (minerales), y por esa razón se requieren técnicas analíticas que nos digan su composición [2]. El dióxido de azufre (SO₂) es uno de los productos de la combustión de este combustible y pertenece al grupo de sustancias más tóxicas que contaminan el medio ambiente [3].

En México se conocen yacimientos de carbón mineral desde el año 1850. La primera producción comercial de la que se tiene referencia se inició en el año de 1884 en el estado de Coahuila. La Región Carbonífera de Coahuila (RCC) es la más importante del país, aportando más del 90 % de la producción nacional del carbón, ubicada en la parte noroeste del estado; abarcando desde la región centro y extendiéndose hasta una pequeña parte del estado de Nuevo León; designada como "Cuenca Sabinas", misma que se divide en ocho sub-cuencas: Sabinas, Saltillo-lampacitos, San Patricio, San Salvador, las Esperanzas, Monclova, las Adjuntas y el Gavilán, con una superficie territorial de 10,000 km² [4].

La disminución en la calidad del carbón, producto del agotamiento de yacimientos con bajo azufre ha propiciado el uso de mezclas de carbones con alto y bajo contenido de azufre, así como la importación y compra de carbones de otras regiones, desplazando la producción local y en consecuencia en detrimento del aprovechamiento de los recursos energéticos de la región.

Los esfuerzos por remover el azufre del carbón parten de la caracterización, en este sentido se han realizado algunos trabajos reveladores empleando sofisticadas técnicas analíticas. Manoj y col.[1] obtuvieron imágenes que proporcionan el contenido de elementos como aluminio, potasio y azufre, así como fisuras, grietas y venas, para el cual se usó un Microscopio Electrónico de Barrido y Análisis de Energía Dispersiva de Rayos – X (MEB/EDAS) [5].

La caracterización de carbones, antes y después de ser lavados, proporcionan información detallada de los diferentes tipos y formas de azufre presentes, y constituye una base fundamental para el diseño de técnicas y procedimientos para la remoción de impurezas, principalmente el azufre y en consecuencia potenciar el aprovechamiento intensivo del carbón [6].

2 EXPERIMENTACIÓN

2.1 Muestras de carbón

Las muestras fueron proporcionadas por la planta lavadora Carbonífera de San Patricio S. A. de C. V., grupo CEMEX; las muestras procedían de las minas Gil Guerra y Álamo manto 2 A; de las sub-cuencas Saltillo-lampacitos y Sabinas, a las cuales se nombraron como: M-2 Carbón Todo Uno (CTU) y Carbón Lavado (CL), M-3 CTU y CL, respectivamente.

2.2 Análisis próximo

El análisis próximo integrado por: humedad, ceniza, materia volátil, carbón fijo, poder calorífico y azufre total, realizado bajo las normas ASTM D3173, D3174, D3175, D3175-01, D3177-89 y D 4239 - 97 METODO "C", respectivamente. Para determinar el azufre total se utilizó un equipo LECO S - 632; para el poder calorífico un analizador calorimétrico LECO AC 500.

2.3 Análisis petrográfico (conteo maceral y reflectancia de la vitrinita)

2.3.1 Preparación de muestras

Las muestras fueron tamizadas en las mallas +18 - 20, para obtener partículas de diámetro inferior a 1mm según la norma ISO-7404-2; posteriormente se montaron probetas cilíndricas de 2.54 cm y longitud de 2 cm, con resina y catalizador (EpixiCure-BUEHLER); las probetas se cortaron longitudinalmente por la mitad y se procedió a su preparación metalográfica hasta acabado espejo.

2.3.2 Conteo Maceral

El conteo maceral se realizó bajo la norma ASTM D 2799-05 (500 puntos), en un Microscopio de luz polarizada marca LEICA MD4500 P, con un objetivo de 50 aumentos de inmersión de aceite.

2.3.3 Reflectancia de la vitrinita

La reflectancia de la vitrinita (Ro) se llevó a cabo según la norma ASTM D2798, mismo microscopio que conteo maceral, el software empleado fue, MSP 200, calibrado con estándares de 0.898 y 1.704 % \pm 0.002.

2.4 Microscopio Electrónico de Barrido y Espectroscopia de Energía Dispersiva (MEB-EDS)

El análisis con el MEB-EDS, se efectuó en el CINVESTAV Unidad Saltillo, empleando un MEB Marca JEOL modelo JSM-7401F acoplado a EDS para el análisis micropuntual y mapa de distribución elemental.

3 PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Análisis próximo y petrográfico

La Tabla 1 resume los resultados del análisis próximo y petrográfico de los CTU y CL, comparativamente podemos observar que el contenido de Cnz así como el del S_T son considerablemente menores en las muestras lavadas. La Cnz se reduce en un 77 y 74 %; el S_T disminuyó 40 y 49 %, de las muestras M-2 y M-3, respectivamente, de lo cual sugiere que el azufre de mayor predominancia en estos carbones es del tipo pirítico, ya que el porcentaje removido por medios físicos es cercano al 50 %; aunado a esto se aprecia que el contenido de MV, CF y PC aumentan, como resultado de la remoción de una fracción de la Cnz.

El conteo maceral revela que el constituyente orgánico de mayor abundancia se la Vitritina, el cual aumenta en los CL, al remover la materia mineral. El % Ro, indica que el rango y clasificación de los carbones según la norma norteamericana USA – ASTM, se encuentran entre los Sub – Bituminosos tipo A y Bituminosos alto volátil tipo A.

Tabla 1. Análisis próximo y petrográfico de los CL y CTU de las Sub – Cuencas Saltillo-Lampacitos y Sabinas.

Sub cuenca	Muestra	Análisis próximo (% base seca)						Análisis petrográfico				% Ro
								Conteo Maceral (% vol.)				
		H	Cnz	MV	CF	S	PC (Kcal)	V	I	L	MM	
Saltillo-lampacitos	M-2 CTU	4.23	30.46	26.45	43.09	1.53	5,786	81.2	5.6	8.4	4.8	0.6663
Saltillo-lampacitos	M-2 CL	4.23	7.02	29.58	63.4	0.923	7,963	94.24	5	0.38	0.38	0.8347
Sabinas	M-3 CTU	4.5	29.24	24.73	46.03	2.09	5,744	65.85	15.44	14.63	4.08	0.8987
Sabinas	M-3 CL	4.5	7.64	28.39	67.93	1.07	7,830	84.08	11.11	1.48	3.33	0.7627

Humedad: H, Ceniza: Cnz, Materia Volátil: MV, Carbón Fijo: CF, Azufre Total: S_T, Poder Calorífico: PC, Azufre pirítico: S_p, Vitritina: V, Iniertinita: I, Liptinita: L, Materia mineral: MM.

3.2 Análisis por Microscopía electrónica MEB-EDS

En la Figura 1 se presenta la micrografía de la muestra M-2 CTU, se puede observar una estructura de partículas circulares pequeñas a las cuales se le realizó un análisis micropuntual y un mapeo de distribución de elementos (Figura 2); se determina la presencia de S_p, esto se infiere debido a las altas concentraciones de S y Fe en áreas coincidentes, misma que hace referencia a pirita framboidal. Adicionalmente la dispersión de Si, Al y O coincide espacialmente indicando que la materia mineral está compuesta de los óxidos de silicio y aluminio y óxidos complejos de estos elementos.

La micrografía de la Figura 3 y el mapa de distribución elemental de la Figura 4 de la muestra M-3 CTU presentan resultados similares. En los carbones lavados se encontraron concentraciones considerablemente menores de S_p en una distribución más aleatoria.

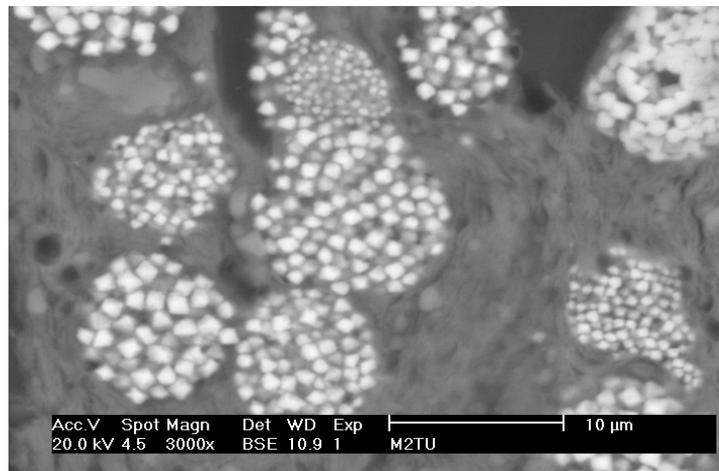


Figura 1. Micrografía de pirita framboidal de la M-2 CTU.

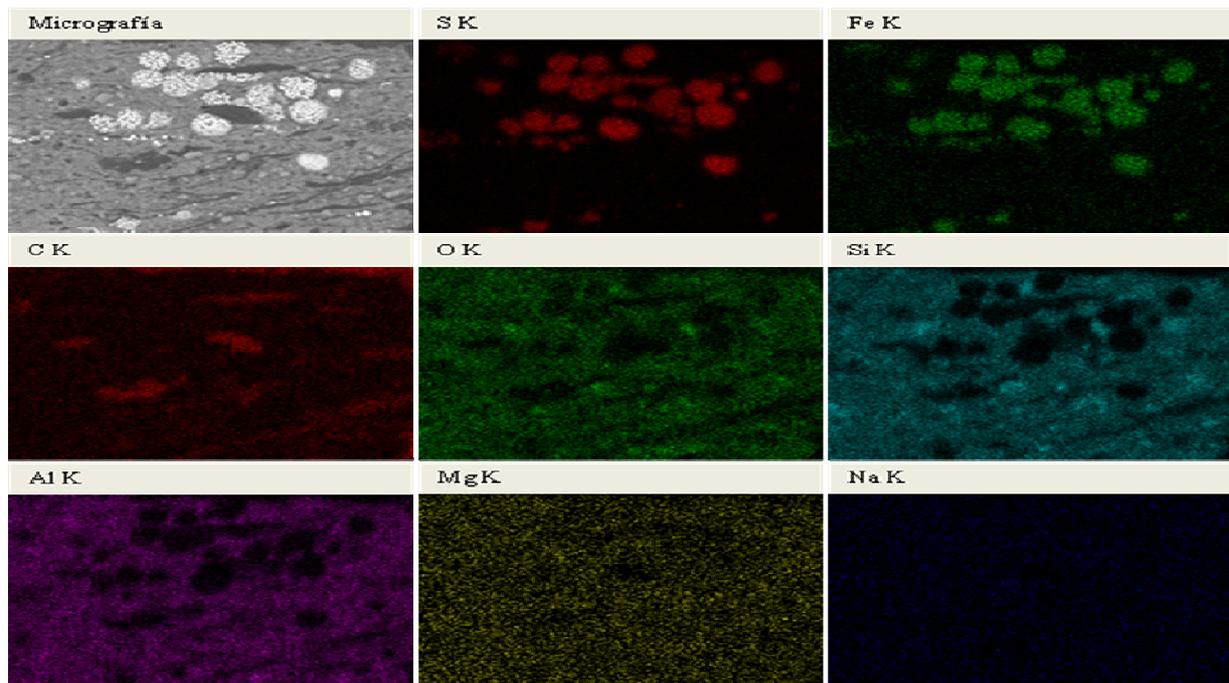


Figura 2. Mapa de distribución de elementos de la M-2 CTU.

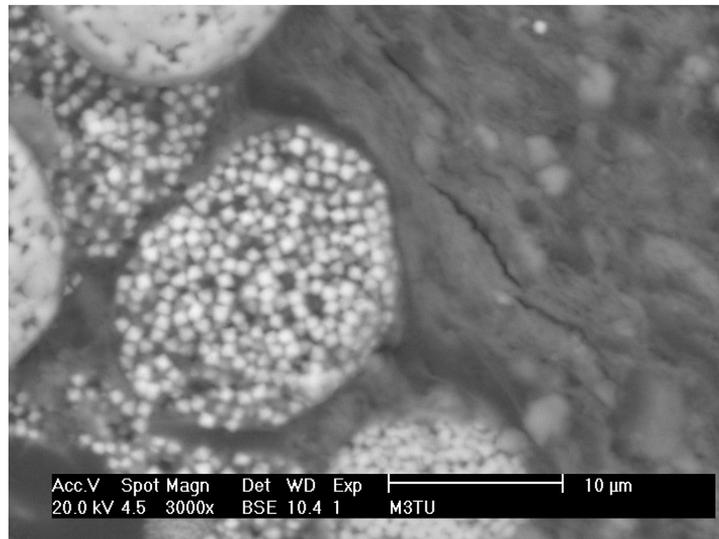


Figura 3. Micrografía de pirita framboidal de la M-3 CTU.

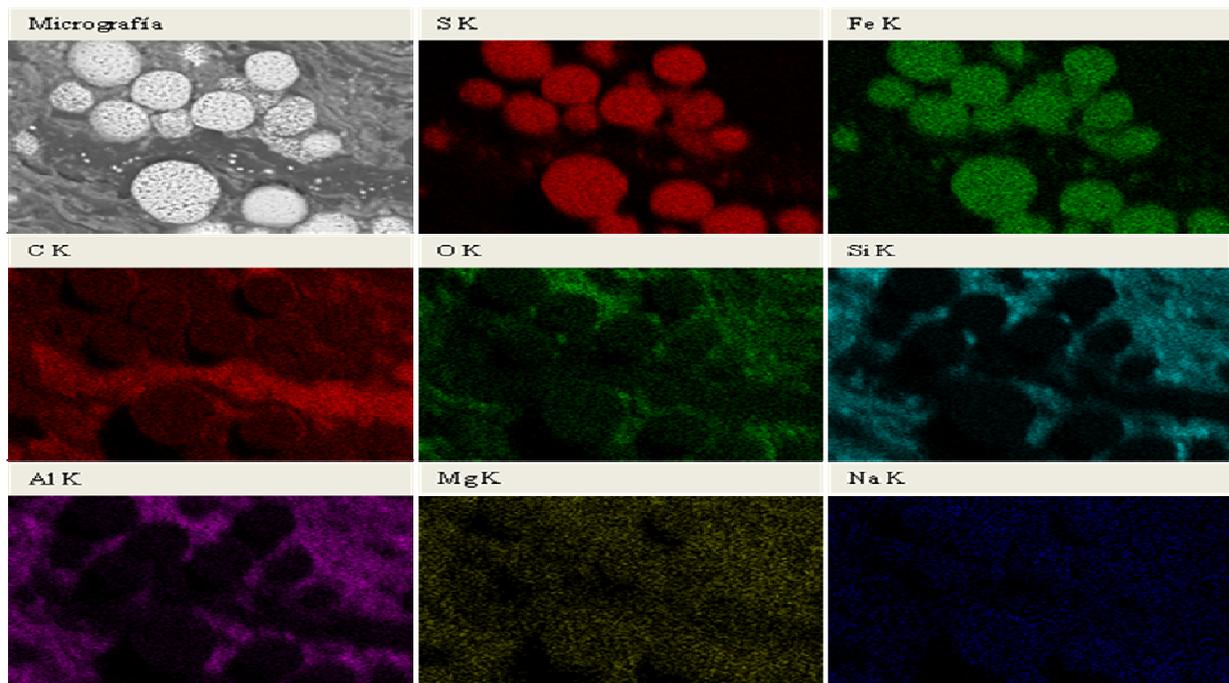


Figura 4. Mapa de distribución de elementos de la M-3 CTU.

4 CONCLUSIONES

La aplicación de las técnicas de caracterización es una herramienta valiosa para la determinación de las formas de azufre en el carbón. Este conocimiento constituye la base para el diseño y optimización de tecnologías enfocadas a la remoción de este elemento indeseable.

Los carbones de las Sub-cuencas; Saltillo-lampacitos y Sabinas de la Cuenca Sabinas de la RCC, contienen en su mayoría S_p , el cual debido a la forma geométrica circular que presenta, formada por pequeñas estructuras cristalinas, hace referencia a pirita framboidal ocluida en la materia mineral, misma que podemos corroborar con las concentraciones de S y Fe coincidentes en las mismas áreas de los mapas de distribución de elementos.

El análisis de % Ro reveló que los carbones de estas Sub-cuencas, se encuentran entre los Sub – Bituminosos tipo A y Bituminosos alto volátil tipo A, los cuales son coquizables. Los resultados del análisis próximo, indican que el medio físico remueve altos contenidos de ceniza, así como azufre pirítico.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Ivanov, I.P., “Main trends in the Biotechnological processing of Coals: a Review”, Solid Fuel Chemistry, Vol., 1, p.p. 4 – 7, 2007.
2. Gupta R., “Advanced coal characterization: A Review”, Energy and Fuel, Vol., 21, p.p. 451 – 460, 2007.
3. Cardona, I.C., Marquez, M.A., “Biodesulfurization of two Colombian coals with native microorganisms”, Fuel Processing Technology, Vol., 90, p.p.1099 – 1106, 2009.
4. Corona, R., Tritlla, J., Benavides, M.E., Piedad, N., Ferrusquía, I., “Geología, estructura y composición de los principales yacimientos de carbón mineral en México”, Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Tomo LVII, Num., 1, p.p. 141 – 160, 2006.
5. Manoj, B., Kunjomana, A.G., and Chandrasekharan, K.A. “Chemical leaching of low rank coal and its characterization using SEM/EDAX and FTIR”, Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 8, p.p. 821 – 823, 2009.
6. Huan He, Jin-lan Xia, Fen-fen Hong, Xiu-xiang Tao, Yun-wei Leng, Yi-dong Shao, “Analysis of sulfur speciation on chalcopyrite surface bioleached with Acidithiobacillus ferrooxidans”, Minerals Engineering, Vol., 28, p.p.60 – 64, 2012.