

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la obtención de combustibles sólidos pulverulentos a partir de materias vegetales

Reznik, Delia

1946

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Reznik, Delia. (1946). Contribución al estudio de la obtención de combustibles sólidos pulverulentos a partir de materias vegetales. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0445_Reznik.pdf

Cita tipo Chicago:

Reznik, Delia. "Contribución al estudio de la obtención de combustibles sólidos pulverulentos a partir de materias vegetales". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1946.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0445_Reznik.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE
CIENCIAS EXACTAS, FISICAS Y NATURALES

"CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LA OBTENCION
DE COMBUSTIBLES SOLIDOS PULVERULENTOS A
PARTIR DE MATERIAS VEGETALES"

-:-

Folios: 445

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE
DOCTORA EN QUIMICA
-:-

DELIA REZNIK

1946

Deseo dejar constancia de mi agradecimiento a las instituciones y establecimientos industriales que facilitaron la realización de este trabajo (cuya parte experimental ha sido desarrollada en el Laboratorio de la Destilería "Puerto La Plata" de Yacimientos Petrolíferos Fiscales), entre ellos:

Facultad de Ciencias Exactas de Buenos Aires,
Dirección General de Yacimientos Petrolíferos Fiscales,
Dirección de Gas del Estado,
Comité Argentino de la Conferencia Mundial de la Energía,
Compañía Argentina de Electricidad.

He recibido del personal técnico y administrativo de los mismos cordial colaboración, expresión de su interés en la solución de problemas que afectan a la economía del país.

Debo especial reconocimiento al Dr.A.J.Zanetta, Dr.V.Deulofeu, Ing° .P.Palazzo, Dr.E.F.Franchi, Ing° .D. Levin, Ing° .E.Pujals, Ing° .J.Morgenthaler, Ing° .B.Rikles, Dr.S.Bertolotto, Ing° .E.Sevlever y Dr.D.Zuccherino.

CEPBA

CONSIDERACIONES GENERALES

NECESIDADES DEL PAIS EN COMBUSTIBLES.

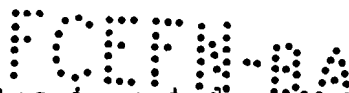
Las necesidades del país han determinado una creciente demanda de combustibles, la cual ha evolucionado en la siguiente forma (1):

<u>AÑO</u>	<u>CONSUMO EN 10¹² CALO- RIAS</u>	<u>EQUIVALENTE EN TONELADAS DE PETROLEO</u>
1938	100,676	10.067.600
1939	96,456	9.645.600
1940	103,494	10.349.400
1941	105,831	10.583.100
1942	109,996	10.999.600
1943	117,268	11.726.800
1944	120,464	12.046.400
1945	117,490	11.749.000

PRODUCCION NACIONAL.

La producción nacional, en épocas normales, satisface solamente una parte del consumo; en el año 1939 (iniciación de la guerra) representó el 60% del total. La conflagración mundial determinó una grave alteración en las cifras de importación de combustibles, expresada en el cuadro siguiente (2):

<u>AÑO</u>	<u>IMPORTACION %</u>	<u>PRODUCCION NACIONAL %</u>
1938	41	59
1939	40	60
1940	35	65
1941	24	76
1942	12	88
1943	7	93
1944	6,8	95



Los combustibles importados pueden clasificarse así (3):

	IMPORTACION EN TONELADAS			
	1938	1939	1940	1941
Carbón mine- ral y coque.	2.860.378	3.004.566	2.052.660	1.063.525
Petróleo y derivados...	2.095.437	2.016.966	2.070.579	1.819.865

	1942	1943	1944	1945
	Carbón mine- ral y coque.	560.110	617.496	626.869
Petróleo y derivados...	984.623	437.624	386.964	529.051

La disminución de la importación de combustibles modificó su distribución en el consumo (4):

	PORCENTAJE CON RESPECTO AL TOTAL	
	1939	1944
Petróleo y derivados.....	44 %	32,6 %
Carbón y coque.....	22 %	4 %
Leña y carbón de leña....	18,1 %	38 %
Resíduos.....	9 %	19 %
Gas.....	6,5 %	6 %
Energía hidroeléctrica...	0,4 %	0,4 %
	100,0 %	100,0 %

La importación de combustibles sólidos no ofrece en la actualidad perspectivas alentadoras, pues Inglaterra (proveedor tradicional del país) demorará varios años hasta poder exportar carbón en cantidades comparables a las de preguerra (5).

SUGERENCIAS PARA UNA SOLUCION PERMANENTE.

Entre las soluciones sugeridas para resolver en forma permanente el problema de los combustibles argentinos, se puede mencionar la que aconseja "mejorar el aprovechamiento de los residuos industriales" (6). En general, las industrias experimentan perturbaciones e inconvenientes cuando no pueden utilizar el tipo de combustible para el cual han sido diseñadas sus instalaciones, y sus dificultades tienen consecuencias desfavorables para la economía nacional.

Está difundido en el país el uso del carbón pulverizado; su consumo se estimó, para el año 1943, en 500 toneladas diarias con tendencia a aumentar (7). La combustión del carbón en estado pulverizado es un método altamente científico que permite utilizar en la forma más amplia el poder calorífico de un carbón dado (8).

Sería racional destinar a la elaboración del mismo los residuos agrícolas de origen nacional que presentan naturaleza granular o adquieren fácilmente el estado pulverulento una vez carbonizados (aserrín, bagazo, etc.), y estudiar la posibilidad de dotarlos de las propiedades que, en cada caso, se requieran para su combustión eficiente.

El consumo de residuos agrícolas (e industriales) alcanzó en el país los siguientes valores (9)

AÑO	C O N S U M O E N	
	Toneladas	10 ¹² Cal.
1938	3.415.600	8,000
1939	3.700.000	8,700
1940	4.200.000	11,802
1941	5.695.528	17,784
1942	6.287.529	20,195
1943	6.707.211	27,240
1944	8.712.871	29,519
1945	8.712.871	29,519

Por otra parte, la demanda mundial de combustibles flúidos se orienta hacia una expansión considerable (10), coincidente con una tendencia de los especialistas a restringir el uso del petróleo, reemplazándolo por formas de energía no perecederas (energía hidroeléctrica) o naturalmente renovables (11).

Se ha propuesto, por ejemplo, sustituir el "fuel-oil", en ciertas aplicaciones, por mezclas del mismo con carbón pulverizado (en suspensión), designadas corrientemente "combustibles coloidales" (12). Los mejores tipos se preparan con aceites que poseen elevado porcentaje de componentes asfálticos (13), condición que cumplen los petróleos argentinos de Comodoro Rivadavia.(14).

De lo expuesto se deduce que resulta conveniente estudiar la posibilidad de transformar los residuos de origen vegetal en carbón pulverizado que presente propiedades que permitan su combustión eficiente (directamente en forma de polvo o suspendido en "fuel-oil").

Nota: En Alemania (15) se ha ensayado reemplazar en los motores Diesel fijos, los combustibles líquidos por mezclas explosivas de carbón finamente pulverizado y aire comprimido.

oOo

OBJETO DEL PRESENTE TRABAJO

El carbón pulverizado debe reunir un conjunto de condiciones para que su combustión en quemadores resulte eficiente (16):

- Humedad y cenizas: Su contenido debe ser el menor posible (el límite máximo para la humedad es 6 - 8%).
- Materia volátil: Puede variar entre 20 y 40% (límite inferior: 20%).
- Punto de fusión de las cenizas: En hornos de "fondo líquido" es conveniente que las cenizas tengan punto de fusión bajo; en hornos de "fondo seco" es preferible que las cenizas presenten punto de fusión elevado.
- Grado de finura: Depende de las aplicaciones; por ejemplo (17), para las grandes calderas tubulares se considera adecuado un polvo que atraviesa sucesivamente los tamices 30 B.S. (100%) y 200 B.S. (65%).

El presente trabajo tiene por objeto:

- 1.- Aproximar a su valor óptimo algunas propiedades importantes del polvo de carbón de leña comercial y del carbón de aserrín (de madera dura);
- 2.- Preparar carbón de bagazo a fin de observar sus características.

PLAN DE TRABAJO.

El desarrollo del trabajo se ha ajustado al siguiente plan general:

- a) Búsqueda de bibliografía.
- b) Ensayos con materiales existentes en el país, especial-

mente residuos de origen vegetal.

- c) Determinación de las constantes de los productos obtenidos.

a) La bibliografía revisada incluye 794 fichas referentes a procedimientos de carbonización de vegetales, endurecimiento de bitumen, composición y propiedades de las emulsiones asfálticas y métodos para mejorar combustibles sólidos.

Tres de los procedimientos ensayados no están mencionados en la bibliografía consultada. Uno de ellos, utilizado para mejorar el contenido en materia volátil del carbón de leña comercial en polvo, ha sido presentado a la Oficina de Patentes de Invención para que certificara su originalidad, y, en base a la misma, aquella concedió el título correspondiente (Nº .53464).

b) Los ensayos se han efectuado en escala de laboratorio con el propósito de investigar solamente algunas características importantes de los procedimientos ideados.

El estudio se ha limitado al residuo sólido de las transformaciones, sin considerar los destilados correspondientes.

Se prepararon 138 muestras.

Las materias primas utilizadas:

carbón de leña comercial menudo (carbonilla y polvo),
aserrín (de madera dura),
bagazo,
bitumen,

son residuos existentes en el país, que se encuentran concentrados en grandes cantidades en lugares próximos a estableci-

nientos industriales consumidores de energía.

Además, para el aserrín (de madera dura) y el bagazo, el rendimiento en carbón es elevado y éste, a su vez, se presenta en forma de polvo o es fácilmente pulverizable.

El bitumen se utiliza en dos de los procedimientos ensayados. Es un residuo de la elaboración del petróleo que se destina, en su mayor parte, a la construcción de caminos. Por circunstancias especiales hay en el país un excedente que alcanza cifras superiores a 2.000 toneladas mensuales (18).

c) El análisis de las muestras se ha efectuado de acuerdo a las normas aconsejadas por la American Society for Testing Materials (A.S.T.M. 1941 - 1944).

Determinación (a 300° C.) del grado de endurecimiento del bitumen depositado en las partículas de carbón:

Los procedimientos correspondientes están basados en la observación de la dilatación que experimentan las partículas de carbones bituminosos cuando alcanzan cierta temperatura(19).

Para realizar el ensayo se usó un método práctico que permite obtener resultados comparables. Consiste en lo siguiente:

Se llena con la muestra (producto en polvo) una navecilla de porcelana, la cual se introduce en un tubo de cuarzo cerrado en un extremo por un tapón atravesado por un termómetro (cuyo bulbo se coloca próximo a la muestra). Se introduce el tubo en un horno eléctrico; se inicia el calentamiento más o menos rápidamente hasta alcanzar una temperatura de 250° C., luego se prosigue a razón de unos 3° C. por minuto. Cuando el termómetro indica 300° C. se extrae rápidamente la navecilla y

se inclina suavemente para observar el deslizamiento de la muestra. Si la muestra caliente desliza fácilmente en forma de polvo, se puede asegurar que no se ha producido fusión del bitumen ni dilatación del mismo (pues en el primer caso se formaría un aglomerado y en el segundo estaría trabado el movimiento de las partículas).

Nota:

Con el propósito de confirmar los resultados obtenidos, los ensayos principales fueron reproducidos por los técnicos químicos:

E.Grunel (preparación de muestras);

B.Rupertí y A.L.Tarazona (determinación de poder calorífico);

R.H.Elosegui (análisis elemental).

Las emulsiones asfálticas usadas fueron preparadas por el técnico: A Heredia.

Las láminas (I, II, III, IV) que representan los aparatos utilizados han sido dibujadas por los técnicos: F.Montes y O.Alonso.

_____oOo_____

I - CARBON DE LEÑA COMERCIAL MENUDO.
(Carbonilla y polvo)

Se forma, principalmente, durante el transporte en ferrocarril del carbón de leña en trozos, en proporción equivalente a unos 800 kg. por cada 16 toneladas de carbón (5% aproximadamente) (20).

Las cantidades recibidas en Buenos Aires (Est. Retiro de los Ferrocarriles del Estado y Est. Buenos Aires

de la Compañía General de Ferrocarriles) durante los años 1938 - 1944 son las siguientes (21):

Cantidad en toneladas		
Año	Carbón de leña total	Carbonilla y polvo
1938	119.713	5.985,65
1939	109.334	5.466,70
1940	124.663	6.233,15
1941	131.162	6.558,10
1942	121.850	6.092,50
1943	107.472	5.373,60
1944	96.718	4.835,90

(El descenso que se observa en las cantidades recibidas en Buenos Aires a partir del año 1942, se debe a la escasez de vagones para el transporte).

Este residuo no puede ser utilizado eficientemente como combustible en polvo en las instalaciones comunes porque carece del contenido óptimo en materia volátil. En efecto, las muestras analizadas poseen un porcentaje promedio de 16% (base seca), valor inferior al mínimo aconsejado (20%) (22).

Se ha tratado de idear un procedimiento que subsane esa deficiencia y modifique en sentido favorable otras características importantes del carbón de leña comercial en polvo (humedad, poder calorífico, volumen específico aparente).

El procedimiento ensayado consiste, esencialmente, en revestir las partículas de carbón con bitumen emulsionado y endurecer éste por oxidación con aire (para disminuir su capacidad de aglutinación y elevar su punto de ablandamiento).

El producto resultante presenta un aumento en el contenido en materia volátil; la variación obtenida cuando no se observa dilatación del bitumen a 300°C.,

MATERIA VOLATIL		
Carbón de leña base % (b.s.)	Polvo de carbón base más 10% asfalto % (b.s.)	Polvo de carbón base más 20% asfalto % (b.s.)
16.16	21.46	26.18

Simultáneamente se obtuvo una modificación favorable en el valor de las siguientes propiedades:

	Carbón de leña base	Polvo de carbón base + 20% asfalto
Humedad %	5,36	2,85
Cenizas % (b.s.).....	5,92	5,48
Poder calorífico superior (b.s.) cal....	6964	7374
Peso específico aparente.....	0,3619	0,4698
Volumen específico aparente.....	2,76	2,12
Carbono % (b.s.).....	75,97	78,61
Hidrógeno % (b.s.)...	3,42	4,90

No se ha determinado la influencia del tratamiento sobre el punto de fusión de las cenizas, por carecer del aparato necesario, pero cabe suponer un descenso en el mismo originado por el contenido en álcali de la emulsión bituminosa (23).

ANTECEDENTES.

La elevación del contenido en materia volátil de un combustible mediante su mezcla con otro que presente un porcentaje mayor, ha sido aplicada a la elaboración de briquetas preparadas con polvo de carbón (24). En el ejemplo mencionado se usa, con ese propósito, carbón mineral bitumi-

noso.

Se ha ensayado, también, la combustión en forma de polvo de mezclas de antracita y lignito (cuyo contenido en materia volátil es 4,5 - 9,5% y 43% respectivamente (25).

Es evidente que la eficiencia de la combustión depende de la homogeneidad de la mezcla, la cual, en el caso particular de un combustible pulverulento, debe estar representada en cada una de las partículas antes que por una yuxtaposición de las mismas. Para realizar ese propósito se han revestido las partículas de carbón con sustancias bituminosas (26). El producto así obtenido posee un punto de ablandamiento inconveniente y se ha tratado de elevarlo, sometiendo las partículas de carbón revestidas a una coquificación por el calor (27).

La transformación en coque de residuos pesados de petróleo exige temperaturas elevadas, en general superiores a 390°C.(28).

Para disminuir la temperatura de tratamiento se ha ensayado, en el presente trabajo, endurecer el material bituminoso por oxidación con aire. Este procedimiento suele aplicarse a los carbones minerales bituminosos para modificar su capacidad de aglutinación (29).

MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.

Carbón de leña comercial menudo (carbonilla y polvo)

a)	poder calorífico superior seco, cal.	7067
b)	" " " " "	7220
c)	" " " " "	6964

Emulsiones bituminosas "estabilizadas" de "Bitalco Mezcla".

Emulsión Nº	1	2	3
Penetración a 25° C.	85	93	80
Densidad " "	0,996	0,995	0,998
Ductilidad " "	superior a 150	id.	id.
Punto de ablandamiento.	49,5° C.	49,2° C.	50,3° C.
Resíduo asfáltico.	56,2%	55,7%	56,4%

"Bitalco Mezcla".

Composición: Bitalco Comodoro 70%
 Challacó 30%

Materia volátil % 84,87
 Carbón Conradson % 14,63
 Cenizas % 0,43
 Poder calorífico superior, cal.. 10.303



Aire.



Aparato utilizado para la oxidación de material bituminoso sobre soporte pulverulento.

Está representado en las Láminas (I) y (II). Los esquemas mencionados en la bibliografía para oxidación de carbón pulverulento en corriente de aire (30), (31), no pudieron ser adaptados a los elementos de trabajo disponibles.

Por ese motivo, se utilizó el aparato representado en la Lámina (I) cuyo detalle se indica en la Lámina (II).

Como se desconocían las condiciones óptimas de operación, por tratarse de un procedimiento nuevo, no fué posible prever las dimensiones más adecuadas para la retorta y el diseño correcto para los mecanismos de calefacción e inyección del aire.

Deben integrar el aparato dispositivos que permitan:

- a) que el aire llegue a la retorta con un caudal conveniente, limpio, seco, privado de anhídrido carbónico y a la temperatura establecida (para operar siempre en igualdad de condiciones y no incorporar sustancias extrañas a los destilados);
- b) efectuar la oxidación, a la temperatura elegida, del material bituminoso depositado en las partículas de carbón;
- c) recoger los destilados.

Se dispone con ese objeto:

- a) sistema con aire comprimido (presión máxima 4 kg.por cm²);
filtro para aire (con lana de vidrio);
trampa (para retener impurezas);
absorbedores de anhídrido carbónico (con hidrato de potasio al 30%);
torre desecadora (con cloruro de calcio);
contador de aire;
tubo calentador de aire (con revestimiento de amianto);
- b) Retorta (con dispositivo para oxidación);
- c) Refrigerante;
frasco colector de condensados;
frasco lavador (para destilados no condensables);
recipiente colector de gases

La retorta es un recipiente de hierro con sección circular y fondo plano. Su tapa (que se atornilla mediante bulones) presenta orificios para carga (con tapa-rosca), para

termómetro, para salida de vapores y para dar paso al eje del mezclador.

El mezclador está formado por un eje hueco; en su parte inferior lleva las aletas rascadoras (dos horizontales para el fondo y dos verticales para la pared) y un casquete (en forma de cono invertido) que detiene el polvo de carbón arrastrado por el aire.

El mezclador está accionado por un motor que le imprime (previa reducción de velocidad) 20 revoluciones por minuto.

La agitación tiene por objeto mantener constante la temperatura a través de la carga y exponer periódicamente todas las partículas de carbón a la acción del aire inyectado.

El inyector de aire está constituido por un tubo de bronce vertical (concéntrico con el eje hueco del mezclador); en su extremo superior (conectado al tubo para calefacción del aire) se coloca un termómetro; por su parte inferior va unido a un haz de tubos horizontales, convenientemente perforados para permitir un contacto eficaz entre el aire y el material a oxidar.

La calefacción de la retorta es indirecta; se efectúa a través de una cámara (revestida con amianto por la parte exterior) que contiene una mezcla de sales (32):

nitrito de sodio	:	40
nitrate de sodio	:	7
nitrate de potasio:		53

la cual permanece en estado de fusión entre 148,8°C. y 554°C., sin alteración de su estabilidad.

El peso específico de la mezcla es 2.

Nota: Conviene eliminar previamente el agua higroscópica del nitrato de sodio y del nitrato de sodio, pues de lo contrario, al llegar la mezcla a 275° C., hay formación de espuma, desprendimiento de vapores y proyección de sal, lo cual ocasiona inconvenientes.

PROCEDIMIENTO (A_I):

Mediante ensayos preliminares se establecieron las condiciones óptimas de operación para los elementos de trabajo disponibles.

Tamaño de las partículas de carbón:

Atraviesan el tamiz Nº .30 B.S. y son retenidas por el Nº .50 B.S.

Cantidad de carbón (para polvo de malla 30 - 50):

150 gramos (b.s.), que corresponden a una altura de

carga igual a:

$$\frac{\text{volumen carbón}}{\text{sección transversal retorta}}$$
$$= \frac{375 \text{ cm}^3}{615,44 \text{ cm}^2} = 0,609 \text{ cm.}$$

Cantidad de bitumen:

20% con respecto al peso del carbón (b.s.).

Para acelerar el endurecimiento del bitumen (por oxidación con el aire) y obtener, además, un producto homogéneo, es necesario que aquel se deposite sobre las partículas de carbón formando una película delgada. Ello se consigue, a temperatura ambiente, usando el bitumen en emulsión acuosa "estabilizada" y convenientemente diluída.

Consiste aquella (33) en una dispersión en agua de asfalto líquido de petróleo, favorecida por la acción de agentes especiales que retardan su rotura cuando se mezcla con partículas inertes (respecto a los componentes de la emulsión).

Caudal del aire:

5 a 6 litros por minuto.

Temperatura:

280°C. (permite realizar la operación en un tiempo razonable, sin provocar la combustión del material ensayado).

Tiempo de operación:

Depende, a igualdad de las condiciones restantes, de las características de la emulsión usada y del grado de endurecimiento que se desea obtener para el bitumen.

Grado de endurecimiento del bitumen (que recubre las partículas de carbón):

Se ha fijado como límite máximo el que corresponde a un producto que no presenta inconvenientes cuando es pulverizado en los molinos comunes. Ensayado en el laboratorio (pág. 7), no debe acusar dilatación al ser calentado a 300°C. en presencia de aire (34).

Si los molinos especiales empleados para la pulverización de alquitrán de hulla (35) resultaran adecuados para el combustible estudiado, podría ser disminuído el grado de endurecimiento del bitumen.

PREPARACION DE MUESTRAS.

Procedimiento(A_T):

- 1º.- Se dispone el aparato según el esquema representado en la Lámina(I).
- 2º.- Se pesa 150 gramos de carbón (b.s.) (polvo de carbón de leña comercial, malla 30 - 50).
- 3º.- Se pesa una cantidad de emulsión (previamente tamizada) que contenga el porcentaje deseado de asfalto base (con respecto al peso del carbón).
- 4º.- Se agrega a la emulsión (contenida en una probeta) una cantidad de agua destilada equivalente al 50% del volumen de la emulsión (agitando un poco para homogeneizar la mezcla), con el objeto de aumentar el grado de dispersión del bitumen y disminuir el espesor de la película depositada sobre las partículas de carbón.
- 5º.- Se coloca en una cápsula (más bien amplia) una pequeña cantidad de polvo de carbón; desde la probeta se va dejando caer la emulsión, gota a gota, y en distintos lugares. La mezcla se homogeneiza bien mediante un pilote. Se procede en igual forma con el carbón y la emulsión restantes.
- 6º.- Mientras se efectúa la operación anterior conviene iniciar el calentamiento del aparato. Cuando el termómetro colocado en el baño de sales que rodea a la retorta indica 280°C., la temperatura se mantiene constante regulando los mecheros.
- 7º.- Se encienden los mecheros correspondientes al caño destinado al calentamiento del aire y se hace circular

éste a razón de 5 - 6 litros por minuto.

Cuando el termómetro colocado en la parte superior del tubo que permite la entrada del aire a la retorta indica 280°C., se mantiene constante la temperatura adaptando la combustión en los respectivos mecheros.

8°.- Se pone en marcha el motor que acciona el dispositivo mezclador y se hace circular agua por el refrigerante.

9°.- Se abre la tapa-rosca de la retorta; se introduce rápidamente la mezcla de carbón y bitumen; se cierra aquella y se inicia el cómputo del tiempo.

10°.-Las condiciones de funcionamiento elegidas se mantienen invariables durante el intervalo de tiempo establecido para cada operación.

11°.-Transcurrido el tiempo de oxidación asignado al ensayo, se suspende inmediatamente la circulación del aire; se apagan todos los mecheros; se mantiene en marcha el mezclador (durante media hora) a fin de obtener un enfriamiento homogéneo de la sustancia tratada y se retira el termómetro colocado en el baño de sales, pues la mezcla solidifica a 148,8°C.

12°.-Cuando la retorta recupera la temperatura ambiente, se cierra el paso del agua en el refrigerante y se destornilla y levanta la tapa de la retorta, una vez desvinculados de la misma el motor y el tubo para calentamiento del aire.

13°.-Se extrae la muestra obtenida; se pesa a fin de determi-

nar el rendimiento de la operación, y se guarda en un recipiente (limpio y seco) que se cierra cuidadosamente.

Observaciones:

- a) Durante la oxidación del bitumen, algunos de sus componentes aceitosos son arrastrados por la corriente de aire. Se recogen conjuntamente con los condensados, pero una pequeña fracción de los aceites permanece en suspensión en los gases no condensables, comunicándoles un color blanquecino (efecto óptico).
 - b) No se observa ningún depósito de coque en el interior de la retorta; las partículas de carbón no se adhieren entre sí ni a las paredes del recipiente.
 - c) Para iguales condiciones de operación, las muestras obtenidas presentan propiedades idénticas.
-

PROCEDIMIENTO(A_{II}):

Es una variante del anterior (A_I). Tiene el propósito de evitar que el vapor de agua que se forma al alcanzar la carga la temperatura de ebullición del agua, interfiera la acción del oxígeno del aire; reduce, por lo tanto, el tiempo de oxidación del bitumen que recubre las partículas de carbón.

Para ello, la mezcla se somete a un secado previo que se realiza en el aparato usado en el caso anterior, procediendo en la siguiente forma:

- 1º.- Se conecta el aparato con un tubo que contiene anhídrido carbónico.

- 2°.- Se calienta la mezcla de sales (que rodea la retorta) hasta 150° C. No se efectúa el secado a 105 - 110° C. porque aquella inicia su fusión a 148,8° C.
- 3°.- Se desaloja el aire contenido en el aparato, haciendo circular anhídrido carbónico.
- 4°.- Se pone en marcha el mezclador.
- 5°.- Se abre la tapa-rosca de la retorta; se introduce rápidamente la mezcla de carbón y bitumen (preparada en la forma ya indicada); se cierra aquella y se inicia el cómputo del tiempo.
- 6°.- Se mantienen esas condiciones de operación durante quince minutos (tiempo establecido como suficiente).
- 7°.- Se apagan los mecheros y se deja en funcionamiento el mezclador (durante media hora).
- 8°.- Cuando la retorta recupera la temperatura ambiente, se destornilla la tapa (con las precauciones ya indicadas) y se retira la sustancia.
- 9°.- Se prosigue según (A_I) desde (5°) a (13°).

Estudio de la influencia de las siguientes variables:

- 1.- Del porcentaje de asfalto.
- 2.- Del procedimiento: (A_I) y (A_{II}).
- 3.- De las características de la emulsión bituminosa.
- 4.- De un catalizador (nitrato de amonio).
- 5.- Del tiempo de oxidación sobre el poder calorífico del producto.
- 6.- De la temperatura sobre el tiempo de oxidación.
- 7.- Del porcentaje de asfalto y la temperatura de oxidación sobre el peso específico aparente del producto.

- 8.- Del caudal de aire.
- 9.- Del tamaño y de la forma de las partículas del carbón base sobre el tiempo de oxidación.
- 10.- Del poder calorífico del carbón base sobre el valor numérico de su diferencia con respecto al del producto.
- 11.- De la altura de la carga.

1.- Influencia del porcentaje de asfalto usado.

Polvo de carbón de leña (malla 30 - 50) más 10% (ó 20%) de asfalto,

tratado a 280°C. en corriente de aire (5 - 6 litros por minuto a 280°C.).

	Polvo de carbón de leña base	Polvo de carbón de leña más 10%asf. (15 ^m)	Polvo de carbón de leña más 20%asf. (24 ^m)
Humedad %	3,94	3,26	1,88
Materia volátil % (b.s.)	16,16	21,46	26,18
Cenizas % (b.s.).....	5,92	5,69	5,48
Carbono fijo % (b.s.)...	77,92	72,85	68,34
Poder calorífico superior (b.s.) cal...	7067	7178	7324
Carbono % (b.s.).....	75,97	-	78,61
Hidrógeno % (b.s.).....	3,42	-	4,90

Conclusión:

En general, las propiedades del producto obtenido se modifican en el mismo sentido que el porcentaje de asfalto agregado. Cuando se usa 20% de asfalto, el tiempo de oxidación es menor que el calculado en base al necesario para tratar mezclas con 10% de asfalto (a igualdad de las condiciones restantes).

2.- Influencia del procedimiento usado.

Polvo de carbón de leña (malla 30 - 50) más 20% de asfalto;

(A_I) tratado a 280°C. en corriente de aire (5 - 6 litros por minuto a 280°C.);

(A_{II}) secado en ausencia de aire a 150°C. y tratado luego según (A_I).

Emul- sión Nº .	Polvo de carbón de leña base	POLVO DE CARBÓN DE LEÑA MAS 20% DE ASFALTO						
		(A _I)		(A _{II})				
		Poder calorif. sup. (b.s.)cal.	Poder calorif. sup. (b.s.)cal.	Dif. cal.	S E C A D O			
					15 ^m		60 ^m	
					Poder calorif. sup. (b.s.)cal.	Dif. cal.	Poder calorif. sup. (b.s.)cal.	Dif. cal.
2	7220	7597 (31 ^m)	377	7599 (24 ^m)	379	7586 (24 ^m)	366	
	6964	7320 (25 ^m)	406	7374 (20 ^m)	410	-	-	
3	7220	7558 (27 ^m)	338	-	-	-	-	
	6964	-	-	7319 (17 ^m)	355	-	-	

Conclusión:

El secado previo de la mezcla (polvo de carbón + emulsión asfáltica) influye solamente sobre el tiempo de oxidación; reduce su duración.

3.- Influencia de las características de la emulsión asfáltica usada.

Polvo de carbón de leña (malla 30-50) más 20% de asfalto:

(A_I): tratado a 280°C. en corriente de aire (5 - 6 litros por minuto a 280°C.).

(A_{II}): secado en ausencia de aire a 150°C. (15 minutos) y tratado luego según (A_I).

POLVO DE CARBON DE LEÑA BASE		EMULSION		POLVO DE CARBON DE LEÑA MAS 20% DE ASFALTO						
MOLIENDA					(A _I)			(A _{II})		
(b)	(c)									
P.cal. sup. (b.s.) cal.	P.cal. sup. (b.s.) cal.	Nº.	Pe- ne- tra- ción	P.cal. sup. (b.s.) cal.	Dif. cal.	Tiem- po minu- tos	P.cal. sup. (b.s.) cal.	Dif. cal.	Tiem- po minu- tos	
7220		2	93	7597	377	31	-	-	-	
		3	80	7558	338	27	-	-	-	
	6964	2	93	-	-	-	7374	410	20	
		3	80	-	-	-	7319	355	17	

Conclusiones:

1) Cuando dos emulsiones bituminosas tienen, prácticamente, el mismo punto de ablandamiento, se observa (a igualdad de procedimiento y para el mismo carbón base) una relación simple entre la penetración de cada emulsión y el tiempo necesario para alcanzar un grado de endurecimiento determinado.

Para carbón base de:

$$\text{molienda (b)} \dots\dots\dots \frac{93}{80} = \frac{31}{x}$$

$$x = 26.6^m \text{ (tiempo calculado)}$$

$$27^m \text{ (tiempo observado)}$$

$$\text{molienda (c)} \dots\dots\dots \frac{93}{80} = \frac{20}{x}$$

$$x = 17^m \text{ (tiempo calculado)}$$

$$17^m \text{ (tiempo observado)}$$

2) En igualdad de todas las condiciones se observa una leve disminución en la variación del poder calorífico del producto cuando disminuye la penetración de la emulsión asfáltica usada.

4.- Influencia de un catalizador (nitrato de amonio).

Polvo de carbón de leña (malla 30 - 50) más 20% de asfalto (emulsión Nº .2) más 5% de nitrato de amonio (en solución al 25%):

Secado en ausencia de aire a 150° C. (15 minutos) y tratado a 280° C. en corriente de aire (5 - 6 litros por minuto a 280° C.)

	Tiempo de oxidación minutos	Poder calorífico superior (b.s.) cal.	
		producto	carbón base
Con nitrato de amonio	13	7375	6964
Sin nitrato de amonio	20	7374	6964

Conclusión:

En el caso observado, el empleo del catalizador nitrato de amonio disminuye un 35% el tiempo de oxidación (a igualdad de las condiciones restantes).

Nota: El nitrato de amonio es considerado el catalizador más efectivo para la oxidación de carbones bituminosos (36).

5.- Influencia del tiempo de oxidación sobre el poder calorífico del producto.

Polvo de carbón de leña (malla 30 - 50) más 20% de asfalto (emulsión N° .2):

Tratado a 280°C. en corriente de aire (5 - 6 litros por minuto a 280°C.).

Tiempo de oxidación minutos	Poder calorífico superior (b.s.) calorías	
	Producto	Carbón base
0	7758	7220
31	7597	7220
24	7411	6964
26	7330	6964

Conclusión:

Cuando aumenta el tiempo de oxidación (a igualdad de las condiciones restantes) disminuye el poder calorífico del producto.

6.- Influencia de la temperatura sobre el tiempo de oxidación.

Polvo de carbón de leña (malla 30 - 50) más 10%, 15% y 20% de asfalto respectivamente (emulsión N° .1):

Tratado a 250° C. (y 280° C.) en corriente de aire (5 - 6 litros por minuto a 250° C. y 280° C. respectivamente).

Temperatura de oxidación	Tiempo (minutos)		
	20% de asfalto	15% de asfalto	10% de asfalto
250° C.	60	45	35
280° C.	22	17	12

Observaciones:

a) 250° C.
$$\frac{35^m (10\% \text{ asfalto})}{45^m (15\% \text{ asfalto})} = \frac{45^m (15\% \text{ asfalto})}{x^m (20\% \text{ asfalto})}$$

$x = 58^m (\text{tiempo calculado})$
 $60^m (\text{tiempo observado})$

Diferencia: (-2).

280° C.
$$\frac{12^m (10\% \text{ asfalto})}{17^m (15\% \text{ asfalto})} = \frac{17^m (15\% \text{ asfalto})}{x^m (20\% \text{ asfalto})}$$

$x = 24^m (\text{tiempo calculado})$
 $22^m (\text{tiempo observado})$

Diferencia: (+2).

Para otra emulsión asfáltica:

Temperatura de oxidación	Tiempo (minutos)		
	20% de asfalto	15% de asfalto	10% de asfalto
280° C.	24	19	15

$$280^{\circ} \text{C.} \quad \frac{15^{\text{m}} (10\% \text{ asfalto})}{19^{\text{m}} (15\% \text{ asfalto})} = \frac{19^{\text{m}} (15\% \text{ asfalto})}{x^{\text{m}} (20\% \text{ asfalto})}$$

$$x = 24^{\text{m}} (\text{tiempo calculado})$$

$$24^{\text{m}} (\text{tiempo observado})$$

Diferencia: cero

$$\text{b) } (250^{\circ} \text{C.}) \quad \frac{35^{\text{m}} (10\% \text{ asfalto})}{60^{\text{m}} (20\% \text{ asfalto})} = \frac{(280^{\circ} \text{C.}) 12^{\text{m}} (10\% \text{ asfalto})}{x^{\text{m}} (20\% \text{ asfalto})}$$

$$x = 20,56^{\text{m}} = 21^{\text{m}} (\text{tiempo calculado})$$

$$22^{\text{m}} (\text{tiempo observado})$$

Diferencia: (-1)

$$(250^{\circ} \text{C.}) \quad \frac{45^{\text{m}} (15\% \text{ asfalto})}{60^{\text{m}} (20\% \text{ asfalto})} = \frac{(280^{\circ} \text{C.}) 17^{\text{m}} (15\% \text{ asfalto})}{x^{\text{m}} (20\% \text{ asfalto})}$$

$$x = 23^{\text{m}} (\text{tiempo calculado})$$

$$22^{\text{m}} (\text{tiempo observado})$$

Diferencia: (+ 1)

o)		Disminución en el tiempo
250° C. (10% asfalto)-	35 ^m	
280° C. (10% asfalto)-	12 ^m	66%
250° C. (15% asfalto)-	45 ^m	
280° C. (15% asfalto)-	17 ^m	62%
250° C. (20% asfalto)-	60 ^m	
280° C. (20% asfalto)-	22 ^m	63%

Conclusiones:

(a,b) Dados un porcentaje de asfalto y su tiempo de oxidación se observa que, para variaciones iguales en los porcentajes de asfalto, hay proporcionalidad entre los tiempos de oxidación correspondientes.

(c) Para igual variación de temperatura los tiempos de oxidación correspondientes a distintos porcentajes de asfalto se modifican en la misma proporción.

7.- Influencia del porcentaje de asfalto y la temperatura de oxidación sobre el peso específico aparente del producto.

Polvo de carbón de leña (malla 30 - 50) más 10% (y 20%) de asfalto (emulsión N° .1):

Tratado a 250° C.(y 280° C.) en corriente de aire (5 - 6 litros por minuto a 250° C. y 280° C. respectivamente)

Asfalto %	Temperatura de oxidación °C.	Tiempo minutos	Peso específico aparente
10	250	35	0,4780
10	280	12	0,4494
20	250	60	0,5390
20	280	22	0,4698

Conclusiones:

a) El producto tratado tiene mayor peso específico aparente (y por tanto, menor volumen específico aparente) que el carbón base.

b) El peso específico aparente del producto tratado aumenta con el porcentaje de asfalto.

8.- Influencia del caudal de aire.

Polvo de carbón de leña (malla 30 - 50) más 20% de asfalto (emulsión N° .2):

Tratado 27^m a 280° C. en corriente de aire.

Volumen de aire por minuto	Tiempo de oxidación	Ablandamiento (a 300° C.) del producto
litros	minutos	
2	27	aglomeración y endurecimiento
5-6	27	dilatación sin aglomeración
"	31	no presenta dilatación

Conclusión:

A igualdad de las demás condiciones, el caudal de aire (concentración de oxígeno en la fase gaseosa) influye en la velocidad de la reacción.

Nota:

En el dispositivo usado, cuando el caudal de aire es de dos litros por minuto, su temperatura al entrar al aparato oxidador es de 180° C. (en lugar de 280° C.).

Pero, dada su relativa lentitud de circulación y la altura (10 cm.) del baño de sales usado para la calefacción de la cámara de oxidación, se puede admitir que, al llegar el aire a la capa de polvo de carbón, posea la temperatura de 280° C., tal como sucede en los ensayos de comparación.

9.- Influencia del tamaño y de la forma de las partículas del carbón base sobre el tiempo de oxidación.

Polvo de carbón de leña (malla 30 - 50) más 20% de asfalto (emulsión N° .2):

(A_I): tratado a 280° C. en corriente de aire (5 - 6 litros por minuto a 280° C.);

(A_{II}): secado en ausencia de aire a 150° C. (15^m) y tratado luego según (A_I).

Carbón Base		Producto			
Forma y tamaño relativo de las partículas	Poder calorífico superior (b.s.) cal.	Poder Calorífico superior (b.s.) cal.		Tiempo de oxidación minutos	
		Procedimiento		Procedimiento	
		(A _I)	(A _{II})	(A _I)	(A _{II})
Grano más bien esférico, predominando el más grueso.	7220	7597	7599	31	24
Grano más bien fibroso, predominando el más fino	6964	7370	7374	25	20

Disminución observada en el tiempo de oxidación:

(A_I) : 19%

(A_{II}) : 17%

Conclusión:

El tamaño promedio de la partícula del carbón base y su forma influyen sobre el tiempo de oxidación; éste disminuye cuando aumenta la superficie efectiva de contacto con el aire (37).

Nota: Se trató de realizar ensayos con polvo de carbón de leña de malla 60-100, con el propósito de hacer más evidente la influencia del tamaño de las partículas sobre el tiempo de oxidación, pero el sistema de agitación del equipo resultó deficiente.

10.- Influencia del poder calorífico del carbón base sobre el valor numérico de su diferencia con respecto al del producto.

Polvo de carbón de leña (malla 30 - 50) más 20% de asfalto (emulsión N° .2):

(A_I) : tratado a 280°C. en corriente de aire (5 - 6 litros por minuto a 280°C.);

(A_{II}): secado en ausencia de aire a 150°C. (15 minutos) y tratado luego según (A_I).

Procedimiento	Poder Calorífico Sup. (b.s.) cal.			Tiempo minutos	Diferencia en el poder calorífico cal.
	Asfalto base	Carbón base	Producto		
(A _I)	10.303	7220	7597	31	377) calculado: (375
		6964	7370	25	406
(A _{II})	10.303	7220	7599	24	379
		6964	7374	20	410) calculado: (410

Conclusión:

Para un material bituminoso dado, el aumento (en valor absoluto) del poder calorífico con respecto al del carbón base es mayor cuando el de éste disminuye.

11.- Influencia de la altura de la carga.

Polvo de carbón de leña (malla 30 - 50) más 20% de asfalto:

(A_I) : Tratado a 280°C. en corriente de aire (5 - 6 litros por minuto a 280°C.)

Se determinó experimentalmente que la carga óptima es de 150 gramos de carbón (malla 30 - 50) (b.s.).

Le corresponde la siguiente altura:

$$\frac{\text{Volumen carga}}{\text{Sección transversal retorta}} = \frac{375 \text{ cm}^3}{615,44 \text{ cm}^2} = 0,61 \text{ cm.}$$

Diámetro interior de la retorta: 28 cm.

Sección transversal: 615,44 cm².

Altura de la carga: 0,61 cm.

Nota: Los ensayos se iniciaron con carga de 500 gramos de carbón (malla 30 - 50).

Polvo de carbón de leña (malla 30 - 50) más 20% de asfalto,

Secado en ausencia de aire a 150°C. (15^m).

CARGA	PRODUCTO
160 g. de carbón base (b.s.)	Parcialmente conglomerado
150 g. de carbón base (b.s.)	No se observa aglomeración en las partículas

Conclusión:

Para polvo de carbón de leña de malla 30 - 50, la carga óptima para el dispositivo usado corresponde a 150 gramos (b.s.) de carbón base.

Una carga mayor no permite obtener un producto de calidad uniforme, posiblemente porque ya no resulta eficiente el dispositivo agitador ni el de inyección de aire.

INTERPRETACION DE LA REACCION.

Para realizarla correctamente es necesario conocer la naturaleza y proporción de todos los productos obtenidos a partir de las materias primas utilizadas.

En el presente caso, el estudio se ha limitado al análisis del residuo sólido de la operación; en base al mismo cabe suponer que la reacción desarrollada debe consistir, esencialmente, en una acción del oxígeno del aire sobre la película de bitumen depositado en las partículas de carbón, y en una oxidación de éste en las ~~partes~~ ^{partes} no re-
biertas.

Formación de la película de bitumen sobre las partículas de carbón:

Cuando a una emulsión acuosa de bitumen se incorporan partículas sólidas inertes (con respecto a los componentes de la emulsión), se obtiene un sistema bitumen-agua-agregado en el cual el agua es desplazada por el bitumen debido a la mayor adhesividad que éste presenta con respecto al agregado (38).

Las partículas sólidas quedan revestidas por el bitumen que se distribuye con mayor uniformidad cuando aumenta su grado de dispersión en la emulsión.

El agua se elimina por evaporación.

Composición físico-química del asfalto de petróleo:

Fraccionamientos efectuados con solventes especiales (39) permiten separar tres categorías de sustancias que se han designado: componentes aceitosos, resinas asfálticas y asfaltenes.

Posiblemente representan una serie de polimerización creciente (40).

Se supone (41) que en el asfalto completo los tres constituyentes mencionados forman un sistema coloidal en el cual los asfaltenes están dispersos en los componentes aceitosos y el sol resultante se encuentra estabilizado por la fracción "resina" que actúa como un coloide protector.

Sobre la estabilidad del conjunto influye (42):

- a) la proporción relativa entre hidrocarburos aromáticos (resinas asfálticas) y asfaltenes;
- b) la relación $\frac{C}{H}$ de los asfaltenes.

Si el contenido en aromáticos del bitumen no es suficiente para proporcionar un revestimiento a las micelas, los asfaltenes provocan la formación de geles; puede producirse su floculación cuando presentan una relación $\frac{C}{H}$ alta.

Acción del oxígeno sobre el bitumen:

Por acción del oxígeno del aire a temperatura elevada, se desarrolla una reacción que no está definitivamente aclarada (43), pero que siempre conduce a una disminución en el contenido de resinas y aceites, y a un aumento de asfaltenes.

Se supone que la transformación de aceites y resinas en asfaltenes se verifica en varias etapas (44):

- a) adición de oxígeno a las moléculas (con formación de compuestos inestables);
- b) eliminación prácticamente total del mismo (al estado de agua, anhídrido carbónico y productos de oxidación más complejos, tales como alcoholes, aldehidos, cetonas);
- c) polimerización de los hidrocarburos afectados.

La operación determina, por tanto, una variación en los factores que influyen en la estabilidad del sistema coloidal correspondiente al bitumen en un sentido que favorece la formación de un gel y, en ciertos casos, la floculación de los asfaltenes.

Ello se traduce en un cambio en las propiedades físicas de la película de asfalto y, principalmente, en un aumento progresivo de su punto de ~~ablandamiento~~ **ablandamiento**.

La corriente de aire arrastra algunos de los componentes aceitosos del asfalto. Estos se recuperan; una parte de los mismos acompaña, en forma de niebla, a los gases no condensados.

CONCLUSIONES GENERALES.

El carbón de leña comercial menudo (carbonilla y polvo) es un residuo que se encuentra disponible en cantidades relativamente grandes en estaciones ferroviarias de ciudades importantes.

Su contenido promedio en materia volátil es inferior al valor óptimo aconsejado (20 - 40%) para obte-

ner una combustión eficiente cuando se usa en forma de polvo, pues influye desfavorablemente en su combustibilidad, temperatura de encendido y longitud de la llama (45).

Por tanto, resulta interesante estudiar la posibilidad de solucionar dicho inconveniente.

El procedimiento descrito cumple esa finalidad y mejora, simultáneamente, otras propiedades del carbón de leña comercial en polvo (humedad, poder calorífico, volumen específico aparente). Proporciona, además, un medio para modificar la naturaleza de la superficie de la partícula de carbón.

Sería tal vez útil mezclar con "fuel-oil" el producto obtenido y observar si dichas variaciones influyen favorablemente en la estabilidad del sistema.

oOo

II - ASERRIN (de madera dura)

Es un residuo que se encuentra acumulado en cantidades importantes en los aserraderos y en las fábricas de tanino.

Su consumo como combustible alcanzó, en el país, las siguientes cifras(46):

	C O N S U M O E N		
	Año	Toneladas	10 ⁹ calorías
Aserrín de quebracho y urunday, de las fábricas de tanino (cal.por kg: 1800)	1942	402.537	724,7
	1943	439.074	790,3
	1944	369.126	664,4
Aserrín quemado en los aserraderos (cal.por kg: 3000)	1942	32.000	96
	1943	32.000	96

En general, los desechos de madera presentan características que exigen el uso de dispositivos especiales para su combustión eficiente (47).

Entre los inconvenientes principales pueden mencionarse:

alto contenido en humedad (10 - 20% cuando han sido secados al aire) (48);

elevado porcentaje en materia volátil (suele alcanzar el 80%, b.s.) (49) (50);

bajo poder calorífico (5.000 calorías, aproximadamente) (51).

La carbonización mejora, en parte, las dificultades citadas.

	ASERRIN UTILIZADO		
	TAL CUAL	CARBONIZADO A	
		350° C.	400° C.
Humedad %	10,90	2,15	2,02
Cenizas (b.s.) %	0,86	3,05	4,71
Materia volátil (b.s.)%	(80)	58,20	45,31
Carbono fijo (b.s.) %	(20)	38,75	49,98
Poder calorífico superior (b.s.)calorías	5014	6035	6875

Resulta sin duda interesante estudiar las posibilidades que presenta el carbón de aserrín para ser usado en forma de polvo, ya sea directamente (en quemadores) o mezclado con "fuel-oil" (combustible "coloidal").

El presente trabajo tiene por objeto idear procedimientos de carbonización que permitan:

a) mejorar el contenido en materia volátil y el grado de finura del carbón de aserrín obtenido a baja temperatura

(350° C.), destinado a quemadores (B_I);

- b) aumentar el poder calorífico del carbón de aserrín obtenido a una temperatura dada, sin desmejorar su combustibilidad (B_{II}).
-

PROCEDIMIENTO (B_I).

El procedimiento ensayado (B_I) consiste, esencialmente, en someter el aserrín seco a un calentamiento violento (a 280° C.) en presencia de una corriente de aire caliente (5 - 6 litros por minuto a 280° C.) durante un tiempo dado y proceder luego a su destilación lenta en ausencia de aire (temperatura máxima final: 350° C.).

El producto así obtenido presenta (para un tiempo de oxidación de 22 minutos) las siguientes características:

	Muestra Nº . 1	Muestra Nº . 6
Materia volátil (b.s.) %	58,20	49,13
Grado de finura: 140 B.S. %	34,78	37,60
200 B.S. %	16,59	23,50
Poder calorífico superior (b.s.) cal.....	6035	6494
Tiempo de operación (min.)	120	67
Rendimiento %	58,6	56,8

Nota:

Muestra Nº .1: obtenida por el procedimiento común (carbonización lenta a 350° C., en ausencia de aire).

Muestra Nº .6: obtenida por el procedimiento (B_I).

Antecedentes.

La carbonización del aserrín de madera dura se efectúa por el procedimiento común (destilación lenta o moderada en ausencia de aire) en los Estados Unidos de Norte

América, en equipos industriales de producción continua. Se ha comprobado que estos tipos de retorta son los únicos que conducen a resultados aceptables desde el punto de vista económico (52).

Los modelos norteamericanos (Stafford, Seaman)(53) y el propuesto en Francia (Hereng)(54) están diseñados con el propósito de satisfacer un conjunto de condiciones que permitan: disponer el material en capa delgada; mantenerlo en movimiento durante la destilación (a fin de asegurar la distribución uniforme de la temperatura en la carga); evacuar rápidamente los destilados; controlar la temperatura; cargar y descargar el material fácilmente y a velocidad constante (evitando la admisión de aire).

La carbonización de materiales celulósicos en presencia de una corriente de gases que no contienen oxígeno libre (anhídrido carbónico, óxido de carbono, nitrógeno, hidrógeno, vapor de agua), ha sido ensayada por diversos experimentadores con el propósito de influir en el rendimiento de algunos de los productos destilados (especialmente ácido acético, metanol y alquitrán)(55), (56), (57), (58).

También ha sido estudiada la acción de algunas sustancias orgánicas inflamables (59) y de ciertas sales minerales (60) sobre la temperatura en que se inicia la descomposición exotérmica de la madera.

El procedimiento propuesto (B_I) no está mencionado en la bibliografía consultada; ha sido sugerido por el estudio de los principios que sirven de fundamento al llamado

"oxidación de cracking", que se aplica a los hidrocarburos del petróleo (61).

MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.

Aserrín de madera dura: Humedad %10,90
Cenizas (b.s.) % 0,86
Poder calorífico superior (b.s.) cal..... 5014

Aire.

APARATO UTILIZADO.

Está representado en las Láminas (I) y (II) y descrito en las páginas 12, 13 y 14.

DESCRIPCION DEL PROCEDIMIENTO: (B_I):

Las condiciones de operación se fijaron arbitrariamente pues por falta de tiempo no fué posible establecer el valor óptimo de las mismas.

Cantidad de aserrín: 150 gramos (b.s.).

Caudal de aire: 5 - 6 litros por minuto.

Temperatura: 280° C. (la más próxima a la temperatura de inflamación de la madera seca: 300° C.), (62).

Tiempo de oxidación: 22 minutos.

PREPARACION DE MUESTRAS

Comprende tres etapas:

- a) Secado del aserrín (15 minutos a 150° C. en ausencia de aire);
 - b) Destilación (a 280° C.) en presencia de una corriente de aire caliente (5 - 6 litros por minuto a 280° C.);
 - c) Carbonización lenta (en ausencia de aire) desde 280° C. hasta 350° C. (temperatura máxima final).
-

a)

- 1.- Se dispone el aparato según el esquema representado en la Lámina (I).
- 2.- Se pesa una cantidad de aserrín correspondiente a 150 gramos (b.s.)
- 3.- Se comunica el aparato con un tubo que contiene anhídrido carbónico.
- 4.- Se calienta la mezcla de sales que rodea a la retorta hasta 150° C. (No se efectúa el secado a 105°-110° C. porque aquella inicia su fusión a 148.8° C.).
- 5.- Se desaloja el aire contenido en el aparato haciendo circular anhídrido carbónico.
- 6.- Se pone en marcha el agitador.
- 7.- Se abre la tapa-roscas de la retorta; se introduce rápidamente el aserrín; se cierra aquella y se inicia el cómputo del tiempo.
- 8.- Se mantienen esas condiciones de operación durante quince minutos.
- 9.- Se apagan los mecheros; se deja en funcionamiento el agitador (durante media hora).
- 10.- Cuando la retorta recupera la temperatura ambiente, se desatornilla la tapa (con las precauciones ya indicadas), se retira la sustancia y se guarda en un recipiente limpio y seco.

b)

- 11.- Se cierra la retorta y se inicia nuevamente el calentamiento del aparato. Cuando el termómetro colocado en el baño de sales indica 280° C., la tem-

peratura se mantiene constante, regulando los me-
cheros.

- 12.- Se encienden los mecheros correspondientes al caño de calentamiento del aire y se hace circular éste a razón de 5 - 6 litros por minuto. Cuando el termómetro colocado en la parte superior del tubo de admisión del aire a la retorta indica $280^{\circ}\text{C}.$, se mantiene constante la temperatura adaptando la combustión en los respectivos mecheros.
- 13.- Se pone en marcha el motor que acciona el dispositivo mezclador y se hace circular agua por el refrigerante.
- 14.- Se abre la tapa-rosca de la retorta; se introduce rápidamente el aserrín secado (según 1 - 10); se cierra aquella y se inicia el cómputo del tiempo.
- 15.- Las condiciones de funcionamiento elegidas se mantienen invariables durante el intervalo de tiempo establecido para cada operación.
- c)
16.- Transcurrido el tiempo de actuación del aire asignado al ensayo, se suspende inmediatamente su circulación y se pasa anhídrido carbónico para desalojarlo del aparato.
- 17.- Se modifica el fuego de modo que la temperatura de la retorta aumente lentamente hasta alcanzar $350^{\circ}\text{C}.$ (palo cual demora treinta minutos).
- 18.- Se mantiene constante esa temperatura hasta que cesa

el desprendimiento gaseoso.

19.- Cuando ello sucede, se apagan los mecheros; se mantiene en marcha el agitador (durante media hora) a fin de obtener un enfriamiento homogéneo de la sustancia tratada, y se retira el termómetro colocado en el baño de sales (pues la mezcla de ellas solidifica a 148.8°C.).

20.- Cuando la retorta recupera la temperatura ambiente, se cierra el paso del agua en el refrigerante y se desatornilla y levanta la tapa de la retorta (una vez desvinculados de la misma el motor y el caño para calentamiento del aire).

21.- Se extrae la muestra obtenida; se pesa a fin de determinar el rendimiento de la operación y se guarda en un recipiente limpio y seco que se cierre cuidadosamente.

Nota: Los resultados se reproducen fácilmente.

Características principales del producto obtenido

	MUESTRA Nº . 1	MUESTRA Nº . 6	MUESTRA Nº . 4
Humedad %	2,15	2,56	2,02
Cenizas (b.s.) %	3,05	3,49	4,71
Materia volátil (b.s.) % . .	58,20	49,13	45,31
Carbono fijo (b.s.) % . . .	38,75	47,38	49,98
Poder calorífico sup.(b.s)cal.	6035	6494	6875
Carbono (b.s.) %	59,92	63,28	-
Hidrógeno (b.s.) %	5,71	4,88	-
Grado de finura: 140 B.S.%	34,78	37,60	-
200 B.S.%	16,59	23,50	-
Peso específico aparente. .	0,301	0,254	0,215

Nota: Muestra N° .1: Aserrín destilado lentamente a 350° C.(en ausencia de aire).

Muestra N° .4: Aserrín destilado lentamente a 400° C.(en ausencia de aire).

Muestra N° .6: Aserrín secado 15^m a 150° C.(en ausencia de aire); tratado 22^m a 280° C. en corriente de aire caliente (5 - 6 litros por minuto a 280° C.) y destilado luego lentamente a 350° C.(en ausencia de aire).

CONCLUSION:

El procedimiento propuesto (B_I) tiene, con respecto a las propiedades del producto, un efecto similar al que se obtiene aumentando la temperatura máxima final de la carbonización efectuada según el método común.

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ACCION DEL AIRE.

	Muestra N° . 6	Muestra N° .6 ¹
Humedad %	2,56	2,31
Poder calorífico superior (b.s.) cal.....	6494	5823
Grado de finura: 140 B.S.%	37,60	33,73
200 B.S.%	23,50	17,08
Rendimiento de la operación %	56,8	56,1

Nota: Muestra N° .6: Aserrín secado 15^m a 150° C.(en ausencia de aire); tratado 22^m a 280° C.en corriente de aire caliente (5 - 6 litros por minuto a 280° C.) y luego destilado lentamente a 350° C.(en ausencia de aire).

Muestra N° .6¹: Id.(tratado 30^m a 280° C.).

CONCLUSION:

El tiempo durante el cual actúa la corriente de aire tiene influencia sobre el poder calorífico superior del

producto y su grado de finura; interesa, por tanto, determinar su valor óptimo.

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO DEL ASERRIN HASTA 280° C. (EN AUSENCIA DE AIRE).

	Muestra Nº . 1	Muestra Nº .12	Muestra Nº .12 ¹
Humedad %	2,15	2,49	-
Cenizas (b.s.) %	3,05	2,24	-
Materia volátil (b.s.) % ..	58,20	56,31	-
Carbono fijo (b.s.) %	38,75	41,45	-
Poder calorífico superior (b.s.) cal.	6035	6265	6147
Grado de finura: 140 B.S. %.	34,78	33,21	33,72
200 B.S. %.	16,59	16,42	18,50
Peso específico aparente...	0,301	0,267	-
Rendimiento de la operación %	58,6	56,6	-

Nota: Muestra Nº . 1: Aserrín destilado lentamente a 350° C. (en ausencia de aire).

Muestra Nº .12: Aserrín secado 15^m a 150° C. (en ausencia de aire); tratado 22^m a 280° C. (en ausencia de aire) y luego destilado lentamente a 350° C. (en ausencia de aire).

Muestra Nº .12¹: Idem (tratado 30^m a 280° C.).

CONCLUSION:

El aumento en la velocidad de calentamiento del aserrín hasta 280° C. parece equivaler a una ligera elevación de la temperatura máxima final de la destilación efectuada según el procedimiento común.

INFLUENCIA DE LA ACCION FISICA DE LA CORRIENTE GASEOSA.

Para efectuar un ensayo de comparación correcto debe emplearse un gas inerte que no sea producto de la reacción

(por ejemplo, nitrógeno). Por no disponer del mismo, se utilizó anhídrido carbónico, el cual presenta el inconveniente mencionado.

	Muestra Nº . 1	Muestra Nº .13	Muestra Nº . 6	Muestra Nº .12
Humedad %	2,15	2,25	2,56	2,49
Cenizas (b.s.) %	3,05	3,39	3,49	2,24
Materia volátil (b.s.) %	58,20	-	49,13	56,31
Carbono fijo (b.s.) % ..	38,75	-	47,38	41,45
Poder calorífico superior (b.s.) cal....	6035	6188	6494	6265
Grado de finura:140 B.S.%	34,78	39,43	37,60	33,21
200 B.S.%	16,59	22,14	23,50	16,42
Carbono (b.s.) %	59,92	59,75	63,28	-
Hidrógeno (b.s.) %	5,71	5,74	4,88	-

Nota: Muestra Nº . 1: Aserrín destilado lentamente a 350° C. (en ausencia de aire).

Muestra Nº .13: Aserrín secado 15^m a 150° C. (en ausencia de aire); tratado 22^m a 280° C. en corriente de anhídrido carbónico caliente (5 - 6 litros por minuto a 280° C) y luego destilado lentamente a 350° C. (en ausencia de air).

Muestra Nº . 6: Aserrín secado 15^m a 150° C. (en ausencia de aire); tratado 22^m a 280° C. en corriente de aire caliente (5 - 6 litros por minuto a 280° C.) y luego destilado lentamente a 350° C. (en ausencia de aire).

Muestra Nº .12: Aserrín secado 15^m a 150° C. (en ausencia de aire); tratado 22^m a 280° C. (en ausencia de aire) y luego destilado lentamente a 350° C. (en ausencia de aire).

CONCLUSION:

La acción mecánica de una corriente gaseosa aumenta el grado de finura del producto.

ANALISIS GRANULOMETRICO DE LAS DISTINTAS MUESTRAS.

Muestra Nº .	Porcentaje de polvo que atraviesa los tamices B.S.Nº .				
	30	50	100	140	200
1	94,23	83,05	58,25	34,78	16,59
12	96,50	89,15	60,08	33,21	16,42
12 ¹	98,27	90,27	58,89	33,72	18,50
6	93,15	86,21	57,58	37,60	23,50
6 ¹	98,40	87,70	55,46	33,23	17,08
13	96,60	89,66	60,64	39,43	22,14

INTERPRETACION DE LA REACCION.

La destilación destructiva de la madera (que se efectúa comunmente por la acción del calor en ausencia de oxígeno y a presión atmosférica) origina una descomposición progresiva de las estructuras moleculares que la integran (esencialmente, hidratos de carbono complejos) (63).

En el desarrollo de la reacción se puede distinguir varias etapas (64), (65), (66):

- 1.- Hasta 275° C., se evapora la humedad y comienza la descomposición de la madera, con formación de anhídrido carbónico, óxido de carbono y algunos destilados acuosos.
- 2.- Aproximadamente a 300° C., la reacción alcanza su mayor intensidad (etapa exotérmica) y va acompañada por un desprendimiento de gases y productos condensables, en cantidades importantes. A partir de 350° C., decrece la formación de anhídrido carbónico y óxido de carbo-

no; aparecen los hidrocarburos gaseosos y el hidrógeno, cuya proporción se eleva simultáneamente con la temperatura.

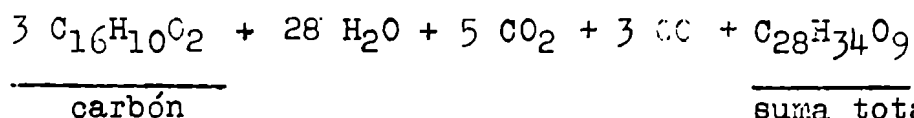
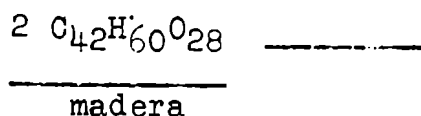
3.- La intensidad de la reacción va disminuyendo y recupera un desarrollo regular; si se eleva gradualmente la temperatura hasta 400°C ó 500°C., destilan sustancias alquitranosas de alto punto de ebullición.

La temperatura a la cual se inicia cada reacción exotérmica es difícil de determinar, pero los productos correspondientes a cada una de ellas se forman principalmente durante un intervalo de temperatura definido.

La naturaleza y rendimiento de las sustancias formadas dependen de la temperatura máxima final de la destilación y de la velocidad con que la sustancia atraviesa el intervalo de temperatura comprendido entre 250°C. y 400°C. (a igualdad de las condiciones restantes).

La mayor parte de los compuestos químicos formados inicialmente durante la carbonización de la madera no son volátiles sin descomposición a la temperatura de la destilación. Por este motivo, son más o menos descompuestos en proporción que depende de la temperatura, duración del calentamiento y presión parcial del cuerpo correspondiente, lo cual explica la influencia física de una corriente gaseosa sobre la marcha de la operación.

El proceso químico desarrollado durante la carbonización de la madera puede ser representado esquemáticamente por la ecuación de Klar (67):



suma total de los
restantes componentes del ácido
piroleñoso, alquitrán y gas.

Se trata, esencialmente, de una retrogradación de hidratos de carbono complejos hacia agua y anhídrido carbónico, en etapas sucesivas; su grado de amplitud depende de las condiciones de operación.

Algunas sustancias (como el cloruro cúprico) determinan un descenso apreciable en la temperatura inicial de descomposición exotérmica de ciertas maderas (68), lo cual se atribuye a una acción catalítica que facilita la ruptura de enlaces glucosídicos y de tipo-éter, acentuando la degradación del hidrato de carbono.

El análisis de las características principales del proceso de carbonización de la madera permite señalar su analogía con las reacciones de "cracking" en los hidrocarburos pesados que componen el petróleo.

En efecto, en éste, los productos resultantes (gases, líquidos y residuo sólido) no se forman simultáneamente, sino que la descomposición de los hidrocarburos iniciales procede a través de etapas intermedias (especialmente en el caso de producción de coque), a cada una de las cuales corresponde la formación de sustancias determinadas (69).

La composición y cantidad de éstas varía considerablemente con la naturaleza de la materia prima, el tipo de planta y las condiciones fundamentales de operación (temperatura, presión, tiempo) (70).

La temperatura óptima para el desarrollo de una reacción de "cracking" puede ser notablemente disminuída por el agregado de ciertas sustancias que actúan como oatalizadores (71), los cuales también modifican la naturaleza de los productos resultantes.

Además, está ampliamente reconocido que la descomposición térmica de los hidrocarburos se desarrolla a temperaturas más bajas en presencia de oxígeno (72), (73), (74).

En base a este hecho se ha desarrollado en la industria el proceso denominado "oxidación de cracking", en el cual el oxígeno solamente inicia una acción oxidante que actúa favoreciendo la ruptura de las cadenas de hidrocarburos de elevado peso molecular.

De lo expuesto se deduce que la reacción desarrollada durante el procedimiento (B_I) puede ser asimilada a una "oxidación de cracking".

CONCLUSIONES:

- 1.- El procedimiento descrito (B_I) permite mejorar el contenido en materia volátil, el grado de finura, el poder calorífico y el tiempo de elaboración del carbón de aserrín obtenido a baja temperatura (350° C) destinado a combustión directa en quemadores.

- 2.- Las características del producto obtenido son, en general, equivalentes a las que posee el carbón de aserrín preparado por el procedimiento común, cuando se eleva la temperatura máxima final de la destilación.
- 3.- Ciertas sustancias modifican la temperatura a la cual la descomposición térmica de las lignocelulosas adquiere su máxima intensidad (etapa exotérmica).
- 4.- Tendría interés teórico y práctico proseguir los estudios para establecer las condiciones necesarias para que el descenso de la temperatura en que se inicia la etapa exotérmica de la reacción adquiriera su valor óptimo.
- 5.- La destilación destructiva de las lignocelulosas puede ser asimilada a una reacción de "cracking".

PROCEDIMIENTO (B_{II}).

Para ciertas aplicaciones es indispensable disponer de un combustible de elevado poder calorífico.

El procedimiento ensayado (B_{II}) tiene por objeto aumentar el poder calorífico del carbón de aserrín (de madera dura), obtenido a una temperatura dada, sin desmejorar su combustibilidad. Es una combinación de los métodos (A_I) y (B_I), descritos en páginas 15-19 y 38-43, respectivamente.

Consiste, esencialmente, en revestir las partículas de aserrín con bitumen emulsionado, secar la mezcla así obtenida, someterla a un calentamiento violento (a 280°C) en

presencia de una corriente de aire caliente (5 - 6 litros por minuto a 280°C) durante un tiempo dado y proceder luego a su destilación lenta en ausencia de aire (temperatura final máxima 400°C.).

El producto así obtenido presenta las siguientes características principales:

	Muestra Nº . 5	Muestra Nº . 4
Humedad %	1,90	2,02
Cenizas (b.s.) %	3,23	4,71
Materia volátil (b.s.) %	46,66	45,31
Carbono fijo (b.s.) %	50,11	49,98
Poder calorífico sup.(b.s.)cal	7677	6875
Peso específico aparente	0,326	0,215
Calorías (sup.) por unidad de volumen.	2503	1478

Nota: Muestra Nº .4: Aserrín destilado lentamente a 400°C. (en ausencia de aire).

Muestra Nº .5: Aserrín más 20% de asfalto (emulsión Nº .4) secado 15^m a 150°C.(en ausencia de aire); tratado 22^m a 280°C. en corriente de aire caliente (5 - 6 litros por minuto a 280°C.) y luego destilado lentamente a 400°C.(en ausencia de aire).

Sus partículas no se aglomeran cuando es calentada a 300°C.en presencia de aire (página 7).

ANTECEDENTES:

La destilación destructiva (en ausencia de aire) de mezclas de madera (75), aserrín (76) y bagazo (77), con materias bituminosas, ha sido ensayada por diversos experimentadores. Los procedimientos citados tratan de obtener, simultáneamente, la carbonización de las sustancias vegetales

y el endurecimiento del bitumen por acción puramente térmica, lo cual exige el empleo de temperaturas elevadas (página 11). Para solucionar dicho inconveniente, se ha ideado el procedimiento (B_{II}).

MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS.

Aserrín (de madera dura) (página 40).

Emulsiones asfálticas "estabilizadas" de Bitalco Mezcla:

	Emulsión Nº .2	Emulsión Nº .4
Penetración a 25° C.....	93	90
Densidad " "	0,995	0,998
Ductilidad " "	sup.a 150	sup.a 150
Punto de ablandamiento...	49,2° C.	51,4° C.
Resíduo asfáltico, %.....	55,7	56,2

Aire.

APARATO UTILIZADO.

Está representado en las Láminas (I) y (II) y descripto en las páginas 12-15.

PREPARACION DE MUESTRAS (procedimiento (B_{II})).

Las condiciones de operación se fijaron en base a las observaciones correspondientes a los métodos (A_I) y (B_I), páginas 15-19 y 40-43, respectivamente.

Cantidad de aserrín: 150 gramos (b.s.)

Cantidad de bitumen: 20% con respecto al peso del aserrín (b.s.)

Caudal de aire: 5 - 6 litros por minuto.

Temperatura: 280°C.: la más próxima a la temperatura de inflamación de la madera seca (300°C.).

Tiempo de actuación del aire: Depende, a igualdad de las condiciones restantes, del grado de endurecimiento que se desea obtener para el bitumen.

Temperatura máxima final de la destilación:

Depende de las características que se exigen al producto.

Cuando es igual a 400°C. el residuo obtenido presenta (para un tiempo de oxidación de 22^m) poder calorífico elevado y un contenido en materia volátil que se aproxima al límite superior aceptado (página 5).

La preparación de muestras se efectúa en la siguiente forma:

- a) la mezcla de aserrín y asfalto se realiza según 1) - 5), página 17;
- b) el material resultante se trata según 1) - 21), páginas 41 - 43, modificando solamente la temperatura final máxima de la destilación.

Nota: Los resultados obtenidos se reproducen fácilmente.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA MÁXIMA FINAL DE LA DESTILACION
(a igualdad de las restantes condiciones de operación).

	Muestra Nº . 4	Muestra Nº . 5	Muestra Nº . 2	Muestra Nº . 1
Humedad %	2,02	1,90	2,04	2,15
Cenizas (b.s.) %	4,71	3,23	2,40	3,05
Materia volátil (b.s.)%	45,31	46,66	55,11	58,20
Carbono fijo (b.s.)%..	49,98	50,11	42,49	38,75
Poder cal.sup.(b.s)cal	6875	7677	7629	6035
Peso especif.aparente..	0,215	0,326	0,288	0,301
Tiempo de operación,Min.	140	82	67	120
Rendimiento de la operación%.....	50,7	56,6	62,2	58,6
Abland.a 300°C.....	No	No	ligero	No

Nota: Muestra N° .1: Aserrín destilado lentamente a 350° C.
(en ausencia de aire).

Muestra N° .4: Aserrín destilado lentamente a 400° C.
(en ausencia de aire).

Muestra N° .2: Aserrín más 20% de asfalto (emulsión N° .4), secado 15^m a 150° C.(en ausencia de aire); tratado 22^m a 280° C. en corriente de aire caliente (5 - 6 litros por minuto a 280° C.) y luego destilado lentamente a 350° C.(en ausencia de aire).

Muestra N° .5: Id.(temperatura máxima final de la destilación: 400° C.)

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ACCION DEL AIRE (a igualdad de las restantes condiciones de operación)

	Muestra N° . 2	Muestra N° . 3	Muestra N° . 1
Humedad %	2,04	2,19	2,15
Genizas (b.s.) %	2,40	2,27	3,05
Materia volátil (b.s.) % ...	55,11	60,64	58,20
Carbono fijo (b.s.) %	42,49	37,09	38,75
Poder calorífico sup.(b.s.) ^{cal.}	7629	7113	6035
Grado de finura: 140 B.S.%..	15,10	28,51	34,78
200 B.S.%..	5,25	14,38	16,59
Peso específico aparente....	0,288	0,321	0,301
Carbono (b.s.) %.....	69,08	-	59,92
Hidrógeno (b.s.) %	6,63	-	5,71
Tiempo de operación, minutos.	67	69	120
Rendimiento de la operación%	62,2	61,1	58,6
Abland.a 300° C.....	ligero	ninguno	ninguno

Nota: Muestra N° .1: Aserrín destilado lentamente a 350° C.
(en ausencia de aire).

Muestra N° .2: Aserrín más 20% de asfalto (emulsión N° .4), secado 15^m a 150° C.(en ausencia de aire); tratado 22^m a 280° C.en corriente de aire caliente (5-6 litros por minuto a 280° C.) y luego destilado lentamente a 350° C.(en ausencia de aire).

Muestra N° .3: Id. (tratado 22^m a 280° C.)

CONCLUSION:

El tiempo de actuación del aire influye principalmente en el valor del poder calorífico, contenido en materia volátil y grado de finura del producto resultante; modifica, además, el punto de ablandamiento del bitumen.

INFLUENCIA DE LAS CARACTERISTICAS DE LA EMULSION ASFALTICA USADA.

	Muestra Nº . 2	Muestra Nº .2 ¹
Humedad %	2,04	1,55
Poder calorífico superior (b.s.) cal.....	7629	7626
Tiempo de actuación del aire minutos..	22	24

Nota: Muestra Nº .2: Aserrín más 20% de asfalto (emulsión Nº .4), secado 15^m a 150° C. (en ausencia de aire); tratado 22^m a 280° C. en corriente de aire caliente (5-6 litros por minuto a 280° C.) y luego destilado lentamente a 350° C. (en ausencia de aire.)

Muestra Nº .2¹: Id. (emulsión asfáltica Nº .2)

CONCLUSION: Las características de la emulsión asfáltica usada influyen (a igualdad de las condiciones restantes) sobre el tiempo de actuación del aire.

ANALISIS GRANULOMETRICO DE LAS MUESTRAS.

Muestra Nº .	Porcentaje de producto que atraviesa los tamices B.S. Nº .				
	30	50	100	140	200
2	95,54	82,84	35,84	15,10	5,25
3	97,76	85,75	51,10	28,51	14,38
1	94,23	83,05	58,25	34,78	16,59

INTERPRETACION DE LA REACCION:

El análisis del residuo sólido obtenido en las distintas transformaciones realizadas, permite suponer que se superponen los efectos correspondientes a los procedimientos (A_I) y (B_I).

En el caso presente, además, el calentamiento a mayor temperatura (350° - 400° C.) y en ausencia de aire del bitumen previamente oxidado, acentúa el grado de polimerización de los hidrocarburos afectados por la acción del oxígeno (78).

CONCLUSIONES:

- 1) El procedimiento descripto (B_{II}) permite mejorar el poder calorífico del carbón de aserrín obtenido a una temperatura dada, sin disminuir su combustibilidad.
- 2) Eleva, además, el número de calorías por unidad de volumen (a igualdad de temperatura máxima final).

oOo

III. B A G A Z O

Justifica el estudio de la utilización del bagazo como combustible la circunstancia de encontrarse en grandes cantidades en las fábricas de azúcar, las que, a su vez, requieren energía para su funcionamiento.

En la República Argentina, durante los años 1938 a 1942, se quemaron en los ingenios las siguientes toneladas

de bagazo (79):

AÑOS	1938	1939	1940	1941	1942
TONS	1.436.880	1.577.442	1.502.000	1.410.750	1.384.506

Además (80), la carbonización del bagazo da mayor rendimiento en carbón (52.33%) que la de madera (33.33%) y de marlo (30%), operando en igualdad de condiciones.

El carbón obtenido se presenta en forma de polvo y trozos menudos (fácilmente pulverizables).

ANTECEDENTES.

La bibliografía menciona experiencias sobre:

- a) destilación destructiva del bagazo por el procedimiento común (81), (82);
- b) destilación destructiva de mezclas de bagazo y asfalto (83).

ENSAYOS EFECTUADOS.

El estudio de la utilización del bagazo como carbón en polvo se ha iniciado con la preparación de muestras por el procedimiento común, a fin de poder apreciar la estructura física y las características químicas que presenta el residuo obtenido.

MATERIA PRIMA USADA:

Es una mezcla de las dos variedades de caña de azúcar más abundantes en la provincia de Tucumán: moradilla

(P.O.J.213) y blanca (Nº .2868).

Según (84), el bagazo presenta las siguientes características:

Humedad (secado al aire) %.....	6,5
Cenizas (b.s.) %	3,9
Poder calorífico superior (b.s.)cal.	4606

La humedad del bagazo usado (secado al aire) es: 6,88%

APARATO UTILIZADO:

Está representado en la Lámina (III) y detallado en la Lámina (IV).

Es un aparato para carbonización de residuos vegetales en escala de laboratorio, adaptación de un modelo conocido (85).

Permite controlar fácilmente la velocidad de calentamiento, la distribución uniforme de calor a través de la carga y la temperatura de destilación del material.

Consta de dispositivos que permiten:

- a) efectuar la carbonización del bagazo: retorta;
- b) recoger los destilados: refrigerante, trampa de vapor, tubo de salida para gases no condensables, frasco lavador, recipiente colector de gases.

La retorta es un recipiente de hierro, con sección transversal circular y fondo plano. Su tapa presenta

una salida para los vapores y aberturas que permiten observar la carga, colocar un termómetro y dar paso al eje del agitador; éste va provisto de dos palas horizontales que actúan impulsando el material y removiéndolo en el fondo.

La agitación debe ser lenta (cuatro revoluciones por minuto) para evitar excesiva formación de polvo y su arrastre por los destilados.

La calefacción de la retorta se efectúa indirectamente a través de una cámará (aislada por su parte exterior) que contiene una mezcla de sales (página 14).

PREPARACION DE MUESTRAS.

Se carga 578 gramos de bagazo (b.s.); esta cantidad ha resultado la más conveniente para la retorta usada.

Se coloca la tapa de la retorta (ajustándola por medio de bulones); se pone en marcha el agitador; se desaloja el aire contenido en el aparato (mediante inyección de anhídrido carbónico) y se inicia el calentamiento en forma gradual (3° C. por minuto) hasta alcanzar una temperatura máxima de destilación predeterminada.

Se ha elegido una velocidad de calentamiento moderada a fin de evitar una evolución muy rápida de gases (con el consiguiente exceso de presión), permitiendo, además, que la destilación se complete en un tiempo razonable. Como la velocidad de calentamiento influye sobre los rendimientos, es conveniente que permanezca constante en todos los ensayos.

La temperatura máxima elegida debe mantenerse hasta que cesa, prácticamente, la evolución de gases.

Después de cada ensayo, se deja enfriar la retorta antes de abrirla, evitando la entrada de aire; el carbón obtenido se retira, se pesa y se analiza.

CONDICIONES DE OPERACION CORRESPONDIENTES A LOS ENSAYOS EFECTUADOS:

Carga (referida a bagazo seco)	578 g.
Temperatura máxima final de destilación...	396° C.
Temperatura de los vapores al salir de la retorta....	168° C.
Tiempo de operación	270 ^m

Cantidad de carbón obtenido	205 g.
Rendimiento de la operación	35,46%

El carbón resultante está formado por una mezcla de polvo y trozos menudos que se pulverizan fácilmente; presenta una adhesividad que lo distingue del carbón de leña común.

Humedad %	1,95
Cenizas (b.s.) %	10,01
Poder calorífico superior(b.s.)cal..	6836

CONCLUSIONES:

- a) Por encontrarse el bagazo acumulado en grandes cantidades en establecimientos industriales que consumen energía;

- b) por ser elevado su rendimiento en carbón;
 - c) por la facilidad de pulverización que éste presenta y su poder calorífico razonable;
- puede resultar interesante estudiar las posibilidades de su utilización como carbón pulverizado.

_____oOo_____

R E F E R E N C I A S

- (1) Comité Argentino de la Conferencia Mundial de la Energía.
- (2) Idem.
- (3) Idem.
- (4) Idem.
- (5) Eady W. (Presidente de la Misión Económica Británica), La Prensa, pág. 12, Buenos Aires, Julio 12 de 1946.
- (6) Volpi C.A., La Prensa, pág. 12, Buenos Aires, Agosto 6 de 1945.
- (7) Levín D., "El Gasógeno y la Carbonización de la Madera", pág. 96, Buenos Aires, 1943.
- (8) Ministry of Fuel and Power of Great Britain, "The Efficient Use of Fuel", pág. 257, Chemical Publishing Co., N.Y., 1945.
- (9) Comité Argentino de la Conferencia Mundial de la Energía.
- (10) Plunkett E., Revista Impulso, pág. 55, Buenos Aires, Diciembre de 1944.
- (11) Levín D., "El Gasógeno y la Carbonización de la Madera", pág. 100, Buenos Aires, 1943.
- (12) Abraham H., "Asphalts and Allied Substances", Vol.I, pág.622, Van Nostrand Co., N.Y., 1945.
- (13) Strevens J.L., Chem.Abs., 30, 7814 (1936).
- (14) Zanetta A.J., Boletín de Informaciones Petroleras, N° .174, pág. 3 (1939).
- (15) Bray J., La Nación, pág. 5, Buenos Aires, Abril 1939.
- (16) Ministry of Fuel and Power of Great Britain, "The Efficient Use of Fuel", pág. 261, Chemical Publishing. Co., N.Y., 1945..
- (17) Idem, pág. 254.

- (18) Zanetta A.J., Boletín de Informaciones Petroleras, 174, 7 (1939).
- (19) Ball A.M., and Curtis H.A., Ind. Eng. Chem. 22, 137, (1930).
- (20) Seghezso Hnos., (productores de carbón vegetal), Información personal.
- (21) Idem.
- (22) Ministry of Fuel and Power of Great Britain, "The Efficient Use of Fuel", pág. 262, Chemical Publishing Co., N.Y., 1945.
- (23) Estep T.G., Seltz H. and Osborn W.J., Chem. Abs., 32, 8109 (1938).
- (24) Trent Process Corporation (British Patent), Chem.Abs., 27, 1138 (1933).
- (25) Pawlikowski R.(U.S.Patent), Chem.Abs., 27, 5942 (1933).
- (26) Durand F.G.(French Patent), Chem.Abs.,29, 1612 (1935).
- (27) Saleh G.E.R.(U.S.Patent), Chem.Abs.,34, 6051 (1940).
- (28) Zanetta A.J. y Lavarello M., Boletín de Informaciones Petroleras, 194, 47. (1940).
- (29) Schmidt L.D. and Elder J.L., Ind.Eng.Chem., 32, 249. (1940).
- (30) Fuchs W., Polansky T.S. and Sandhoff A.G., Ind.Eng. Chem. 35, 344 (1943).
- (31) Schmidt L.D. and Elder J.L., Ind.Eng.Chem., 32, 250 (1940).
- (32) Bennet H., "The Chemical Formulary", Vol.V., pág.610, Chemical Publishing Co., N.Y., 1941.
- (33) Abraham H., "Asphalts and Allied Substances", Vol.I., pág. 562, Van Nostrand Co., N.Y., 1945. -
- (34) Información Personal.
- (35) Ministry of Fuel and Power of Great Britain, "The Efficient Use of Fuel", pág.37, Chemical Publishing Co., 1945.

- (36) Fuchs W., Polansky T.S. and Sandhoff A.G., Ind.Eng. Chem., 35, 344 (1943).
- (37) Schmidt L.D. and Elder J.L., Ind.Eng.Chem., 32, 254, (1940).
- (38) Swanson J.M., Ind. Eng. Chem., 36, 585 (1944).
- (39) Swanson J.M., Ind. Eng. Chem., 46, 141 (1942).
- (40) Ellis C., "The Chemistry of Petroleum Derivatives", Vol.II., pág.1186, Reinhold Publishing Co., N.Y., 1937.
- (41) Swanson J.M., J.Phys.Chem., 46, 142 (1942).
- (42) Pfeifer J. Ph. and Saal R.N.J., J.Phys.Chem., 44, 146 (1940).
- (43) Ellis C., "The Chemistry of Petroleum Derivatives", Vol.II., pág.1202, Reinhold Publishing Co.,N.Y., 1937.
- (44) Thurnstone R.R. and Knowles E.C., Ind.Eng.Chem., 28, 90 (1936).
- (45) Ministry of Fuel and Power of Great Britain, "The Efficient Use of Fuel", pág.15, Chemical Publishing Co., N.Y., 1945.
- (46) Comité Argentino de la Conferencia Mundial de la Energía.
- (47) Kreisinger H., Industria e Ingeniería, pág.61, Buenos Aires, Abril de 1944.
- (48) Ullmann, "Enciclopedia de Química Industrial", Sección V., pág. 609, G.Gili, Barcelona, 1932.
- (49) Weber L.E., Chem.Abs., 35, 3798 (1941).
- (50) Weber L.E., Chem.Abs., 35, 7686 (1941).
- (51) Kreisinger H., Ingeniería e Industria, pág.53, Buenos Aires, Abril de 1944.
- (52) Jacobs P.B., Ind.Eng.Chem., 32, 215-220 (1940).
- (53) Jacobs P.B., Idem., pág. 216.

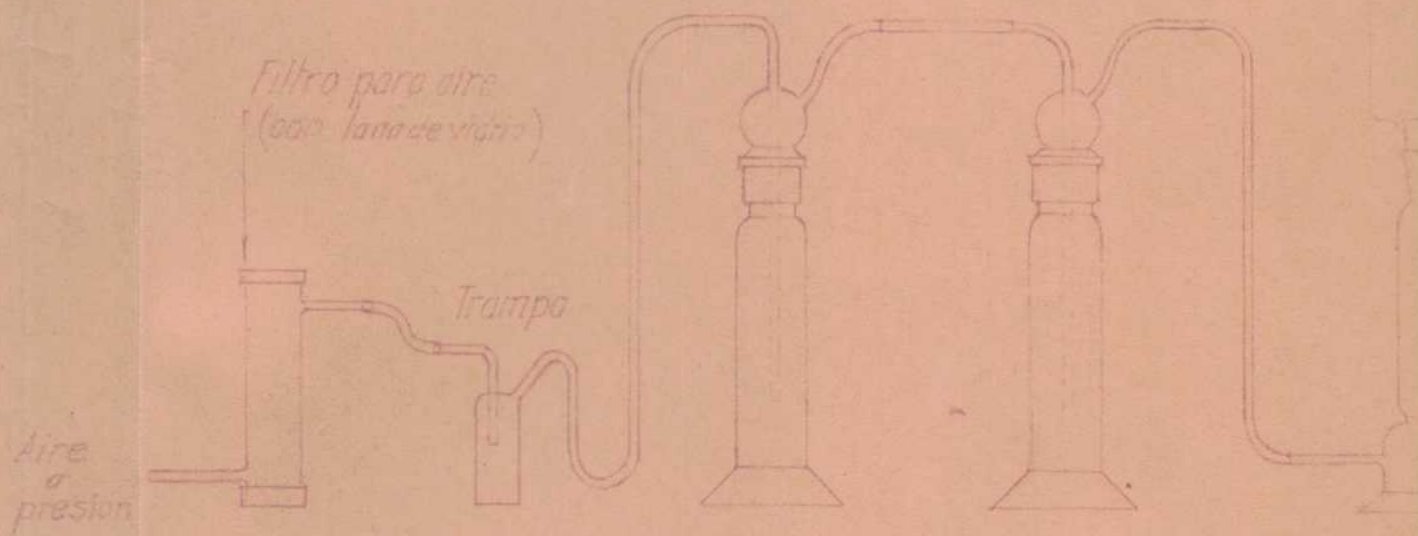
FORNA

- (54) Lepoivre A. et Septembre G., "Le Charbon de Bois. Traité Pratique de Carbonisation", fig.38, Etienne Chiron, Paris, 1941.
- (55) Reichert T. (U.S.Patent), Chem.Abs., 34, 6800 (1940).
- (56) Lyamin V.A. and Nemkin A.S., Chem.Abs.,36, 4997 (1942).
- (57) Lambiotte A. (U.S.Patent), Chem.Abs., 37, 516 (1943).
- (58) Gillet A. and Fastré M.L., Chem.Abs., 37, 3249 (1943).
- (59) Kobe K.A. and Goin F.L., Ind.Eng.Chem.,31,1171 (1939).
- (60) McCarthy J.L. and Jahn E.C., Ind.Eng.Chem., 32, 1257 (1940).
- (61) Chelintzef V.V., Boletín de Informaciones Petroleras, 161, 61 (1938).
- (62) Lepoivre A. et Septembre G., "Le Charbon de Bois. Traité Pratique de Carbonisation", pág.45, Etienne Chiron, Paris, 1941.
- (63) Othmer D.F. and Schurig W.F., Ind.Eng.Chem., 33, 188. (1941).
- (64) Ullmann, "Enciclopedia de Química Industrial", Sección V, pág.620, G.Gili, Barcelona, 1932.
- (65) Jacobs P.B., Ind.Eng.Chem., 32, 218 (1940).
- (66) Lepoivre A. et Septembre G., "Le Charbon de Bois. Traité Pratique de Carbonisation", pág.46, Etienne Chiron, Paris, 1941.
- (67) Jacobs P.B., Ind.Eng.Chem.,32, 219 (1940).
- (68) McCarthy J.L. and Jahn E.C., Ind.Eng.Chem., 32, 1258. (1940).
- (69) Ellis C., "The Chemistry of Petroleum Derivatives", Vol.II, pág.109, Reinhold Publishing Co.,N.Y.,1937.
- (70) Idem, pág. 139.
- (71) Idem, pág. 111.
- (72) Schultz J.W.and White A.H.,Ind.Eng.Chem.,24,1277(1932).
- (73) Gruse and Stevens,"Chemical Technology of Petroleum", pág.598, Mellon Institute, 1942.

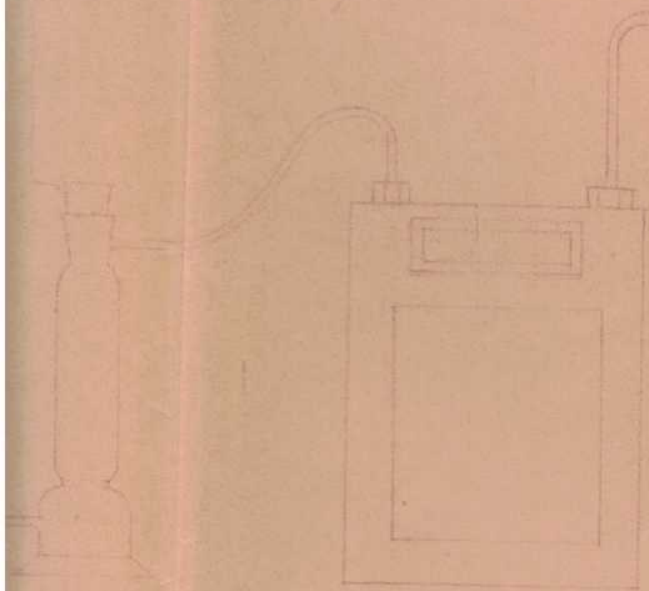
F O I - 67 - B A

- (74) Chelintzef V.V.(Traducción), Boletín de **Informaciones Petroleras**, 161, 97 (1938).
- (75) Mazodier Bernard, "Le Carburant Forestier. Etude Economique et Générale en France et dans le Monde", pág.59, H.Dunod, Paris, 1939.
- (76) Fields J.D.(U.S.Patent), Chem.Abs., 28, 4589 (1934).
- (77) Bernard E., Chem.Abs., 37, 6434 (1943).
- (78) McNeil C.P. (U.S.Patent, to Standard Oil Co. of Ind.), Chem.Abs., 30, 5784 (1936)
- (79) Comité Argentino de la Conferencia Mundial de la Energía.
- (80) Othmer D.F. and Fernstrom G.A., Ind.Eng.Chem., 35,316 (1943).
- (81) Idem.
- (82) De Haer P.M.D., Chem.Abs., 35, 5280 (1941).
- (83) Bernard E., Chem.Abs., 37, 6434 (1943).
- (84) Othmer D.F. and Fernstrom G.A., Ind.Eng.Chem., 35,314 (1943).
- (85) McElhinney T.R., Becker B.M. and Jacobs P.B., Ind. Eng.Chem., 30, 698 (1938).

*Absorbedores de anhídrido
carbónico (con hidrato de po-
tasio al 30%) —*

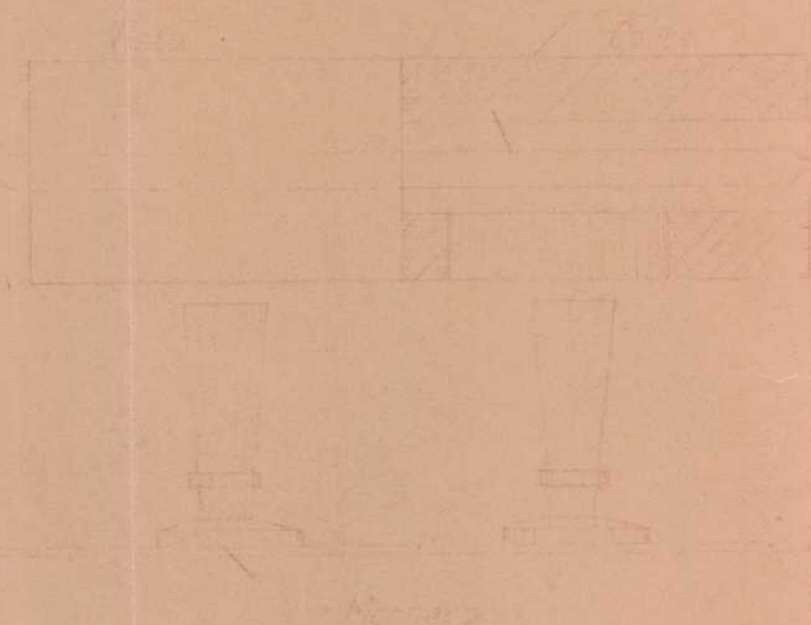


Torre de evaporación (con
cierre de calcio)



Control
de aire

Tubo calefacción



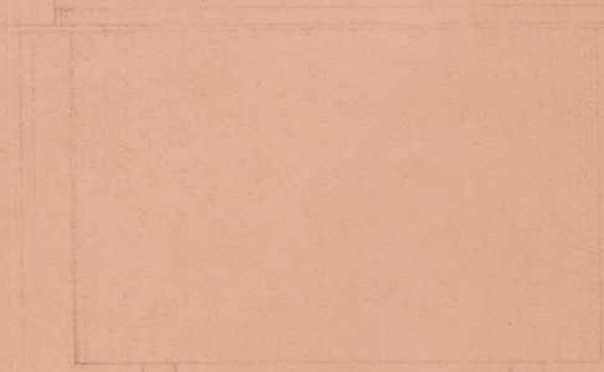
A. 11. 27

Termómetro

Diferencial
reducción

Tubo calefacción

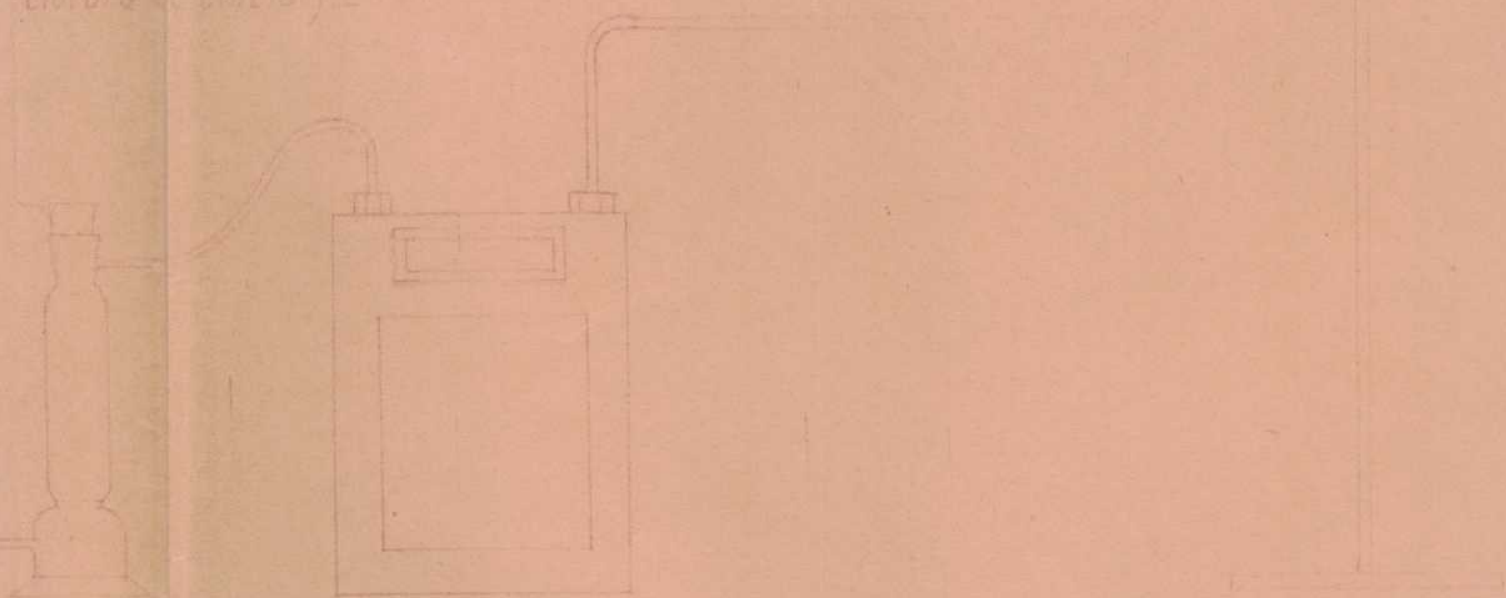
Salida



Apertura
exita

Mecanismos

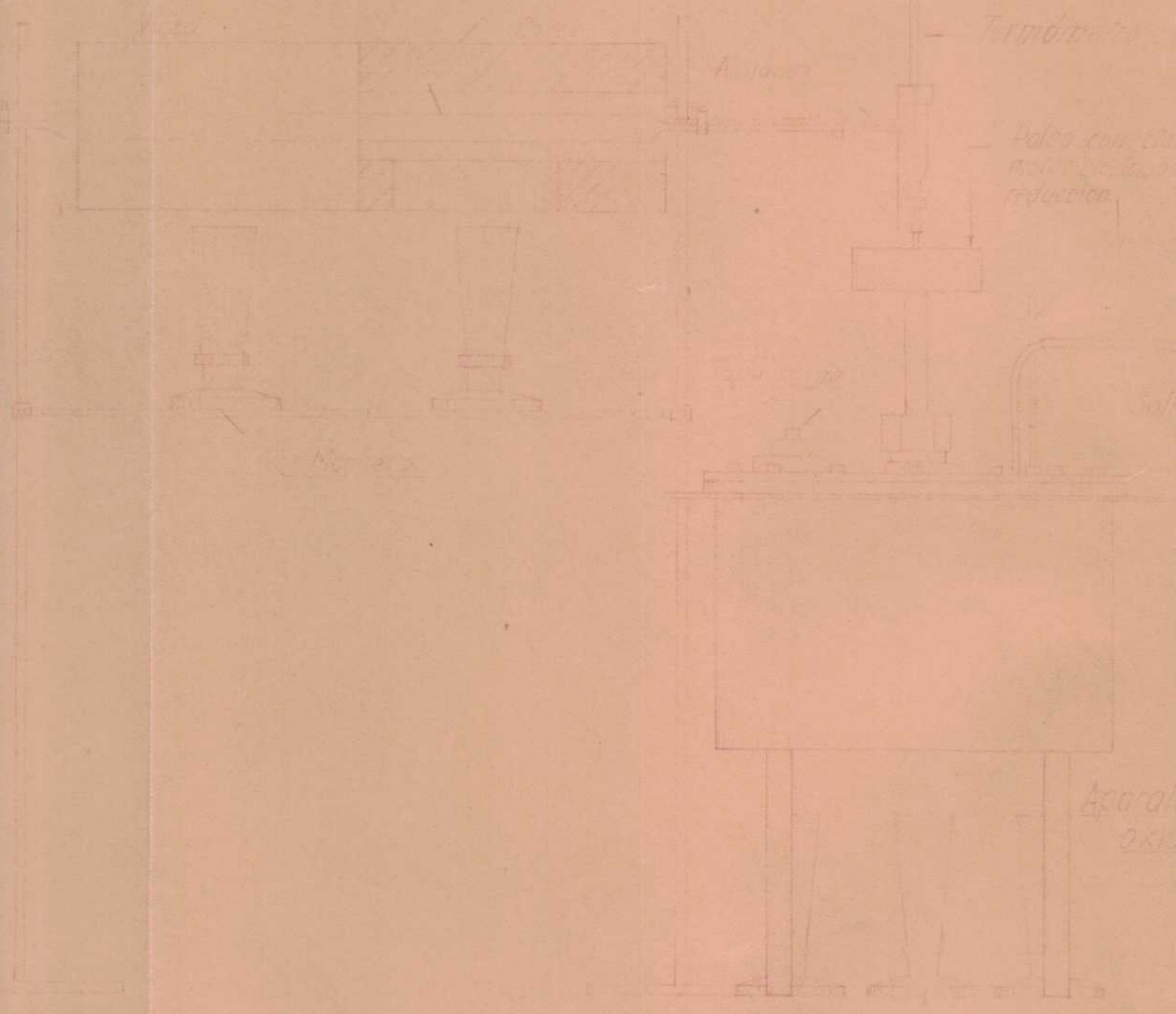
Torre desecadora (con
cloruro de calcio)



Contenedor
de aire

Tubo de 100 mm de diámetro

100 mm



Turbinas

Asorot

Pales con motor de reducción

Salt

Asorot 0x10

Machera

ión de material bituminoso
oporte pulverulento

- Esc 1:5 -



Frasco colector

Frasco lavador

Colector
de
gas

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 61

Ancho: 94

Descripción:

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 50

Ancho: 92

Descripción:

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Tesis de Posgrado

Página no digitalizada

Tipo de material: Lámina

Alto: 55

Ancho: 92

Descripción:

Esta página no pudo ser digitalizada por tener características especiales. La misma puede ser vista en papel concurriendo en persona a la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir.

This page could not be scanned because it did not fit in the scanner. You can see a paper copy in person in the Central Library Dr. Luis Federico Leloir.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

FORN-BA

I N D I C E

	<u>Página</u>
Consideraciones Generales	1
Carbón de leña comercial menudo (carbonilla y polvo)	8
Procedimiento (A _I)	15
Procedimiento (A _{II})	19
Interpretación de la reacción	33
Conclusiones	35
Aserrín (de madera dura)	36
Procedimiento (B _I)	38
Interpretación de la reacción	47
Conclusiones	50
Procedimiento (B _{II})	51
Interpretación de la reacción	57
Conclusiones	57
Bagazo	57
Conclusiones	61
Referencias bibliográficas	63
Aparato para oxidación de material bituminoso sobre soporte pulveru- lento:	
Conjunto: Lámina (I).....	68
Detalles: Lámina (II)	69
Aparato para carbonización de resí- duos vegetales:	
Conjunto: Lámina (III)	70
Detalles: Lámina (IV)	71

E R R A T I S .
P E N A

Página 7 (Texto), omitido a continuación de la línea 12:

Todos los valores que figuran en los cuadros correspondientes a los ensayos realizados, son promedio de varias determinaciones.

Página 12 (Cuadro), debe leerse:

	EMULSION 1	EMULSION 2	EMULSION 3
RESIDUO ASFALTICO, %	56,2	55,7	56,4
CARACTERISTICAS DEL ASFALTO BASE:			
Penetración a 25°C....	85	93	80
Densidad " "	0,998	0,995	0,998
Ductilidad " "	superior a 150	superior a 150	superior a 150
Punto de ablandamiento	49,5°C	49,2°C	50,3°C

Página 12 (Texto), debe leerse:

"BITALCO MEZCLA":

Composición: Asfalto de crudo de Com.Rivadavia... 70 %
 " " " " Challacó..... 30 %

Datos analíticos: Materia volátil, % 84,87
 Carbón Conradson, % 14,63
 Canizas, % 0,43
 Poder calorífico superior, cal.10.303

Página 23 (cuadro), donde dice: "PENETRACION", debe leerse:

"PENETRACION DEL ASFALTO BASE".

Página 28 (cuadro), omitido:

Peso específico aparente del carbón base: 0,3619

Página 29 (texto), línea 4: donde dice: "velocidad de reacción"

debe leerse : "desarrollo de la reacción"

Páginas 21, 22, 23, 24, 26, 28, 30, 31: (cuadro), omitido:

Nota: Los valores indicados corresponden a un producto que no acusa dilatación al ser calentado a 300°C. en presencia de aire (ver página 7).

Página 32 (texto), omitido a continuación de la última línea:

Además, de la Lámina (II) se deduce que el espacio útil de la retorta es de 3% del total; es evidente, por tanto, la necesidad de modificar fundamentalmente su diseño.

Página 53 (cuadro), debe leerse:

	EMULSION 2	EMULSION 4
RESIDUO ASFALTICO, %	55,7	56,2
CARACTERISTICAS DEL ASFALTO BASE:		
Penetración a 25°C	93	90
Densidad " "	0,995	0,998
Ductilidad " "	superior a 150	superior a 150
Punto de ablandamiento	49,2°C.	51,4°C.

Página 57 (texto) línea 20: donde dice "las fábricas de azúcar", debe leerse "los ingenios azucareros".

LAMINA (II), (Corte de la retorta del aparato oxidador):

Las palas horizontales del mezclador deben rascar el fondo de la retorta.