

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO- QUÍMICAS Y TEXTURALES DE LOS ÁNODOS A ESCALA DE LABORATORIO Y SUS MATERIAS PRIMAS

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar el Título
de Ingeniero Metalúrgico
Por el Br. Uricare Padrón Rael de la Trinidad

Puerto Ordaz, Junio de 2004

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO- QUÍMICAS Y TEXTURALES DE LOS ÁNODOS A ESCALA DE LABORATORIO Y SUS MATERIAS PRIMAS

Presentado Ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar el Título
de Ingeniero Metalúrgico
Por el Br. Uricare Padrón Rael de la Trinidad

Puerto Ordaz, Junio de 2004

ACTA

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el consejo de escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, para examinar el Trabajo Especial de Grado intitulado:

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y TEXTURALES DE LOS ÁNODOS A ESCALA DE LABORATORIO Y SUS MATERIAS PRIMAS

Presentado ante la ilustre **Universidad Central de Venezuela** por el Br. Uricare Padrón Rael de la Trinidad, dejan constancia de lo siguiente:

Hemos leído este trabajo y participado en su discusión, encontrando que el mismo es suficiente en contenido, calidad y extensión para cumplir con todos los requisitos establecidos para optar al título de Ingeniero Metalúrgico.

En fe de lo cual se levante la presente acta en Caracas a los siete (07) días del mes de Junio de 2004.

Prof. Ruth Bisbal

Tutor

Prof. Carlo Di Yorio
Jurado

Prof. Maribel Suárez
Jurado

RESUMEN

Uricare P. Rael de la T.

EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS Y TEXTURALES DE LOS ÁNODOS A ESCALA DE LABORATORIO Y SUS MATERIAS PRIMAS

**Tutor Académico: Prof. Ruth Bisbal. Tutor Industrial: Ing. Rafael Tosta.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y
Ciencia de los Materiales. 2004.**

Palabras Claves: Ánodos, brea de alquitrán, coque de petróleo calcinado, cabo, agregado seco, propiedades texturales.

La presente investigación se constituye para caracterizar las propiedades fisico-químicas de dos tipos de brea de alquitrán, dos tipos de coque de petróleo calcinado y ánodos elaborados a escala de laboratorio, donde también se caracterizaron las propiedades texturales a éstos dos últimos. La formulación de la mezcla anódica con la cual se elaboraron los ánodos a escala de laboratorio varió en los tipos de breas, en los tipos de coques y en las proporciones del agregado seco. El agregado seco esta formado por el coque de petróleo calcinado y el cabo.

Se empleó la técnica de petrografía para la caracterización de la propiedad textural, y así determinar el Índice de Textura Óptica (OTI) de los coques de petróleo calcinados y ánodos a escala de laboratorio, para la cual se utilizó un microscopio de luz polarizada con un objetivo inmerso en aceite. Se utilizó también la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido para identificar las estructuras presentes en dichos cuerpos, con la finalidad de determinar la afinidad de las breas de alquitrán con los agregados secos.

Se determinó que una alta concentración de sodio en las muestras VV1 y VV2 en comparación con sus equivalentes pero elaboradas con el Coque G, no conduce a un incremento en la reactividad al aire, demostrando así que existen coques menos sensibles que otros al ataque del sodio.

En lo que respecta a las formulaciones empleadas en esta investigación se encontró que las probetas VN2, es decir, las elaboradas con el Coque V, la Brea N y 77 % de coque de petróleo calcinado, presentan los mejores resultados en cuanto a las propiedades físico-químicas.

Se demostró que la influencia de la distribución de temperatura de los hornos de cocción sobre las probetas anódicas, no se puede estudiar a través del análisis de las propiedades físico-químicas de dichas probetas, ya que éstas no presentan diferencias representativas en lo que respecta a la ubicación de las probetas en los hornos.

Se encontró también que, los coques de petróleo calcinados con alto ordenamiento estructural, es decir, que tengan un alto valor del OTI y una alta densificación presentan menor reactividad al aire y al CO₂. El OTI de los coques de petróleo calcinados está influenciado marcadamente por el contenido de elementos metálicos presentes en el precursor de dichos coques. Y en lo que respecta a los ánodos se encontró que aquellos que presentan una distribución porcentual de las estructuras de forma creciente, muestran mejores resultados en lo que respecta a las propiedades físico-químicas estudiadas.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	1
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO II	3
FUNDAMENTO TEÓRICO	3
2.1 Coque de Petróleo	3
2.1.1 Coque retardado	4
2.1.2 Coque fluido	6
2.2 Coque de Petróleo Calcinado	6
2.2.1 Propiedades del coque de petróleo calcinado	7
2.3 Porosidad, Densidad y Contenido de Azufre	7
2.4 Impurezas del Coque y Reactividad	8
2.5 Dureza y Tamaño de Partícula	9
2.6 Parámetros que Definen un Coque de Petróleo Calcinado de Buena Calidad	10
2.6.1 Humedad	10
2.6.2 Volátiles	10
2.6.3 Cenizas	10
2.6.4 Densidad vibrada a granel	11
2.6.5 Densidad real	11
2.6.6 Densidad aparente	11
2.6.7 Granulometría	12
2.6.8 Resistividad eléctrica	12
2.7 Generalidades del Alquitrán	12
2.7.1 Clasificación del alquitrán	13
2.7.2 La brea de alquitrán y sus características	14

2.7.3 Componentes fundamentales de la brea de alquitrán	15
2.7.3.1 Insoluble en tolueno	17
a) Resinas betas (β)	17
2.7.3.2 Insolubles en quinoleína	18
a) Resinas alfas (α)	18
b) Insolubles en quinoleína natural o primaria	18
c) Insolubles en quinoleína “secundarios o mesofases”	19
d) Insolubles en quinoleína “sucios”	19
2.7.5 Punto de ablandamiento	22
2.7.6 Carbón fijo	22
2.7.7 Densidad específica	22
2.7.8 Cenizas	22
2.7.9 Relación C/H	23
2.7.10 Mojabilidad de la brea	23
2.8 Ánodos Reciclados (Cabos)	24
2.9 Formulación de la Mezcla Anódica	24
2.9.1 Porcentaje de cabo	25
2.9.2 Procedimiento de mezclado	26
2.10 Pasta Anódica	26
2.11 Proceso de Compactación	27
2.12 Cocción de Ánodos	27
2.12.1 Unión entre el agregado seco y el carbón residual	28
2.12.2 Etapa de cocción	29
2.12.2.1 Pre calentamiento	29
2.12.2.2 Fuego directo o cocción principal	30
2.12.2.3 Enfriamiento	31
2.13 Requerimientos para la Producción de un Ánodo de Buena Calidad	31
2.14 Propiedades Físicas y Químicas de los Ánodos Precocidos	32
2.14.1 Permeabilidad al aire	33

2.14.2 Densidad aparente	33
2.14.3 Conductividad térmica	34
2.14.4 Resistividad eléctrica específica	35
2.14.5 Reactividad al carbono	35
2.14.6 Reactividad al aire	37
2.14.7 Resistencia a la compresión y módulo de young	37
2.15 Textura Óptica	38
2.15.1 Estructura y textura	38
2.15.2 Petrografía	38
CAPÍTULO III	41
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	41
3.1 Materias Primas	41
3.2 Evaluación de las Propiedades Físico-Químicas de las Materias Primas	41
3.2.1 Análisis físico-químico para los coques de petróleo calcinado	41
3.2.2 Determinación del número de Blaine de los coques de petróleo calcinado	42
3.2.3 Análisis físico-químico para las breas de alquitrán	42
3.4 Elaboración de Ánodos a Escala de Laboratorio.	43
3.4.1 Preparación de la pasta anódica y elaboración de los ánodos a escala de laboratorio	43
3.4.2 Preparación de la mezcla y elaboración de los ánodos a escala de laboratorio	44
3.5 Identificación de las probetas anódicas	45
3.6 Densidad aparente de las probetas anódicas en verde	46
3.7 Cocción de las Probetas Anódicas a Escala Planta	47
3.8 Evaluación de las Propiedades Físico-Químicas de las Probetas Anódicas	49
3.8.1 Densidad aparente de las probetas anódicas cocidas	49
3.8.2 Resistividad eléctrica	49
3.8.3 Corte de probetas	49

3.8.4 Permeabilidad al aire	51
3.8.5 Conductividad térmica	51
3.8.6 Resistencia a la compresión	52
3.8.7 Reactividad al CO ₂	52
3.8.7 Reactividad al aire	53
3.9 Determinación del Índice de Textura Óptica (OTI) del Coque y los Ánodos a Escala de Laboratorio	55
3.10 Uso del Microscopio Electrónico de Barrido y la Técnica de EDS	56
CAPÍTULO IV	57
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	57
4.1 Análisis Físico-Químico para los Coques de Petróleo Calcinado	57
4.1.1 Determinación de la distribución granulométrica de finos de los coque de petróleo calcinado con el empleo de la técnica de número de Blaine	60
4.2 Análisis Físico-Químico para las Breas de Alquitrán	60
4.3 Análisis Físico-Químico de los Ánodos a Escala de Laboratorio	63
4.3.1 Densidad aparente	65
4.3.2 Curva de cocción	67
4.3.3 Resistividad eléctrica de las probetas anódicas	68
4.3.4 Resistencia a la compresión de las probetas anódicas	69
4.3.5 Permeabilidad al aire	70
4.3.6 Conductividad térmica	71
4.3.7 Reactividad al aire	72
4.3.8 Reactividad al CO ₂	76
4.4 Índice de Textura Óptica de los Coques de Petróleo Calcinado	79
4.5 Índice de Textura Óptica de los Ánodos a Escala de Laboratorio	88
CAPÍTULO V	102

CONCLUSIONES	102
RECOMENDACIONES	104
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105
APÉNDICE A	105
Resultados de los Ensayos Realizados a cada Probeta	105
APÉNDICE B	110
Espectros de los EDS	110
APÉNDICE C	119
Curva de Cocción de las Probetas Anódicas	119
APÉNDICE D	120
Distribución granulométrica de los finos de los coques de petróleo calcinado	120

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Esquema del proceso de obtención de coque verde.	8
Figura 2.2	Representación del reordenamiento estructural que se produce al calentar un producto carbonoso a elevadas temperaturas.	12
Figura 2.3	Representación esquemática del modo obtención de las resinas presentes en la brea de alquitrán.	16
Figura 2.4	Esquema del ensayo de conductividad térmica.	35
Figura 2.5	Esquema del ensayo de la reactividad al CO ₂ .	36
Figura 2.6	Reactividad selectiva del ánodo para con el CO ₂ y el O ₂ .	37
Figura 2.7	Esquema del análisis de la reactividad al aire.	37
Figura 3.1	Equipo RDC-161 para la fabricación de ánodos a escala de laboratorio.	43
Figura 3.2	Ubicación de los subgrupos VV1, VV2, VV3, VN1 y VN2 de las probetas anódicas en los hornos de cocción.	48
Figura 3.3	Ubicación del subgrupo VN3 de las probetas anódicas en los hornos de cocción.	48
Figura 3.4	Equipo utilizado para medir la resistividad eléctrica modelo RDC – 145.	49

Figura 3.5	Máquina cortadora de probetas.	50
Figura 3.6	Probetas anódicas de 20 mm. de longitud y 50 mm de diámetro.	51
Figura 3.7	Probetas anódicas de 60 mm. de longitud y 50 mm de diámetro.	51
Figura 3.8	Equipo modelo RDC-145 utilizado para la medición de la permeabilidad al aire.	51
Figura 3.9	Equipo modelo RDC-143 utilizado para la medición de la conductividad térmica.	52
Figura 3.10	Equipo modelo RDC-146 utilizado para el análisis de reactividad al CO ₂ .	54
Figura 3.11	Equipo agitador para las muestras de los ensayos de reactividad al aire y al CO ₂ .	54
Figura 3.12	Equipo modelo RDC-151 utilizado para el ensayo de reactividad al aire.	55
Figura 4.1	Distribución granulométrica de los coques de petróleo calcinados.	59
Figura 4.2	Relación del % de pérdida de masa con el % de coque de las probetas anódicas después de la cocción.	60
Figura 4.3	Relación entre la densidad aparente en verde y el porcentaje de coque de cada subgrupo probetas.	66
Figura 4.4	Relación entre la densidad aparente de las probetas ya cocidas y el porcentaje de coque de cada subgrupo.	66

Figura 4.5	Porcentaje de variación de las densidades de las probetas después de la cocción.	67
Figura 4.6	Relación entre la resistividad eléctrica y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	69
Figura 4.7	Relación entre la resistencia a la compresión y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	70
Figura 4.8	Relación entre la permeabilidad al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	71
Figura 4.9	Relación entre la conductividad térmica y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	72
Figura 4.10	Relación entre el porcentaje de polvo de la reactividad al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	73
Figura 4.11	Relación entre el porcentaje de residuo de la reactividad al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	74
Figura 4.12	Relación entre el porcentaje de reactividad al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	74
Figura 4.13	Relación entre el índice de reactividad selectiva al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	75
Figura 4.14	Relación entre el porcentaje de polvo de la reactividad al CO ₂ y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	76
Figura 4.15	Relación entre el porcentaje de residuo de la reactividad al CO ₂ y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	77
Figura 4.16	Relación entre el porcentaje de reactividad al CO ₂ y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	78

Figura 4.17	Relación entre el índice de reactividad selectiva al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.	78
Figura 4.18	Distribución porcentual de las microestructuras contenidas en cada Coque.	80
Figura 4.19	Reactividad al aire y distribución porcentual de las microestructuras presentes en cada coque.	81
Figura 4.20	Metales precursores de las reactividades y distribución porcentual de las microestructuras de los coques.	82
Figura 4.21	Anisotropía fluida gruesa correspondiente al Coque V, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	83
Figura 4.22	Dominio fluido correspondiente al Coque V, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	83
Figura 4.23	Pequeños dominios correspondientes al Coque V, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	84
Figura 4.24	Pequeños dominios y mosaicos gruesos correspondientes al Coque V, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	85
Figura 4.25	Anisotropía fluida gruesa, pequeños dominios y mosaicos gruesos correspondientes al Coque G, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	86
Figura 4.26	Dominio correspondiente al Coque V, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	86
Figura 4.27	Anisotropía fluida media correspondiente al Coque G, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	86
Figura 4.28	Anisotropía fluida gruesa y dominios fluidos, correspondiente al Coque G, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	86

Figura 4.29	Estructura fibrosa elongada del Coque V y el espectro del EDS de la partícula clara denotada con el rectángulo rojo. (MEB), 500X.	83
Figura 4.30	Estructura fibrosa lameliforme, Coque V. (MEB), 200X.	85
Figura 4.31	Presencia de grietas del Coque V y el espectro del EDS general. (MEB), 24X.	85
Figura 4.32	Presencia de poros en el Coque G y el espectro del EDS general. (MEB), 25X.	87
Figura 4.33	Estructura fibrosa elongada. Coque G. (MEB), 300X.	87
Figura 4.34	Estructura fibrosa elongada y lameliforme. Coque G. (MEB), 151X.	87
Figura 4.35	Distribución porcentual de las microestructuras contenidas en cada probeta anódica.	89
Figura 4.36	Relación entre permeabilidad al aire y la distribución porcentual de las microestructuras presentes en cada probetas anódicas.	90
Figura 4.37	Anisotropía fluida gruesa y dominios fluidos, correspondiente a la muestra VV2-426, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	91
Figura 4.38	Dominios fluidos correspondiente a la muestra VV2-426, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	91
Figura 4.39	Pequeños dominios y mosaicos de grano grueso correspondiente a la muestra VV2-426, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	91
Figura 4.40	Micrografía de baja magnificación de la muestra anódica VV2-426. (MEB), 25X.	91

Figura 4.41	Micrografía de la muestra anódica VV2-426. (MEB), 80X.	92
Figura 4.42	Micrografía de la muestra anódica VV2-426 y el espectro de la zona remarcada por el rectángulo rojo. (MEB), 153X.	92
Figura 4.43	Densidad aparente de probetas ya cocidas y la distribución porcentual de las microestructuras.	93
Figura 4.44	Micrografía de baja magnificación de la muestra anódica VV3-445. (MEB), 25X.	93
Figura 4.45	Micrografía de la muestra anódica VV3-445 y los espectros de las zonas notadas por los rectángulos rojos. (MEB), 80X.	94
Figura 4.46	Micrografía de la muestra anódica VV3-445 y el espectro de la zona remarcada con el rectángulo rojo. (MEB), 152X.	95
Figura 4.47	Reactividad al aire de las probetas ya cocidas y la distribución porcentual de las microestructuras.	95
Figura 4.48	Dominios fluidos y pequeños dominios, correspondiente a la muestra VV3-445, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	96
Figura 4.49	Dominios correspondiente a la muestra VV3-445, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	96
Figura 4.50	Resistividad eléctrica de las probetas y la distribución porcentual de las microestructuras.	97
Figura 4.51	Conductividad térmica de las probetas y la distribución porcentual de las microestructuras.	98
Figura 4.52	Reactividad al CO ₂ de las probetas y la distribución porcentual de las microestructuras.	98

Figura 4.53	Mosaicos de grano grueso, medio y fino correspondiente a la muestra GN3-121, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	99
Figura 4.54	Dominio fluido correspondiente a la muestra GN3-121, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	99
Figura 4.55	Anisotropía fluida gruesa y dominio fluido correspondiente a la muestra GN3-121, Objetivo inmerso en aceite, 320X.	99
Figura 4.56	Micrografía de la muestra anódica GN3-121 y el espectro del EDS general. (MEB), 25X.	100
Figura 4.57	Micrografía de baja magnificación de la muestra anódica GN3-121.(MEB), 79x.	100

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1	Formulación utilizada para preparar las mezclas anódicas.	44
Tabla 4.1	Resultados físico-químico de los coques de petróleo calcinado.	57
Tabla 4.2	Resultados de los análisis físico-químico de las brea de alquitrán.	61
Tabla 4.3	Resultado de los análisis físicos de las probetas anódicas a escala de laboratorio.	63
Tabla 4.4	Resultado de los análisis físicos de las probetas anódicas a escala de laboratorio.	64
Tabla 4.5	Resultado de los análisis físicos de las probetas anódicas a escala de laboratorio.	64
Tabla 4.6	Resultado de los análisis químicos de las probetas anódicas a escala de laboratorio.	65
Tabla 4.7	Cantidad de puntos correspondientes a cada microtextura visualizados en un promedio de 420 campos.	79
Tabla 4.8	Índice de textura óptica correspondiente a cada coque.	80
Tabla 4.9	Cantidad de puntos correspondientes a cada microestructura visualizados en un promedio de 480 campos.	88
Tabla 4.10	Índice de textura óptica correspondiente a cada probeta anódica.	89

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En la Industria del Aluminio, específicamente en el proceso de reducción de la celda electrolítica, uno de los componentes de mayor importancia es el ánodo. Actualmente los ánodos empleados en la Empresa C.V.G. Aluminio del Caroní S.A. (ALCASA) tienen un promedio de vida útil entre 20 y 22 días.

Las pérdidas financieras en las plantas de reducción pueden ser millonarias cuando ocurre un deterioro prolongado en la calidad de los ánodos. Los efectos críticos no son solamente un consumo de ánodos mas alto sino como consecuencia de ello una deficiencia en la corriente y una reducción en la producción. El gasto energético, las horas hombres y las horas maquinas son mayores, la calidad del metal disminuye y los costos de reparación se incrementan.⁽¹⁾

La Gerencia Técnica de la C.V.G. Aluminio del Caroní S.A. (ALCASA) en conjunto con la Empresa C.V.G. Carbones del Orinoco C.A. (CARBONORCA) dirigen esta investigación con el fin de evaluar las propiedades fisico-químicas y texturales de la brea de alquitrán, coque de petróleo calcinado y ánodos a escala laboratorio variando las proporciones y el tipo del agregado seco, con el fin de obtener ánodos con mejoras en sus propiedades y con ello incrementar la *Calidad* y por ende su *Vida Útil*.

La elaboración de ánodos de buena calidad requiere de un estricto y riguroso cuidado en la selección de las materias primas, en el empleo de proporciones adecuadas de éstas, en una artesanal manufactura de los ánodos verdes y por último la metódica cocción de los mismos. En esta investigación se hizo un estudio de las materias primas, entre ellas: dos tipos de coque de petróleo calcinado, dos tipos de breas de alquitrán y cabo duro. Variando en tres proporciones el agregado seco y se evaluó la influencia de la distribución de temperatura del horno sobre las propiedades de los productos finales.

La importancia de esta investigación es lograr obtener a escala de laboratorio ánodos que arrojen las mejores propiedades posibles para luego ser empleadas a escala planta. Para ello se tomará la brea de alquitrán y el coque de petróleo calcinado que presenten mejor afinidad y ofrezcan una estructura con mayor tendencia anisotrópica, evaluando la variación de la proporción del coque en el agregado seco. Esta afinidad es evaluada a través de las texturas de las probetas anódicas con el empleo de técnicas de petrografía.

CAPITULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

2.1 Coque de Petróleo

En las refinerías de petróleo se produce, con cierta frecuencia, un exceso de fuel- óleo que puede hacer no económico el aprovechamiento de los diferentes productos. Esto ha llevado el procesamiento de los residuos del craqueo térmico y del craqueo catalítico para obtener un gasoil y un residuo sólido que constituye el coque verde. En la Figura 2.1, se presenta un esquema del proceso de obtención del coque verde.

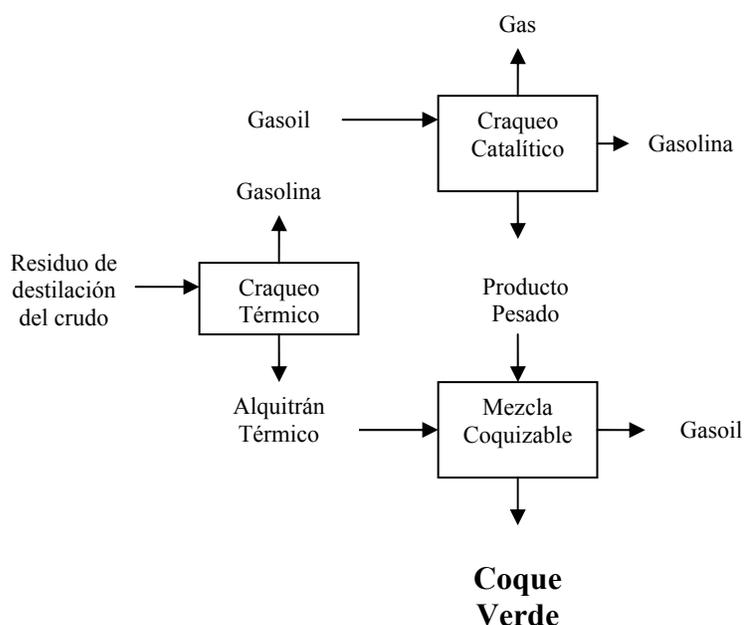


Figura 2.1 Esquema del proceso de obtención de coque verde.⁽²⁾

Entre los coques, se tienen dos tipos, originados por la tecnología de fabricación: coque retardado y coque fluido.

2.1.1 Coque retardado

Este es el principal proceso de fabricación de coque utilizado en la elaboración de ánodos para la electrolisis del aluminio. La fabricación del coque por este método implica la introducción de la alimentación en un reactor a la temperatura de coquización (483-510) °C. Este tratamiento causa vaporización parcial y craqueo suave. Luego la mezcla se lleva a un tambor para un craqueo adicional. Finalmente se fracciona el producto obtenido y luego se descarga. Se tiene por lo menos dos tambores: uno coquizando, mientras el otro se vacía.⁽³⁾

La formación de coque implica la transición de una alimentación isotrópica fluida, a través de cristales líquidos, hasta un carbón grafitizable óptimamente anisotrópico. Esta de la alimentación a coque comienza cuando la alimentación óptimamente isotrópica, es decir, con una orientación molecular relativamente aleatoria, se calienta por encima de 390 °C. En este intervalo de temperatura el tamaño de las moléculas se incrementa como resultado de la polimerización, hasta que la formación de cristales líquidos lamelares se vuelvan energéticamente favorables. El término cristal líquido o mesofase se refiere a un sistema que posee un orden estructural mayor que el encontrado en líquidos isotrópicos normales pero que no es genuinamente cristalino, es decir, es un estado intermedio entre el estado sólido y el líquido. Estos cristales se reordenarán internamente y continuarán polimerizándose hasta formar el coque verde a una temperatura por encima de 497 °C.⁽⁴⁾

La estructura del coque depende de la temperatura, presión y tiempo de coquización. Un aumento en la presión baja la temperatura de aparición de la mesofase, una presión muy elevada ocasiona que las esférulas formadas durante al pirólisis no puedan crecer más de 1µm. ocasionando problemas en el desarrollo de la coalescencia.⁽⁵⁾

Por otra parte a medida que se incrementa la temperatura las moléculas aromáticas se polimerizan y condensan en mayor extensión para formar grandes redes aromáticas que originarán texturas cada vez más grandes.

Ciertos autores⁽⁶⁾ correlacionan la aparición de grandes unidades de textura óptica con la capacidad donatoria de hidrógeno de un coque. El fraccionamiento térmico de los residuos de petróleo a altas temperaturas induce la formación de radicales libres. Si los radicales no se estabilizan por hidrógenos transferibles y ocurre la carbonización en un estado viscoso puede combinarse con otras especies para formar un carbón isotrópico o de mosaicos finos.

Sin embargo, cuando los radicales están bien estabilizados debido a la transferencia de hidrógeno, los fragmentos inducidos térmicamente pueden estabilizarse como especies de bajo peso molecular. Estas especies mantienen una viscosidad relativamente baja en el sistema de carbonización, produciendo carbones con una amplia textura óptica.

Dependiendo del tipo de alimentación empleada se obtienen coques con diferentes estructuras. Aquellos derivados de fracciones aromáticas como alquitrán de craqueo térmico y aceites de unidades de craqueo catalítico, pertenecen a la familia de los coques aguja; estos se caracterizan por presentar partículas en forma de fibras rectas semejantes a agujas.

Los residuos parafínicos e intermedios, que son normalmente fondos de unidades de destilación al vacío y atmosférica, contienen una cantidad pequeña de resinas y asfáltenos que dan como resultado el coque esponja. Este tipo de coque es el que se emplea normalmente en la fabricación de ánodos para la industria del aluminio, su estructura está caracterizada por fibras largas y porros de forma alargada y lenticulares.

Los coques provenientes de fracciones de asfáltenos contienen una cantidad substancial de asfáltenos que tienden a dar como resultado un coque con estructura isotrópica y baja porosidad. Este coque no es recomendable para la fabricación de ánodos en la producción de aluminio debido a su elevada dureza, poca capacidad enlazante y alto contenido de impurezas.⁽⁷⁾

2.1.2 Coque fluido

Recibe este nombre de las instalaciones en la que se fabrica (calcinadores de lecho fluidizado). El coque producto de la descomposición térmica de los residuos de destilación del petróleo, se deposita sobre partículas de coque de descarga, desprendiendo los correspondientes volátiles que al combustionar mantienen el lecho entre 600 °C y 700 °C. Este tipo de coque es más duro que el coque retardado, por lo tanto el uso de este tipo de coque en la fabricación de ánodos es poco.

2.2 Coque de Petróleo Calcinado

El coque de petróleo calcinado es un producto obtenido por calcinación entre 1250 y 1400 °C de coque verde, produciéndose en él la deshidrogenación térmica y expulsión casi total de los restos de materias volátiles. El coque calcinado es prácticamente carbón con pequeñas cantidades de impurezas metálicas.

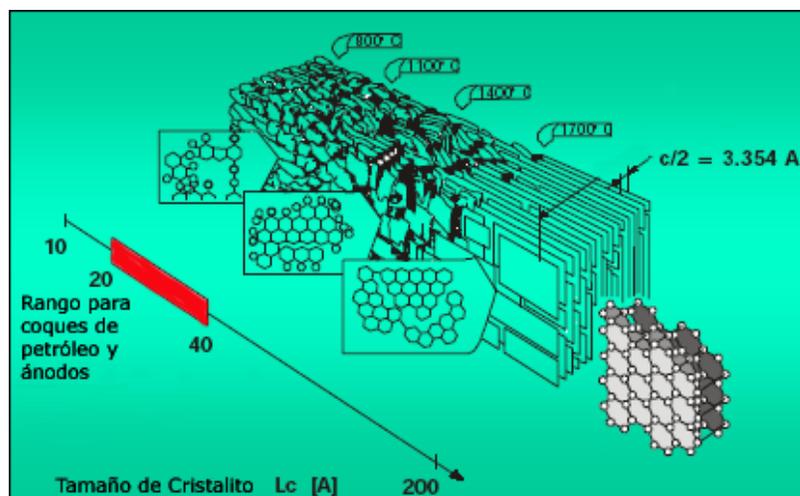


Figura 2.2 Representación del reordenamiento estructural que se produce al calentar un producto carbonoso a elevadas temperaturas.⁽⁸⁾

La calcinación se realiza mayoritariamente en dos tipos de hornos: rotatorios y de solera giratoria. En ellos se combustorean las materias volátiles. La temperatura y velocidad de calcinación condicionen las propiedades del coque.

El azufre por debajo de 1200 °C permanece en el coque y lo hace duro (Polimerización), por encima de 1600 °C se libera el coque del azufre, pero éste pierde sus propiedades mecánicas a la vez que se produce la expansión. En la Figura 2.2 se aprecia muy bien de forma gráfica las variaciones del parámetro de red L_c con la temperatura de calcinación, teniendo como rango 1100 y 1400 °C y una distancia entre cristalitas de 20 a 40 anstrom respectivamente para el coque de petróleo calcinado y ánodos.⁽²⁾

2.2.1 Propiedades del coque de petróleo calcinado

Las propiedades y características más estudiadas del coque de petróleo empleado para la elaboración de ánodos utilizados en el proceso electrolítico de reducción del aluminio, son:

- La porosidad, densidad y contenido de azufre del coque
- Impurezas metálicas
- Oxireactividad y carboxireactividad
- Dureza y tamaño de partícula
- Estructura del coque

Las propiedades dependen de tres aspectos fundamentales que son: el grado de calcinación, la estructura y las características físico-químicas. Del primer aspecto depende la densidad real, el parámetro de red L_c y la resistividad eléctrica, que tienen entre sí cierto grado de correlación. Del segundo depende la densidad aparente, la porosidad y la estabilidad del grano. Y por último las propiedades de reactividad, coeficiente de expansión térmica y la anisotropía dependen de las características físico-químicas.⁽²⁾

2.3 Porosidad, Densidad y Contenido de Azufre

El coque de petróleo utilizado para la manufactura de ánodos para la industria del aluminio se calcina para minimizar un subsiguiente encogimiento. El proceso también causa un cambio en el tamaño de los cristalitas que conforman el coque, lo que trae como

consecuencia un incremento de la densidad real. En la Figura 2.2 se observan los cambios estructurales que sufre el carbón en el proceso de calcinación. Adicionalmente el contenido de volátiles, humedad y de hidrogeno se reduce marcadamente con el tratamiento térmico, a la vez que el carbón fijo aumenta hasta el 99,80%.

Para coques con alto contenido de azufre, el tratamiento térmico causa la pérdida del azufre. La cantidad de azufre eliminada esta determinada por la temperatura que alcanza el proceso de calcinación, o en forma más precisa por el grado de cambio estructural que sufre el coque, ya que este lo determina la temperatura del tratamiento térmico, así como el tiempo de residencia a esta temperatura.⁽⁹⁾

Cualquier perdida de azufre, aunque sea pequeña esta acompañada por un cambio en la estructura del coque. En forma general la porosidad del coque aumenta sustancialmente y por ende su densidad aparente disminuye por encima de una temperatura de calcinación crítica. De igual forma, la eliminación del azufre durante la cocción de los ánodos incrementa la porosidad y como una consecuencia directa se obtiene el consumo del ánodo.

El contenido de azufre en los ánodos de carbón esta asociado con las reacciones del carbon con el oxígeno y el dióxido de carbono, teniéndose que al aumentar el contenido de azufre se produce un incremento en la combustión y una disminución de la oxidación con el CO_2 ⁽¹⁰⁾. Esto se debe a que un alto contenido de azufre casi siempre esta acompañado por una elevada cantidad de impurezas que catalizan la combustión del carbon, por ejemplo, el vanadio es uno de los catalizadores más importante para la oxidación con O_2 .

2.4 Impurezas del Coque y Reactividad

Las impurezas como V, Ti, Ni provienen del coque verde y, por lo tanto, del crudo; no así el Fe y el Si que se incorporan mayoritariamente en la operación y manejo.

El contenido de ceniza refleja la contaminación metálica, si se calcina el coque a altas temperaturas por encima de 1400 °C, se produce la pérdida de metales en forma de compuestos volátiles, pero este proceso purificador no es en principio rentable.

Los metales con papel de impurezas más nobles que el aluminio, tienen un efecto negativo, al reducirse preferiblemente en la electrólisis.

Sin embargo, no es menos importante el efecto que ciertas impurezas producen aumento de la reactividad y, por tanto, el consumo del coque. Este consumo adicional se llama consumo secundario y no se debe a la pura reacción de electrolisis.

La oxireactividad es un parámetro que expresa el consumo por unidad de tiempo del electrodo anódico debido a su reacción con el oxígeno del aire. La reacción que se presenta en este proceso es:



La carboxireactividad es el parámetro que expresa el consumo por unidad de tiempo del electrodo, debido a su reacción con el CO₂ (reacción de Boudouard):



Por efecto de diferencia de reactividad entre el carbón primario (coque) y el secundario (coque obtenido del aglomerante en la fabricación del electrodo) y, en particular si el coque secundario es más reactivo, se puede producir degradación del ánodo.⁽²⁾

2.5 Dureza y Tamaño de Partícula

Para el manejo y procesado del coque, son importantes la dureza y el tamaño. El tamaño tiene que ser suficiente para cumplir con la especificación del grueso. La dureza depende del contenido en S y O₂ del coque, así como la temperatura y forma de calcinación. El

tamaño de la partícula depende de la fragilidad, y por tanto, de la degradación de tamaño de grano en la descarga del coque verde y su posterior manejo.⁽²⁾

2.6 Parámetros que Definen un Coque de Petróleo Calcinado de Buena Calidad

Se consideran a continuación los parámetros que caracterizan a un coque de petróleo calcinado, analizándose su importancia y el valor del mismo siendo adecuado para el empleo en celdas electrolíticas de reducción de aluminio.

2.6.1 Humedad

Es un factor fundamental desde el punto de vista económico, aunque también genera problemas en la fabricación de la mezcla anódica por evolución de vapores de agua. Por lo que conveniente realizar un secado previo a su empleo. El contenido de humedad en el coque no debe sobre pasar el 0,4%.

2.6.2 Volátiles

Los volátiles existentes en el coque, pueden indicar la historia de su fabricación. Un exceso de volátiles en el coque verde refleja una mala operación de coquización. El coque calcinado posteriormente, tendrá más volátiles pero fundamentalmente será más poroso y disminuirá su densidad, consumiendo más brea, simultáneamente perderá características mecánicas y aumentara su reactividad. Los volátiles han de ser del orden de 0,25 – 0,30% para tener unos resultados satisfactorios en la fabricación de ánodos.

2.6.3 Cenizas

Ellas introducen en el electrodo un carácter contaminante incrementando la reactividad, el orden de magnitud debe ser de 0,25 – 0,30 % en los coques de buena calidad.

2.6.4 Densidad vibrada a granel

Esta es la densidad de empaquetado por vibración de una cierta fracción fina de un coque. Este ensayo esta normalizado por diferentes compañías. Dependiendo del ensayo, la vibración y la granulometría varían, así como las condiciones de descarga del coque.

Esta densidad vibrada a granel oBVD (BVD son las siglas de terminología en ingles) se ha manifestado como un valor fundamental, indicativo de la calidad del coque, ya que pone de manifiesto su potencial para producir un ánodo denso y por ende poco reactivo. Para obtener un ánodo de buena calidad y con un consumo adecuado de brea de alquitrán es preciso que el coque presente una densidad no menor a 870 Kg./m^3 , valores inferiores llevan a un deterioro a la calidad del ánodo que influirán en el rendimiento de la electrólisis y en el consumo del ánodo, también estos valores inferiores de la densidad trae como consecuencia un alto consumo de brea y por ende generando más reacciones secundarias.⁽²⁾

2.6.5 Densidad real

El interés por un ánodo denso implica la necesidad de un valor elevado de la densidad real; esta razón por la que se especifica que un valor menor de 2,04 para coques de petróleo no es admisible, siendo deseable un valor de 2,06. Es bueno destacar que de dos coques con el mismo volumen de poro, será mas denso el de mayor densidad real, sin embargo la porosidad afecta marcadamente la densidad del ánodo y, en algunos casos, sucede que un coque con alta densidad real puede dar lugar a un ánodo de baja densidad.

2.6.6 Densidad aparente

Es la determinada en función de la porosidad abierta. Un valor deseable es de $1,70 \text{ g/cm}^3$, no debiendo bajar de $1,65 \text{ g/cm}^3$.

2.6.7 Granulometría

La granulometría del coque debe ser suficientemente gruesa para tener un cierto contenido de gruesos que dan cierta resistencia mecánica al electrodo. Así, se especifica que, por encima de 1,54 mm. debe haber entre un 20 y un 25% y que todo el coque debe ser inferior a 30 mm.

2.6.8 Resistividad eléctrica

Este parámetro es muy importante por estarse caracterizando un producto que va hacer materia prima de un electrodo conductor, este valor estará normalmente entre 0,07 y 0,10 Ωcm .

2.7 Generalidades del Alquitrán

El alquitrán es un material altamente aromático y resinoso, producido por la deshidrogenación de grupos aromáticos de bajo punto de ebullición, tales como bicíclicos y tricíclicos. Bajo ciertas condiciones de tiempo y temperatura, los grupos alquílicos pueden separarse de las estructuras de anillos básicos dejando moléculas altamente reactivas, las cuales pueden estar en contacto con otro reactante, tal como componentes de tipo naftalénico que hayan perdido únicamente hidrógeno, ambas especies pueden llegar a condensarse para formar estructuras condensadas de cinco miembros que comienzan a tener una apariencia resinosa.

Estas reacciones de condensación permiten la formación de una estructura altamente aromática policondensada que constituyen al alquitrán. Dicho producto comprende una amplia gama componentes de diversos pesos moleculares que se extiende desde 150 a 5000 g/gmol, ^(11,12)

Existen dos fuentes para la obtención del alquitrán, ellas son carbón de hulla y residuos de petróleo altamente aromáticos, y es a partir de ellas que se obtiene brea de hulla y alquitrán de petróleo respectivamente.

2.7.1 Clasificación del alquitrán

- **Aglomerante:** Es una estructura altamente polimerizada, que tiene como finalidad unir los agregados durante el proceso de moldeo y cocción de un cuerpo de carbón.
- **Impregnante:** Es suficientemente fluido durante la temperatura de impregnación para poder entrar en la estructura porosa del carbón reduciendo la porosidad e incrementando la densidad del cuerpo.

El interés de esta investigación es estudiar el alquitrán de tipo aglomerante, ya que es empleado como materia prima ligante en la elaboración de ánodos de reducción para la industria del aluminio.

El alquitrán se evalúa en función de su composición y de su susceptibilidad para dar lugar a una brea de determinadas características en el proceso productivo.

Este se evalúa por:

- El contenido de brea
- El contenido de resinas alfas
- El contenido de carbón fijo de la brea a que da lugar
- El contenido de naftalina
- La densidad

2.7.2 La brea de alquitrán y sus características

La brea de alquitrán esta compuesta de una mezcla compleja de hidrocarburos aromáticos policondensados y heterocíclicos. La brea contiene a demás resinas alfas, especie de partículas carbonosas de tamaño próximo a una micra, formada por pirólisis de los gases de alquitrán.

Dependiendo del proceso de elaboración, la brea de alquitrán puede contener cantidades variables de mesofases, material anisotrópico, formado por especies químicas de alto peso molecular y configuración plana, que se presentan en forma de pequeñas esferas e insolubles en todo tipo de disolvente. La mesofase empieza a aparecer de un modo apreciable por encima de 380 °C. La velocidad de formación es lenta y aumenta con la temperatura.

Las sustancias precursoras de las mesofases en la brea son básicamente las que forman las resinas betas. La cinética de formación de las mesofases depende de la temperatura, de la viscosidad y de la reactividad de la brea.

El crecimiento de las mesofases es evitado por la presencia de sólidos del tipo de la resina alfa que tienden a situarse en las superficies de las esferas de las mesofases.

La brea de alquitrán como material ligante para la fabricación de ánodos se define en función de características y propiedades físico-químicas que acotan su comportamiento en el proceso de fabricación de ánodos y en su posterior utilización.

El proceso de aglomeración consiste en enlazar los cabos y la porción media de coque de petróleo calcinado con la matriz aglutinante, la matriz aglutinante esta formada por el fino de que coque y la brea de alquitrán, el papel que cumple dicha matriz es la de mojar los granos de coque y cabo y de esta forma penetrar en sus estructuras a través de los poros, al mismo tiempo la cantidad de ella que permanezca libre y dispersa entre las partículas

gruesas será la responsable de las propiedades reológicas de la mezcla, factor clave en la fuerte interrelación entre el proceso de mezclado, de compactación y cocción.⁽¹³⁾

Existe un compromiso entre la cantidad de brea de alquitrán que se debe añadir a la pasta anódica y las propiedades finales del ánodo, ya que un bajo contenido de la brea de alquitrán ocasionará baja resistencia mecánica, baja densidad aparente y alta resistencia eléctrica, mientras que un exceso causa deformación del ánodo y un excesivo aglomeramiento previo a la cocción. Esto evidencia que debe lograrse una proporción óptima de alquitrán-agregado, el cual debe ser determinado según el alquitrán que se emplee para la elaboración del ánodo.

Debido a que el proceso electrolítico para la obtención del aluminio se encuentra aproximadamente por el orden de los 930 °C, por ello las propiedades de la brea alquitrán a altas temperaturas son muy importantes, en términos de su capacidad para actuar como aglomerante en el proceso de producción de ánodos.

Antes de ser sometido a la cocción, la brea de alquitrán debe presentar ciertas características, tales como: poseer un alto rendimiento el lo que respecta al contenido de carbón fijo, mostrar un buen mojado y propiedades de adhesión para mantener juntas las partículas de coque y cabo, presentar un comportamiento aceptable de ablandamiento a la temperatura de mezclado y contener una cantidad mínima de cenizas.

Una vez que la brea de alquitrán pasa a ser coque aglomerante después del proceso de cocción del ánodo, éste debe ser fuerte, gozar de baja reactividad tanto con el CO₂ como con el O₂. La cantidad del coque aglomerante depende de la naturaleza química y física de la brea de alquitrán.⁽¹³⁾

2.7.3 Componentes fundamentales de la brea de alquitrán

Al ser la brea de alquitrán una mezcla compleja de muchos hidrocarburos es muy difícil dar con precisión que tipos de componentes presenta, sin embargo, a partir de una extracción

selectiva con solventes, tales como: tolueno, xileno, quinoleína y otros, se puede obtener residuos que se denominan resinas, impurezas sólidas, productos sólidos como consecuencia del craqueo térmico y también productos de coagulación.

Es importante que la naturaleza de los disolventes sea similar a los componentes de los aceites de la brea; de no ser así, se pueden producir floculaciones o coagulaciones de las micelas.

La determinación de insolubles da información sobre: el tipo de brea, uniformidad, control de especificación, posible tratamiento térmico, existencia de productos descompuestos, posible estabilidad y viscosidad, posible segregación de la pasta anódica o mojabilidad.

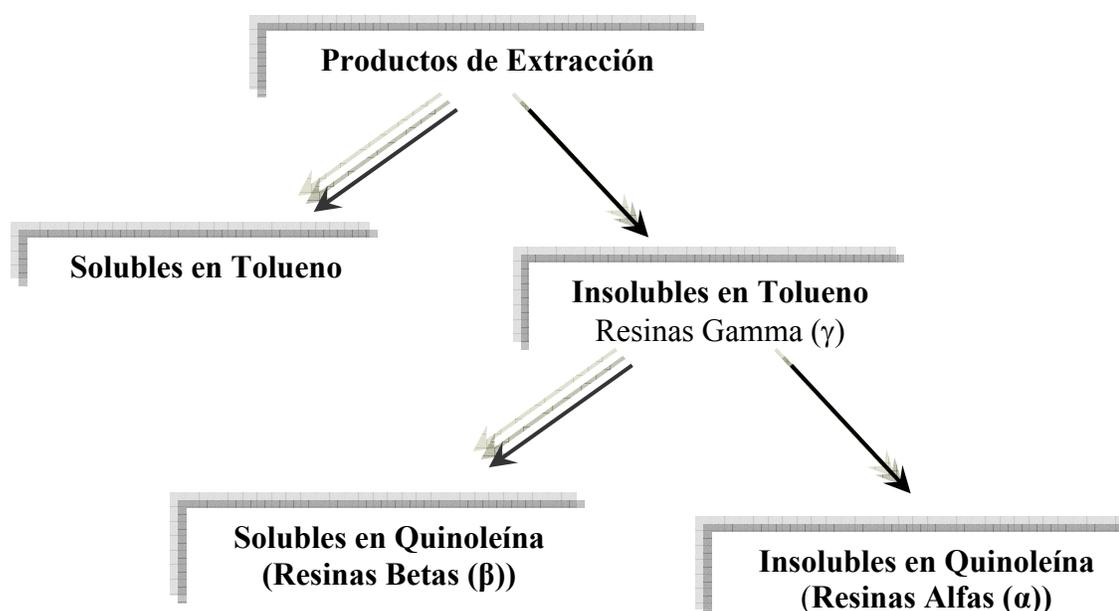


Figura 2.3 Representación esquemática del modo obtención de las resinas presentes en la brea de alquitrán.

La fracción soluble en tolueno constituye la fase aceitosa de la brea de alquitrán y esta formada por partículas finamente divididas de peso molecular relativamente alto, su estructura puede llegar a tener más de diez anillos benzoicos. Este grupo de hidrocarburos proporciona el poder aglutinante a la brea de alquitrán.⁽¹⁴⁾

Se puede esbozar de una manera general su contenido mediante la Figura 2.3.

2.7.3.1 Insoluble en tolueno

La parte insoluble en tolueno pero soluble en quinoleína se conoce como resinas beta (β), formada por moléculas aromáticas condensadas, presentando alto peso molecular. Tienen especial importancia en el proceso de mojado del agregado seco ya que contribuye con la formación de enlace entre las partículas de dicho agregado y con la brea de alquitrán. Son consideradas como las mejores formadoras de coque, tanto en calidad como en cantidad, esta característica de las resinas betas se califica como *valor de coque*^(15,16) también conocido como *Carbón Fijo*.

La fracción insoluble en tolueno (TI) se denomina resinas gamma (γ) es igual a la fracción de la brea insoluble en quinoleína (QI) mas las resinas beta.

$$TI = QI + RESINAS (\beta) \quad (2.3)$$

donde:

TI: Insoluble en Tolueno.

QI: Insoluble en Quinoleína.

a) Resinas betas (β)

Cuando el calentamiento de la brea se hace de un modo progresivo, las primeras reacciones conducen a la formación de oligómeros hasta alcanzar pesos moleculares próximos a 1000 g/gmol, con pérdida de H₂O, H₂ e hidrocarburos ligeros. Un tratamiento mas intenso conduce a la aparición de mesofases.

Los oligómeros se transforman en moléculas planas por reorganización interna y pérdida de hidrógeno formando resinas betas. Las resinas betas presentan entre 20 y 40 anillos aromáticos. La fracción de resinas beta se halla por diferencia, debido a que dicha resina es

insoluble en tolueno y soluble en quinoleína. Dicha fracción presenta un alto poder aglomerante por ende es de gran conveniencia su presencia en la brea.

2.7.3.2 Insolubles en quinoleína

Los insolubles en quinoleína pueden definirse como esferas individuales de hidrocarburos condensados, que tienen un diámetro que varía entre 0,2 a 1 micrón, estas esferas pueden llegar a coalescer.⁽¹⁷⁾

Son indicadores del contenido de las resinas alfas, conducen a la formación de una estructura fina en el proceso de carbonización, dotando al ánodo de mayor resistencia mecánica, química y de mejor conductividad eléctrica. Sólo alquitranes de altas temperatura contienen resinas alfas.

a) Resinas alfas (α)

Es la fracción formada por partículas menores de 5 micras, y presentan un color negrusco. Su carbón fijo esta por encima del 96%, el contenido de resinas alfas tiene un efecto negativo en la mojabilidad de la brea.

Muchos autores coinciden en la manera de dividir las partículas de insolubles en quinoleína en tres diferentes tipos, a saber:

b) Insolubles en quinoleína natural o primaria

Son partículas esféricas uniformes constituidas básicamente por carbono e hidrógeno con algunos átomos de azufre, oxígeno y nitrógeno, la relación atómica carbono-hidrogeno varía en un intervalo de 3,5 a 4, el diámetro de esta esfera varía entre 0,2 y 1 micrón, este tamaño le da la habilidad de rellenar los vacíos de las mezclas anódicas desplazando el aire atrapado en la estructura del coque.

c) Insolubles en quinoleína “secundarios o mesofases”

Son partículas discretas de alto peso molecular distribuidas en una fase cristalina anisotrópica. Al igual que los insolubles en quinoleína primarios están compuestas básicamente por carbono e hidrogeno, con algo de azufre, oxígeno y nitrógeno, tienen forma esférica y su diámetro varia entre 8 y 100 micrones como máximo, con una relación carbono-hidrógeno menor a 2,5.

Se forma por deshidrogenación del alquitrán cuando éste se somete por periodos extensos a temperaturas superiores a los 350 °C. Mientras que la mesofase está expuesta al calor tiende a crecer y puede llegar el momento en que coalesce para dar la estructura típica del coque.

d) Insolubles en quinoleína “sucios”

En su mayor parte son partículas de coque y carbón que difieren de forma y tamaño, pueden alcanzar dimensiones superiores a los 30 micrones y debido a esto pueden ser visibles en el microscopio óptico empleando un bajo aumento.

Estas partículas pueden ser consideradas como contaminantes ya que contienen elevadas concentraciones de minerales impuros como: hierro, sílice, aluminio y azufre, siendo éstos contaminantes provenientes de la carga para la producción del alquitrán.

Otro aspecto que ha servido como eje principal de muchas discusiones es la función de la mesofase en la brea de alquitrán. Se ha pensado que la mesofase actúa como partícula sólida en la etapa de la pasta verde por lo que contribuye con las propiedades de aglomerantes. Por otro lado también se piensa que ésta puede ser distribuida por un mezclado excesivo de la pasta anódica y con ello se adhiere al agregado, esto decrece la mojabilidad de las partículas de coque por la brea de alquitrán. La mesofase puede formar un envoltorio muy viscoso alrededor del agregado y causa un incremento de viscosidad de

la pasta verde. Una alta viscosidad no es deseable y se necesita más la brea de alquitrán para que cumpla de una manera efectiva su función.⁽¹⁸⁾

También se dice que la existencia de una gran cantidad de insolubles en quinoleína puede producir un coque aglomerante microscópico, reactivo y débilmente adherente al agregado seco, esto afecta intensamente la resistencia mecánica y la reactividad del ánodo cocido.⁽¹⁶⁾

Es importante destacar el trabajo realizado por S.S. Jones⁽¹¹⁾ quien asegura que la fracción de insolubles en quinoleína natural afecta principalmente la mesofase líquida durante la pirólisis del alquitrán produciéndole un cierto grado de desorden, que permite obtener un coque aglomerante mas fuerte debido a la mejor orientación de los cristales en una estructura de textura fina. De esta forma los enlaces de coque formados son capaces de recubrir, enlazar y proteger el sustrato de agregado seco de la oxidación mejor que un enlace de coque anisotrópico.

Existe un compromiso con el contenido de insolubles en quinoleína en la brea de alquitrán y las propiedades de los ánodos, cuando éste nivel es alto se producen electrodos de mayor calidad. Sin embargo, una cantidad suficientemente alta de partículas de insolubles en quinoleína pueden llegar a deteriorar la calidad del ánodo, debido al asociado incremento de la cantidad de cenizas, las cuales disminuye la resistencia a la oxidación por aire y por dióxido de carbono.

Puede darse el caso extremo, es decir, una ausencia total de insolubles en quinoleína lo cual ocasiona que la brea de alquitrán penetre dentro de la estructura del agregado reduciendo la efectividad del coque aglomerante. Además, la capa de aglomerante se puede reducir más debido a la excesiva plasticidad durante la carbonización y consecuentemente formará grietas en el agregado.

La formación de la unión aglomerante-agregado seco, comienza con una operación de cocción a bajas velocidades de calentamiento y finaliza a unas temperaturas máximas que oscila entre 1000 y 1250 °C. En este proceso el aglomerante moja el agregado seco y

penetra en alguno de los poros a medida que la temperatura aumenta por encima de 200 °C. Esta habilidad de la brea de alquitrán depende del ángulo de contacto logrado por la gota de brea sobre la superficie plana del agregado seco, un ángulo cero significa un completo mojado, además depende del tamaño relativo de las partículas sólidas contenidas en el brea y por último de la viscosidad, la cual está afectada por la temperatura.^(10,19)

La primera de las reacciones de la pirólisis son básicamente endotérmicas y a medida que transcurre el tiempo éstas comienzan a ser exotérmicas debido al proceso de polimerización del carbono, esto ocurre a temperaturas cercanas a los 430 y 470 °C.⁽¹¹⁾

Alrededor de los 450 °C se emiten cantidades considerables de materia volátil que proviene de las fracciones livianas y de su descomposición. En esta etapa el alquitrán entra a la mesofase de transición, que varía desde una estructura isotrópica hasta una relativamente anisotrópica.⁽¹¹⁾

La estructura del coque proveniente del aglomerante depende de la composición de éste y de la forma como se somete al proceso de pirólisis. El coque siempre contendrá vacíos, los que corresponden a poros creados por el desprendimiento de materia volátil y por la reducción de volumen que produce la contracción del carbón, a medida que se forman las uniones externas entre las partículas del agregado.⁽¹¹⁾

Las interacciones entre el alquitrán-agregado seco incluyen uniones físicas y químicas, siendo éstas formadas en el proceso de cocción. La efectividad de los puentes físicos depende de la forma de las partículas del agregado seco y de la aspereza de su superficie, mientras que los enlaces químicos se realizan a través de la reactividad de los átomos de carbono.⁽¹¹⁾

2.7.5 Punto de ablandamiento

Varía entre 98 y 115 °C y es uno de los factores condicionantes de la viscosidad de la pasta anódica y en consecuencia de una mezcla homogénea con el agregado seco a la temperatura de mezclado.⁽²⁾

2.7.6 Carbón fijo

El propósito de una brea es unir después de la destilación térmica de sus volátiles los granos de coque y cabo de forma correcta y posteriormente permitir las operaciones del ánodo. El parámetro carbón fijo nos da una idea del residuo carbonoso que quedará tras la coquización y la volatilización de los componentes de la brea. Las características del carbón fijo primario (coque) y el secundario (carbón residual de la brea), no son generalmente las mismas. Así se pueden producir fracturas, consumos preferenciales en uno u otro coque, que condicionan la calidad del ánodo y conllevan a la producción por ejemplo de carbonilla: trozos generalmente pequeños o finos que se desprenden del ánodo, generando problemas en el baño metálico.

En principio es deseable un valor alto de carbón fijo, para tener una mejor unión, y por ende mejor rendimiento del producto anódico. Varía entre 56 y 60%. Para conseguir una buena aglomeración es necesario un valor mínimo de 56%.

2.7.7 Densidad específica

Es una medida de su aromaticidad. Las breas altamente aromáticas dan lugar a una mayor estabilidad térmica durante la cocción del ánodo, varía entre 1,29 y 1,32 gr./cm³.

2.7.8 Cenizas

Las cenizas indican el contenido de elementos metálicos tales como; vanadio, sodio, calcio, hierro, níquel y el semimetal como lo es el silicio. Las especificaciones imponen un límite

superior del 0,2% debido a que valores mayores dan lugar a una disminución en la resistencia a la oxidación por aire en el ánodo.⁽²⁾

2.7.9 Relación C/H

Es un índice de aromaticidad de la brea que para comportarse satisfactoriamente en el ánodo debe estar comprendido entre 1,75 y 1,80. Algunas plantas exigen que el producto de C/H con el porcentaje de carbón fijo sea mayor a 100.⁽²⁾

2.7.10 Mojabilidad de la brea

La primera acción de la brea sobre el agregado seco es cubrir y adherirse a su superficie y de penetrar y llenar sus poros.

La facilidad con que la brea se extiende sobre la superficie del agregado seco y penetra su porosidad en consecuencia de la afinidad de la brea y dicho agregado, recibe el nombre de mojabilidad.

La mojabilidad como propiedad de primer orden depende de:

- Dos propiedades termodinámicas: la tensión superficial y el ángulo de contacto
- De una propiedad reológica: la viscosidad
- La naturaleza y granulometría del agregado seco
- La proporción y naturaleza de los insolubles de quinoleína e insolubles en tolueno
- El punto de ablandamiento de la brea

Una brea moja aún más, cuando a más baja temperatura el fenómeno de penetración se produce, y cuando a más baja temperatura empiece a mojar el agregado seco, y cuando más estrecho sea el margen de temperatura en el cual el fenómeno de penetración se produce, y más cantidad de agregado será capaz de mojar.

2.8 Ánodos Reciclados (Cabos)

Los cabos son ánodos rechazados por defectos dimensionales y residuos que han sido removidos de la celda electrolítica al haber culminado su tiempo de vida útil.⁽²⁰⁾

La cantidad de cabo influye sobre las propiedades físicas tales como resistencia mecánica, permeabilidad y también la carboxireactividad.

El cabo duro tiene propiedades muy idénticas a las del ánodo, sin embargo, el cabo suave presenta una baja densidad aparente que es indicativo de un sustancial incremento de la porosidad en el cabo, confiriéndole así al ánodo propiedades mecánicas muy pobres e incrementando la conductividad térmica, la elasticidad y la permeabilidad y con ello aumentando tanto la reactividad al aire como la reactividad al CO₂.

Una gran cantidad de sodio (Na) es introducida a la mezcla anódica por el uso de cabos, y la magnitud de este efecto depende de la sensibilidad del coque. Esta influencia del contenido del sodio en el cabo es la que resalta la importancia de los sistemas de ignición del cabo. El residuo de este ánodo será mayor a una alta temperatura de ignición y es indicativo de la dureza del cabo, demostrando que este ha tenido un mínimo ataque en las celdas electrolíticas.

El cabo suave tiene una muy baja temperatura de ignición y sus poros naturales tienden a la formación de CO₂ y quemado por aire durante la electrólisis. La adición de cabo suave a la mezcla anódica genera fuertemente las reactividades tanto de CO₂ como aire.

2.9 Formulación de la Mezcla Anódica

El objetivo de formular la mezcla es establecer las proporciones adecuadas de las diferentes materias primas en la receta a utilizar, dicha preparación debe estar definida en función de la calidad de sus componentes.

Para la preparación de la mezcla uno de los componentes de mayor importancia es la curva granulométrica del agregado seco, para este estudio el agregado seco estará conformado por coque de petróleo calcinado y cabo.

Es importante destacar que la porosidad del agregado seco influye sobre la cantidad de alquitrán requerido durante la formulación de la mezcla anódica y afectada por el tamaño de partículas del mismo.

El agregado grueso se caracteriza por tener un rango de tamaño partículas pasantes a la malla de $\frac{1}{4}$ de pulgada hasta las retenidas en la malla N° 28, éste presenta porosidad alta el cual requiere menor cantidad de brea de alquitrán y cuenta con la capacidad de absorber la brea de alquitrán durante las etapas iniciales del proceso de cocción.

La fracción media del agregado seco es la que se encarga de llenar los espacios vacíos entre la fracción gruesa y el aglutinante y presenta un rango de -28 a +100 mallas y es cargado conjuntamente con la fracción grueso para formar el esqueleto del ánodo verde y contribuye a mejorar la densidad del ánodo.

La fracción fina se caracteriza por tener un rango de tamaño de -100 mallas, porosidad baja requiere de mayor cantidad de brea que el grueso, superficie accesible a la oxidación alta, aumenta el encogimiento del ánodo cocido al igual que su conductividad eléctrica y resistencia a la compresión.⁽²¹⁾

2.9.1 Porcentaje de cabo

Aunque se ha encontrado que las partículas de cabo son muy reactivas a la oxidación por aire, otros resultados muestran que esto no necesariamente tiene un efecto adverso al consumo total del ánodo, aunque su contenido de cabo sea superior a 40 o 50%.

El efecto detrimento de los niveles de impurezas introducidos por partículas de cabo puede ser compensado por los aumentos correspondientes en la densidad aparente y la resistencia mecánica y por una ligera disminución del requerimiento del ánodo de carbón.

2.9.2 Procedimiento de mezclado

El procedimiento de mezclado tiene como finalidad poner la brea de alquitrán en íntimo contacto con las fracciones del agregado seco en una mezcladora hasta que se alcance una temperatura de aproximadamente 60°C por encima de la temperatura de ablandamiento de la brea de alquitrán y a su vez conlleve a la formación de una mezcla homogénea (mezcla anódica). Durante este proceso puede ocurrir una reducción de tamaño substancial de las partículas gruesas, reducción que es predominante en partículas superiores a 2 mm.

Este cambio aparente en la granulometría del agregado grueso a fino depende de varios factores; tales como:

- Dureza de la partícula del coque de petróleo calcinado
- Diseño del mezclador
- Temperatura y tiempo de mezclado
- Exposición de la mezcla a grandes fuerzas de cizallamiento

2.10 Pasta Anódica

La pasta anódica se origina durante el proceso de mezclado de las partículas del agregado seco de diferentes tamaños y una mezcla de polvo fino del agregado seco (cuya área superficial corresponde cerca del 95 % de la superficie total de dicho agregado); y brea de alquitrán conocida con el nombre de matriz aglutinante, la cual estará a cargo de mojar las partículas del agregado seco, penetrando así en su estructura a través de los poros, al mismo tiempo la cantidad de matriz aglutinante que permanece libre y dispersada entre las partículas gruesas será responsable de la propiedades reológicas de la pasta anódica, esto

condiciona para que las propiedades visco-elástica de la matriz aglutinante sean consideradas factor decisivo en las propiedades físicas de los ánodos verdes y cocidos.⁽²¹⁾

Las propiedades visco-elásticas de la matriz aglutinante dependen de la temperatura de mezclado y dicha temperatura varía de acuerdo a los siguientes parámetros:

- Tensión superficial de la brea de alquitrán
- Energía superficial de la brea de alquitrán
- Condiciones superficiales de las partículas del agregado seco
- Área mojable del polvo

Sin embargo, se ha encontrado que para varios tipos de agregado seco en sus distintas composiciones, el área mojable del polvo y la temperatura de mezclado son los únicos parámetros que influyen en las propiedades visco-elásticas de la matriz aglutinante.

2.11 Proceso de Compactación

El proceso de compactación consiste en comprimir la pasta anódica en bloques, llamados ánodos verdes, mediante la técnica de presión hidrostática o vibrocompactación, en esta investigación los ánodos verdes se elaboraron con presión hidrostática.⁽²¹⁾

2.12 Cocción de Ánodos

La cocción corresponde a la etapa final de la fabricación del ánodo y a la vez puede ser usada para compensar, a cierta extensión, las variables de los otros factores influyentes en la calidad del ánodo. Los ánodos verdes pasan a los hornos de cocción para ser sometidos a un tratamiento térmico que le impartirá las propiedades físicas, químicas y mecánicas necesarias para cumplir adecuadamente con su papel de electrodo en las celdas de reducción electrolíticas.

En este proceso los ánodos verdes una vez colocados en el horno y recubiertos de un material de empaque, se someten a tasas de calentamiento igual o menor a 10 °C/hora por un periodo de 5 a 8 días hasta que se alcance la temperatura máxima de cocción, que es aproximadamente 1150 +/- 50 °C, luego son mantenidos a esta temperatura por varios días antes de ser expuestos al ciclo de enfriamiento. Durante estos tratamientos ocurre la pirólisis de la brea y crecimientos de las cristalitas de coque conllevando así a una reducción en el área superficial del ánodo cocido.

El ánodo cocido es un compuesto de carbón poroso, cuya densidad está en el rango de 1,48 a 1,60 gr./cc, y su porosidad total es de aproximadamente 30 %, siendo una parte substancial de esta porosidad la correspondiente a los poros cuyos diámetros son 1 µm.⁽²¹⁾

2.12.1 Unión entre el agregado seco y el carbón residual

Las partículas de coque calcinado son mojadas, penetradas y adheridas por la brea de alquitrán (aglutinante) y se establece entre ello una unión íntima producidas principalmente por las fuerzas de Van Der Waals y por el intercambio de electrones sin ceder electrones. La brea de alquitrán en coque sólido residual a través del tratamiento térmico pirolítico en hornos de cocción inicialmente se produce una interfase sólido-líquido, y después sólido-sólido formado por las partículas de la brea de alquitrán durante el proceso de cocción.

Durante el proceso de cocción de ánodos ocurren los siguientes fenómenos:

- Ablandamiento del ánodo por fluidización de la brea
- Evaporación selectiva de los compuestos volátiles de la brea de alquitrán
- Consolidación del enlace o liga carbónica entre las partículas de coque de petróleo y cabos

La velocidad por la cual suceden estos fenómenos durante la cocción va a influir de manera importante sobre las propiedades finales del ánodo.⁽²¹⁾

2.12.2 Etapa de cocción

El proceso de cocción de los ánodos se basa en el tratamiento térmico al ánodo verde con el objeto de obtener un ánodo cocido con ciertas propiedades, que aseguren su buen funcionamiento en las celdas electrolíticas. El proceso consiste en tres etapas fundamentales:

- Etapa de precalentamiento
- Etapa de cocción principal
- Etapa de enfriamiento

Cada una de ellas no debe sobrepasar ni adolecer la temperatura necesaria para que se cumplan los distintos fenómenos que se originan en el proceso. De estas tres etapas las que consolidan las propiedades óptimas a obtener un ánodo de buena calidad son: precalentamiento y cocción principal.⁽²¹⁾

Los intervalos de temperatura aproximada por cada etapa son:

- Precalentamiento: se inicia a 180 °C y termina a 850 °C
- Cocción principal: se inicia a 850 °C y termina a 1250 °C
- Enfriamiento natural por tapa: se inicia a 1250 °C y termina a 440 °C

2.12.2.1 Precalentamiento

Es la primera etapa que experimenta el ánodo y se efectúa hasta que se alcanzan los 850 °C. El calor necesario para la cocción es generado por la combustión de gas natural a temperaturas mayores de 700 °C. Estos gases pasan a través de las secciones de precalentamiento intercambiando calor con los ánodos, lo que permite elevar la temperatura de éstos.

El horno está diseñado para que los gases de combustión, pasen a través de las secciones de precalentamiento intercambiando con los ánodos el calor que aumenta gradualmente la temperatura. En esta etapa de precalentamiento hay cuatro o cinco sub-etapas, y es donde ocurren las transformaciones más importantes de la cocción del ánodo, se experimenta un ablandamiento de las primeras etapas, y después del comienzo de la tercera etapa se produce el desprendimiento de los componentes volátiles de la brea de alquitrán.

Con la temperatura, la brea alcanza un estado de plasticidad cuya fluidez es parecida a la de un líquido, permitiéndole una movilidad que le hace irrigar las partículas de coque de petróleo y cabos, desplazando el aire introducido entre ellos y logrando incrementar la compactación y homogeneidad del bloque anódico.

A medida que avanza la temperatura, la brea comienza a desprender sus componentes más volátiles y a experimentar un fenómeno de dilatación, terminando así su estado plástico y dando comienzo al fenómeno de coquización de sus compuestos pesados, lo que se reconoce como resolidificación de la brea. Esa coquización, permite ligar las distintas partículas del ánodo, mejorando sus propiedades conductoras y su resistencia mecánica.

La salida de los gases forma vías de escape, desde el interior del ánodo hacia sus paredes. Cuando este proceso no se hace gradual sino bruscamente, se producen grietas, que dependiendo de sus dimensiones, afecta la calidad del ánodo al extremo de presentarse fracturas de los mismos en pleno proceso de reducción del aluminio.⁽²¹⁾

2.12.2.2 Fuego directo o cocción principal

Se produce cuando se colocan los quemadores en un intervalo de temperatura de 850 °C a 1250 °C, una vez coquizado los componentes pesados de la brea se produce un fenómeno de reordenamiento molecular, como es visto en la Figura 2.2, buscando el ánodo una estructura más estable a tan elevadas temperaturas aumentando la relación C/H y por ende incrementando la densidad. Esto mejora notablemente la conductividad eléctrica e

igualmente genera un fenómeno de anisotropía, lo cual hace un ánodo menos reactivo frente al oxígeno y al CO₂, y con disminuyendo su consumo en las celdas electrolíticas.⁽²¹⁾

2.12.2.3 Enfriamiento

Una vez cocido el ánodo se adelantan los mecheros y comienza un periodo de enfriamiento para finalmente extraer el ánodo del horno. El enfriamiento se hace inicialmente sin quitar la tapa del horno, porque el coque que cubre a los ánodos, combustiona espontáneamente con el oxígeno a temperaturas mayores de 400 °C. Además, si el enfriamiento es violento puede ocasionar agrietamiento en los ánodos. Hay tres etapas en enfriamiento con tapa y tres etapas con enfriamiento sin tapa, donde se coloca al horno un ventilador de tiro inducido para completar el enfriamiento y proceder a extraer los ánodos del horno.⁽²¹⁾

2.13 Requerimientos para la Producción de un Ánodo de Buena Calidad

Los requerimientos para un buen ánodo de carbón son los siguientes:

- Poca superficie accesible a oxidantes, con menos de 15% de poros mayores de 1 μm.
- Alta y uniforme resistencia a la oxidación con O₂ y CO₂ de los coques tanto del agregado seco como el de enlace, es decir, el coque producto de la coquización de la brea de alquitrán.
- Las impurezas deben estar presentes en menos de 1% del contenido de cenizas del carbón, excluyendo de este porcentaje el contenido mínimo de azufre.⁽²⁴⁾

El ánodo de carbón ideal debe ser una mezcla de un relleno relativamente anisotrópico (ordenado) con bajo contenido de impurezas y bajo coeficiente de expansión térmica y un coque enlazante poco anisotrópico, también con pocas impurezas. Cuando está apropiadamente formulada dicha mezcla debería tener alta resistencia a la oxidación y al choque térmico. También debe tener una alta densidad, solidez, conductividad térmica y bajo coeficiente de expansión térmica.

Los ánodos de carbón están constituidos por cristales de grafito con la estructura hexagonal. Esta estructura consiste en capas débilmente enlazadas de átomos de carbón distribuidos en redes hexagonales. Los cristales de grafitos son muy anisotrópicos, teniendo amplias diferencias en los valores de sus propiedades perpendiculares y paralelas a las capa de estas estructuras.

La importancia de la microtextura viene dada por la estructura heterogénea del carbón, compuesta de cristalitos con una orientación relativamente desordenada. Físicamente la reactividad depende del grado de la heterogeneidad de la superficie, la cual esta relacionada con el tamaño y la orientación de los planos cristalográficos, el número de discontinuidades en la red cristalina y los átomos impuros presentes en la red.

2.14 Propiedades Físicas y Químicas de los Ánodos Precocidos

El desarrollo de las propiedades de los ánodos está influenciado por tres diferentes mecanismos: la carboxireactividad, la reactividad al aire y las pérdidas físicas debido al choque térmico. De las propiedades antes mencionadas, en esta investigación sólo se estudiaran la carboxireactividad y la reactividad al aire.

El ánodo verde es impermeable al aire. Durante la cocción, cerca de 40 % de la materia aglutinante volatiliza logrando el ánodo desarrollar porosidad abierta, una fracción de poro abierto mayor de 50 μm determina la permeabilidad de los ánodos. La resistencia al choque térmico de los ánodos depende del tamaño del ánodo, la fuerza mecánica, el coeficiente de expansión térmica, la conductividad térmica, la densidad aparente, la permeabilidad ya la energía de fractura.

Otras condiciones que debe reunir un buen ánodo son: alta conductividad eléctrica, para minimiza el voltaje total en la celda. Baja conductividad térmica para disminuir pérdidas de calor en la celda y evitar el enfriamiento en la interfase de reacción (cátodo-ánodo), buena estabilidad térmica química lo que hace posible su uso a temperaturas elevadas y ambientes

corrosivos, bajo índice de impurezas para evitar la contaminación del metal, adecuada resistencia mecánica para facilitar su manejo sin consecuentes deterioros.

2.14.1 Permeabilidad al aire

La permeabilidad al aire es determinada por la medición del tiempo con que un cierto volumen de aire pasa a través de una muestra con un diámetro de 50 mm y una longitud de 20 mm. La unidad de medición para éste análisis es nanoperm (nPm), siendo los valores referenciales de permeabilidad para ánodos a escala de laboratorio entre 4,20 y 6,80 nPm. Este parámetro está relacionado directamente con el quemado de ánodos por CO₂ y la conductividad térmica. Una permeabilidad muy alta, mayor a 6 nPm, puede originarse por problemas en el proceso de fabricación tales como exceso de alquitrán, deficiencia en el prensado o por una mala calidad de las materias primas; la porosidad del coque calcinado muy alta, baja insolubilidad en quinoleína, alto contenido de mesofase e incremento de insolubles secundarios, etc.

Para el caso de los ánodos a escala planta es importante denotar que el corte de la probeta para el análisis de permeabilidad debe hacerse en la sección más cercana a la superficie del ánodo ya que en esta zona es donde atacan directamente los gases reactivos (CO₂, O₂), en el proceso electrolítico. El porcentaje de cabos en la receta es otro factor que afecta la permeabilidad de los ánodos de carbón.

2.14.2 Densidad aparente

Los valores referenciales para ánodos verdes se encuentra entre 1,56 gr/cm³ y 1,62 gr/cm³, con una desviación estándar menor de 0,03 gr/cm³. El valor óptimo de densidad aparente para ánodos cocidos está alrededor de 1,49 gr/cm³, y presentan un intervalo de 1,47 gr/cm³ a 1,51 gr/cm³.

Ella afecta en forma directa la permeabilidad, esto quiere decir que un ánodo más denso estará más compactado y por ende menos permeables. Es importante acentuar que al

aumentarla densidad aparente se disminuye la porosidad, los poros mayores a 50 micrones, los cuales fomenta la densidad del ánodo.

La densidad aparente se ve afectada por la densidad del alquitrán y coque utilizado en la fabricación del ánodo. Una alta permeabilidad del ánodo es causada posiblemente por imperfecciones en la receta, una baja permeabilidad es obtenida por modificaciones en el proceso tecnológico especialmente en el proceso de formación.

2.14.3 Conductividad térmica

Esta muy relacionada con la temperatura en el tope del ánodo y con el índice de quemado por aire, depende del tipo de materias primas y de la temperatura final de cocción, ya que dependiendo de ello se obtendrá una estructura mas ordenada con tendencia anisotrópica, parecida a la del grafito, además la alta conductividad térmica afecta la resistencia del ánodo al choque térmico, conjuntamente con otros parámetros variables del proceso.

La conductividad térmica es determinada por un método comparativo en una muestra de 50 mm de diámetro, para esta investigación por ser probetas a escala banco presentan un valor de aproximadamente 50,5 mm y se debe cortar a una longitud de 20 mm.

Este método tiene como principio el flujo de calor entre dos cabezales eléctricos a través de la muestra, uno de estos cabezales representa la fuente de calor, el cual es calentado eléctricamente a 60 °C y el otro cabezal presenta menor cantidad de calor y a su vez posee un sistema de enfriamiento debido a la circulación de agua a través de él, este cabezal se encuentra a 20 °C conteniendo una termopar que detecta el incremento de la temperatura debido al flujo de calor resultante, lo cual permite determinar la conductividad térmica. Este principio se puede apreciar en la Figura 2.4. Los valores referenciales para las probetas a escala de laboratorio están entre 1,8 a 2,4 W/m°K.

2.14.4 Resistividad eléctrica específica

Este parámetro depende de la temperatura final de cocción y de la resistividad eléctrica del coque utilizado. Las desviaciones muy altas, mayores a 60 micro-ohm-metro ($\mu\Omega/\text{mts}$), pueden indicar la presencia de microgrietas debido a un gradiente de temperatura excesivamente alto, entre los 200 y 600 °C, en la cocción.

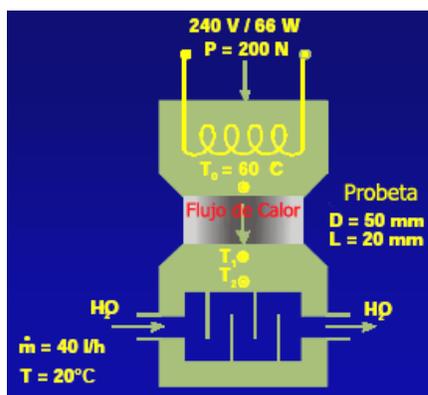


Figura 2.4 Esquema del ensayo de conductividad térmica.⁽⁸⁾

Además de esto sabemos que es deseable para el propósito de reducción, un ánodo mejor conductor de la electricidad, es decir con una resistencia eléctrica lo mas bajo posible. Ella es determinada por la medición de caída de voltaje a corriente constante de 1 amp sobre una muestra de diámetro de 50 mm. y longitud de 130 mm. Para el caso de las probetas anódicas a escala banco la longitud tendrá un rango de 9,3 a 12,3 mm. Debido a que la maquina a escala banco no ofrece medidas superiores al rango indicado. Las referencias indican una resistividad eléctrica para ánodos prensados a escala de laboratorio entre 78 y 98 $\mu\Omega\text{m}$, con una desviación estándar de 6 $\mu\Omega\text{m}$.

2.14.5 Reactividad al carbono

En el ánodo comúnmente se presenta el fenómeno de reactividad selectiva, por medio del cual la matriz reacciona mas que el coque madre y se libera parte del polvillo del mismo. Para medir esto se hace el ensayo de reactividad y se miden tres parámetros los cuales son: perdidas por reactividad, residuo de reactividad y porcentaje de polvo. Los dos primeros

nos darán una idea de cuan sensible es el ánodo al CO_2 y la ultima nos indicara cuanto puede liberar el ánodo en forma de polvo.

La relación porcentaje de polvo/perdidas por reactividad dará una indicación de la reactividad selectiva de la matriz aglutinante. La reactividad al CO_2 del ánodo se ve fuertemente afectada por la reactividad al CO_2 del coque utilizado, por los efectos catalíticos del sodio y por la temperatura final de cocción. Es de hacer notar que pueden encontrarse coques más sensibles al ataque del sodio que otros, lo cual puede originarse en el proceso de coquificación del coque, coques con mejor orden estructural.

Como se mencionó anteriormente el coque por quemado selectivo por el CO_2 es fuertemente influenciado por el efecto catalítico del sodio que se encuentra por el orden de los 400 a 1000 ppm. El nivel de sodio se debe a la adición de cabo en la receta ya que el coque es muy sensitivo al efecto catalítico del sodio.

El análisis de la reactividad al CO_2 como se muestra en la Figura 2.5 está fundamentado en la exposición de las muestra a una atmósfera de CO_2 a $960\text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de 7 horas, el horno es alimentado con una rata de 200 litros de CO_2 por hora.

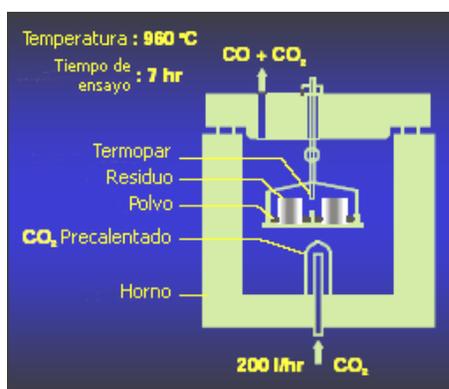


Figura 2.5 Esquema del ensayo de la reactividad al CO_2 .⁽⁸⁾

2.14.6 Reactividad al aire

El consumo del ánodo es de 0,4 – 0,5 Kg. de carbón por Kg. de aluminio producido.⁽²⁸⁾ Entre un 4% y un 17% de la fracción del ánodo consumido reacciona con el aire, según la ecuación (2.1).

Esta oxidación ocurre en las zonas del ánodo precocido que están expuestas al aire, es decir, en la parte superior y los lados del ánodo, como se aprecia en la Figura 2.6 la reactividad ocurre con mayor énfasis en la interfase aire-alúmina y ocurre aproximadamente a unos 200 °C.

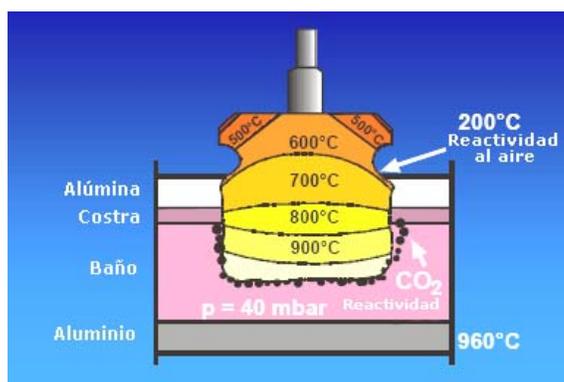


Figura 2.6 Reactividad selectiva del ánodo para con el CO₂ y el O₂.⁽⁸⁾

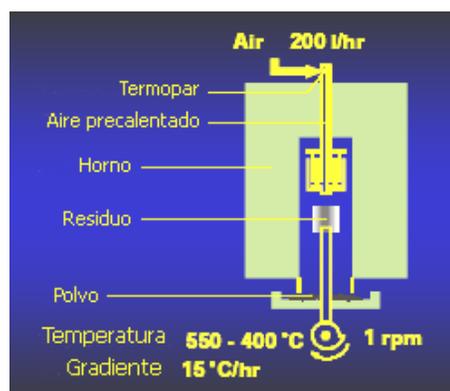


Figura 2.7 Esquema del análisis de la reactividad al aire.⁽⁸⁾

El ensayo de la reactividad al aire como se muestra en la Figura 4.7 está fundamentado en la exposición de la muestra a una atmósfera de aire a un intervalo de temperatura de 550 °C a 400 °C por un tiempo de 10 horas, con un gradiente de 15 °C/hr., el horno es alimentado con una rata de 200 litros de aire por hora. Vale acotar que la muestra estará girando a una revolución por minuto

2.14.7 Resistencia a la compresión y módulo de young

Normalmente los resultados de resistencia a la compresión (RC) de las probetas ya cocidas son cuatro veces mayor que los de resistencia a la flexión; los valores típicos están alrededor de 48 Mpa. En cuanto al módulo de elasticidad de Young, su valor típico está

entre 5000 y 6000 Mpa, estas propiedades son importantes por la relación con la resistencia del ánodo al choque térmico, dado que prediciendo la misma se puede prevenir algunos problemas que se pudieran ocasionar en la celda y así se disminuirá el consumo de carbón neto ⁽²⁾.

2.15 Textura Óptica

2.15.1 Estructura y textura

Basándose en la petrografía es difícil trazar un límite preciso entre los términos estructura y textura. Sin embargo, en general, estructura se refiere a los rasgos a gran escala reconocibles en el campo, bandeamiento, lineación, juntamiento y vesicularidad. Por otro lado, la textura se refiere al grado de cristalinidad, tamaño de grano, y la relación geométrica entre los constituyentes de una roca. ⁽²³⁾

2.15.2 Petrografía

El término petrografía está definido por la descripción y clasificación de las rocas a través de su textura. La adaptación de esta técnica para la evaluación y clasificación de las rocas orgánicas, ha sido sumamente beneficioso en la evaluación de materiales orgánicos carbonosos. ⁽²⁴⁾

El grado de estructura anisotrópica del coque de petróleo calcinado es de suma importancia para ser considerado en la selección de tipos de coques de petróleo calcinado para la fabricación de ánodos empleados en la industria del aluminio. La anisotropía influye sobre los esfuerzos, la reactividad y otras propiedades del coque de petróleo calcinado y por ende sobre las propiedades finales de los ánodos. ⁽²⁵⁾

El grado de anisotropía en un material carbonoso, siendo para esta investigación el coque de petróleo calcinado y ánodos a escala de laboratorio, se puede medir por medio de la evaluación de superficies pulidas con el empleo de la microscopía óptica con luz polarizada, diferentes tipos de polarizadores y lentes graduados. Las imágenes de las

superficies presentan diferentes formas y tamaños de texturas ya sea aisladas o en conjunto, la evaluación total se denomina la textura óptica del material carbonoso.⁽²⁶⁾

Por medio del análisis cuantitativo de la textura óptica de un material carbonoso es posible calcular el índice de textura óptica (OTI) de dicho material, aplicando la siguiente fórmula⁽²⁷⁾:

$$OTI = \sum (f_i \times (OTI)_i) \quad (2.4)$$

donde:

f_i : Fracción de unidad anisotrópica presente en la textura óptica.

$(OTI)_i$: Factor para cada unidad anisotrópica en la textura óptica.

Tanto la textura óptica como el índice de textura óptica de un material carbonoso son importantes no solo porque ayudan a conocer y a cuantificar la estructura interna de estos materiales sino también porque son claves para conocer las propiedades específicas como lo es la reactividad tanto al aire como al CO₂.

En general, las propiedades fisicoquímicas de los materiales pobremente ordenados como los son los materiales carbonosos, están casi siempre controlados por su microestructura. Como se menciona anteriormente la velocidad de reacción está directamente relacionada con el índice de textura óptica de un material carbonoso. Se ha encontrado que un coque es más reactivo mientras más pequeña es la orientación molecular de las unidades básicas estructurales o cristales conformen el coque. El aumento de la superficie específica a medida que la orientación molecular se hace más pequeña está relacionado directamente con la reactividad.

Esto quiere decir que al ser las estructuras de menor tamaño tendrán un grado más alto de desorden en la red de átomos de carbono y un pobre empaquetamiento. Como consecuencia surgirá una alta consecuencia de defectos estructurales y un menor número de átomos de

carbono en los bordes de la red que serán capaces de formar enlaces debido a la disponibilidad de electrones no apareados.⁽²⁸⁾

De lo antes mencionado se infiere, que si las unidades básicas estructurales se hacen más grandes y por tanto paralelas, será más difícil la accesibilidad del gas reactante a los sitios de reacción, es decir, a los bordes de las capas del material, y con ello originando una caída de la reactividad.⁽²⁹⁾

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 Materias Primas

Se utilizó como materias primas: dos tipos de coque de petróleo calcinado, dos tipos de brea de alquitrán y cabos, de los cuales los coques de petróleo calcinado y un tipo de brea de alquitrán fueron suministrados por la Empresa C.V.G. Carbones del Orinoco C.A. (Carbonorca), el otro tipo de brea de alquitrán y el cabo fueron suministrados por la Empresa C.V.G. Aluminios del Caroní S.A. (Alcasa). Cabe destacar que las materias primas antes mencionadas son distribuidas por diferentes proveedores.

Antes de iniciar la evaluación tanto físico-química como petrográfica se procedió a la identificación de las materias primas. Siendo esta identificación (Coque V) y (Coque G) para los coques de petróleo calcinado y para las breas de alquitrán se identificaron como (Brea V) y (Brea N).

3.2 Evaluación de las Propiedades Físico-Químicas de las Materias Primas

La evaluación de las propiedades físico-químicas de las materias primas utilizadas en esta investigación para la elaboración de ánodos a escala de laboratorio, se realizó en el Laboratorio Analítico de C.V.G. Aluminios del Caroní S.A. Esta evaluación está regida por las normas ASTM e ISO.

3.2.1 Análisis físico-químico para los coques de petróleo calcinado

A los coques de petróleo calcinado se les realizó los siguientes análisis de acuerdo a los procedimientos descritos en las normas que se enlistan a continuación:

- % Materia volátil (ASTM D 3175)
- % Ceniza (ASTM D 3174)

- % Humedad (ASTM D 346)
- % Carbón fijo (ASTM D 3172)
- Densidad vibrada a granel (Kg./m³) (ASTM D 4292)
- Distribución granulométrica (ASTM 293)

A los coques de petróleo calcinado se les realizó el estudio químico basándose en la norma ASTM D 3682 para hallar las concentraciones en ppm de calcio, hierro, níquel, silicio, sodio y vanadio, y para hallar el porcentaje de azufre se fundamentó en la norma ASTM D 4239.

3.2.2 Determinación del número de Blaine de los coques de petróleo calcinado

A continuación se presenta el procedimiento seguido para la determinación del número de Blaine para los coques de petróleo calcinado:

- Se tomó 800 grs. de cada coque de petróleo calcinado y se procedió a pulverizarlos, siendo el tiempo de pulverización de 42 seg.
- Se tomaron 70 grs. de muestra ya pulverizada para luego proceder con la medición del número de blaine en el equipo de marca R&D Carbon.

3.2.3 Análisis físico-químico para las breas de alquitrán

Los análisis físicos realizados a las breas de alquitrán fueron los siguientes:

- % Ceniza (ASTM D 2415)
- % Humedad (ASTM D 95)
- % Carbón fijo (ASTM D 4715)
- Punto de ablandamiento (ASTM 3104)
- Gravedad específica (ASTM D 71)
- Insolubles el quinoleína (%) (ASTM D 2318)
- Insolubles en tolueno (%) (ASTM D 6376)

La evaluación química para las breas de alquitrán se basaron en la norma ASTM D 3682 para determinar las concentraciones en ppm de: calcio, hierro, silicio y sodio, y para el porcentaje de azufre se utilizó la norma ASTM D 4239.

3.4 Elaboración de Ánodos a Escala de Laboratorio.

Para la elaboración de los ánodos a escala de laboratorio se utilizó el equipo marca R&D Carbon modelo RDC-161 como se muestra en la Figura 3.1 ubicado en el Laboratorio Analítico de la C.V.G. Aluminios del Caroní S.A., éste consta de dos partes, a saber:

1. Mezcladora para la elaboración de la pasta anódica.
2. Equipo moldeador para la fabricación de las probetas anódicas (ánodos a escala banco).

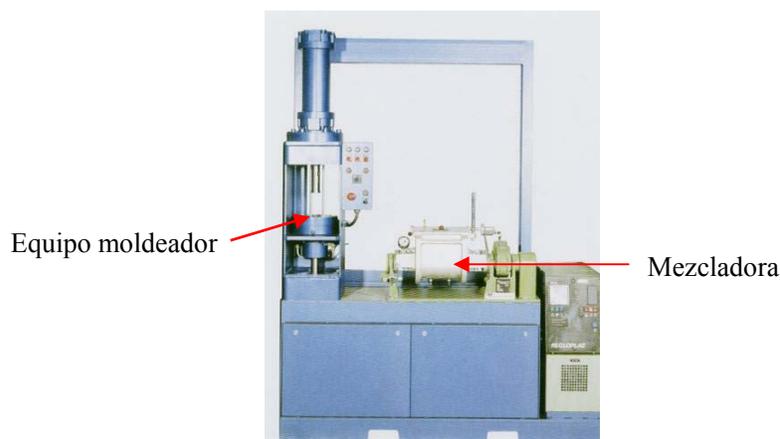


Figura 3.1 Equipo RDC-161 para la fabricación de ánodos a escala de laboratorio.

3.4.1 Preparación de la pasta anódica y elaboración de los ánodos a escala de laboratorio

Para la elaboración de la mezcla anódica se procedió a utilizar las formulaciones facilitadas por la Empresa C.V.G. Carbones del Orinoco C.A., como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Formulación utilizada para preparar las mezclas anódicas.

Mezcla	Brea (%)	Agregado Seco			
		Cabo Grueso (%)	Coque Medio (%)	Cabo Medio (%)	Coque Fino (%)
1	13.5	25	31	4	40
2	13.5	19	37	4	40
3	13.5	11	44	5	40

Para esta investigación se tomó la fracción gruesa de la mezcla sólo de cabo y su distribución granulométrica está comprendida entre las mallas 5/8, 1/4 y 3/8 de pulgadas. Mientras que la fracción media está conformada por cabo y coque de petróleo calcinado, siendo integrada su distribución granulométrica por las mallas N° 4, N° 8, N° 16, N° 20. La fracción fina está formada sólo por coque de petróleo calcinado y su distribución granulométrica corresponde a 3555 Blaine.

3.4.2 Preparación de la mezcla y elaboración de los ánodos a escala de laboratorio

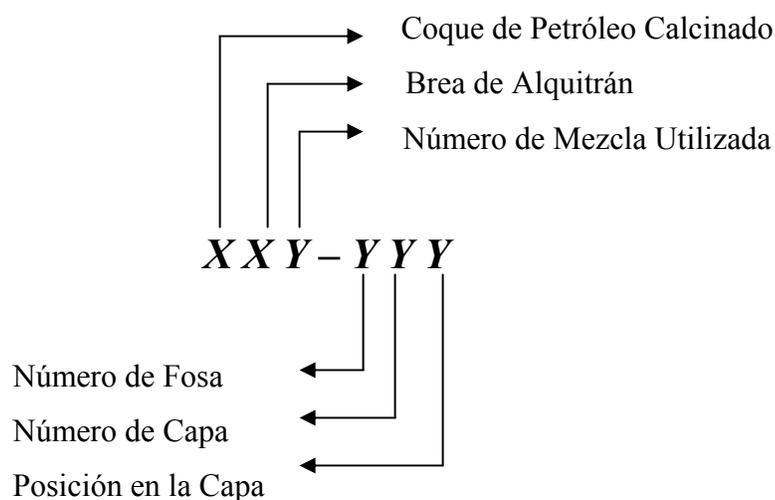
1. Se prepararon 2,595 Kg. de agregado seco.
2. La muestra de agregado seco se precalentó a 114 °C por 15 horas aproximadamente.
3. Con la mezcladora antes mencionada, ya precalentada aproximadamente a 165 °C se vació el agregado seco previamente precalentado. Este agregado se dejó mezclar por seis minutos, de los cuales los tres primeros minutos las paletas de la mezcladora se pusieron a girar hacia adelante y el resto del tiempo hacia atrás, estos movimiento permiten una mejor homogeneidad de las mezcla.
4. Después de haber homogeneizado el agregado seco se procedió a añadir la brea de alquitrán y se dejó mezclar por seis minutos más, tiempo necesario para que la mezcla anódica alcance una temperatura de 50 °C por encima del punto de ablandamiento de la brea de alquitrán.

5. Una vez lista la mezcla anódica se procedió a la elaboración de los ánodos a escala banco. Se tomó la mezcla anódica esperando que ésta alcance la temperatura de 115 °C aproximadamente (esta temperatura se midió con un termopar de contacto y su respectivo registrador). Cabe destacar que esta mezcladora es de tipo basculante.
6. Luego de tener dicha temperatura en la mezcla anódica se procedió a llenar con ésta el molde de compactación previamente lubricado, se dejó siempre un exceso de la mezcla en el tope del molde.
7. Luego se procedió a apisonar el molde de la muestra, este prensado se hace por un minuto a una presión de 120 KN, este proceso lo hace el equipo R&D Carbon modelo RDC-161 automáticamente.
8. Luego se saca el ánodo a escala banco del molde por medio de un pistón.

Cabe destacar que de cada formulación o mezcla anódica se obtuvieron ocho probetas anódicas o ánodos escala de laboratorio, éstas son de forma cilíndricas con un diámetro de 50 mm. y una longitud promedio de 105,5 mm aproximadamente.

3.5 Identificación de las probetas anódicas

Para la identificación de las probetas anódicas se procedió a utilizar la siguiente nomenclatura de seis (6) dígitos, como se muestra a continuación:



Como se presenta en la nomenclatura antes mostrada, el primer dígito indica el tipo de coque empleado para la fabricación de las probetas anódicas, de los cuales puede ser del tipo de Coque V o del tipo de Coque G, para el segundo dígito se considera el tipo de brea de alquitrán empleada en dicha probetas anódicas, lo que podría variar como Brea V o Brea N. El tercer dígito indica la receta utilizada en la fabricación de las probetas anódicas, pudiendo ser 1,2 o 3. El número de la fosa varía como sigue; 1,2,3, o 4. Las capas utilizadas para la ubicación de las probetas en el horno de cocción fueron la 2, 4 y 8. Considerando que cada capa cuenta con seis ánodos, éste es el número de posibilidades que se pueden aprovechar en éste último dígito de la nomenclatura.

Por ejemplo, se tiene una probeta con la siguiente identificación *VNI - 424*, ésta probeta fue realizada con el tipo de Coque V, el tipo de Brea A y con la receta número uno (1), mientras que por la parte del proceso de cocción esta probeta anódica, se ubicó en el horno en la fosa número 4, capa número 2 y en la posición de la capa número 4.

3.6 Densidad aparente de las probetas anódicas en verde

La densidad aparente de las probetas anódicas en verde se calculó tomando tres medidas del diámetro: en los extremos y en el centro de la probeta, y la longitud de todas las probetas,

luego se pesó, y ya conociendo su volumen geométrico, la densidad aparente se determinó mediante la siguiente ecuación.

$$DA = \frac{m}{Va} \quad (3.1)$$

Donde:

M: Masa del espécimen (gr.)

Va: Volumen aparente del cilindro (cm³)

3.7 Cocción de las Probetas Anódicas a Escala Planta

La cocción de las probetas anódicas se realizó en los hornos a escala planta de la Empresa C.V.G. Carbones del Orinoco C.A., dicha cocción se realizó en la sección 1-33 de la nave 1-2, esta sección cuenta con cinco fosas de las cuales cada una de ellas tiene la capacidad de carga de 54 ánodos, siendo estas fosas cargadas con nueve capas de seis ánodos cada capa, las Figuras 3.2 y 3.3 muestran un corte transversal de esta sección, y así mostrando directamente las fosas en las cuales se cargaron las probetas.

Las probetas anódicas se colocaron en los orificios de los ánodos siendo cubiertas de coque de petróleo calcinado para evitar el contacto directo con los ánodos de planta. Las probetas se distribuyeron de tal modo que quedasen en las capas 2, 4 y 8 para así ver como influye el efecto de distribución de temperaturas del horno en las probetas anódicas.

Cabe destacar que las probetas elaboradas con el Coque V se colocaron en la fosa 4, como se puede apreciar en la Figura 3.2 sólo se colocaron los subgrupos VV1, VV2, VV3, VN1 y VN2, mientras que las probetas elaboradas con el Coque G, es decir los subgrupos GV1, GV2, GV3, GN1 y GN2 se colocaron en las mismas posiciones pero en la fosa 2. Las probetas del subgrupo VN3 se colocaron en fosa 3, de igual forma se procedió con las probetas del subgrupo GN3 pero en la fosa 1. La ubicación de las probetas de los subgrupos VN3 y GN3 en el horno de cocción se puede apreciar en la Figura 3.3.

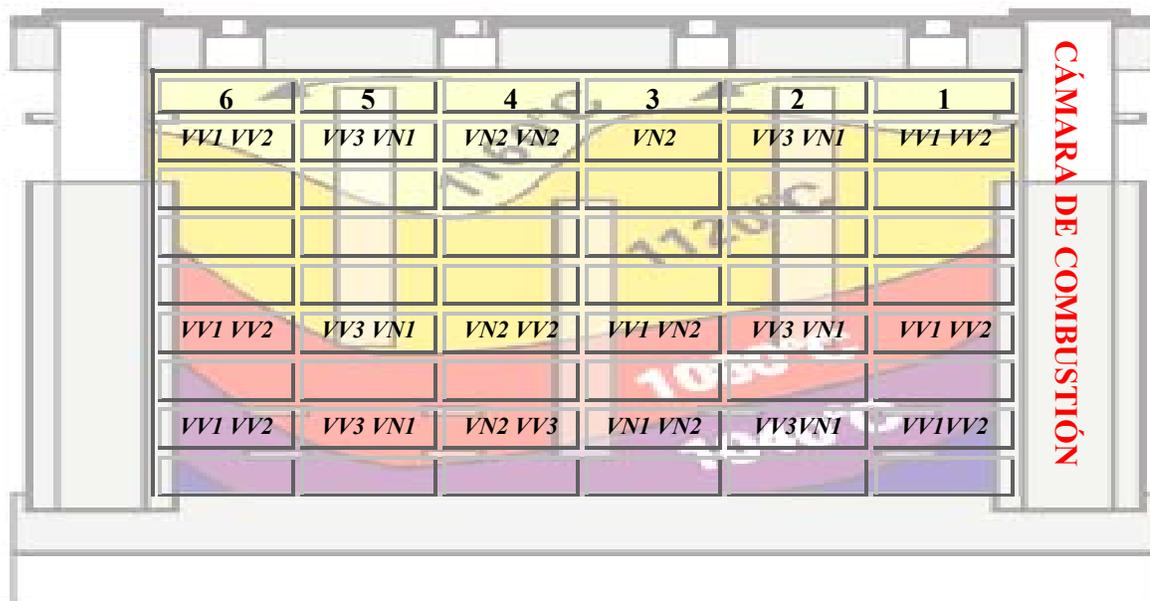


Figura 3.2 Ubicación de los subgrupos VV1, VV2, VV3, VN1 y VN2 de las probetas anódicas en los hornos de cocción.

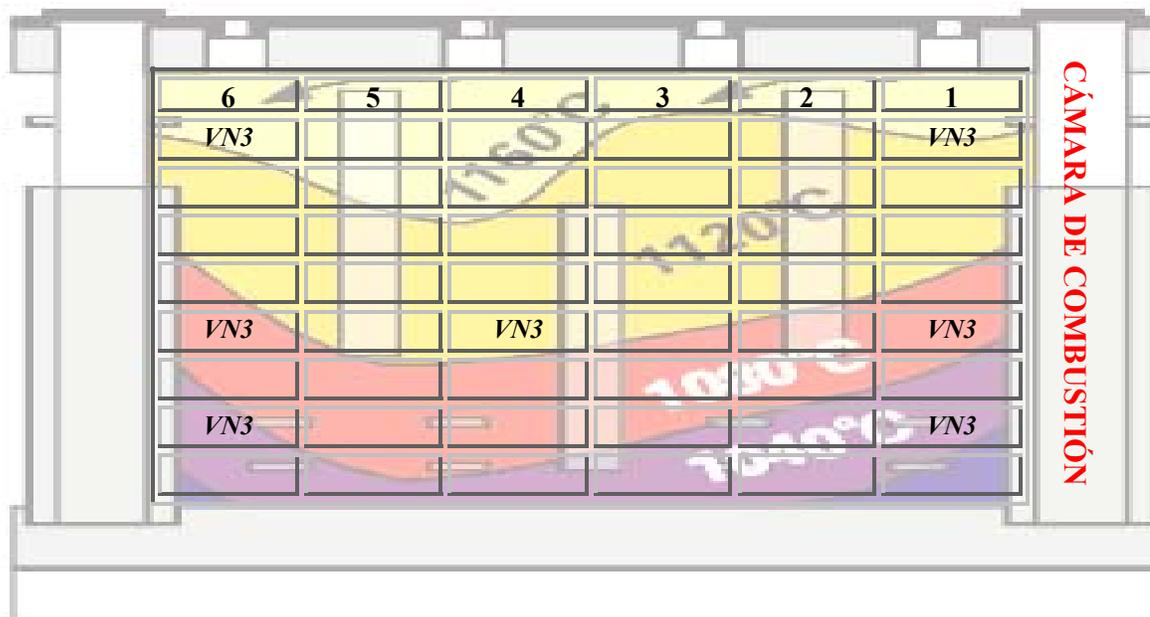


Figura 3.3 Ubicación del subgrupo VN3 de las probetas anódicas en los hornos de cocción.

3.8 Evaluación de las Propiedades Físico-Químicas de las Probetas Anódicas

3.8.1 Densidad aparente de las probetas anódicas cocidas

Antes de realizar el corte de las probetas se calculó la densidad aparente de las probetas ya cocidas. Se tomaron tres medidas del diámetro: en los extremos y en el centro de la probeta, y la longitud de todas las probetas, luego se pesó, y ya conociendo su volumen geométrico, la densidad aparente se determinó por medio de la Ecuación 3.1.

3.8.2 Resistividad eléctrica

A pesar de que las muestras anódicas presentaron una longitud de $104,3 \pm 2,5$ mm, a éstas se les realizó el ensayo de resistividad eléctrica. Este ensayo se realiza con probetas de 130 mm como lo indica la norma ISO-11713. el ensayo se llevó a cabo en el equipo de marca R&D Carbon modelo RDC – 145 mostrado en la Figura 3.4. Los resultados obtenidos se presentan en el Apéndice A.



Figura 3.4 Equipo utilizado para medir la resistividad eléctrica modelo RDC – 145.

3.8.3 Corte de probetas

Para la evaluación de las propiedades físicas de las probetas anódicas se procedió inicialmente al corte de las probetas anódicas con el empleo de la máquina cortadora marca R&D Carbon, mostrada en la Figura 3.5.



Figura 3.5 Máquina cortadora de probetas.

Las probetas se cortaron en tres medidas distintas, a saber: 20, 50 y 60mm. Estas medidas son exigidas por las normas ISO correspondiente a cada ensayo, para el análisis de permeabilidad al aire y conductividad térmica se utilizan aquellas probetas con una longitud de 20 mm, para resistencia a la compresión las probetas de 50 mm y por último las de 60 mm se emplean para los ensayos de reactividad al aire y al CO₂. En la Figura 3.6 se aprecian las probetas de longitudes de 20 mm y en la Figura 3.7 se observan las probetas de 60 mm de longitud.

Una vez realizado el corte de las probetas se procedió al secado de las mismas en un horno tipo mufla a una temperatura de 113 °C por un tiempo aproximado de 90 minutos.



Figura 3.6 Probetas anódicas de 20 mm. de longitud y 50 mm de diámetro.



Figura 3.7 Probetas anódicas de 60 mm. de longitud y 50 mm de diámetro.

Luego se procedió a realizar los siguientes ensayos físicos:

3.8.4 Permeabilidad al aire

Este ensayo realizó basado en la norma ISO-15906 y se emplearon las muestras con longitud de 20 mm como lo indica dicha norma. El equipo empleado marca R&D Carbon, modelo RDC-145 se muestra en la Figura 3.8, las muestras se colocaron en el cabezal de medición y realizándole tres mediciones a cada probeta, en el Apéndice A se presentan las probetas a las cuales se les realizó el análisis y con sus respectivos resultados.



Figura 3.8 Equipo modelo RDC-145 utilizado para la medición de la permeabilidad al aire.⁽⁸⁾

3.8.5 Conductividad térmica

Como se mencionó anteriormente para este ensayo de conductividad térmica se utilizaron las probetas de 20 mm de longitud como lo indica la norma ISO-12987, se les realizó tres medidas de conducción térmica a las probetas destinadas para este fin, el valor promedio se reporta en el apéndice A. El equipo marca R&D Carbon, modelo RDC-145 con el cual se realizó el ensayo se aprecia en la Figura 3.9.

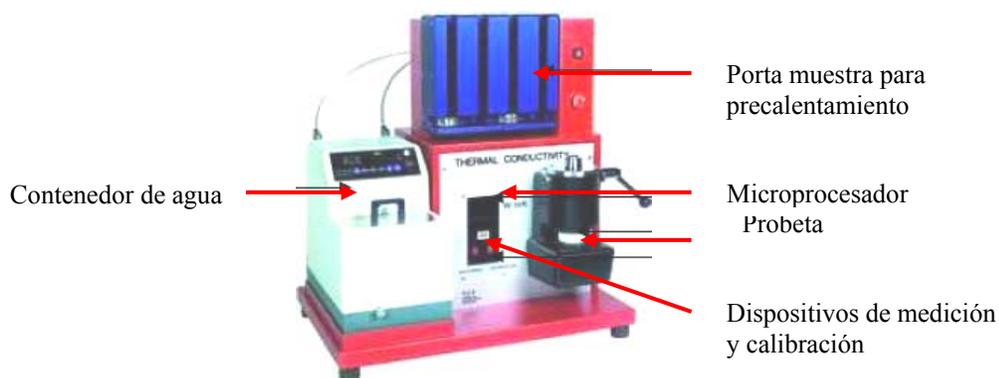


Figura 3.9 Equipo modelo RDC-143 utilizado para la medición de la conductividad térmica.⁽⁸⁾

3.8.6 Resistencia a la compresión

Este ensayo se realizó con una prensa hidráulica marca CARBER modelo C, y las probetas empleadas para este estudio como se mencionó en la sección 3.7.1.3 fueron las de 50 mm de longitud, siendo realizado dicho estudio bajo la norma ISO-18515. Sólo se emplearon dos probetas por cada subgrupo, debido a que este tipo de ensayo es destructivo y no se contaba con suficiente cantidad de muestras para tal fin. En el apéndice A se puede apreciar a cuales probetas se les hizo el ensayo y los valores de obtenidos.

3.8.7 Reactividad al CO₂

Este ensayo se realizó basándose en la norma ISO-12988-1 en un equipo similar al modelo RDC – 146 marca R&D Carbon que se muestra en la Figura 3.10 pero con dos hornos y un controlador aun más grande. Cabe destacar que para estudio sólo se ensayo una muestra, debido a que no siempre se disponía con los equipos para tal fin.

La muestra de 60 mm de longitud se pesó y luego se procedió a introducirla en el horno, haciendo subir la tapa neumática y colocando las muestras en el porta muestras para luego el horno ser cerrado, una muestra del esquema interno del horno se expone en la Figura 2.4.

El ensayo se realiza en una atmósfera de CO₂ a 960 °C durante 7 horas a una presión de 2 bar.

Luego la muestra sólida (residuo) y el polvo se removió del porta muestra y se colocó en los agitadores como se aprecia en la Figura 3.11 durante 20 minutos. El residuo tiene que ser pasado por agitador con el fin de degradarlo, debido a que partes de él quedan con propiedades físicas muy bajas como consecuencia del ensayo, todo ello con el fin de tener un valor real de cuanto residuo quedo sin ser afectado por la reactividad al CO₂.

Para obtener la reactividad al CO₂ se realizó los siguientes cálculos:

$$\% \textit{Residuo} = \frac{MR}{M} \quad (3.2)$$

$$\% \textit{Polvo} = \frac{MP}{M} \quad (3.3)$$

$$\% \textit{Reactividad al aire} = 100 - \% \textit{Residuo} - \% \textit{Polvo} \quad (3.4)$$

donde:

MR = Masa del residuo (grs)

MP = Masa del polvo (grs)

M = Masa antes del ensayo (grs)

3.8.7 Reactividad al aire

Este ensayo al igual que el ensayo de reactividad al CO₂ se realizó basándose en la norma ISO 12989-1, con el equipo de marca R&D Carbon modelo RDC – 151 que se muestra en la Figura N° 3.12. Cabe destacar que para este estudio sólo se realizó el análisis a una muestra de cada subgrupo, al igual que en el análisis del CO₂ debido a que no siempre se disponía con los equipos para tal fin.

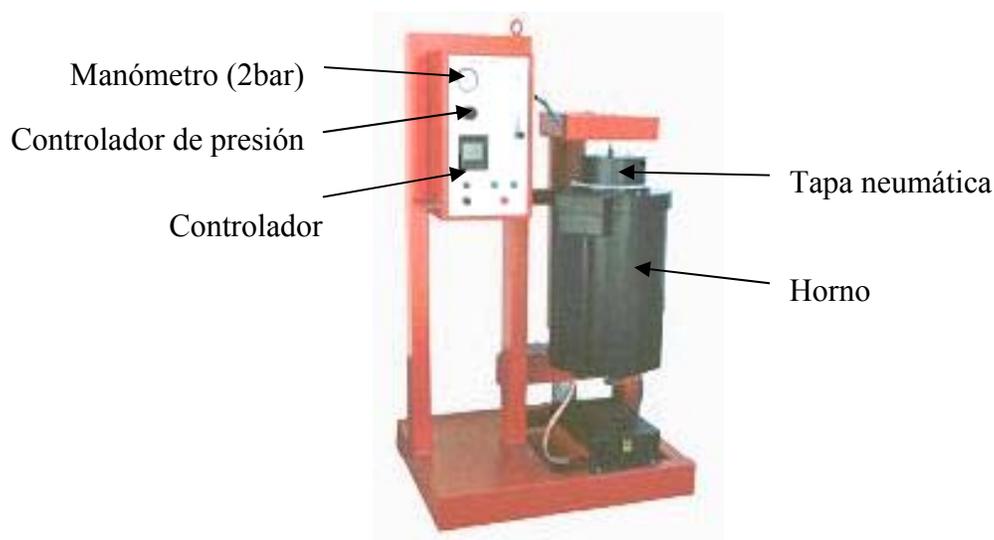


Figura 3.10 Equipo modelo RDC-146 utilizado para el análisis de reactividad al CO_2 .⁽⁸⁾



Figura 3.11	Equipo agitador para las muestras de los ensayos de reactividad al aire y al CO_2 .
-------------	--

La muestra de 60 mm. se pesó y luego se procedió a introducirla en los hornos del equipo RDC – 151 para así precalentarlas en una atmósfera inerte a una temperatura de 550 °C a una presión de 2 bar, para luego ser enfriada con un gradiente de 15 °C/hora hasta 400 °C con un flujo de aire de 200 l/horas, todo ello mientras la muestra gira a una velocidad de 1 RPM. Pudiéndose ilustrar en la Figura 2.6.

Luego la muestra sólida (residuo) y el polvo se removió del contenedor de muestra y se colocó en los agitadores como se aprecia en la Figura 3.11 en un tiempo de 20 minutos. El

residuo tiene que ser pasada por agitador con el fin de degradarlo, debido a que partes de él quedan con propiedades físicas muy bajas como consecuencia del ensayo, todo ello con el fin de tener un valor real de cuanto residuo quedo sin ser afectado por la reactividad al aire.

Para obtener la reactividad al aire se realizaron los cálculos empleando las ecuaciones 3.2, 3.3 y 3.4.

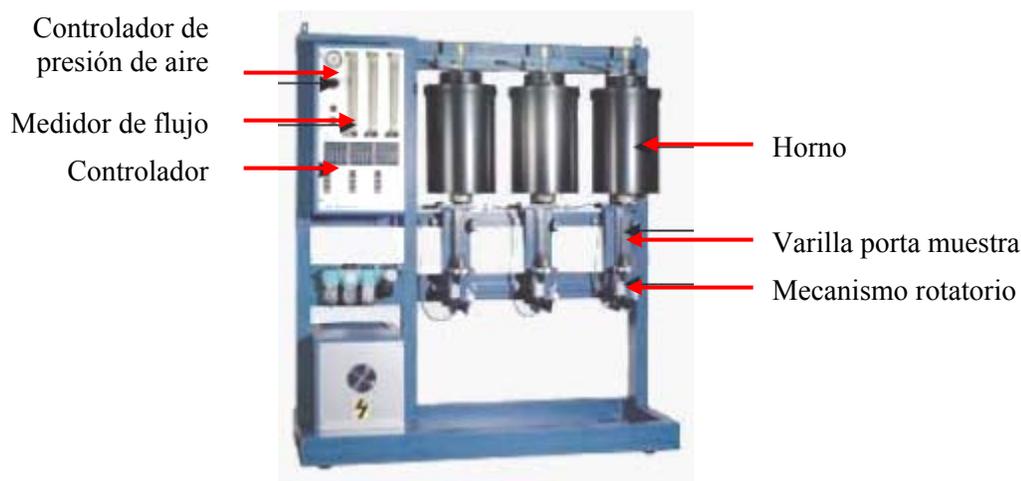


Figura 3.12 Equipo modelo RDC-151 utilizado para el ensayo de reactividad al aire.⁽⁸⁾

3.9 Determinación del Índice de Textura Óptica (OTI) del Coque y los Ánodos a Escala de Laboratorio

Para la determinación del OTI se procedió como las establecen las normas ISO/DIS 7404/2 y ASTM D4616-87.

Inicialmente se prepararon las pastillas con los coques y ánodos para tal fin, estas pastillas fueron realizadas con resina de secado rápido y pulidas las mismas como lo indica la primera norma mencionada en el párrafo anterior.

Cabe destacar que las pastillas se pulieron con el sistema mecánico MiniMet de Bouhler, inicialmente siendo desbastadas con papel abrasivo de carburo de silicio siguiendo esta

secuencia: 180, 240, 400, 600. Para luego ser pulidas con paños y utilizando alúmina como abrasivo con la siguiente secuencia de tamaños de partículas: 1, 0,5 y 0,03 μm .

Para la determinación del OTI, se utilizó un microscopio óptico de reflexión de luz polarizada y objetivo inmerso en aceite, marca Leitz, las estructuras presentes en las pastillas se contaron con un objetivo graduado y todo ello se realizó según la norma ASTM D4616-87.

3.10 Uso del Microscopio Electrónico de Barrido y la Técnica de EDS

Para el empleo del microscopio electrónico de barrido se procedió a fracturar las muestras de ánodos hasta obtener volúmenes aproximados a 2 cm^3 , mientras que para el coque sólo se tuvo que tomar dos muestra representativa, respetando el tamaño antes mencionado. Hay que mencionar que al igual que en el coque se tomaron dos muestras de cada subgrupo; VV2, VV3 y GN3. Una vez seleccionadas las muestras, éstas se montaron en los porta muestras con un material adherente conductor.

Cabe destacar que a todas las muestras de interés se les realizó un análisis químico tanto general como puntual, siendo éste estudio realizado con un analizador químico marca EDAX, modelo DX-4. conectado al microscopio electrónico de barrido marca PHILIPS, modelo XL-30.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis Físico-Químico para los Coques de Petróleo Calcinado

Los resultados obtenidos de los análisis físico-químicos de los coques de petróleo calcinado se pueden apreciar en la Tabla 4.1. En estos resultados se observa que el Coque V ofrece mejores resultados que el Coque G, a pesar de ello existe, la excepción del calcio, hierro y níquel que presentan valores por encima de los ofrecidos por el Coque V. Sin embargo, los resultados no se salen del intervalo de las especificaciones, considerando al níquel y calcio que afectan directamente a las propiedades del ánodo específicamente en las reactividades tanto al CO₂ como al aire⁽²¹⁾.

Tabla 4.1 Resultados físico-químico de los coques de petróleo calcinado.

PARAMETROS		Coque V	Coque G	Especificaciones	
				Mín.	Máx.
% AZUFRE	(ASTM D 4239-97)	2,12	2,67	-	2,80
% MATERIA VOLATIL	(ASTM D 3175-93)	0,26	0,34	-	0,30
% CENIZA	(ASTM D 3174-97)	0,11	0,13	-	0,30
% HUMEDAD	(ASTM D 346-90)	0,02	0,02	-	0,10
% CARBON FIJO	(ASTM D 3172-93)	99,61	99,51	99,3	-
ppm CALCIO	(ASTM D 3682-96)	89,00	45,83	-	150
ppm HIERRO	(ASTM D 3682-96)	248,00	157,34	-	300
ppm NIQUEL	(ASTM D 3682-96)	129,00	122,00	-	200
ppm SILICIO	(ASTM D 3682-96)	128,00	138,00	-	160
ppm SODIO	(ASTM D 3682-96)	41,00	57,00	-	150
ppm VANADIO	(ASTM D 3682-96)	133,00	204,00	-	230
D.A.GRANEL V. (Kg/m3)	(ASTM D 4292-92)	894,00	884,00	870	-

Se espera que por parte del calcio y el níquel se incremente la reactividad al aire y al CO_2 ⁽⁴⁾ en las probetas realizadas con las mezclas anódicas que tienen como agregado al Coque V. No obstante, es de mayor relevancia la influencia del sodio y del vanadio en dichas reactividades por sus características catalíticas, por lo que es de esperar aun más es que las probetas anódicas elaboradas con la mezcla que contiene como agregado el Coque G.

Hay que agregar a todo lo antes expuesto que el porcentaje de azufre contenido en ambos coques es de gran importancia por tener un carácter inhibitor a la reactividad de Boudouard⁽⁹⁻¹⁰⁾ y es de esperar que las probetas anódicas elaboradas con el Coque V presentaran mayor porcentaje de reactividad tanto al aire como al CO_2 . En cuanto al hierro y al silicio no afectan las propiedades físico-químicas de las probetas anódicas sólo contaminan el baño metálico⁽²¹⁾.

En lo que respecta al contenido de materia volátil o contenido de aceite, el Coque V contiene menor porcentaje de éste, por lo que se espera que presente menor porosidad y con ello dejando mayor densidad en las probetas a escala banco en comparación a las probetas realizadas con el Coque G.

La porosidad es obtenida por la pérdida de los volátiles en el proceso de cocción, esta porosidad va a contribuir en las reactividades de las probetas tanto al aire como al CO_2 debido a la mayor exposición de área de superficie en la atmósfera reductora.

Cabe destacar, que las probetas a escala de laboratorio elaboradas con el Coque G presentaran mayor consumo de brea de alquitrán en comparación al Coque V, debido a la baja densidad que éste pueda presentar por la cantidad de poros obtenidos por la partida de volátiles.

Considerando el porcentaje de ceniza que presentan estos coques, y por ende la cantidad de impurezas que estos llevan consigo, se espera que las probetas realizadas con el coque G presentaran mayor reactividad tanto al aire como al CO_2 .

El contenido de humedad no influye en las propiedades de los ánodos a escala banco debido a que los coque fueron secados antes de ser empleados para la elaboración de las probetas anódicas.

El carbón fijo exhibido por el Coque V comprueba la poca cantidad de ceniza y materia volátil en comparación al Coque G, indicando así que el Coque V proporcionará mejores propiedades físico-químicas a los ánodos a escala banco.

En lo que respecta a la densidad vibrada, el Coque V brindará mayor densidad a los ánodos, todo ello sin considerar los bajos niveles de porosidad que se espera que este coque ofrezca.

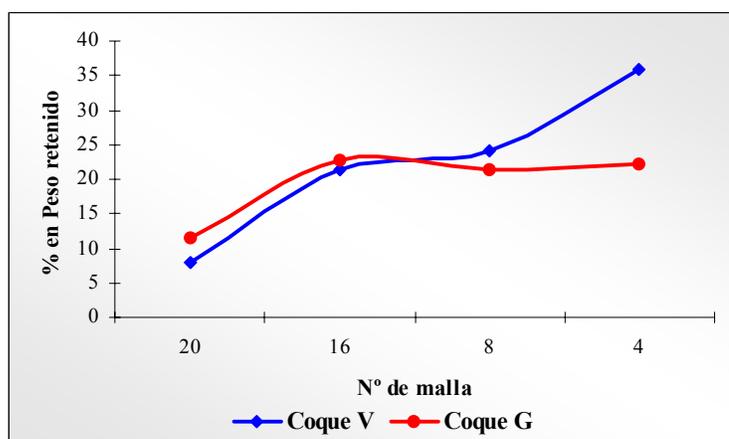


Figura 4.1 Distribución granulométrica de los coques de petróleo calcinados.

Las propiedades de los ánodos, tales como: densidad aparente, permeabilidad al aire, resistividad eléctrica específica, conductividad térmica, propiedades mecánicas y las reactividades, dependen directamente del empaquetamiento que puede ofrecer el agregado seco, por lo cual es de gran importancia el análisis de la distribución granulométrica de los coques empleados en esta investigación.

El Coque G presentará mayor empaquetamiento debido al mayor porcentaje de finos y menor porcentaje de grueso, lo que indica que las probetas elaboradas con este coque

tendrán mejores propiedades que las elaboradas con el Coque V. Sin embargo, lo que muestran las Figuras 4.3, 4.4, no es lo que se espera del Coque G. Esta baja densidad que no es la esperada, se atribuye a la mayor cantidad de materia volátil que contiene este coque. Como se aprecia en la Figura 4.2, las probetas elaboradas con el Coque G presentan mayor porcentaje de pérdida de masa después de la cocción, lo que significa que dicho coque exhibirá mayor porosidad que el Coque V, agregando a lo antes expuesto el Coque V posee mayor densidad a granel vibrada, por lo que se obtiene mayor densidad en aquellas probetas elaboradas con el Coque V.

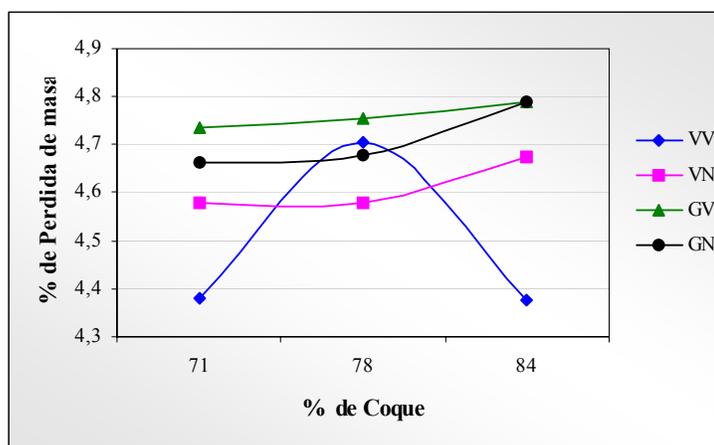


Figura 4.2 Relación del % de pérdida de masa con el % de coque de las probetas anódicas después de la cocción.

4.1.1 Determinación de la distribución granulométrica de finos de los coque de petróleo calcinado con el empleo de la técnica de número de Blaine

El número de Blaine resultante para los coques de petróleo calcinado es de 3555 Blaine y dicha distribución para los finos obtenidos se puede apreciar en el apéndice C.

4.2 Análisis Físico-Químico para las Breas de Alquitrán

Los resultados de los análisis realizados a las breas de alquitrán utilizadas en la elaboración de ánodos a escala banco son presentados en la Tabla 4.2. Hay que denotar que la Brea V,

de tipo lentejas (Brea V*) estaba mezclada con la Brea V del mismo fabricante pero de tipo lápiz.

Como se puede apreciar en la Tabla 4.2, estas breas tienen fuera de especificaciones la concentración del hierro, la concentración de sodio, el porcentaje de ceniza, el porcentaje de azufre y el porcentaje de insolubles en tolueno. A pesar de ello se espera que el resto de los parámetros contrarresten estos que están fuera de especificación y por otra parte hay que evaluar la afinidad que presentan estas breas con los coques de petróleo calcinado, con la finalidad que ofrezcan propiedades físico-químicas exigidas por planta.

Tabla 4.2 Resultados de los análisis físico-químico de las breas de alquitrán.

<i>Parámetros</i>		<i>Brea V*</i>	<i>Brea V</i>	<i>Brea N</i>	<i>Especificaciones</i>	
					<i>Mín.</i>	<i>Máx.</i>
AZUFRE (%)	(ASTM D 4239 - 97)	0.6	0.61	0,57	-	0.60
CENIZA (%)	(ASTM D 2415 - 97)	0.3	0.17	0,13	-	0.20
HUMEDAD (%)	(ASTM D 95 - 90)	0.19	0.19	0,20	-	0.20
CARBON FIJO (%)	(ASTM D 4715 - 97)	61.17	61.25	65,90	57	-
ppm CALCIO	(ASTM D 3682 - 96)	50	43	63,00	-	80
ppm HIERRO	(ASTM D 3682 - 96)	226	171	218,00	-	200
ppm SILICIO	(ASTM D 3682 - 96)	169	130	130,00	-	180
ppm SODIO	(ASTM D 3682 - 96)	71	156	112,00	-	150
P. ABLANDAMIENTO (°C)	(ASTM D 3104 - 97)	113	113	110,40	110	115
GRAVEDAD ESPECÍFICA	(ASTM D 71 - 84)		1.32	1.34	1.31	-
I. QUINOLEINA (%)	(ASTM D 2318 - 97)	10.79	10.1	10,06	7	12
I. TOLUENO (%)	(ASTM D 6376 - 91)	36.03	36.77		26	36

Por parte del porcentaje de azufre en las breas al igual que en los coques, este elemento inhibe la reactividades al CO₂.⁽⁹⁻¹⁰⁾ Por lo que se espera que las probetas elaboradas con la Brea N presenten mayor reactividad al CO₂, pero sin embargo, la Brea V presenta mayor concentración de sodio y una de sus tipos (Brea V) excede el valor máximo, siendo el sodio un gran catalizador de las reactividades al aire y al CO₂⁽²¹⁾, es de esperar que estos

fenómenos de reactividades se presenten marcadamente en aquellas probetas elaboradas con la Brea V.

Al igual que en el coque en las breas las concentraciones de silicio y hierro sólo contaminarían el ánodo y por ende al metal líquido, no afectando así las propiedades físico-químicas de los ánodos ni a escala planta ni a escala de laboratorio.

El porcentaje de ceniza presente en la Brea V tipo lenteja está fuera de especificación por lo que sólo ocurriría un incremento en los niveles de metálicos presentes en la brea y por ende se contaminaría el metal. Considerando otra propiedad como lo es la humedad, ésta no afectaría las propiedades físico-químicas debido a que ésta en el proceso de mezclado del agregado seco y la brea de alquitrán a una temperatura de 160 °C aproximadamente será evaporada.

Se espera que la Brea N brinde ánodos a escala de laboratorio con un bajo valor de porosidad por su bajo contenido en volátiles como consecuencia de este valioso nivel de carbón fijo y todo ello trae consigo una disminución de las reactividades tanto al aire como al CO₂⁽²¹⁾.

Las propiedades mecánicas para un ánodo es de gran importancia, como por ejemplo, la resistencia a la compresión y la resistencia a la flexión, ya que ellas brindan la seguridad para que un ánodo sea transportado y manejado con confianza. A pesar de ello la Brea N presenta bajo valor de insolubles en quinoleína, siendo este parámetro el que ofrece el poder aglutinante de una brea de alquitrán.⁽⁵⁾ Aunque la diferencia en los porcentajes de los insolubles en quinoleína en las breas estudiadas no es marcada, por lo que es de esperar que estas probetas elaboradas con la Brea N presenten baja resistencia a la compresión.

Pero esta deficiencia en el poder aglutinante es compensado debido a la baja generación de volátiles y por ende una baja porosidad que ofrecerán las probetas obtenidas con la Brea V, debido a que esta brea presenta un alto porcentaje en insolubles en tolueno.⁽²¹⁾

La gravedad específica de la Brea N es alta en relación con la Brea V, lo que trae como consecuencia alta densidad de brea de alquitrán en la pasta anódica y por ende en el ánodo verde pero a su vez esta alta densidad en la pasta anódica es compensada con el bajo punto de ablandamiento que presenta la Brea N, que para los 160 °C que es la temperatura de mezclado, dicha Brea presentará mayor fluidez, con todo ello se generará gran cantidad de volátiles en el proceso de cocción y así creando problemas de porosidad.

4.3 Análisis Físico-Químico de los Ánodos a Escala de Laboratorio

En las Tablas 4.3, 4.4 y 4.5 se muestran los valores promedios de los resultados de los análisis realizados a los ánodos a escala de laboratorio. Estos promedios son resultados obtenidos de cada subgrupo de probetas. Considerándose como subgrupo aquellos ánodos elaborados con un determinado coque, una determinada brea y empleando una dada formulación, por ejemplo, el subgrupo **VV1**.

Tabla 4.3 Resultado de los análisis físicos de las probetas anódicas a escala de laboratorio.

<i>Muestra</i>	<i>Densidad aparente en verde (g/cm³)</i>	<i>Densidad aparente cocidas (g/cm³)</i>	<i>Resistividad eléctrica (μΩm)</i>
VV1	1,559 +/- 0,015	1,488 +/- 0,008	78,95 +/- 2,62
GV1	1,549 +/- 0,014	1,478 +/- 0,009	80,46 +/- 6,37
VV2	1,551 +/- 0,031	1,487 +/- 0,008	80,02 +/- 8,92
GV2	1,541 +/- 0,012	1,473 +/- 0,014	79,57 +/- 7,14
VV3	1,548 +/- 0,046	1,487 +/- 0,010	89,21 +/- 13,17
GV3	1,534 +/- 0,007	1,459 +/- 0,010	85,43 +/- 2,23
VN1	1,559 +/- 0,009	1,488 +/- 0,006	81,82 +/- 2,34
GN1	1,536 +/- 0,010	1,481 +/- 0,004	85,34 +/- 4,00
VN2	1,585 +/- 0,007	1,491 +/- 0,006	83,93 +/- 3,17
GN2	1,535 +/- 0,007	1,472 +/- 0,008	86,36 +/- 4,74
VN3	1,561 +/- 0,007	1,495 +/- 0,010	82,59 +/- 12,88
GN3	1,532 +/- 0,007	1,471 +/- 0,004	87,38 +/- 7,17
<i>Ref.</i>	<i>Mín.</i>	1,56	78,00
	<i>Máx.</i>	1,62	98,00

Tabla 4.4 Resultado de los análisis físicos de las probetas anódicas a escala de laboratorio.

<i>Muestra</i>		<i>Resistencia a la compresión (kg./cm²)</i>	<i>Permeabilidad al aire (n_{pm})</i>	<i>Conductividad térmica (w/mk)</i>
	VV1	238,17 +/- 6	4,100 +/- 0,98	4,10 +/- 0,26
	GV1	235,39 +/- 2	4,562 +/- 1,25	2,33 +/- 0,80
	VV2	233,47 +/- 20	3,446 +/- 1,59	2,29 +/- 0,63
	GV2	226,74 +/- 25	6,791 +/- 0,79	2,24 +/- 0,31
	VV3	215,30 +/- 48	5,783 +/- 1,02	2,70 +/- 0,92
	GV3	216,41 +/- 20	5,156 +/- 0,35	5,16 +/- 0,58
	VN1	254,08 +/- 14	3,773 +/- 1,45	2,25 +/- 0,07
	GN1	196,84 +/- 24	4,635	3,27
	VN2	258,39 +/- 15	3,627	2,57
	GN2	206,20 +/- 37	5,278 +/- 1,33	2,60 +/- 0,79
	VN3	249,92 +/- 24	2,799 +/- 1,98	2,47 +/- 0,67
	GN3	202,86 +/- 28	3,868 +/- 0,76	2,32 +/- 0,32
<i>Ref.</i>	<i>Mín.</i>	190,00	4,20	1,80
	<i>Máx.</i>	252,00	6,80	2,45

Tabla 4.5 Resultado de los análisis físicos de las probetas anódicas a escala de laboratorio.

<i>Muestra</i>	<i>Polvo CO₂ (%)</i>	<i>Residuo CO₂ (%)</i>	<i>Reactividad al CO₂ (%)</i>	<i>Polvo Aire (%)</i>	<i>Residuo Aire (%)</i>	<i>Reactividad al Aire (%)</i>	
VV1	2,77	84,29	12,94	7,92	77,61	14,48	
GV1	3,67	83,86	12,46	8,30	67,24	24,46	
VV2	2,37	85,44	12,19	6,19	79,73	14,07	
GV2	4,58	82,75	12,67	7,50	72,70	19,80	
VV3	3,54	84,47	11,99	10,30	63,70	26,01	
GV3	2,54	85,97	11,49	8,50	67,40	24,10	
VN1	3,44	85,06	11,50	7,46	78,65	13,89	
GN1	3,26	85,22	11,52	7,10	75,60	17,30	
VN2	2,76	87,15	10,09	6,00	80,68	13,31	
GN2	3,95	83,07	12,98	8,70	69,60	21,70	
VN3	3,43	83,94	12,63	7,16	77,58	15,26	
GN3	1,92	90,19	7,90	7,10	75,00	17,90	
<i>Ref.</i>	<i>Mín.</i>	-	88,00	-	-	66,00	-
	<i>Máx.</i>	4,00	-	9,00	7,80	-	28,00

Las tablas de resultado de los análisis físicos correspondiente a cada una de las probetas se pueden apreciar en el Apéndice A.

Tabla 4.6 Resultado de los análisis químicos de las probetas anódicas a escala de laboratorio.

<i>Muestra</i>	<i>Vanadio (ppm)</i>	<i>Hierro (ppm)</i>	<i>Calcio (ppm)</i>	<i>Silicio (ppm)</i>	<i>Níquel (ppm)</i>	<i>Sodio (ppm)</i>	
VV1	169,93	337,37	49,15	185,34	117,45	253,23	
GV1	174,37	239,32	65,45	150,39	120,41	202,85	
VV2	155,91	301,83	67,96	229,87	114,94	315,82	
GV2	163,35	238,28	72,93	111,40	117,89	151,86	
VV3	160,48	206,48	96,49	90,49	113,49	155,98	
GV3	165,49	239,99	73,50	72,50	119,50	78,00	
VN1	161,46	339,43	118,97	119,97	127,47	128,47	
GN1	158,98	261,47	61,49	127,98	115,49	108,49	
VN2	164,47	241,96	66,49	236,96	124,48	108,98	
GN2	158,47	345,42	64,49	125,97	115,47	147,47	
VN3	161,48	282,96	77,99	113,98	114,98	148,48	
GN3	170,98	241,97	61,99	93,99	127,98	99,99	
<i>Ref.</i>	<i>Mín.</i>	30	100	50	50	40	50
	<i>Máx.</i>	320	500	200	300	200	200

4.3.1 Densidad aparente

Debido a lo complejo que es analizar los datos en tablas, se analizarán cada propiedad con su respectivo gráfico, como se puede apreciar en la Figura 4.3, la relación de la densidad aparente en verde con el porcentaje de coque empleado en cada subgrupo de probetas.

Como se aprecia en la Figura 4.3 la gráfica tiene una zona sombreada en un intervalo de 1,56 a 1,59 (gr/cc), este sombreado representa el intervalo de las especificaciones por las cuales se rige este ensayo, se observa que aquellas probetas elaboradas con el Coque V y la Brea N se mantienen dentro de las especificaciones independientemente del porcentaje de coque empleado, factor influyente en esta alta densidad de las probetas VN es la mayor gravedad específica que presenta la Brea N, en comparación a la Brea V.

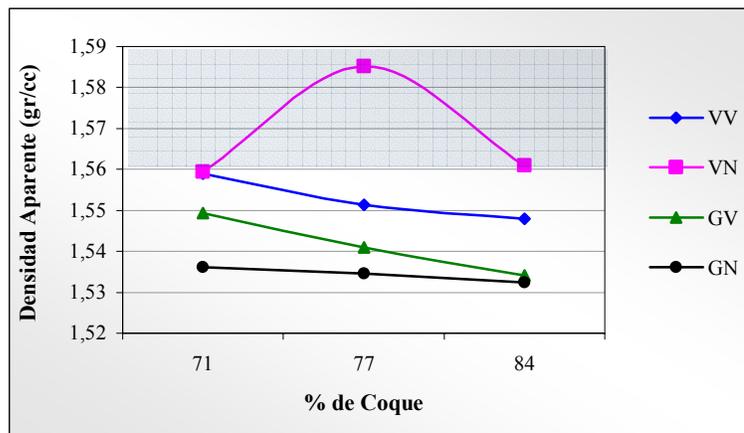


Figura 4.3 Relación entre la densidad aparente en verde y el porcentaje de coque de cada subgrupo probetas.

Los ánodos a escala de laboratorio elaborados con el Coque V e independiente de la breca utilizada, presentan mayor densidad que el resto de los ánodos, esto es consecuencia a que el Coque V tiene mayor densidad a granel vibrada, pudiéndose apreciar en la Tabla 4.1.

Por otra parte se tiene la densidad aparente de las probetas ya cocidas, pudiéndose evaluar los resultados en la Figura 4.4.

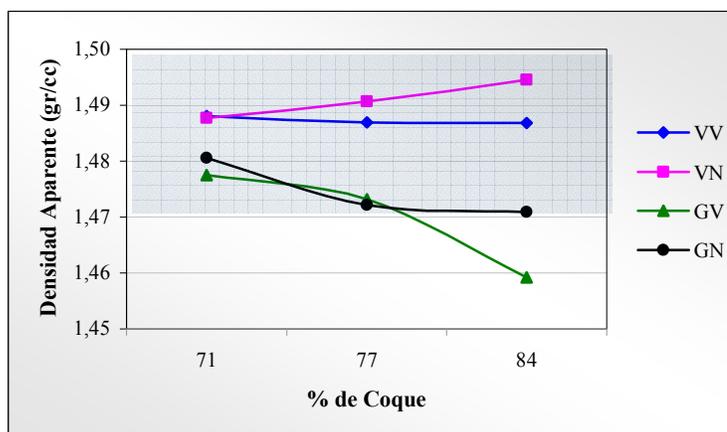


Figura 4.4 Relación entre la densidad aparente de las probetas ya cocidas y el porcentaje de coque de cada subgrupo.

Como se aprecia todos los valores de las probetas se encuentran bajo especificaciones, con excepción de las probetas elaboradas con 84 % del Coque G y la Brea N.

Las Figuras 4.3 y 4.4 presentan una tendencia a disminuir la densidad a medida que se incrementa el porcentaje de coque, todo ello independientemente de la formulación empleada, con excepción del subgrupo VN. Todo esto se debe al aumento del porcentaje del coque en la formulación y éste es mucho menos denso que el cabo.

Hay que tomar en cuenta el porcentaje de pérdidas de masa y el cambio de volumen de estas probetas después de la cocción, todo ello se evalúa en la gráfica que presenta la Figura 4.5, como se puede ver las probetas elaboradas con el 78% Coque V y la Brea N presentan mayor porcentaje de variación de las densidades después de la cocción, con todo ello estas probetas se mantienen bajo especificaciones, tanto en verde como después de la cocción.

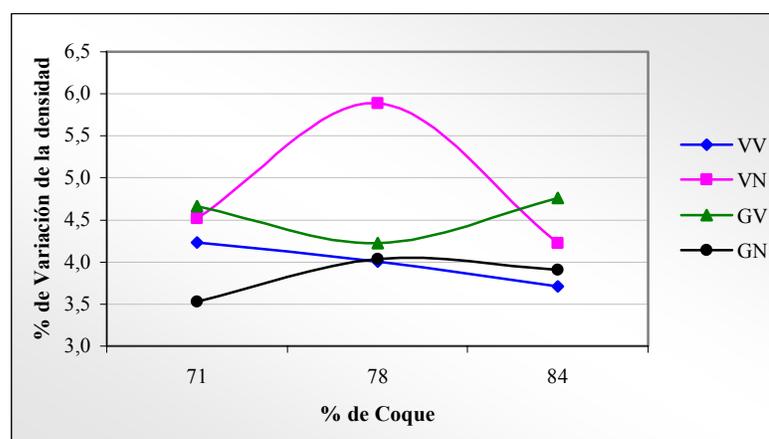


Figura 4.5 Porcentaje de variación de las densidades de las probetas después de la cocción.

4.3.2 Curva de cocción

Debido a lo despreciable que es la masa de los ánodos a escala de laboratorio en comparación a la carga de 270 ánodos a escala planta de la sección 1-33 de la nave 1-2, no se realizará una discusión en la que respecta a la curva de cocción, debido a que el comportamiento de la dicha curva esta en función de las cámaras de combustión y de los

gases liberados por los ánodos en dicho proceso, y contando que la cantidad de gases liberados por la poca masa de los ánodos a escala de laboratorio son despreciables por lo que no influye en dicha curva. En el apéndice C se presenta la curva de cocción a escala planta de los ánodos a escala de laboratorio.

Considerando lo antes expuesto, cabe destacar que la velocidad de calentamiento de las probetas anódicas será mucho mayor que la de los ánodos a escala planta, lo que significa que este rápido calentamiento influirá sobre propiedades finales de los ánodos a escala de laboratorio. Es de esperar que las probetas anódicas presenten problemas de porosidad, grietas y por tanto en las propiedades mecánicas debido a la salida repentina de gases de dichas probetas, como consecuencia del brusco calentamiento.

4.3.3 Resistividad eléctrica de las probetas anódicas

En lo que respecta a los resultados obtenidos a la resistividad eléctrica de todas las probetas anódicas, estos son bastante satisfactorios ya que ninguno se excede las especificaciones dadas por las referencias. Se debe considerar que un buen ánodo no debe tener alta resistividad eléctrica porque mayor sería el aumento de temperatura del mismo, y así ocasionando pérdidas de eficiencia del proceso. Lo ideal de la baja resistividad eléctrica es objeto de alcanzar un ánodo con buena conducción y favorecer los requerimientos del proceso.

Como se puede ilustrar en la Figura 4.6 la brea de alquitrán tiene gran influencia en la resistividad eléctrica de los ánodos, se impone un comportamiento similar en aquellas probetas elaboradas con la misma brea de alquitrán empleada indistintamente del coque utilizado. Otro punto de vista es que a bajo porcentaje de coque utilizado, el ánodo presentará una baja conductividad eléctrica, lo que significa que el coque favorece en esta propiedad, todo ello como consecuencia de orden estructural que presenta los cabos.

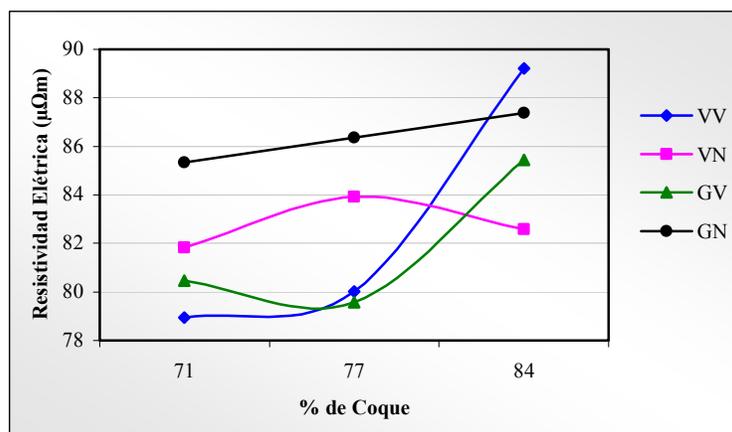


Figura 4.6 Relación entre la resistividad eléctrica y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

4.3.4 Resistencia a la compresión de las probetas anódicas

Esta propiedad está directamente relacionada con el poder aglutinante de la brea de alquitrán, el contenido de cabo y la densidad a granel vibrada que puede ofrecer el coque presente en el agregado seco. Como se puede apreciar en la Figura 4.7 las probetas elaboradas con menor proporción de coque presentan mayor resistencia a la compresión, esto en parte es debido al incremento en el contenido de cabo, por otra parte se tiene que la densidad a granel vibrada para el Coque V es mayor que la del Coque G, esto puede verificarse en la Tabla 4.1. La resistencia a la compresión para aquellas probetas elaboradas con el Coque V es mayor que las elaboradas con el Coque G, debido al mayor empaquetamiento que estas probetas presentan y por ende mayor densidad.

En lo que respecta a la brea de alquitrán, tienen gran influencia las resinas betas. Como se hizo referencia en la sección 2.7.3.1, esta resina presenta importancia en el proceso de mojado del agregado seco ya que contribuye con la formación de enlace entre las partículas del agregado, y son portadoras de coque tanto en calidad como en cantidad y con ello presentando un alto poder aglutinante.

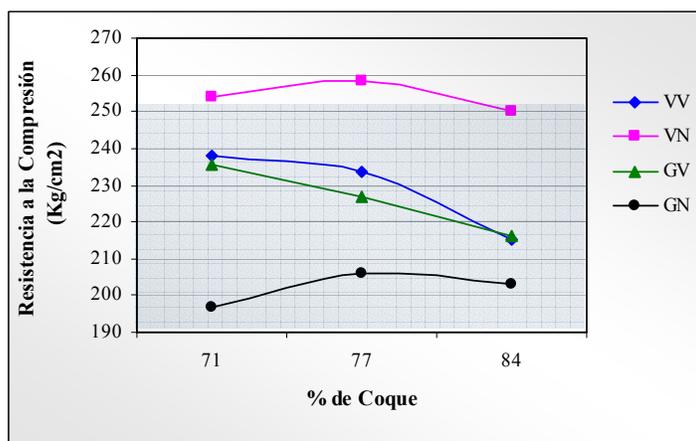


Figura 4.7 Relación entre la resistencia a la compresión y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

En esta propiedad ocurre un hecho curioso, en relación al tipo de breya empleada, como se aprecia en el gráfico, las probetas elaboradas con la Breya N presentan comportamientos completamente opuestos, pudiéndosele atribuir este fenómeno a la ubicación de las probetas en el horno, ya que dependiendo de este posicionamiento la salida de los gases del cuerpo carbonoso será más violenta, trayendo como consecuencia el agrietamiento de las probetas y por ende una marcada disminución en su resistencia mecánica.

4.3.5 Permeabilidad al aire

Como era de esperarse, el comportamiento de las probetas elaboradas con el Coque V presentan menor permeabilidad al aire, pudiéndose apreciar este fenómeno en la Figura 4.8, todo ello como consecuencia de la alta densidad que presentan las probetas VV y VN en relación a las probetas elaboradas con el Coque G.

Es de esperarse que las probetas elaboradas con el Coque G independientemente de la breya empleada, presentarán mayor reactividad al aire y al CO₂, debido a su baja densidad y alta porosidad, exponiendo de esta forma una excesiva área de superficie específica a los reactantes antes mencionados.

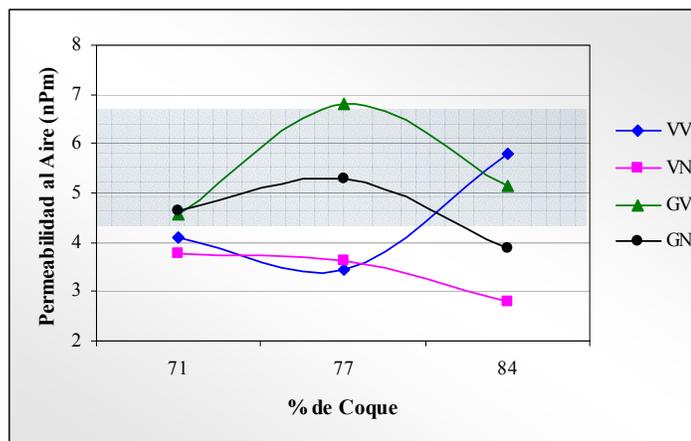


Figura 4.8 Relación entre la permeabilidad al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

4.3.6 Conductividad térmica

Como se puede apreciar en la Figura 4.9 los resultados de conductividad térmica arrojados por todas las probetas, unas tienden a exceder las especificaciones y otras las hacen. Por un lado es de interés una alta conductividad térmica para evitar la fractura del ánodo debido al coque térmico al introducirlo en la celda electrolítica. Sin embargo, esta alta conducción térmica afluiría excesivamente en la pérdida de calor de la celda electrolítica a través del cuerpo carbonoso, por lo que es conveniente una conductividad térmica moderada.

El comportamiento que presentan las probetas elaboradas con la Brea N es bastante uniforme en comparación con las elaboradas con la Brea V. lo que significa que la brea de alquitrán es de gran importancia para esta propiedad, ya que ésta presenta cierta afinidad con el agregado seco y por ende un ordenamiento estructural con tendencia anisotrópica que facilite la conducción térmica a través del cuerpo carbonoso.

Cabe destacar, que para porcentajes de coques mayores a 77 % las muestras se mantienen bajo especificaciones o cerca de ellas, con excepción de las probetas GV, lo que significa que a altos porcentajes de coque el ánodo presentará mayor ordenamiento estructural y con ello estas probetas presentarán menor reactividad tanto al aire como al CO_2 , por otro lado

tenemos la alta densidad aparente y la baja permeabilidad al aire de las probetas elaboradas con el Coque V en comparación con las elaboradas con el Coque G que contribuye a la buena conducción térmica y disminuye las reactividades antes mencionadas.

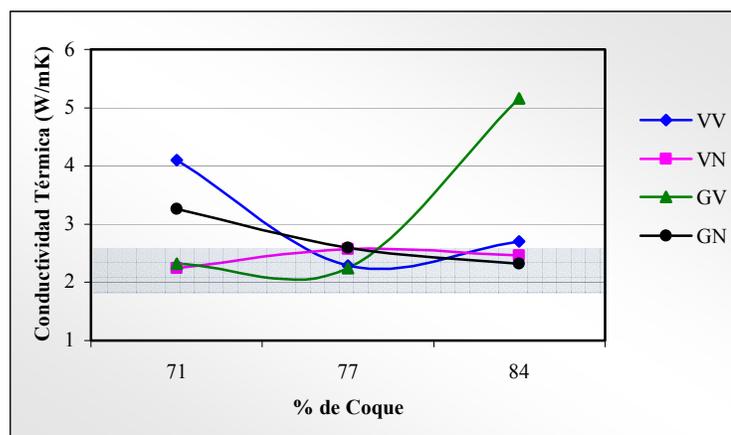


Figura 4.9 Relación entre la conductividad térmica y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

4.3.7 Reactividad al aire

La reactividad al aire es una de las propiedades de mayor importancia en lo que respecta a un cuerpo carbonoso, tal como se menciona en la sección 2.14.6. Los resultados para el análisis de reactividad al aire se expresan en porcentaje de polvo, porcentaje de residuo y porcentaje de reactividad como tal, como se aprecian los resultados en la Tabla 4.5 y de una forma esquemática en las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 respectivamente.

Esta propiedad está directamente relacionada con el ordenamiento estructural que presenta el cuerpo carbonoso, la permeabilidad al aire, la densidad aparente y los elementos metálicos catalizadores de la reactividad como lo son: vanadio, sodio y níquel. Todas las propiedades antes mencionadas presentan a la vez una estrecha relación, debido a que si un cuerpo carbonoso presenta un gran ordenamiento estructural, éste a su vez presentará una baja permeabilidad, gracias al bajo porcentaje de porosidad abierta. Y como consecuencia de este bajo porcentaje de porosidad se tiene una alta densidad aparente.

Como se indicó en la sección 3.8.7 de este informe, el porcentaje de reactividad al aire se calcula por diferencia entre el porcentaje de residuo y el porcentaje de polvo, estos resultados son expuestos a través de la Figura 4.12.

Como se puede observar en la Figura 4.8, las probetas elaboradas con el Coque G presentan mayor permeabilidad que las elaboradas con el Coque V, pudiéndose reflejar este fenómeno en la reactividad al aire, en la Figura 4.12 se aprecia la estrecha relación de estas dos propiedades ya que aquellas probetas fabricadas con dicho coque presentan mayor reactividad al aire, esto se debe a que dichas probetas presentan un gran volumen de poros abiertos y por ende mayor área expuesta a al aire. Y para corroborar lo antes expuesto, se refleja la independendencia del tipo de coque con que se elaboraron las probetas, se puede ver que las probetas elaboradas con 84 % del Coque V y Brea V presentan un alto porcentaje de reactividad al aire.

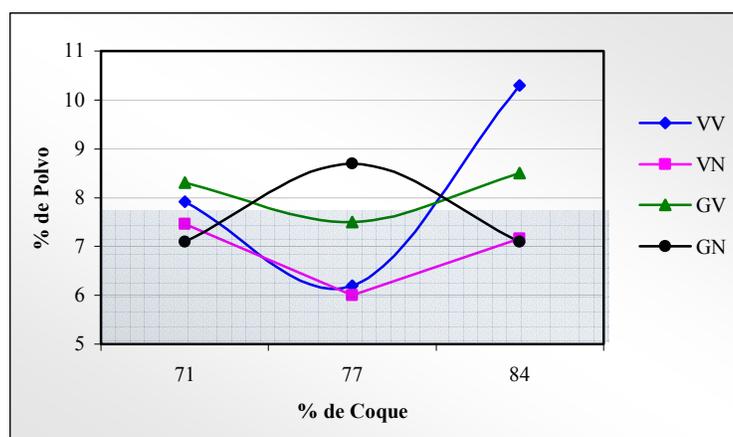


Figura 4.10 Relación entre el porcentaje de polvo de la reactividad al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

El comportamiento que presentan las probetas elaboradas con el Coque V y la Brea N es bastante lineal en comparación a las otras probetas, a parte de ello, son los resultados más satisfactorios ya que presentan una menor reactividad. Estas probetas portadoras del Coque V tienden a ser mas reactivas a medida que se incrementa su contenido y lo hace de una forma muy marcada en aquellas elaboradas con la Brea V, esta notable reactividad se debe a la alta permeabilidad que presenta.

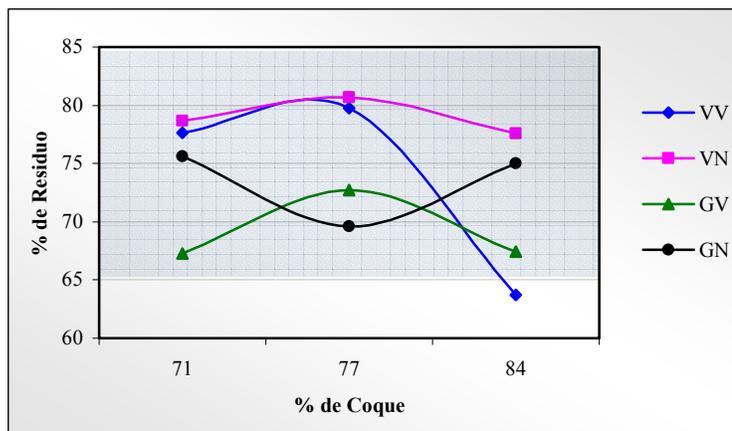


Figura 4.11 Relación entre el porcentaje de residuo de la reactividad al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

Como se menciona anteriormente, otro de los factores que catalizan marcadamente la reactividad al aire son los elementos; vanadio, níquel y sodio. Como se aprecia en la Tabla 4.6 las probetas elaboradas con el Coque V y la Brea V específicamente con 71 % y 77 % exceden la concentración del sodio. De esta forma se resalta el hecho de que sólo una alta concentración de un elemento como lo es el sodio no conduce a un incremento en la reactividad al aire, demostrando así que existen coques menos sensibles al ataque del sodio que otros.

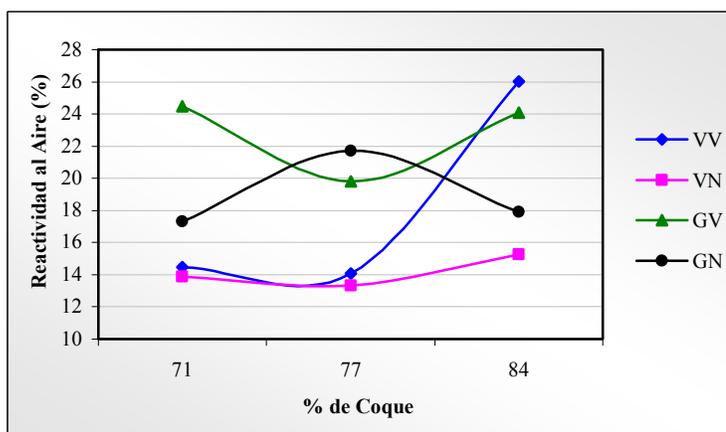


Figura 4.12 Relación entre el porcentaje de reactividad al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

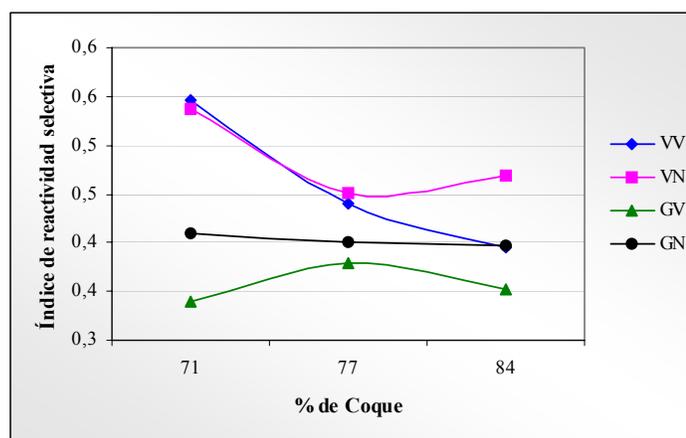


Figura 4.13 Relación entre el índice de reactividad selectiva al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

La reactividad selectiva se presenta debido a que el coque aglomerante, es decir, aquel coque producto de la pirolisis de la brea de alquitrán, presenta una estructura de menor orden, y por ende, mas pequeña que la del coque madre, siendo estas pequeñas estructuras más porosas y con ello exhibirá mayor área de superficie expuesta al aire. Como consecuencia de la reactividad selectiva se presenta el porcentaje de polvo, como se observa en la Figura 4.10 las probetas elaboradas con la Brea V presentan mayor porcentaje de polvo, considerando a los sub-grupos pertenecen dichas probetas. En la Figura 4.13 se presentan la relación entre el índice de reactividad selectiva y el porcentaje de coque presente en las probetas, esta reactividad selectiva se calcula con una relación indicada en la sección 2.14.5 de este informe. La Figura 4.13 corrobora el porcentaje de polvo obtenido por las probetas elaboradas

En la Figura 4.19 se presentan los resultados de la reactividad al aire a 525 °C y 600 °C de los coques empleados en esta investigación, se observa que el Coque V presenta menor reactividad al aire en ambas temperaturas. Corroborándose de esta forma que los resultados arrojados por los ensayos de reactividad al aire a las probetas anódicas tienen su alto grado de confiabilidad, viéndose de esta forma que las probetas que contienen 77 % de coque presentan menor reactividad.

4.3.8 Reactividad al CO₂

Para el proceso de reducción del aluminio, la reactividad al CO₂ es la propiedad de mayor importancia, ya que de esta depende directamente el consumo del ánodo. Como se puede apreciar en la Figura 2.6, suficiente área del ánodo está en contacto directo con el baño electrolítico, y éste se encuentra a 930 °C aproximadamente, lo cual es importante para el efecto catalítico de las impurezas.

Al igual que en la reactividad al aire, la reactividad selectiva se presenta con mayor peso en la reactividad al CO₂, debido a que dicho polvillo cae directamente al baño electrolítico contaminándolo, este polvillo se le denomina carbonilla. Como se presenta en la Figura 4.14 los ánodos fabricados con bajo porcentaje del Coque G presentan mayor polvillo y tienden a disminuir con el incremento del coque a 84 %. Ocurriendo lo contrario con los ánodos equivalentes pero elaborados con el Coque V. Se observa que todas las muestras bajo especificaciones con excepción de las probetas GV con 78 % de coque.

Cabe destacar, en relación al porcentaje de polvo, que los ánodos elaborados con el coque en común presentan un similar comportamiento independientemente de la breca empleada, lo que significa que la reactividad al CO₂ está controlada por el coque.

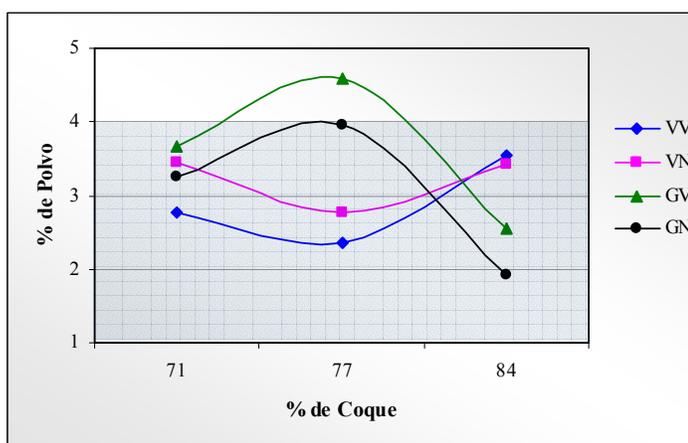


Figura 4.14 Relación entre el porcentaje de polvo de la reactividad al CO₂ y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

Los resultados del porcentaje de polvo y el porcentaje de residuo se obtienen directamente al pesar el material obtenido del agitador, como se mencionó en la sección 3.8.7 En el porcentaje de residuo se aprecia directamente que tanto fue consumido un ánodo, en la Figura 4.15 se muestra que las probetas no se mantienen bajo especificaciones, con excepción la de la muestra GN con 84 % de coque.

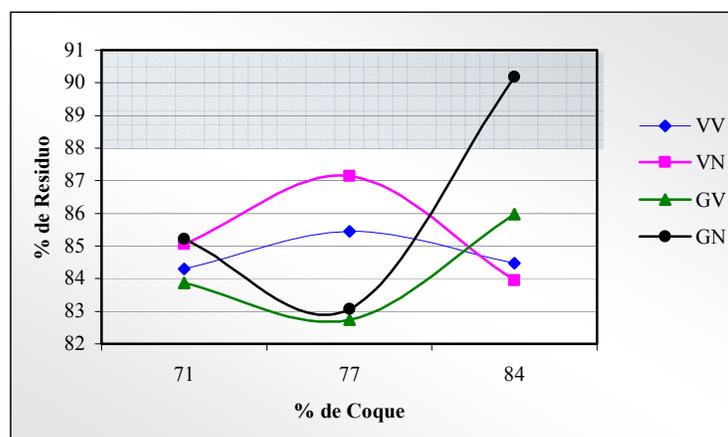


Figura 4.15 Relación entre el porcentaje de residuo de la reactividad al CO_2 y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

La muestra GN con 84 % de coque presenta una reactividad al CO_2 inferior al 10 %, como se puede observar en la Figura 4.1 Las causas de mayor peso para que un material carbonoso presente elevada reactividad al CO_2 son: los metálicos contenidos en las materias primas, entre ellos el sodio, vanadio y níquel, por otra parte se tiene la estructura y la porosidad y por tanto la permeabilidad.

La baja reactividad de las muestras elaboradas con el Coque G y la brea N, se le puede atribuir a la baja concentración de sodio presente en el ánodo como tal. Como se mencionó anteriormente este elemento a temperaturas superiores a los 900 °C es sumamente catalítico para la reactividad al CO_2 . Como se aprecia en la Figura 4.17, el comportamiento de las muestras VV y VN ante la reactividad selectiva es muy importante ya que a medida que se incrementa el contenido de coque ésta disminuye, lo que significa una moderada afinidad de las breas a reaccionar con el CO_2 a medida que el coque disminuye, esto se le puede

atribuir al incremento del porcentaje del cabo por su elevado contenido de sodio. Mientras que las muestras GN y GV tienden a mantener una reactividad selectiva constante y baja.

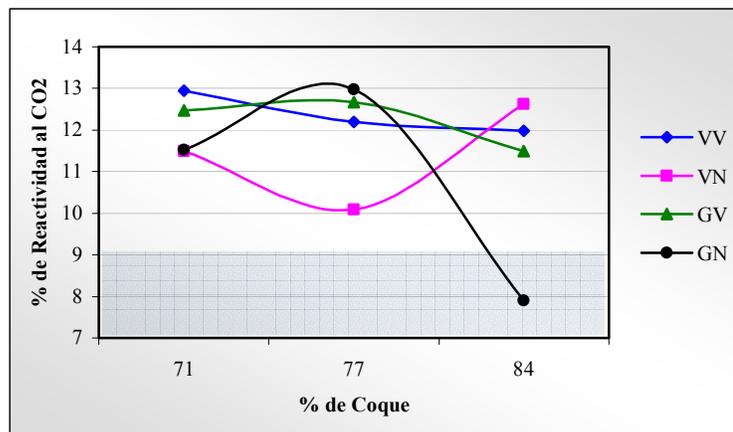


Figura 4.16 Relación entre el porcentaje de reactividad al CO_2 y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

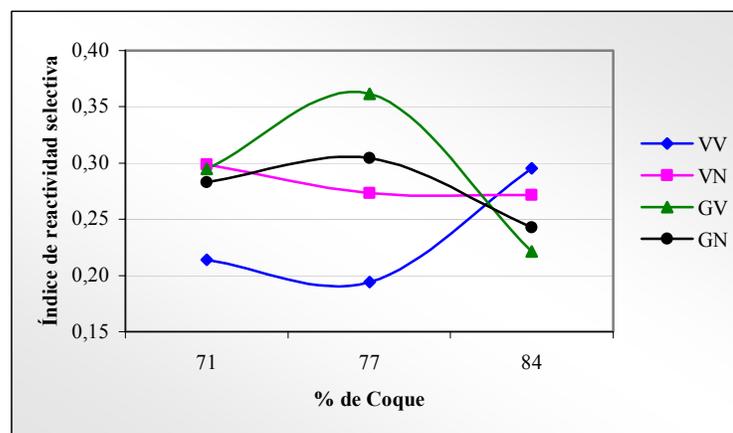


Figura 4.17 Relación entre el índice de reactividad selectiva al aire y el porcentaje de coque presente en cada subgrupo de probetas anódicas.

4.4 Índice de Textura Óptica de los Coques de Petróleo Calcinado

Las Tablas 4.7 y 4.8 y de una forma gráfica en la Figura 4.18 se representan los resultados obtenidos del estudio del Índice de Textura Óptica o Factor OTI (siglas en ingles de Optica index texture) de los coques de petróleo calcinado empleados en esta investigación.

Como se puede apreciar en la Tabla 4.8, el coque de petróleo calcinado con mayor OTI es el Coque V, lo que significa que este coque exhibe estructuras de mayor tamaño, es decir, que en este coque predominan las estructuras como: Anisotropía Fluida Gruesa (CFA), Dominios (D), Dominios Fluidos (FD), sin embargo, como lo ilustra la Figura 4.18 el porcentaje de una estructura muy importante como lo es la Anisotropía Fluida Media (AFM) es bastante bajo. No obstante, para este coque también predomina el porcentaje de los Pequeños Dominios (SD) y un porcentaje bastante representativo de Supramosaicos (Ms). Por la otro parte, el Coque G se encuentra caracterizado por una gran estructura, anisotropía fluida media y estructuras de menor tamaño como lo son: Supramosaicos (Ms) y Mosaicos Gruesos (Mc) y con valores significativos de pequeños dominios y Mosaicos Medios (Mm). Trayendo como consecuencia una disminución en el OTI en relación al otro coque.

Tabla 4.7 Cantidad de puntos correspondientes a cada microtextura visualizados en un promedio de 420 campos.

<i>Microestructura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>Coque G</i>	<i>Coque V</i>
Isotropía	<i>I</i>	0	0
Mosaico fino	<i>Mf</i>	0	0
Mosaico medio	<i>Mm</i>	136	162
Mosaico grueso	<i>Mc</i>	135	70
Anisotropía Fluida Media	<i>AFM</i>	112	10
Supramosaicos	<i>Ms</i>	323	203
Pequeños Dominios	<i>SD</i>	202	199
Anisotropía Fluida Gruesa	<i>CFA</i>	6	81
Dominios	<i>D</i>	119	173
Dominios Fluidos	<i>FD</i>	100	154
TOTAL DE PUNTOS		1133	1052

Tabla 4.8 Índice de textura óptica correspondiente a cada coque.

<i>Microestructuras</i>	<i>Nomenclatura</i>	OTI	<i>Coque G</i>	<i>Coque V</i>
Isotropía	<i>I</i>	0	0	0
Mosaico fino	<i>Mf</i>	1	0	0
Mosaico medio	<i>Mm</i>	3	136	162
Mosaico grueso	<i>Mc</i>	7	135	70
Anisotropía Fluida Media	<i>AFM</i>	7	112	10
Supramosaicos	<i>Ms</i>	10	323	203
Pequeños Dominios	<i>SD</i>	20	202	199
Anisotropía Fluida Gruesa	<i>CFA</i>	20	6	81
Dominios	<i>D</i>	30	119	173
Dominios Fluidos	<i>FD</i>	30	100	154
Índice de Textura Óptica			14,2	17,6

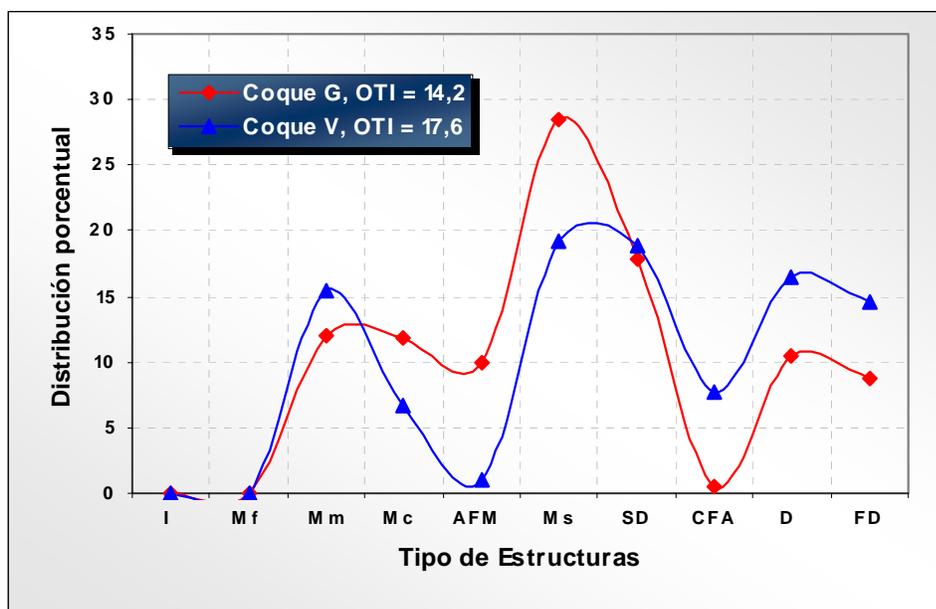


Figura 4.18 Distribución porcentual de las microestructuras contenidas en cada Coque.

La diferencia entre los índices de textura óptica de los dos coques se explica a través de varios parámetros. En primer lugar, se tiene que la estructura cristalina de los coques depende de la naturaleza de la mesofase carbonosa que se forma en la carbonización de la fase líquida del precursor. El desarrollo de la mesofase depende de la constitución química del residuo pesado de petróleo del cual proviene el coque, así como la temperatura a la cual

se realiza la pirólisis, la duración del tratamiento y la presión a la cual se lleva a cabo. De esta forma las texturas ópticas pequeñas del Coque G indican un menor desarrollo de la mesofases. Mientras que las estructuras anisotrópicas más grandes a la cual corresponden al Coque V son consecuencia de las mesofases de mayor extensión.

En este informe sólo se estudió la composición de los coques, siendo esta composición reflejo del precursor y consecuencia del proceso, los heteroátomos como resultado de las impurezas presentes en dicho precursor, retardan severamente el desarrollo de la mesofase. Si se compara el contenido de azufre y el porcentaje de metales presentes en estos coques, es de esperar que la estructura del Coque G sea de menor extensión que las del Coque V, debido a que el azufre y los metales (vanadio, níquel y sodio) producen obstrucción en el desarrollo de la mesofase, ocasionando pérdida de la movilidad de los cristalitas que se forman en el material, y dando como resultado microestructuras más pequeñas, como lo son: los mosaicos finos, mosaicos medios y mosaicos gruesos. Todo lo antes expuesto se puede apreciar en la Figura 4.20.

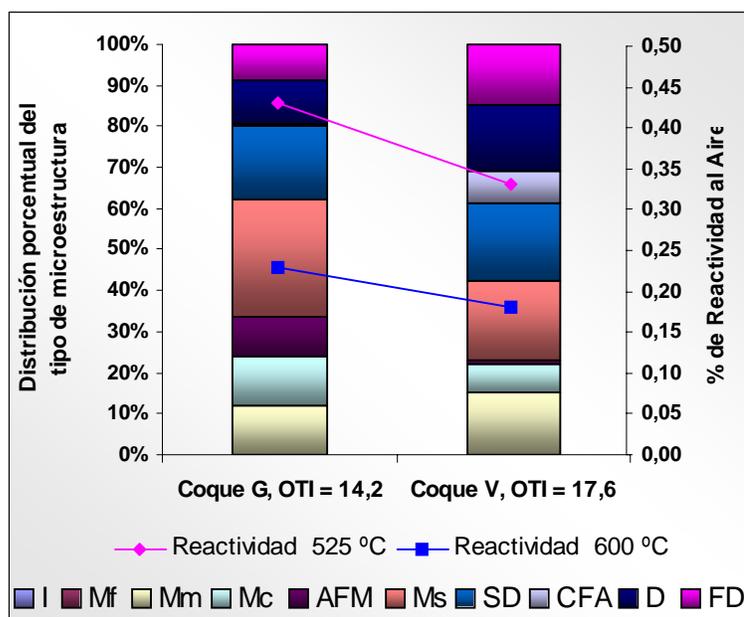


Figura 4.19 Reactividad al aire y distribución porcentual de las microestructuras presentes en cada coque.

Considerando y correlacionándolo el ordenamiento estructural del coque y el grado de densificación. Se tiene que el coque con mayor (OTI) presentará mayor ordenamiento estructural, ya que se caracteriza por presentar estructuras con alto grado de orden cristalino y por ende alta densificación de material por la baja presencia de poros que este ordenamiento cristalino puede brindar a dicho coque.

Todo ello trae como consecuencia que coques con alto ordenamiento estructural, es decir, un considerable valor del OTI y alta densificación presentaran menor reactividad tanto al aire como al CO_2 ^(24,39). Este fenómeno se puede apreciar en la Figura 4.19.

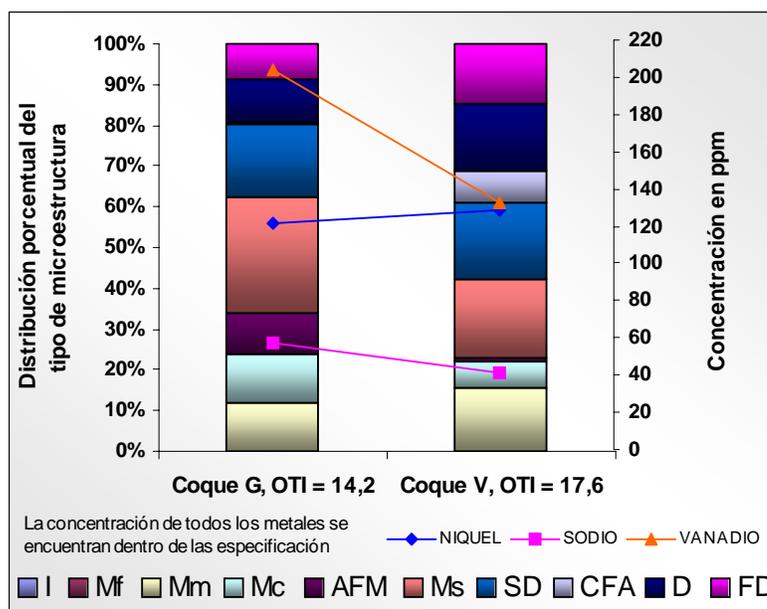


Figura 4.20 Metales precursoros de las reactividades y distribución porcentual de las microestructuras de los coques.

Las microestructuras observadas del Coque V en el microscopio óptico del se pueden apreciar en las Figuras 4.21, 4.22, 4.23 y 4.24. Mientras que las microestructuras del Coque G se presentan en las Figuras 4.25, 4.26, 4.27 y 4.28. Éstas se comparan con las microestructuras observadas en el microscopio electrónico de barrido, por medio de las Figuras 4.29, 4.30, 4.31, 4.32, 4.33 y 4.34.

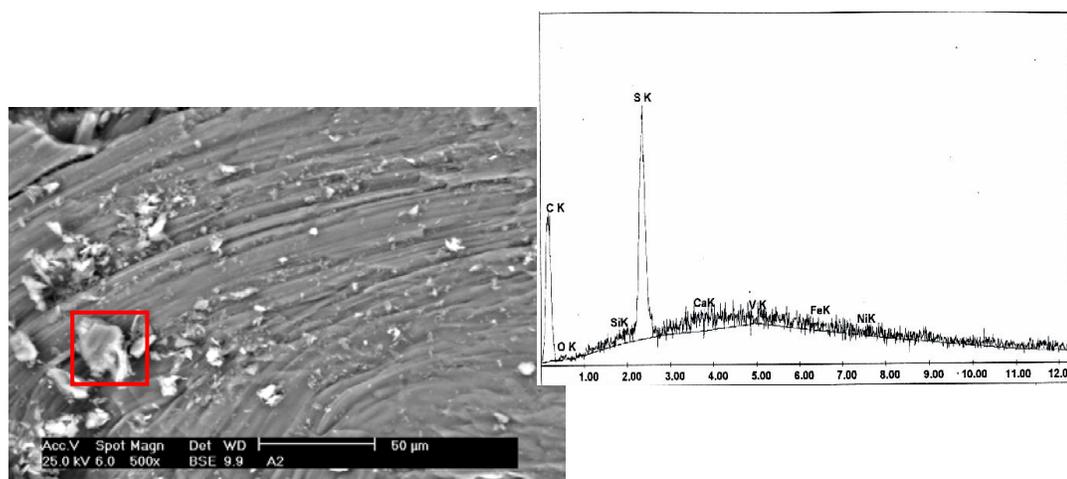


Figura 4.29 Estructura fibrosa elongada del Coque V y el espectro del EDS de la partícula clara denotada con el rectángulo rojo. (MEB), 500X.

Las Figuras 4.21 y 4.29 se presentan un considerable ordenamiento estructural característico de la anisotropía. En la Figura 4.29 se aprecia un rectángulo rojo señalando una partícula de color claro, a esta partícula se le realizó un análisis químico semi-cuantitativo elemental y el mismo arrojó una gran concentración en azufre. Cabe destacar que todos los espectros de EDS mostrados en esta investigación, no se les aplicó una limpieza del fondo (background) del espectro, lo que trae como consecuencia el incremento del pico del azufre, siendo este pico muchas veces muy cercano o mayor al pico del carbono.

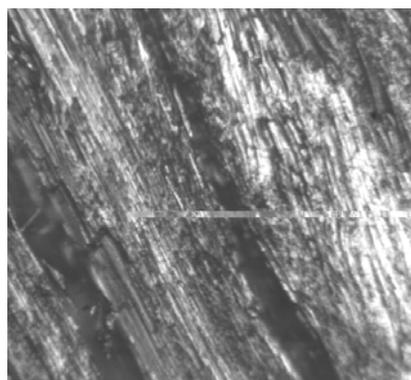


Figura 4.21 Anisotropía fluida media correspondiente al Coque V, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

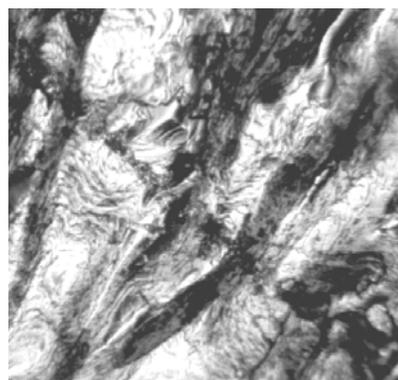


Figura 4.22 Dominio fluido correspondiente al Coque V, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

Por otro lado se tiene la poca magnitud del pico del carbono y la falta de precisión en el carácter cuantitativo del mismo, ello se debe a la falta de calibración de equipo con un patrón estándar de este elemento.

Este análisis se realizó con el empleo de la técnica de dispersión de energía por rayos X, la cual se muestra en el Apéndice B.

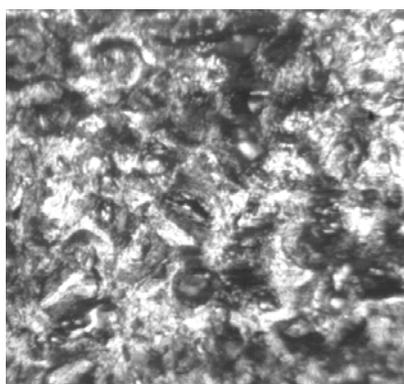


Figura 4.23 Pequeños dominios correspondientes al Coque V, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

En las Figuras 4.22, 4.23 y 4.24 se observa un dominio fluido y pequeños dominios respectivamente, como se especifica en la Tabla 4.1 esta estructura tienden a presentar las mas altas correlación en lo que respecta al OTI, siendo el coque V el que presenta mayor cantidad de esta estructura. Lo que significa que este coque tendrá mayor tendencia anisotrópica.

En al Figura 4.29 se presenta otra estructura de las predominantes en el coque V, siendo ésta anisotropía de pliegues lameliformes, ofreciendo al coque baja reactividad al aire y al CO_2 gracias por su ordenamiento estructural. En la Figura 4.31 se puede observar la micrografía del Coque V a menor magnificación y en ella se aprecia la baja porosidad que presenta este coque, sólo se presenta grietas significativas. A la micrografía 4.31 se le realizó un análisis químico elemental a través del EDS y proyectó valores representativos de azufre (ver apéndice B).

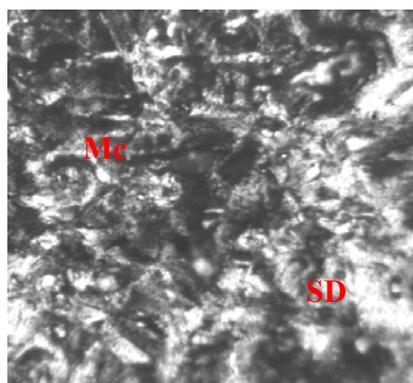


Figura 4.24 Pequeños dominios y mosaicos gruesos correspondientes al Coque V, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

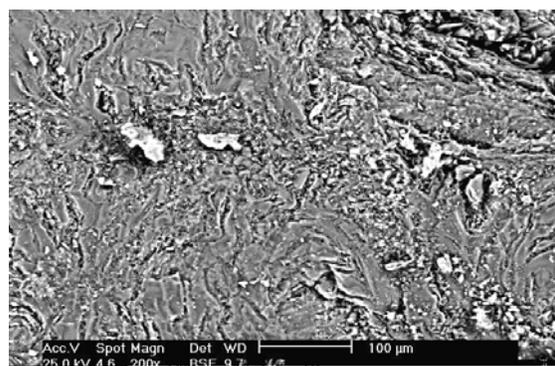


Figura 4.30 Estructura fibrosa lameliforme, Coque V. (MEB), 200X.

En lo que respecta al Coque G, éste también presenta estructuras como las que se aprecian en las Figuras 4.25 y 4.26, pero siendo los mosaicos granos gruesos menos ordenados que los dominios, dominios fluidos y por ende que la anisotropía fluida gruesa, y a su vez este coque presenta menor cantidad de estructuras ordenadas como igualmente se aprecia en la Figura 4.18, por lo que conlleva que este coque presente menor OTI. Las Figuras 4.27 y 4.28 representan las estructuras ordenadas que contiene el Coque G

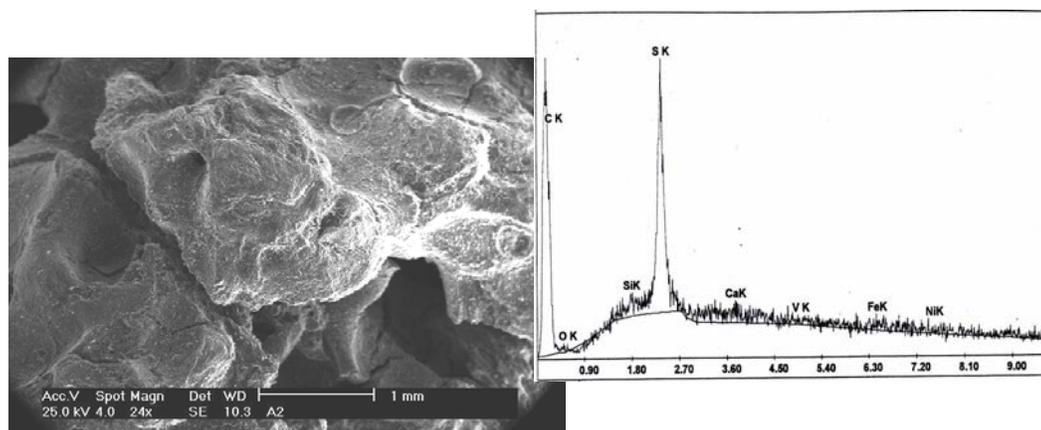


Figura 4.31 Presencia de grietas del Coque V y el espectro del EDS general. (MEB), 24X.

La micrografía que representa la Figura 4.32 expone el Coque G en poca magnificación, en comparación a la Figura 4.31 en ella se observa mayor porosidad. A este coque también se le realizó un análisis químico general con el empleo de la técnica EDS, (ver apéndice B), presentando mayor porcentaje de azufre que el coque V. No hay que olvidar que estos resultados del análisis químico con el EDS presentan márgenes significativos de desviación.

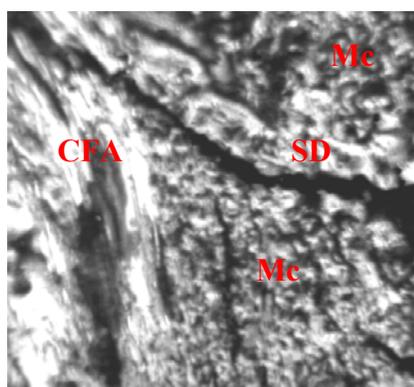


Figura 4.25 Anisotropía fluida gruesa, pequeños dominios y mosaicos gruesos correspondientes al Coque G, Objetivo inmerso en aceite. 320X.

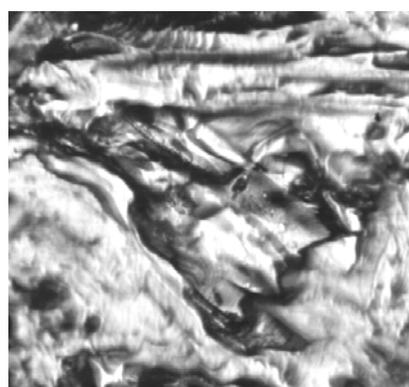


Figura 4.26 Dominio correspondiente al Coque V, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

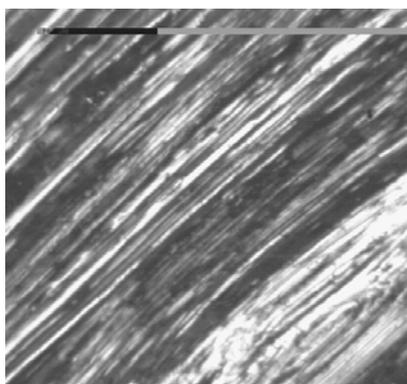


Figura 4.27 Anisotropía fluida gruesa correspondiente al Coque G, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

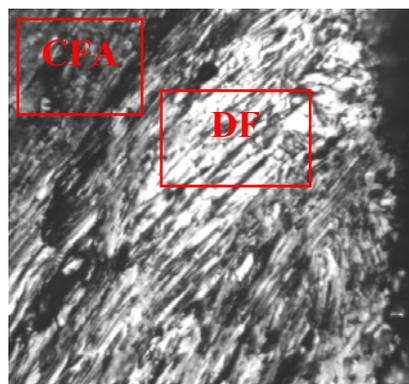


Figura 4.28 Anisotropía fluida gruesa y dominios fluidos, correspondiente al Coque G, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

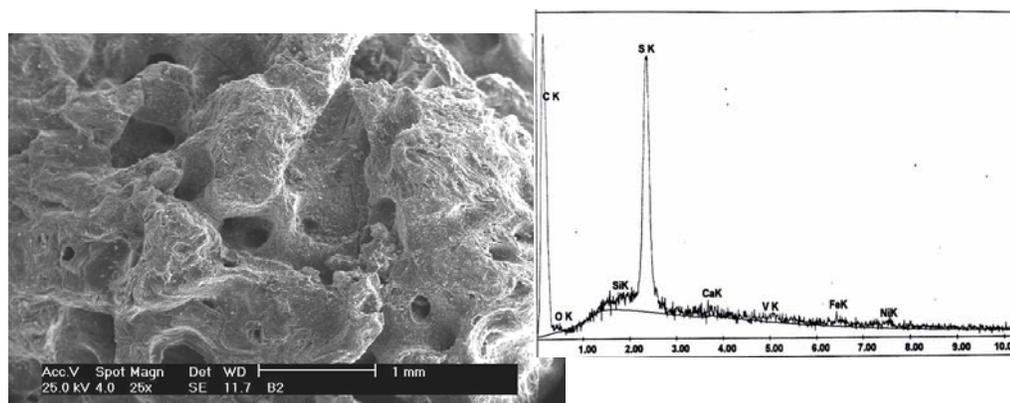


Figura 4.32 Presencia de poros en el Coque G y el espectro del EDS general. (MEB), 25X.

El porcentaje de estructuras ordenadas del Coque G, es decir, con tendencia anisotrópica se exponen en las Figuras 4.33 y 4.34, como se observa, sin embargo, de presentar una estructura con tendencia fluida y anisotrópica, este coque presenta cierto grado de porosidad. Induciendo a la alta reactividad al aire y al CO_2 como consecuencia del incremento del área de superficie expuesta a los reactantes antes mencionados.

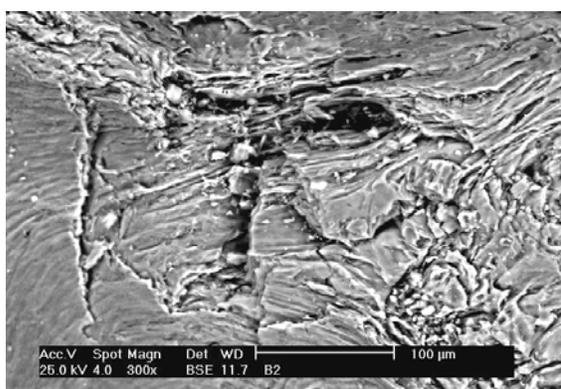


Figura 4.33 Estructura fibrosa elongada. Coque G. (MEB), 300X.

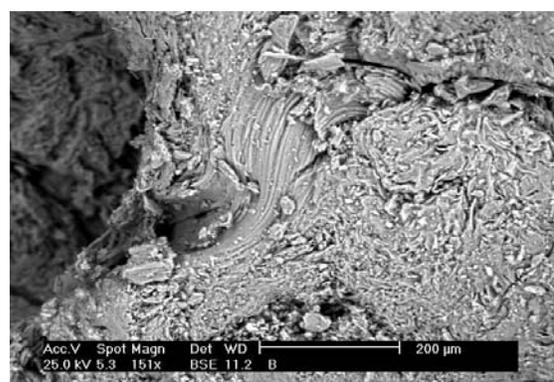


Figura 4.34 Estructura fibrosa elongada y lameliforme. Coque G. (MEB), 151X.

4.5 Índice de Textura Óptica de los Ánodos a Escala de Laboratorio

El índice de textura óptica sólo se les calculo a las probetas que brindaron mejores propiedades y a una de las que presentó valores pobres de éstas. Dichas probetas con valores aceptables o bajo especificaciones son las VV2-426 y la GN3-121, mientras que la probeta VV3-445 presenta ciertos valores fuera de especificaciones o muy alejados de éstas, pudiéndose corroborar en el apéndice A.

En la Tabla 4.9 se presentan la cantidad de puntos correspondientes a cada microestructura, para luego calcular el OTI a cada probeta, estos resultados del OTI se exhiben en la Tabla 4.10.

Tabla 4.9 Cantidad de puntos correspondientes a cada microestructura visualizados en un promedio de 480 campos.

<i>Microestructura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>VV3-445</i>	<i>VV2-426</i>	<i>GN3-121</i>
Isotropía	<i>I</i>	0	0	0
Mosaico fino	<i>Mf</i>	1	0	0
Mosaico medio	<i>Mm</i>	1	15	1
Mosaico grueso	<i>Mc</i>	17	23	45
Anisotropía Fluida Media	<i>AFM</i>	19	33	41
Supramosaicos	<i>Ms</i>	187	93	142
Pequeños Dominios	<i>SD</i>	101	89	220
Anisotropía Fluida Gruesa	<i>CFA</i>	45	110	92
Dominios	<i>D</i>	400	230	66
Dominios Fluidos	<i>FD</i>	191	229	354
TOTAL DE PUNTOS		962	822	961

La Figura 4.35 presenta la distribución porcentual de las microestructuras presentes en cada probeta anódica, en ella se puede observar la tendencia lineal que presenta la muestra VV2-426 en comparación al resto de las probetas, exhibiendo así, la tendencia a presentar incrementos en los porcentajes a medida que aumenta el OTI, mientras que el resto de las muestras presentan altibajos en el porcentaje de las estructuras a medida que se incrementa el OTI.

Tabla 4.10 Índice de textura óptica correspondiente a cada probeta anódica.

<i>Microestructura</i>	<i>Nomenclatura</i>	<i>OTI</i>	<i>VV3-445</i>	<i>VV2-426</i>	<i>GN3-121</i>
Isotropía	<i>I</i>	0	0,0	0,0	0,0
Mosaico fino	<i>Mf</i>	1	0,1	0,0	0,0
Mosaico medio	<i>Mm</i>	3	0,1	1,8	0,1
Mosaico grueso	<i>Mc</i>	7	1,8	2,8	4,7
Anisotropía Fluida Media	<i>AFM</i>	7	2,0	4,0	4,3
Supramosaicos	<i>Ms</i>	10	19,4	11,3	14,8
Pequeños Dominios	<i>SD</i>	20	10,5	10,8	22,9
Anisotropía Fluida Gruesa	<i>CFA</i>	20	4,7	13,4	9,6
Dominios	<i>D</i>	30	41,6	28,0	6,9
Dominios Fluidos	<i>FD</i>	30	19,9	27,9	36,8
Índice de Textura Óptica			23,3	23,7	17,9

A pesar que sólo por 0,4 puntos la muestra VV2-426 está por debajo de la VV3-445 de mayor OTI, ésta presenta mejor distribución porcentual, lo que conlleva a un mejor comportamiento en lo que respecta a las propiedades. Como se aprecia en la Figura 4.36 la probeta VV2-426 presenta menor permeabilidad al aire, gracias a su alto orden estructural, trayendo consigo alta densidad.

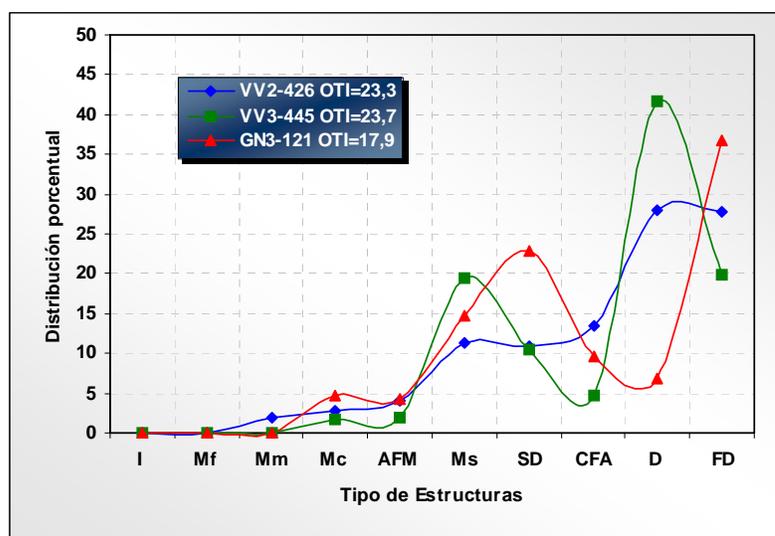


Figura 4.35 Distribución porcentual de las microestructuras contenidas en cada probeta anódica.

Consecuencia de este alto ordenamiento estructural y alta densidad en las Figuras 4.50 y 4.51 se aprecian los resultados de la resistividad eléctrica y conductividad térmica siendo la muestra VV2-426 la que ofrece buenos resultados en comparación a las demás probetas.

En lo que respecta a la resistividad eléctrica, ésta es de suma importancia para obtener un ánodo de calidad, esta propiedad esta directamente relacionada con la eficiencia de la celda electrolítica, ya que una alta resistividad por parte de los ánodos, la celda requerirá mayor energía para el proceso.

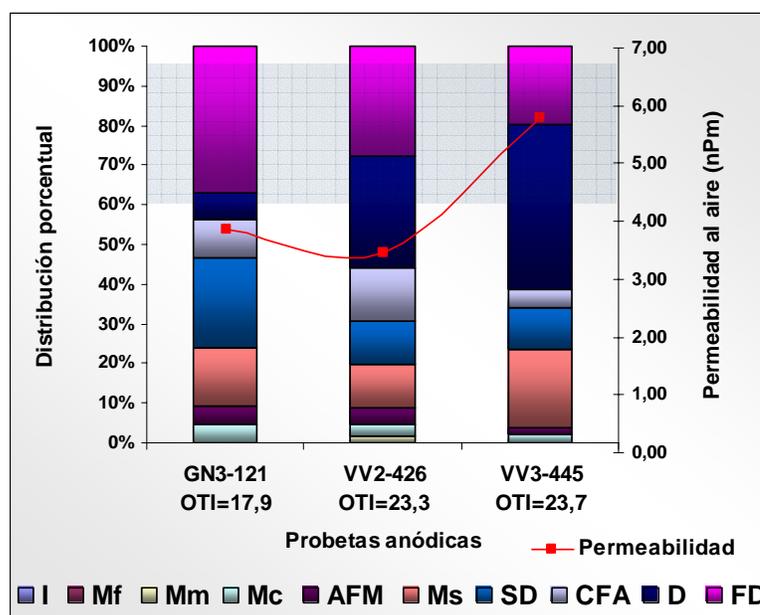


Figura 4.36 Relación entre permeabilidad al aire y la distribución porcentual de las microestructuras presentes en cada probetas anódicas.

Las Figuras 4.37 y 4.38 representan microestructuras de alto orden estructural, características de la muestra anódica VV2-426, este tipo de estructura presenta poca porosidad y alta densidad, pudiéndose comparar con las estructuras mostradas en la Figura 4.39, siendo éstas más pequeñas y con menor ordenamiento estructural, por tanto, ofreciendo mayor porosidad contribuyendo a un incremento en el área de superficie expuesta a los reactantes como lo son el aire y el CO_2 . A pesar de ello, en la Figura 4.40 se aprecia una micrografía tomada por MEB, en la que se observa la baja compactación o poca

afinidad de la brea de alquitrán para con el agregado seco. En la Figura 4.41 se presenta con mayor magnificación este tipo de inconvenientes. Sin embargo, en la Figura 4.42 se presenta una estructura anisotrópica de pliegues lameliforme característico de una muestra con alto índice de textura óptica (OTI).

Corroborando lo antes expuesto con respecto a la densidad y relacionándolo con el OTI, en la Figura 4.43 se observa que las muestras anódicas elaboradas con el Coque V presentan una mayor densidad con respecto a la muestra GN3-121.

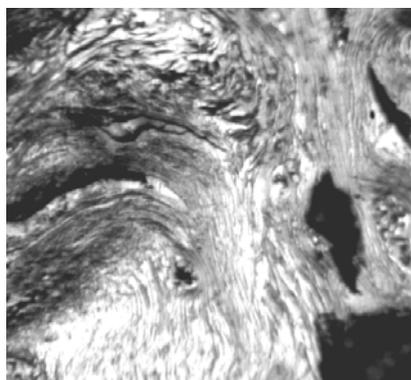


Figura 4.37 Anisotropía fluida gruesa y dominios fluidos, correspondiente a la muestra VV2-426, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

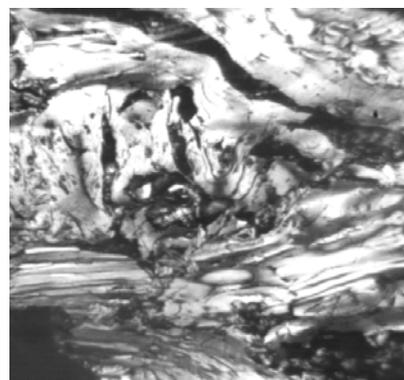


Figura 4.38 Dominios fluidos correspondiente a la muestra VV2-426, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

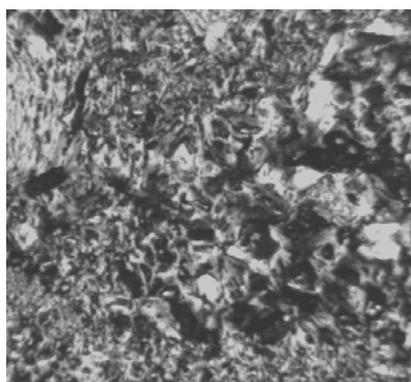


Figura 4.39 Pequeños dominios y mosaicos de grano grueso correspondiente a la muestra VV2-426, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

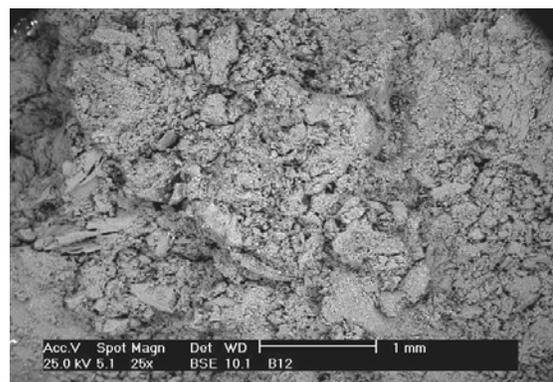


Figura 4.40 Micrografía de baja magnificación de la muestra anódica VV2-426. (MEB), 25X.

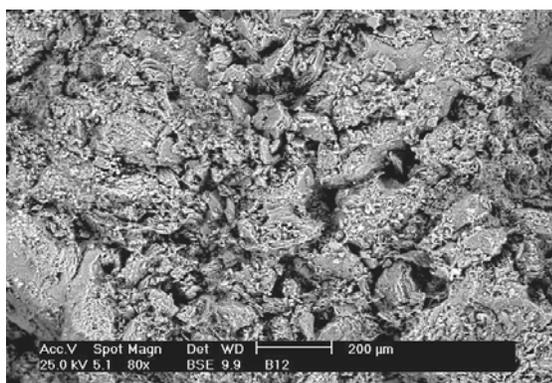


Figura 4.41 Micrografía de la muestra anódica VV2-426. (MEB), 80X.

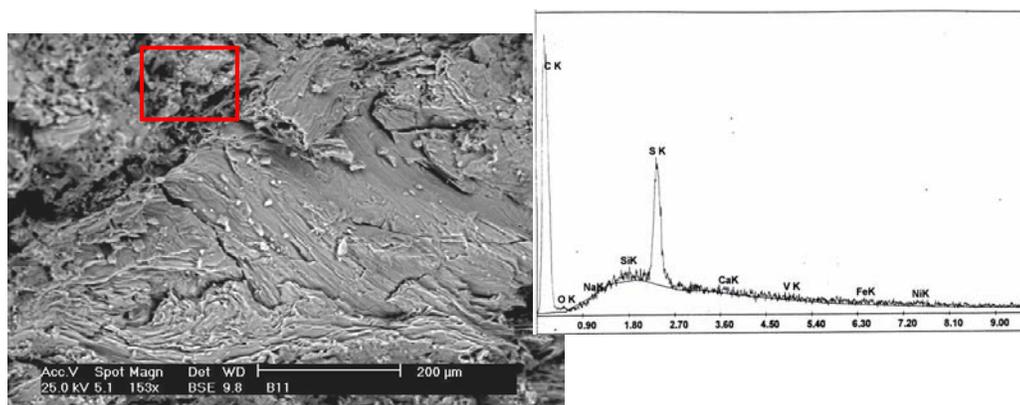


Figura 4.42 Micrografía de la muestra anódica VV2-426 y el espectro de la zona remarcada por el rectángulo rojo. (MEB), 153X.

Como se puede observar en la Figura 4.42 la zona enmarcada con el rectángulo rojo se aplicó la técnica de EDS, siendo esta zona coque residual o coque aglomerante como consecuencia de la calcinación de la brea de alquitrán, este resultado se aprecia en el apéndice B el cual se presenta un porcentaje de azufre bastante bajo en comparación al resto de las probetas. También se presenta un 0.0 % de sodio y bajo porcentaje de vanadio, lo que significa que la reactividad selectiva para esta muestra se le atribuye al níquel como catalizador de las reactividades al aire y al CO_2 .

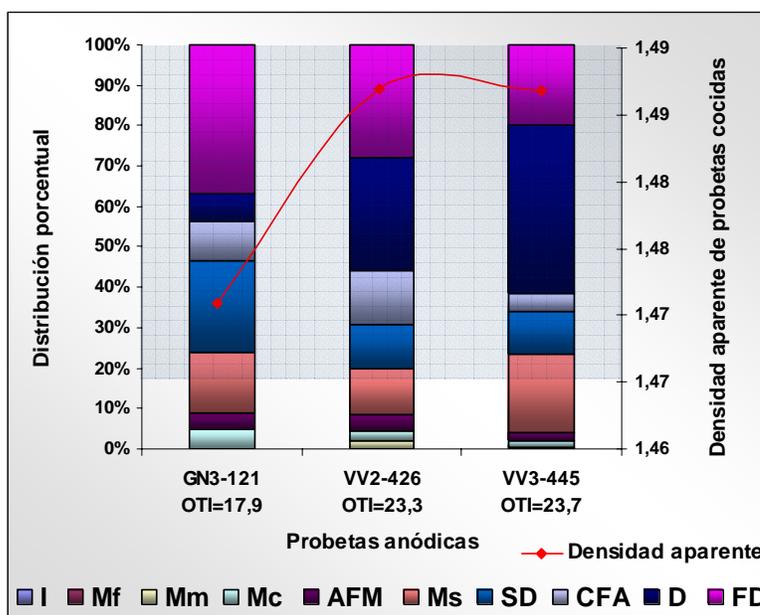


Figura 4.43 Densidad aparente de probetas ya cocidas y la distribución porcentual de las microestructuras.

En lo que respecta a las micrografías correspondientes a la muestra anódica VV3-445, en la Figura 4.44 en comparación con la equivalente de la muestra la VV2-426, esta presenta mayor porosidad y menor compactación, aunque en esta micrografía se observa una grieta, ésta posiblemente se produjo en el momento de la fractura para así obtener una muestra representativa para este ensayo. En la Figura 4.44 se aprecia porosidad y falta de compactación al mismo grado que la micrografía de la muestra equivalente al mismo coque y la misma magnificación. Sin embargo, la Figura 4.45 presenta un gran porcentaje de porosidad para la magnificación dada y confirmándolo al compararla con la micrografía mostrada por la Figura 4.41.

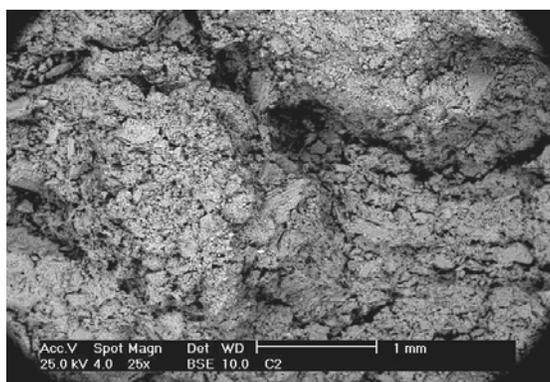


Figura 4.44 Micrografía de baja magnificación de la muestra anódica VV3-445. (MEB), 25X.

Relacionando la comparación de las micrografías de las muestras anódicas VV2-426 y VV3-445 con la reactividad al aire, se hace énfasis en la mayor exposición de área de superficie de la muestra, dando como resultado lo esperado. En la Figura 4.47 se muestra la marcada diferencia que presenta las muestras elaboradas con el mismo coque de petróleo calcinado, todo ello se puede atribuir a la mayor cantidad de coque que la muestra VV3-445 presenta, creando así una mejor compatibilidad de la brea con el cabo que con el mismo coque.

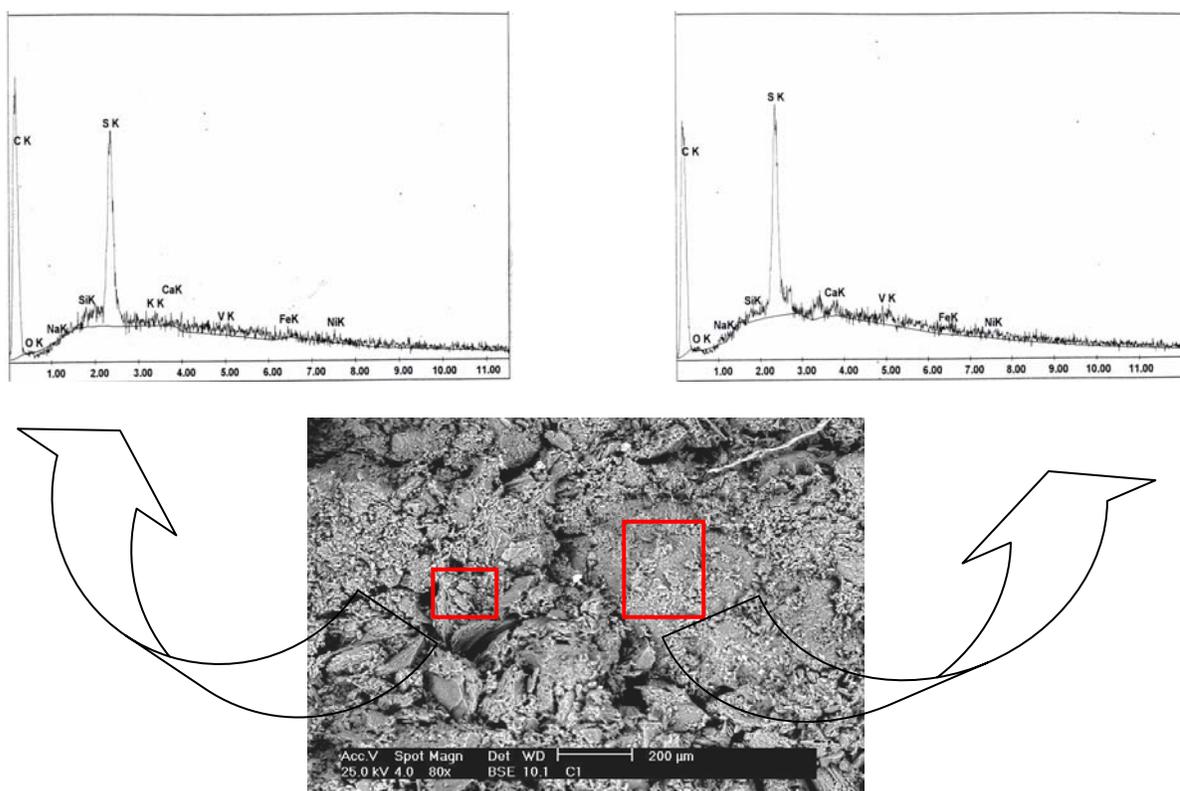


Figura 4.45 Micrografía de la muestra anódica VV3-445 y los espectros de las zonas notadas por los rectángulos rojos. (MEB), 80X.

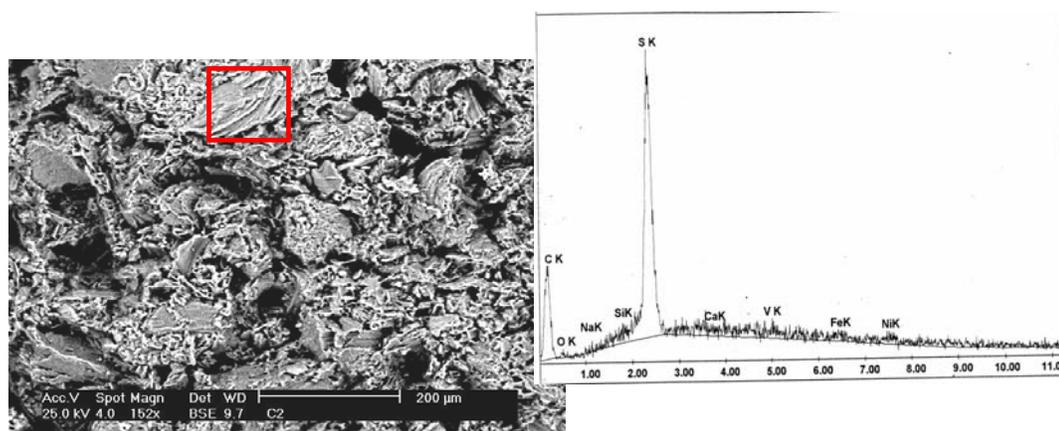


Figura 4.46 Micrografía de la muestra anódica VV3-445 y el espectro de la zona remarcada con el rectángulo rojo. (MEB), 152X.

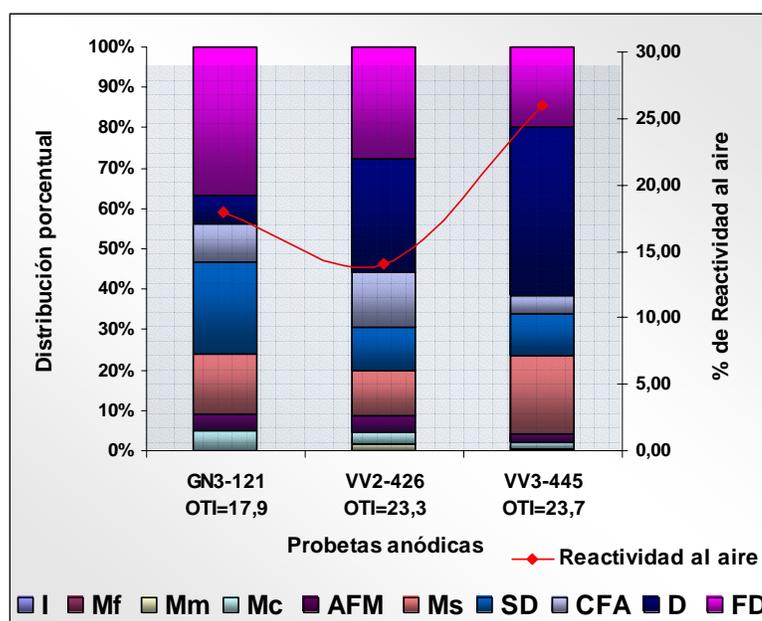


Figura 4.47 Reactividad al aire de las probetas ya cocidas y la distribución porcentual de las microestructuras.

Otro factor significativo, es la posición de estas probetas en el horno de cocción, por ejemplo, la probeta VV3-445 se encuentra mas cercana a las cámaras de combustión, siendo factible un calentamiento mas brusco y por ende una súbita salida de gases,

generando así, el alto nivel de porosidad, comprobándose su alta permeabilidad al aire presentada en la Figura 4.36.

En las Figuras 4.45 y 4.47 se observan unas zonas marcadas con rectángulos rojos, estas zonas se les realizó un análisis químico elemental con la técnica EDS. A la micrografía mostrada por la Figura 4.45 se les tomó dos análisis, el rectángulo grande representa una zona de cabo mientras que el pequeño representa el coque residual o aglomerante como resultado de la coquización de la brea de alquitrán, estos resultados son los esperados, pudiéndose apreciar en el porcentaje de sodio, ya que el cabo tiene la tendencia a presentar mayor cantidad de este elemento. Cabe destacar que estos resultados no son del todo confiable que es un método semicuantitativo.

Para el análisis químico realizado a la micrografía mostrada por la Figura 4.46 este mostró un alto porcentaje de azufre siendo conveniente para inhibir las reactividades. Esta zona marcada es un coque madre.

Las Figuras 4.48 y 4.49 representan unas de las estructuras predominantes en las probetas VV3-445.

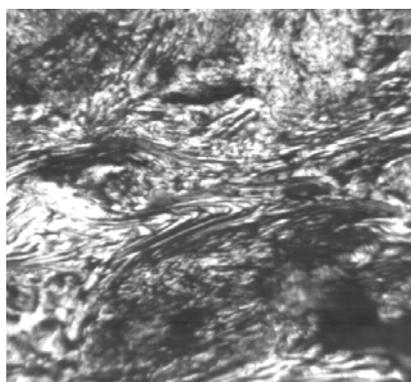


Figura 4.48 Dominios fluidos y pequeños dominios, correspondiente a la muestra VV3-445, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

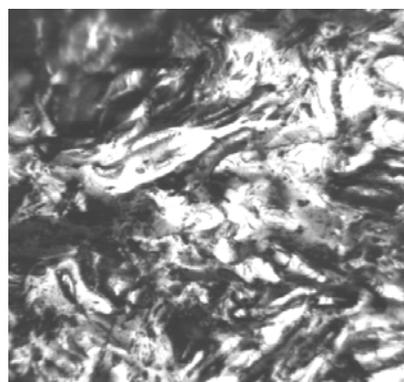


Figura 4.49 Dominios correspondiente a la muestra VV3-445, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

En lo que respecta a la muestra anódica GN3-121, como se puede apreciar en la Figura 4.52 esta es la muestra que presenta menor reactividad al CO₂ a pesar que ofrece el menor OTI. Evaluando los resultados de las propiedades de las muestras, se observa que las muestras VV2-426 y GN3-121, ofrecen mejores propiedades que la probeta VV3-445. Sin embargo, ésta última es la que exhibe mejor OTI. Lo que significa que para que un ánodo presente excelentes condiciones deben ir concurrentemente todas las propiedades.

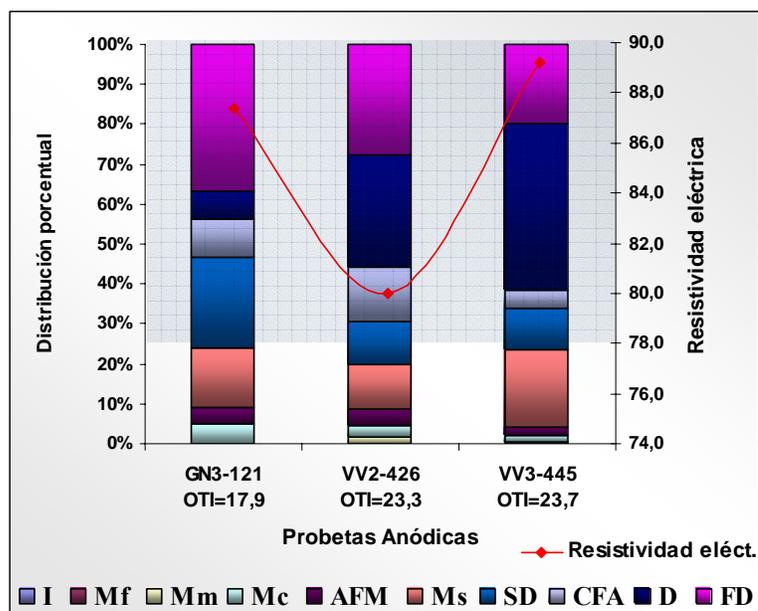


Figura 4.50 Resistividad eléctrica de las probetas y la distribución porcentual de las microestructuras.

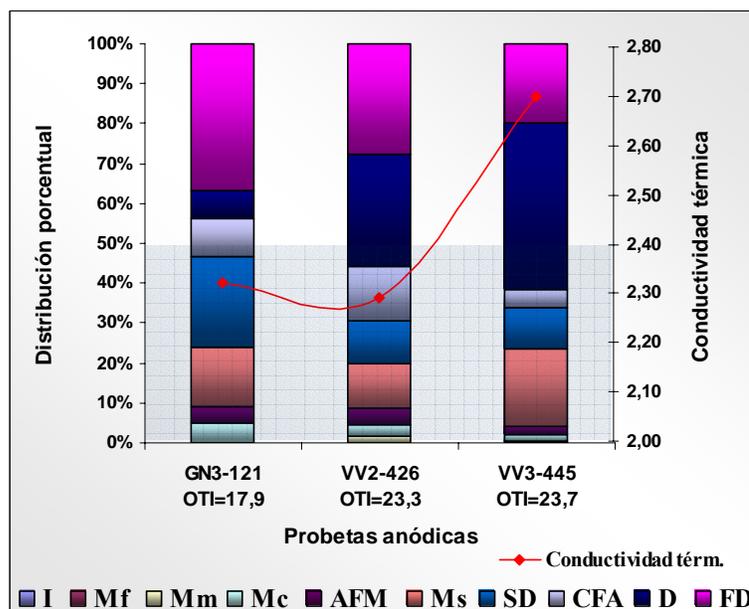


Figura 4.51 Conductividad térmica de las probetas y la distribución porcentual de las microestructuras.

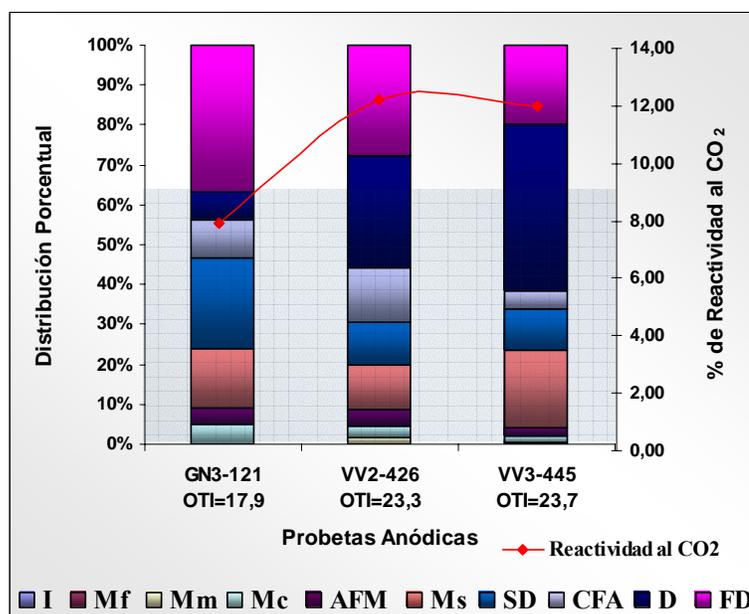


Figura 4.52 Reactividad al CO₂ de las probetas y la distribución porcentual de las microestructuras.

Una muestra del bajo valor del OTI de la probeta GN3-121 se observa en las Figuras 4.53, 4.54 y 4.55. en la primera de éstas se exhibe un tipo de estructura bastante pequeña como lo son los mosaicos medios y finos, siendo este tipo de estructura muy porosa, bajo orden estructural y por ende con tendencia anisotrópica. La segunda de las micrográficas nos muestra en dominio fluido pero bastante poroso en comparación con los antes expuestos.

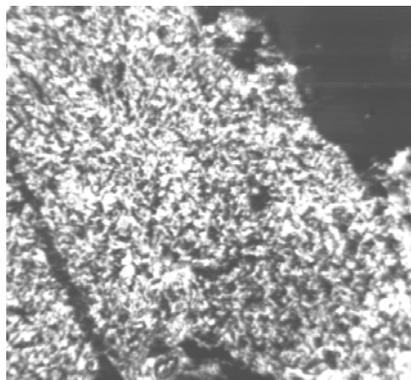


Figura 4.53 Mosaicos de grano grueso, medio y fino correspondiente a la muestra GN3-121, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

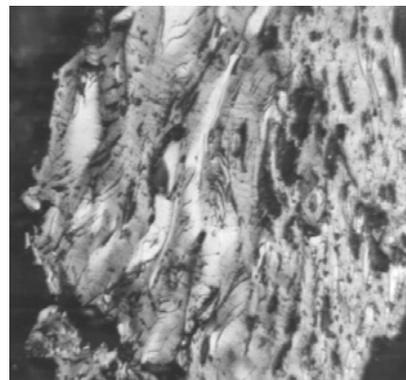


Figura 4.54 Dominio fluido correspondiente a la muestra GN3-121, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

La última de las micrográficas muestra la estructura anisotrópica fluida gruesa y dominios fluidos, estos al igual que la Figura 4.54 se observan bastante porosos el cual se pueden comparar con las micrografías equivalentes en magnificación antes expuestas.

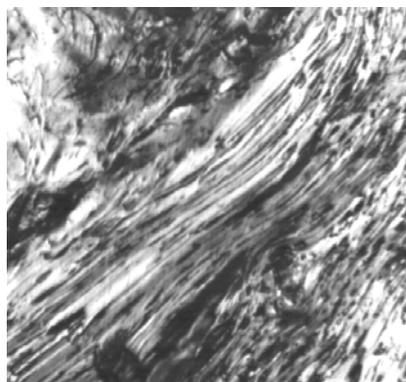


Figura 4.55 Anisotropía fluida gruesa y dominio fluido correspondiente a la muestra GN3-121, Objetivo inmerso en aceite, 320X.

Si comparamos las micrografías tomadas por MEB, es decir, las Figuras 4.56 y 4.57, con las equivalentes del resto de las muestras, éstas sólo presentan un pequeño incremento en la porosidad. En el apéndice B se puede apreciar el EDS de modo general tomado a la micrografía mostrada por la Figura 4.56, presentando éste un alto porcentaje de azufre, lo que se le puede atribuir como parte para la baja reactividad al CO_2 demostrada por esta muestra.

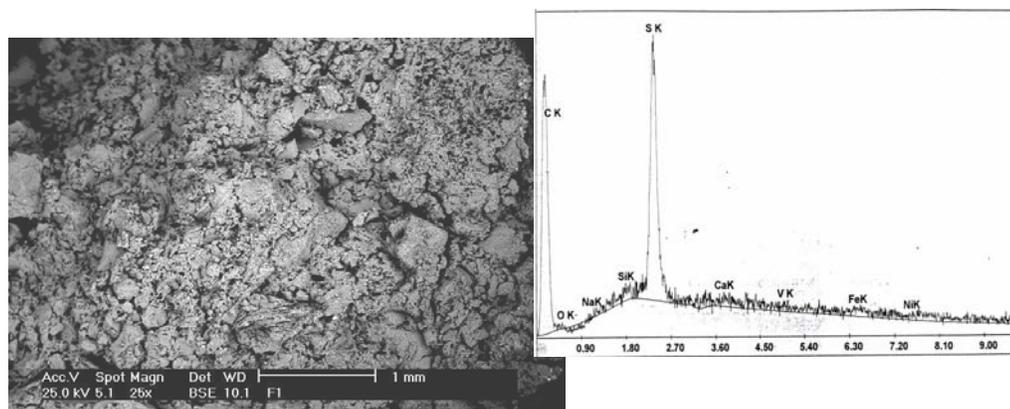


Figura 4.56 Micrografía de la muestra anódica GN3-121 y el espectro del EDS general. (MEB), 25X.

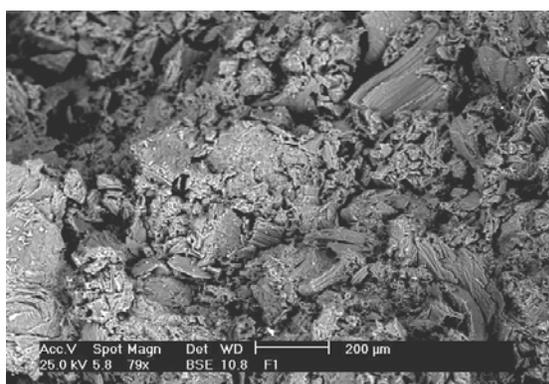


Figura 4.57 Micrografía de baja magnificación de la muestra anódica GN3-121.(MEB), 79x.

A la micrografía mostrada por la Figura 4.56 sólo se le aplicó un análisis químico de modo general, arrojando un elevado porcentaje de azufre, pudiéndole atribuir esta característica a

la baja reactividad al CO₂ que presentó esta muestra. Este análisis químico se puede apreciar en el apéndice B.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES

- Una alta concentración de sodio en las muestras VV1 y VV2 en comparación con sus equivalentes pero elaboradas con el Coque G, no conduce a un incremento en la reactividad al aire, demostrando así que existen coques menos sensibles que otros al ataque del sodio.
- Las probetas VN2, es decir, las elaboradas con el Coque V, la Brea N y la formulación número dos (77 % de coque de petróleo calcinado), presentan los mejores resultados físico-químicos. A pesar, que a este subgrupo de probetas no se les realizó un análisis petrográfico, es de esperar que las mismas mantengan el mismo comportamiento que las probetas VV2 y VV3, debido a que todas fueron elaboradas con el mismo coque de petróleo calcinado.
- Las propiedades físico-químicas, con excepción de la resistividad eléctrica y la conductividad térmica, de los ánodos a escala de laboratorio, dependen marcadamente del coque de petróleo calcinado.
- La resistividad eléctrica esta directamente relacionada con el tipo de brea empleada y es independiente del coque de petróleo calcinado.
- La influencia de la distribución de temperatura de los hornos de cocción sobre las probetas anódicas no se puede estudiar a través del análisis de las propiedades físicas-químicas de dichas probetas, ya que éstas no arrojan diferencias en lo que respecta a la ubicación de las probetas.
- Los coques de petróleo calcinados con alto ordenamiento estructural, es decir, con un alto valor de OTI y alta densificación presentan menor reactividad al aire y al CO₂.

- El OTI de los coques de petróleo calcinados está influenciado marcadamente por el contenido de elementos metálicos presentes en el precursor de dichos coques, ya que estos elementos metálicos inhiben el desarrollo de las mesofases, y como consecuencia se forman pequeñas estructuras.
- Los ánodos que presenten una distribución porcentual de las estructuras de forma creciente, muestran un buen comportamiento en lo que respecta a las propiedades físico-químicas.
- La obtención de un bajo valor del OTI en un ánodo a escala de laboratorio no es criterio suficiente para indicar que éste presente propiedades físico-químicas deficientes.
- La técnica de Microscopía Electrónica de Barrido ofrece gran aporte a la petrografía ya que a través de ella se puede evaluar la afinidad de la brea de alquitrán con el agregado seco.

RECOMENDACIONES

- Incrementar los análisis de reactividad al aire y reactividad al CO₂, para así tener un grado de precisión.
- Realizar análisis de porosidad tanto a los coques como a las probetas anódicas.
- Variar el contenido de brea de alquitrán, para así analizar su influencia sobre las propiedades de los ánodos, y su estudio a través de la MEB.
- Determinar el OTI a todos las formulaciones empleadas en esta investigación y correlacionarlo con las propiedades estudiadas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Keller F., Schmidt-Hatting H., Kooijman A., Fischer W and Perruchoud R. (1990). “**Characterizing Anode Properties by Quality Figures**”. Light Metals, 479-483.
- (2) Sancho, J.P., Del Campo, J.J. y Grjotheim, K.G. (1994) “**La Metalurgia del Aluminio**”, Düsseldorf. Editorial Aluminium.
- (3) Refining Handbook (1990). “**Hydrocarbon Processing**” (69)(11), 110.
- (4) Ragan S., Marsh H. and Review (1983) “**Science and Technology of Graphite Manufacture**”. Journal Material Science, (18), 3161-3168.
- (5) Gasparoux H. (1984) “**Cristaux Liquidex et Mesophase Carbonee**” . J. Chim. Phys. 81 (11-12), 759-763.
- (6) Yocono T., Obara T., Sanada Y., Shimomura S. and Imamura, T. (1986) “**Characterization of Carbonization Reaction of Petroleum Residues by Meas of High-Temperatura ESR and Transferable Hydrogen**”. Carbon, 24(1), 29.
- (7) Rhedey P. and Du Themblay D. (1977) “**Refinery Feedstochs, Coke Structures and Aluminium Cell Anodes**”. Light Metals, 301-308.
- (8) Meier M, R&D Carbon Ltd. (2002, December 11) “**All about CO2 and Air Reactivity of Anodes One-Day Course**”. Held for VENALUM, ALCASA and CARBONORCA.

- (9) Barrillon P. J. and Pinoir, J. (1977) “**Use of High-Sulphur Cokes in the Production of Prebaked Anodes**”. Light Metals, 289-299.
- (10) Jones S.S. and Hildebrandt R. (1977) “**Influence of High-Sulfur Cokes on Anode Performance**”. Light Metals, 553-574.
- (11) Jones S.S. and Hildebrandt R.D. (1975) “**Electrode Binder Pirólisis and Bond-Coke Microestructure**”. Light Metals, (1,) 291-322.
- (12) Newman J.W. (1980) “**Manufacture Petroleum Pitch-A Versatile Carbon Precursor**”. Light Metals, 503-507.
- (13) Martinez A., “**Material de Apoyo**”, Planta de Carbón VENALUM.
- (14) Simon H.L., “**Methods of Analysis for Electrode Pitch**”. Superintendente Técnico y Ambiental de Allied Corporation Ironton, Ohio.
- (15) Gemmeke W., Collin G. and Zader M. (1978) “**The Characterization of Binder Pitches (II)**”, Light Metals, (1), 355-366.
- (16) Pinoir J., and Hyvernats P. (1981) “**Binding Characteristics of Coal Tar Pitches for Prebanked Anode Mix-Choice Criteria LRF Report-830**”. Light Metals, 479-495.
- (17) Bart E.F., Wong F.S., Visnic S.A. and Brown H.F. (1981) “**Source Factors in Quinoline Insoluble Content of Coal tar Pitch**”. Light Metals, 479-495.
- (18) Sorlie M. (1984) “**Temperature Stability of Soderberg Anode Pitch**”. Light Metals, 909-921.

- (19) Bart T. (1986) **“The Chemistry of Coke Tar Pitch”**, Technical & Environmental Seminar, (I-II), 19-20.
- (20) Grjotheim K. (1988) **“Aluminium Smelter Technology”**, 2nd Edition, Düsseldorf, Aluminium-Verlag.
- (21) (2002) **“Tecnología del Carbón”**. C.V.G. CARBONORCA.
- (22) Jones S.S. and Bart E.F. (1990) **“Binder for the Ideal Anode Carbon”**. Light Metals, 611-627.
- (23) Aowel W., Turner F. and Charles G., (1981) **“ Petrografía, introducción al estudio de Rocas en Secciones Delgadas”** W.H. Freeman and Campony INC., 23.
- (24) Anthony J. **“The Use of Petrographic Techniques for Evaluation of Raw Material and Process Changes in an Aluminum Smelter”**. Century Aluminum of West Virginia, Inc.
- (25) Hole M., Foosnaes T. and Oye A. (1991) **“Relationship Between Thermal Expansion and Optical Texture of Petrol Coke”**. Light Metals. 575-579.
- (26) Markovic V., Marsh H. (1983) **“Microscopic Techniques to Examine Structure in Anisotropic Cokes”**. Journal Microscopic. 132(3), 345.
- (27) Oye A., Qian Z. and Marsh H. (1983) **“Structural Study of Cokes Using Optical Microscopy and X Ray Diffraction”**. Fiell. (62) 274-281.
- (28) Müftüoglu T., Fernández R. (1983) **“The Effects of Feedstock and Coke Calcinations Degree on the Properties of Bench Scale Anodes”**. Light Metals. 511-518.

- (29) Dubal B., Gues J., Richard J. and Rouzaud J. (1988) **“Coke Properties and Their Microtexture. Part III, First Results About Relationship Between Microtexture and Reactivity of Some Cokes”** Fuel Proc. Tech. (20). 163.

APÉNDICE A

Resultados de los Ensayos Realizados a cada Probeta

Muestra	Densidad Aparente en Verde (g/cm ³)	Densidad Aparente Cocidas (g/cm ³)	Resistividad Eléctrica ($\mu\Omega$ m)	Resistencia a la Compresión (Kg./cm ²)	Permeabilidad al Aire (nPm)	Conductividad Térmica (W/mK)	Polvo CO ₂ (%)	Residuo CO ₂ (%)	Reactividad al CO ₂ (%)	Polvo Aire (%)	Residuo Aire (%)	Reactividad al Aire (%)	
VV1-426	1,535	1,472	80,1							7,92	77,61	14,48	
VV1-421	1,543	1,484			5,04	3,12							
VV1-446	1,555	1,488											
VV1-443	1,559	1,492					2,77	84,29	12,94				
VV1-441	1,563	1,493	80,8										
VV1-486	1,562	1,492	75,95	242,66	4,18	3,35							
VV1-481	1,559	1,495		233,67	3,08	3,63							
VV2-426	1,543	1,477			5,216	1,725							
VV2-421	1,522	1,476											
VV2-446	1,549	1,489	84,375										
VV2-444	1,554	1,486	82,975				2,37	85,44	12,19				
VV2-441	1,557	1,485		232,34	4,1685	2,86							
VV2-486	1,565	1,495	72,7	234,60	2,7235								
VV2-481	1,554	1,501								6,19	79,73	14,07	
VV3-425	1,550	1,483	98,6							10,30	63,70	26,01	
VV3-422	1,472	1,471											
VV3-424	1,552	1,494					3,54	84,47	11,99				
VV3-445	1,557	1,486	80,85		7,614	1,97							
VV3-442	1,560	1,496		201,42	5,0355	3,07							
VV3-485	1,560	1,489	88,175	229,18	4,7005	3,06							
Ref.	Mín	1,56	1,47	78,00	190,00	4,20	1,75	-	88,00	-	-	66,00	-
	Máx	1,62	1,51	98,00	252,00	6,80	2,40	4,00	-	9,00	7,80	-	28,00

Tabla A1. Resultados de las evaluaciones físicas de cada probeta anódica a escala de laboratorio.

Muestra	Densidad Aparente en Verde (g/cm ³)	Densidad Aparente Cocidas (g/cm ³)	Resistividad Eléctrica ($\mu\Omega$ m)	Resistencia a la Compresión (Kg./cm ²)	Permeabilidad al Aire (nPm)	Conductividad Térmica (W/mK)	Polvo CO ₂ (%)	Residuo CO ₂ (%)	Reactividad al CO ₂ (%)	Polvo Aire (%)	Residuo Aire (%)	Reactividad al Aire (%)
VN1-425	1,545	1,472	87,25									
VN1-422	1,545	1,483								7,46	78,65	13,89
VN1-423	1,552	1,479					3,44	85,06	11,50			
VN1-445	1,552	1,474		236,30	4,366	2,15						
VN1-442	1,572	1,508	73,725		2,87	2,00						
VN1-485	1,571	1,493	84,475	271,87	4,0815	2,59						
VN2-424	1,555	1,491	99,125									
VN2-423	1,698	1,472			4,503	1,85						
VN2-444	1,575	1,491								6,00	80,68	13,31
VN2-443	1,564	1,503	76,85				2,76	87,15	10,09			
VN2-484	1,570	1,494		224,68	3,8705	2,24						
VN2-484	1,572	1,486		292,09	2,5085	3,61						
VN2-483	1,564	1,497	75,8									
VN3-326	1,550	1,484	84,3							7,16	77,58	15,26
VN3-321	1,559	1,480					3,43	83,94	12,63			
VN3-346	1,555	1,492	83,4	235,92								
VN3-344	1,557	1,497										
VN3-341	1,565	1,500		263,92	2,551	2,875						
VN3-386	1,573	1,505	80,075		3,046	2,055						
Ref.	Mín	1,56	1,47	78,00	190,00	4,20	1,75		88,00			66,00
	Máx	1,62	1,51	98,00	252,00	6,80	2,40	4,00	9,00	7,80		28,00

Tabla A2. Resultados de las evaluaciones físicas de cada probeta anódica a escala de laboratorio.

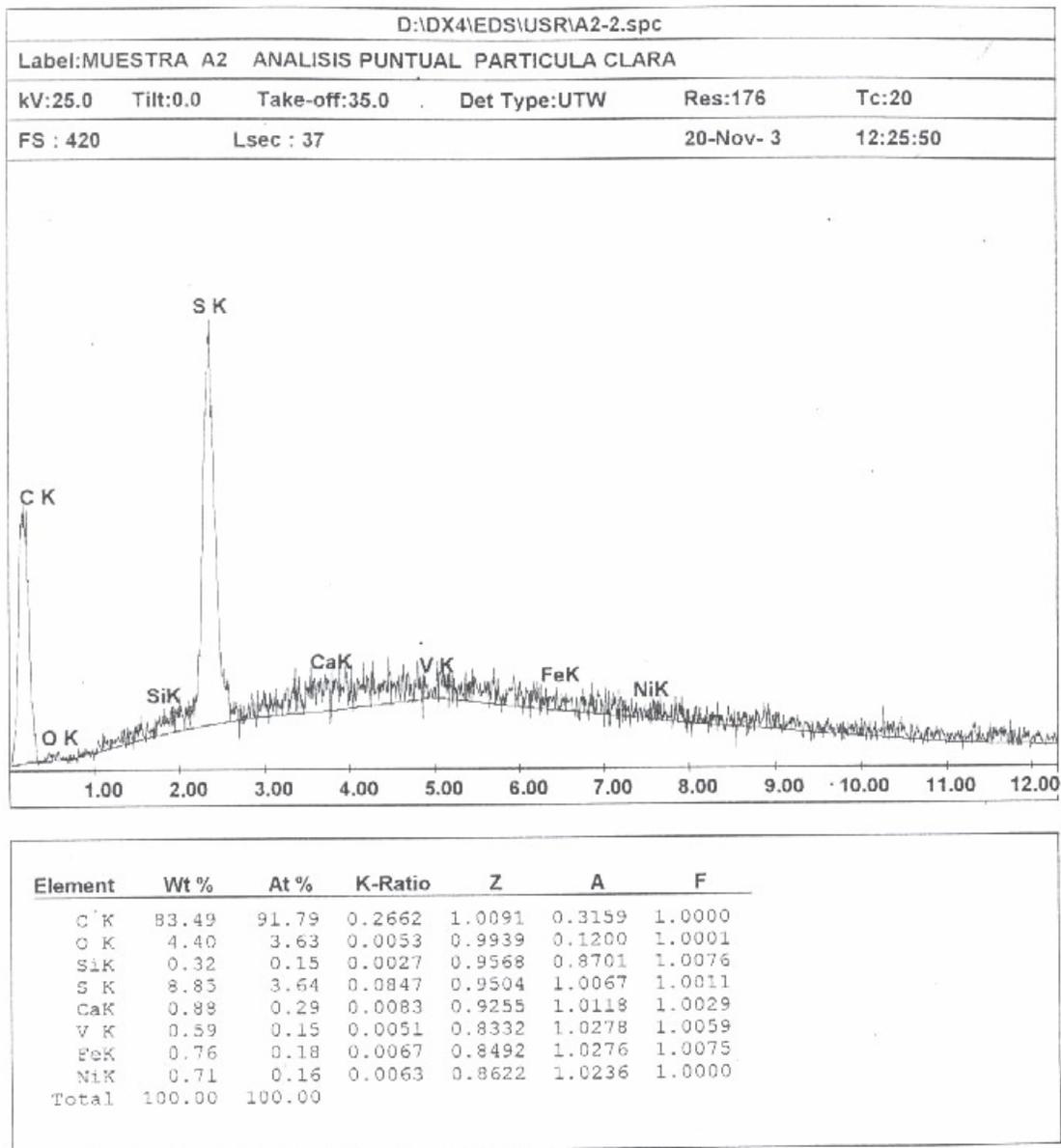
Muestra	Densidad Aparente en Verde (g/cm ³)	Densidad Aparente Cocidas (g/cm ³)	Resistividad Eléctrica ($\mu\Omega$ m)	Resistencia a la Compresión (Kg./cm ²)	Permeabilidad al Aire (nPm)	Conductividad Térmica (W/mK)	Polvo CO ₂ (%)	Residuo CO ₂ (%)	Reactividad al CO ₂ (%)	Polvo Aire (%)	Residuo Aire (%)	Reactividad al Aire (%)
GV1-426	1,539	1,473	82,425									
GV1-421	1,547	1,475					3,67	83,86	12,46			
GV1-446	1,548	1,477	81,075		4,562	2,407						
GV1-443	1,541											
GV1-441	1,551	1,479		245,21								
GV1-486	1,568	1,489		225,57								
GV1-481	1,546	1,473	77,875							8,30	67,24	24,46
GV2-426	1,526	1,472	83,05		6,791	2,24						
GV2-421	1,539	1,473					4,58	82,75	12,67			
GV2-446	1,538	1,470	80,45									
GV2-444	1,534	1,468		209,55								
GV2-441	1,540	1,478								7,50	72,70	19,80
GV2-486	1,541	1,471	75,2	243,94								
GV3-425	1,535	1,463					2,54	85,97	11,49			
GV3-422	1,538	1,450		205,90	4,662	2,5						
GV3-424	1,538	1,464	83,05		6,791	2,47						
GV3-445	1,541											
GV3-442	1,520	1,460	89,025									
GV3-485	1,531	1,455	84,225							8,50	67,40	24,10
GV3-482	1,532	1,464		226,93	4,0155	2,36						
Ref.	Mín	1,56	1,47	78,00	190,00	4,20	1,75		88,00			66,00
	Máx	1,62	1,51	98,00	252,00	6,80	2,40	4,00	9,00	7,80		28,00

Tabla A3. Resultados de las evaluaciones físicas de cada probeta anódica a escala de laboratorio.

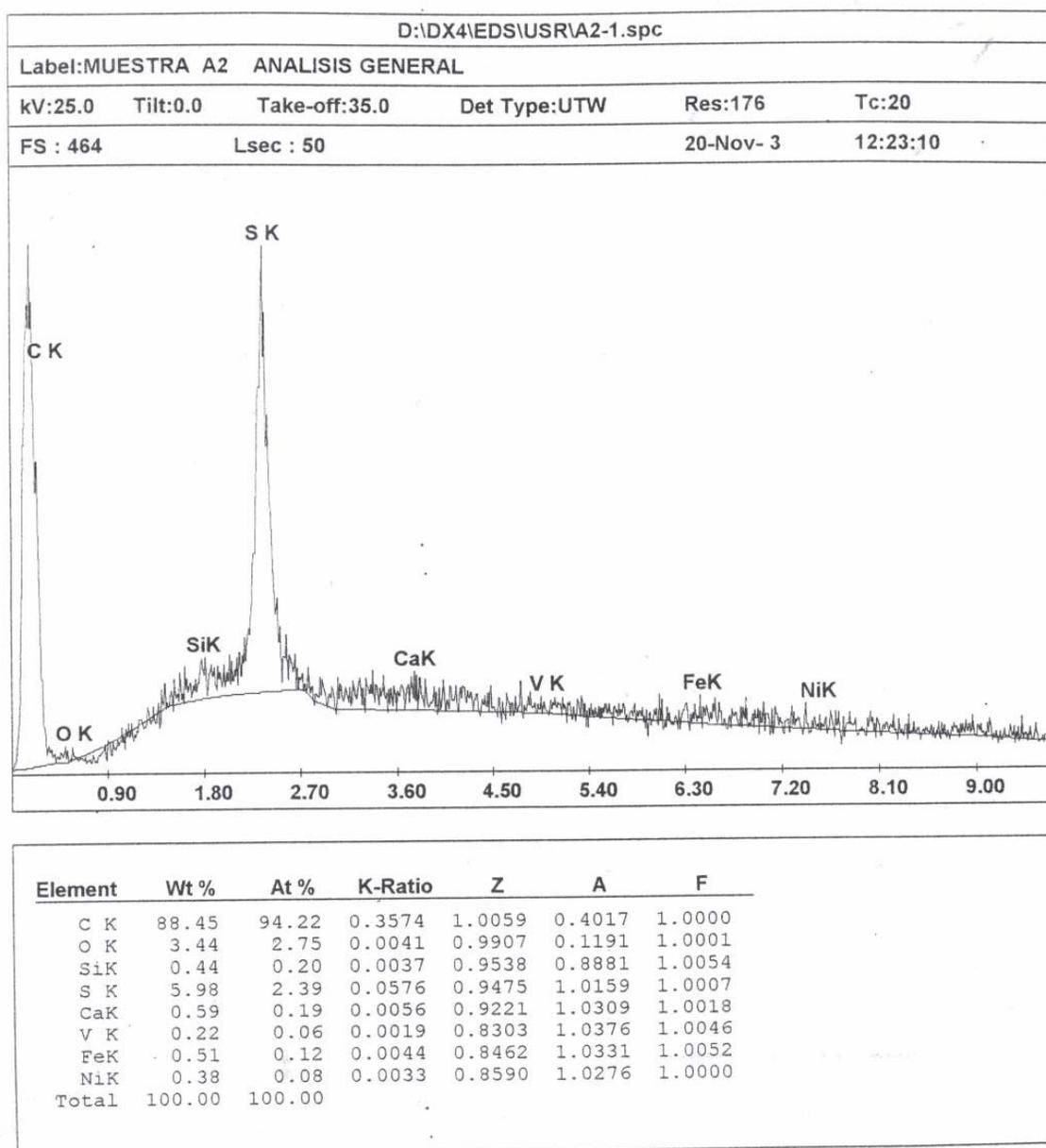
Muestra	Densidad Aparente en Verde (g/cm ³)	Densidad Aparente Cocidas (g/cm ³)	Resistividad Eléctrica ($\mu\Omega$ m)	Resistencia a la Compresión (Kg./cm ²)	Permeabilidad al Aire (nPm)	Conductividad Térmica (W/mK)	Polvo CO ₂ (%)	Residuo CO ₂ (%)	Reactividad al CO ₂ (%)	Polvo Aire (%)	Residuo Aire (%)	Reactividad al Aire (%)
GN1-425	1,536	1,480	79,88		3,501	1,91						
GN1-422	1,537	1,493					3,26	85,22	11,52			
GN1-423	1,541	1,474		222,92	4,3085	3,21						
GN1-445	1,535	1,481	87,925									
GN1-442	1,539	1,490								7,10	75,60	17,30
GN1-485	1,521	1,472	88,225	170,76	6,094	3,32						
GN2-424	1,537	1,473	79,35		4,607	2,185						
GN2-423	1,531	1,459					3,95	83,07	12,98			
GN2-444	1,521	1,470	101,225							8,70	69,60	21,70
GN2-443	1,532	1,473		189,48	3,7155	2,23						
GN2-484	1,541	1,482	78,5	222,92	7,511	3,37						
GN2-484	1,541	1,487										
GN3-126	1,531	1,475	82,675									
GN3-121	1,532	1,472			4,681	2,00						
GN3-146	1,525	1,468	95,625				1,92	90,19	7,90			
GN3-144	1,533	1,472		182,80	3,74	2,63						
GN3-141	1,539	1,473								7,10	75,00	17,90
GN3-186	1,525	1,463										
GN3-181	1,531	1,473	83,825	222,92	3,1835	2,33						
Ref.	Mín	1,56	1,47	78,00	190,00	4,20	1,75		88,00			66,00
	Máx	1,62	1,51	98,00	252,00	6,80	2,40	4,00	9,00	7,80		28,00

Tabla A4. Resultados de las evaluaciones físicas de cada probeta anódica a escala de laboratorio.

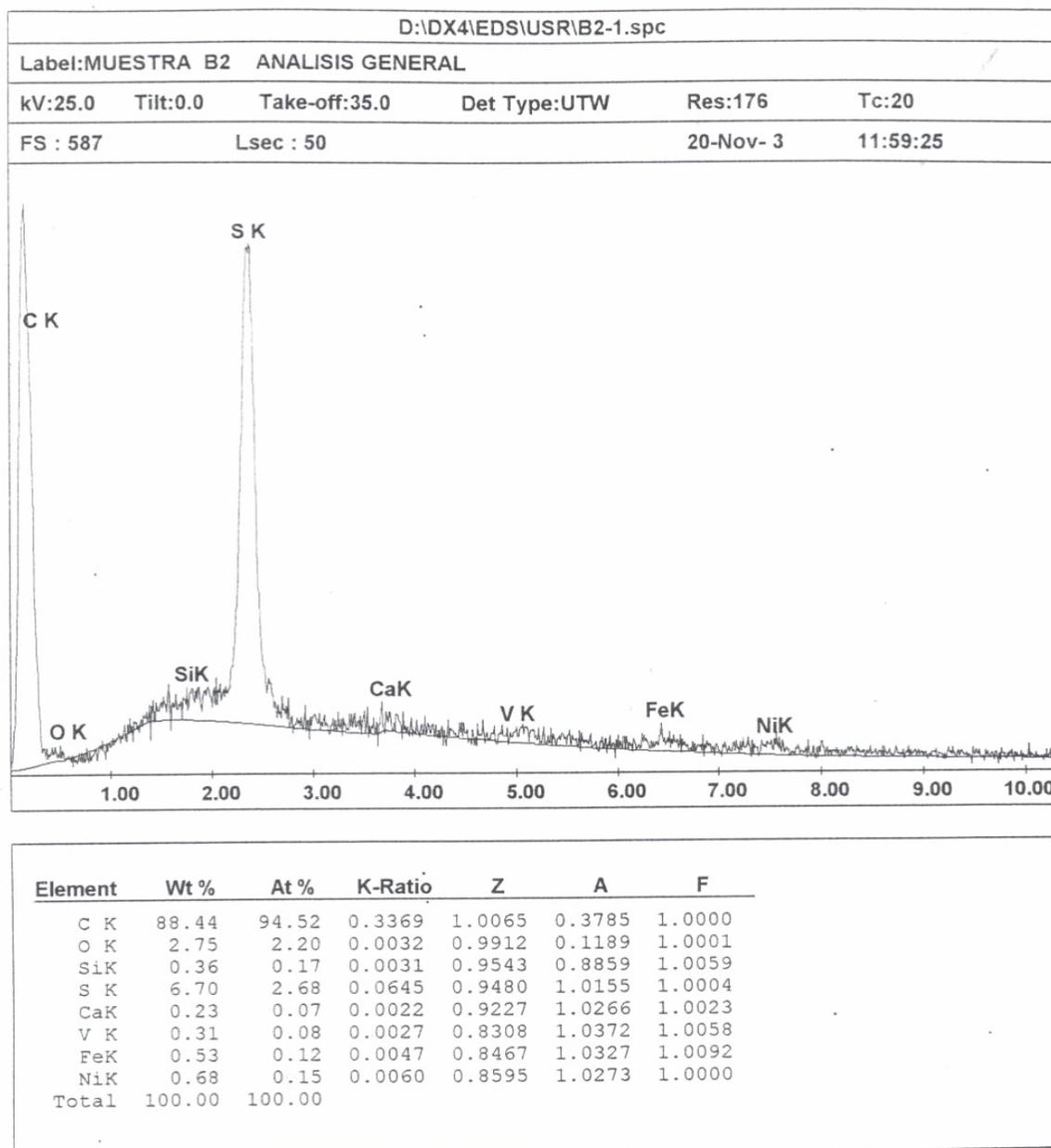
APÉNDICE B**Espectros de los EDS**



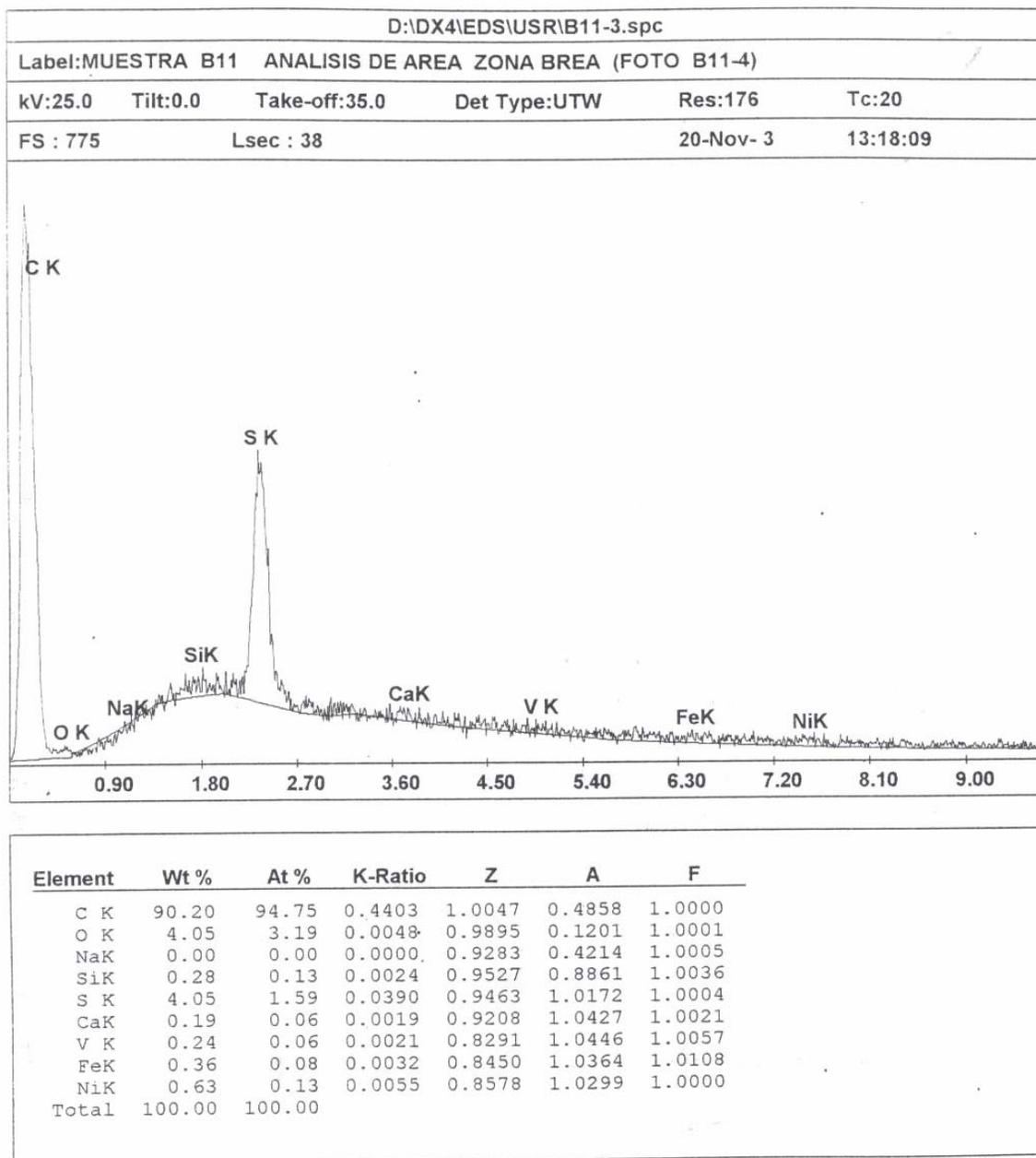
Resultado del EDS tomado a la partícula clara del coque V mostrada en la Figura 4.29



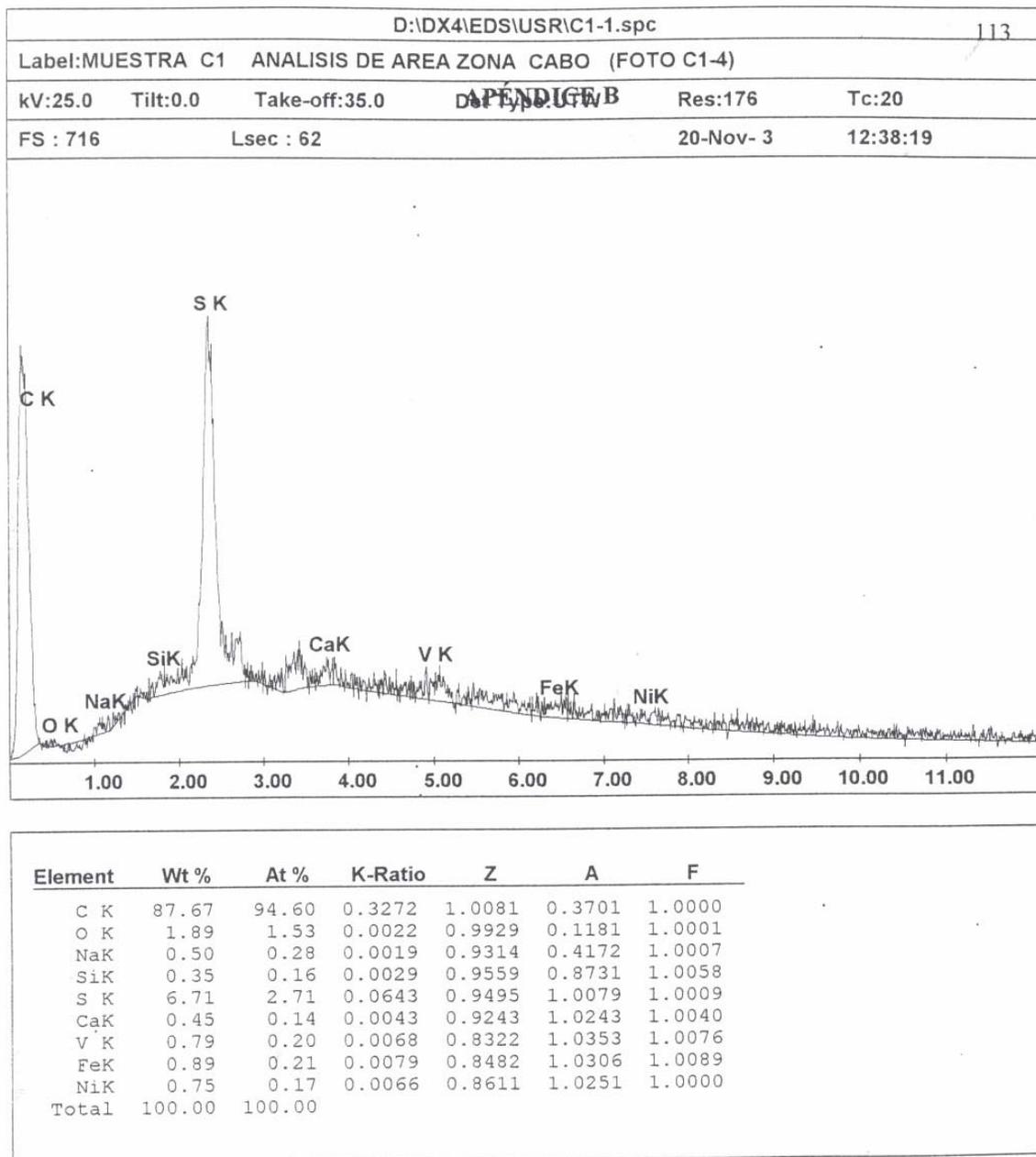
Resultado de la EDS tomado de modo general al Coque V mostrada en la Figura 4.31



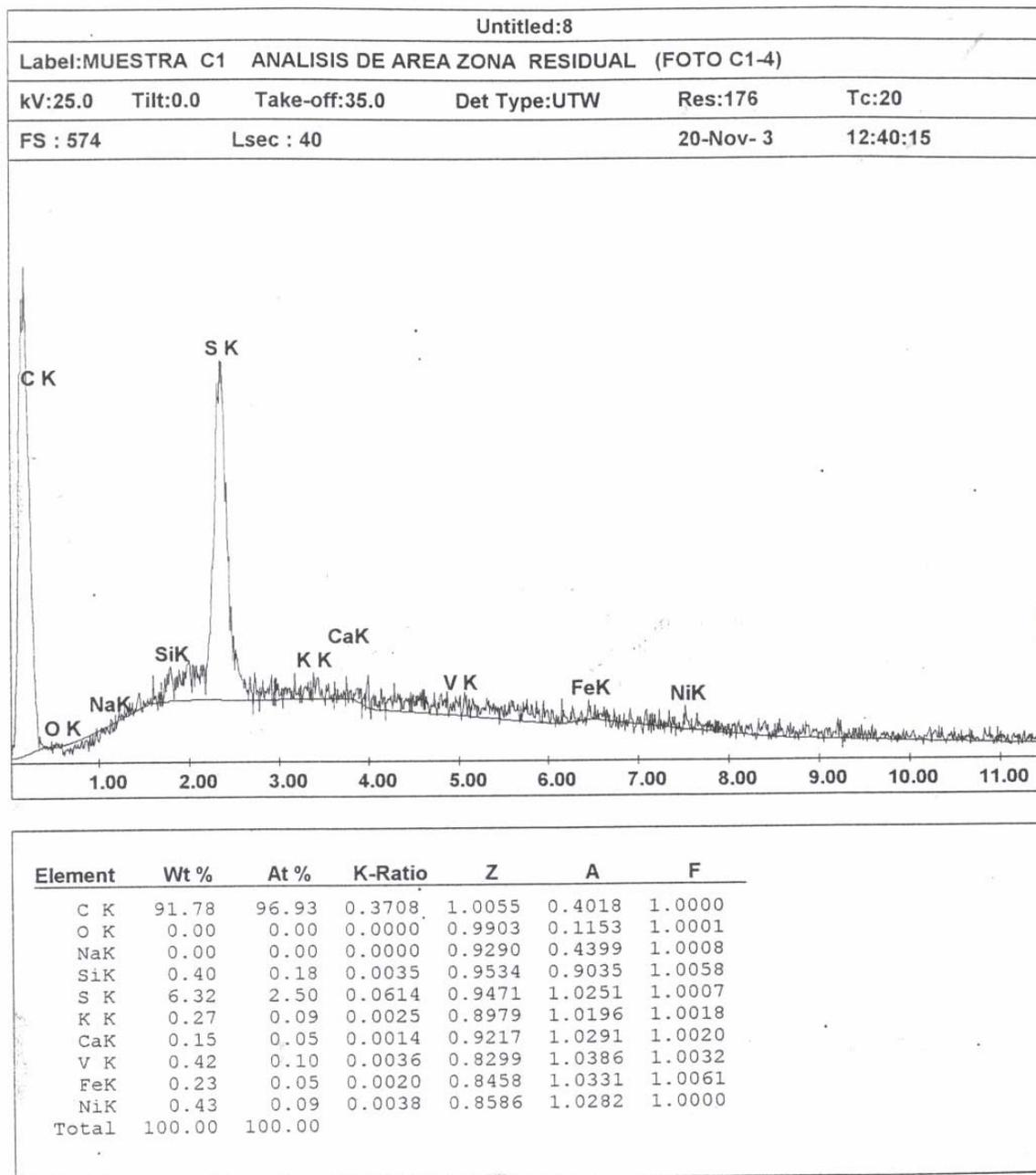
Resultado de la EDS tomado de modo general al Coque G mostrada en la Figura 4.32



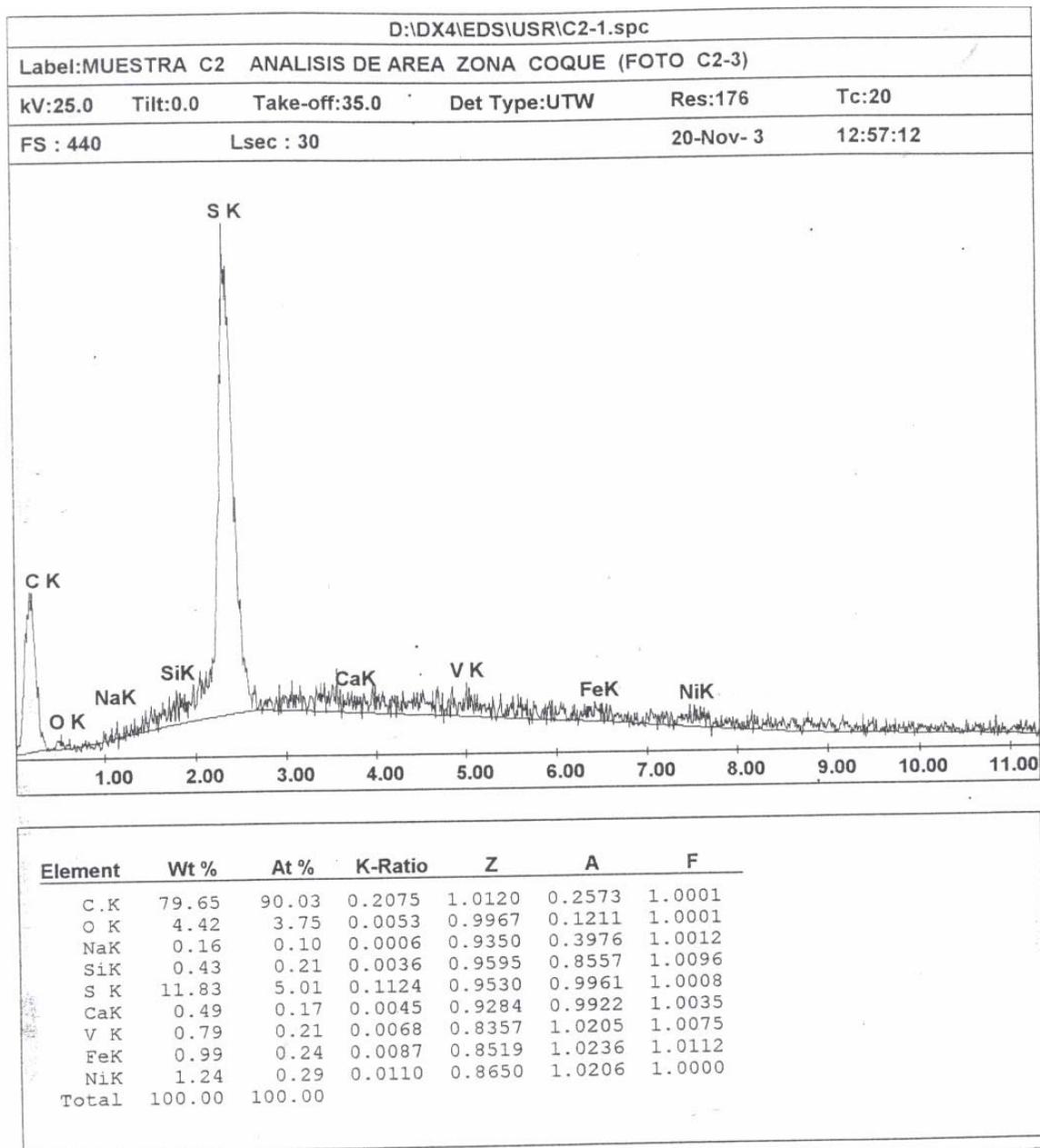
Resultado de la EDS tomado al área de coque aglomerante (rectángulo rojo) de la muestra VV2-426 mostrada en la Figura 4.42



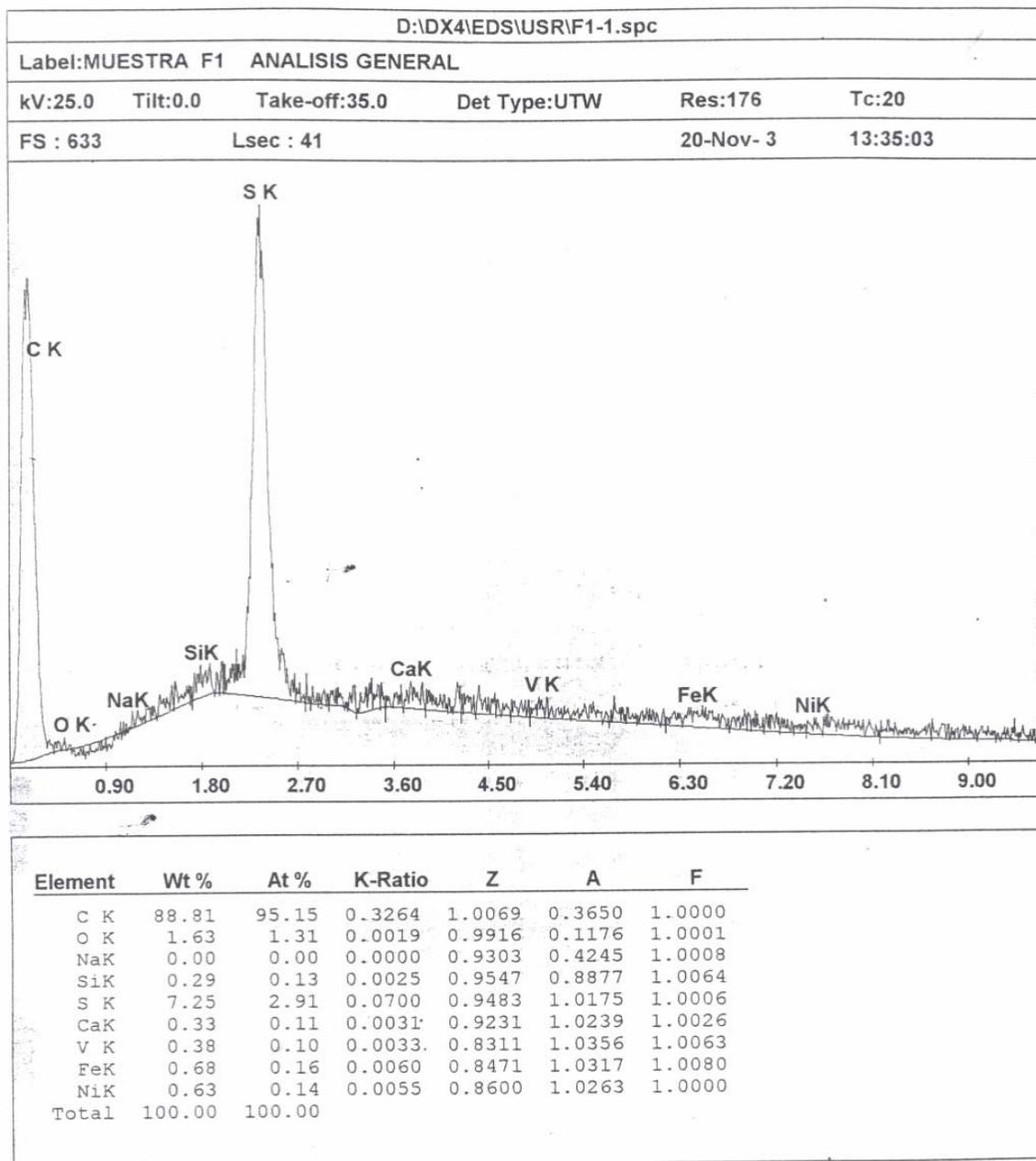
Resultado de la EDS tomado al área del cobo (rectángulo grande) de la muestra VV3-445 mostrada en la Figura 4.45



Resultado de la EDS tomado al área de coque aglomerante (rectángulo rojo pequeño) de la muestra VV3-445 mostrada en la Figura 4.45



Resultado de la EDS tomado al área de coque madre (rectángulo rojo) de la muestra VV3-445 mostrada en la Figura 4.46



Resultado de la EDS tomado de modo general a la metra GN3-121 mostrada en la Figura 4.56

APÉNDICE C

Curva de Cocción de las Probetas Anódicas

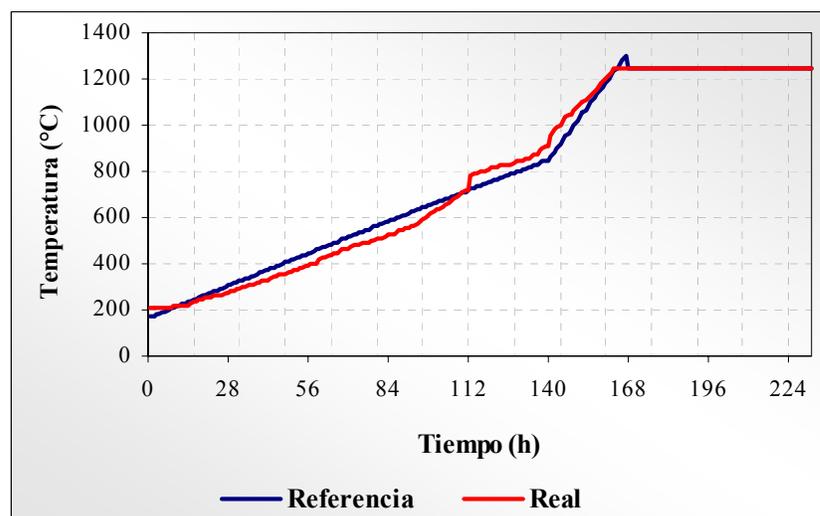


Figura C1. Curva de cocción de las probetas anódicas obtenida a escala planta .

APÉNDICE D

Distribución granulométrica de los finos de los coques de petróleo calcinado

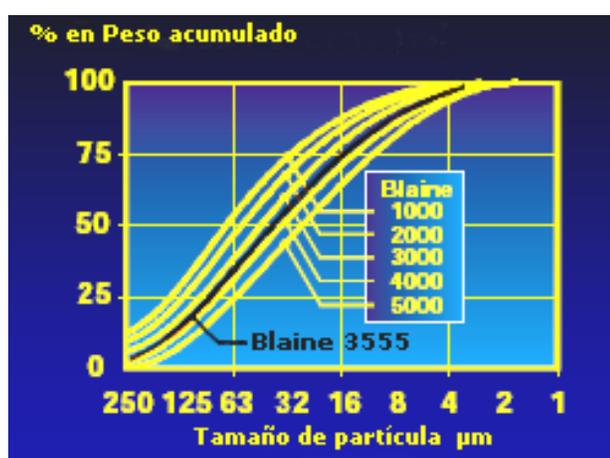


Figura C2. Distribución granulométrica de los finos de coques de petróleo calcinado a través del número de Blaine.⁽²⁹⁾