

Physicochemical and rheologic study of Casigua - El Cubo coals, the State of Zulia, Venezuela

M.E. Escobar, C.E. Alciaturi, R. Vallejo, Y. Rincón y V. González

M. Martínez* y F. Loli**

INZIT-CICASI, Apartado Postal 2213, Maracaibo, Venezuela

**Centro de Geoquímica, Instituto de Ciencias de La Tierra, Facultad de Ciencias
Universidad Central de Venezuela, Apartado Postal 3895, Caracas, Venezuela*

***Independent Geological Investigation (IGI), 842 Towercrest Dr.
Pittsburgh, PA 15228, U.S.A.*

Abstract

Seven coals from the Carbonera Formation and six from the Los Cuervos Fm., in the Casigua - El Cubo area, the State of Zulia, Venezuela, have been characterized according to physical (HGI hardness), rheological (FSI, plastometry, dilatometry) and chemical parameters (proximate and ultimate analysis, sulfur forms, major elements in ashes). The samples from Carbonera, classified as sapropelic coals because of their high hardness and calorific value, together with their position in the van Krevelen diagram, possess a low rank (high percentage of volatile matter and high H/C atomic ratio) and poor rheological properties (FSI= 1.0). These characteristics make the Carbonera Fm. coals apt as a source of synthetic fuels, chemicals and as a stoker. The samples from the Los Cuervos Fm., classified as high-volatile bituminous type A coal (ASTM D 388), present properties (low moisture, ash and sulfur content, average heating value of 14940 BTU/lb (m.a.f.), low fouling and slagging indexes) similar to those of Guasare, and can be used as high-quality thermal coals. Their rheological properties (Gieseler fluidity and Audibert-Arnu dilatometry) limits their application in the coke industry to that of a minority component in blends with other, strongly coking coals.

Keywords: Coal, Casigua-El Cubo, rheology, proximate analysis, ultimate analysis.

Estudio fisicoquímico y reológico de carbones en el area de Casigua - El Cubo, Edo. Zulia, Venezuela

Resumen

Siete carbones minerales de la Formación Carbonera y seis de Los Cuervos, en el área de Casigua - El Cubo, Edo. Zulia, han sido caracterizados acorde a parámetros físicos (H.G.I.), reológicos (F.S.I., plastometría, dilatometría) y químicos (análisis inmediatos, últimos, formas de azufre, químico de cenizas). Las muestras de Carbonera, clasificadas como carbones sapropélicos por su elevada dureza y poder calórico, así como por su ubicación en el diagrama de van Krevelen, poseen un bajo rango (materia volátil y relaciones atómicas H/C altas) y propiedades reológicas pobres (F.S.I.= 1,0), características que los hacen aptos como fuente de combustibles líquidos en la industria carboquímica y como iniciador de combustión. Las muestras de la Formación Los Cuervos, clasificadas como bituminosos de alto volátil tipo A (ASTM D 388), presentan propiedades químicas (bajas concentraciones

de humedad, cenizas y azufre, poder calórico promedio de 14940 BTU/lb (b.s.l.c.), índices de **fouling** y **slagging** bajos) similares a los carbones de Guasare, por lo que pueden ser utilizados como carbones térmicos de excelente calidad. Su reología (fluidez Gieseler, rango plástico e índices de hinchamiento muy bajos) limita su uso a componente minoritario en mezclas con carbones de base fuertemente coquizable.

Palabras claves: Carbón, Casigua - El Cubo, reología, análisis inmediatos, análisis últimos.

Introducción

El área de Casigua-El Cubo, en el Municipio Catatumbo del Estado Zulia, ha sido designada como el punto de partida del II Plan Carbonífero Regional por CORPOZULIA [1], empresa que ha adelantado la exploración de las seis concesiones originalmente otorgadas, y ha anunciado la incorporación de compañías extranjeras para su explotación [2]. En esta región de la Sierra de Perijá afloran dos unidades contentivas de mantos de carbón de interés económico; las formaciones Los Cuervos (Paleoceno) y Carbonera (Eoceno Superior-Oligoceno) [3]. El presente estudio comprende la caracterización fisicoquímica y reológica de siete muestras de carbón mineral de Carbonera (localidad El Carmelo) y seis de Los Cuervos (vía La Petrólea, Colombia).

Parte Experimental

Los carbones provienen de afloramientos ubicados en distintos puntos geográficos, al sur de El Carmelo (Fm. Carbonera), y en el caserío El Triunfo y cerca del río Chiquito (Fm. Los Cuervos). Los mantos presentan espesores entre 0,8 y 1,5 m. No fue posible establecer correlaciones laterales entre las distintas capas.

La recolección de las muestras de canal objeto de estudio, y los análisis físicos (índice de molidurabilidad de Hardgrove-H.G.I.), reológicos (índice de hinchamiento libre-F.S.I., plastometría Gieseler, dilatometría Audibert-Arnú), inmediatos (humedad, cenizas, materia volátil, carbono fijo, azufre, poder calórico), últimos (carbono, hidrógeno, nitrógeno, cloro, oxígeno), formas de azufre (sulfático, pirítico, orgánico) y químico de cenizas (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O , SO_3 , P_2O_5 , MnO_2) fueron realizados

acorde a normas ASTM [4]. Detalles de las determinaciones pueden ser revisados en Escobar y Martínez [5].

Discusión de Resultados

Las muestras de la Formación Carbonera comprenden carbones opacos de color negro, masivos, no estratificados, duros, con fractura concoldea y predominio del litotipo clareno. Estas características apuntan a carbones ricos en exinitas, probablemente de tipo sapropélico [6]. La elevada dureza de las muestras, confirmada por los valores de HGI (29 ± 1), y los análisis petrográficos en progreso, dan apoyo a esta apreciación. Las muestras de la Formación Los Cuervos constituyen carbones típicamente húmicos, brillantes, estratificados, de fractura cúbica e irregular, ricos en vitreno y con índices HGI (38-48) similares a otros carbones bituminosos venezolanos [7].

Valores de FSI iguales a 1,0 para las muestras de Carbonera las hacen por sí mismo poco atractivas para fines de obtención de coque metalúrgico [8]. Los carbones de la Formación Los Cuervos, con FSI entre 2,0 y 4,5, fueron objeto de estudio reológico. La plastometría Gieseler arrojó valores de fluidez bajos (39 - 72 ddp) y rangos plásticos ($56 \pm 2^\circ\text{C}$) inferiores a 75°C ; estos resultados, aunados con índices de hinchamiento entre 0 y 3% (dilatometría Audibert-Arnú) llevan a concluir que las muestras de Los Cuervos en Casigua, por sí solas, no son aptas para obtener coque metalúrgico. Su utilización se limitaría, en principio, a componente minoritario en mezclas con carbones de base fuertemente coquizable [9, 11-12].

Los resultados de los análisis inmediatos se incluyen en la Tabla 1. Las muestras de Carbonera arrojan valores de humedad (2,3% en peso; promedios entre paréntesis) y cenizas

Tabla 1
Análisis inmediatos, poder calórico y clasificación de los carbones de Casigua, según la ASTM (FM=Formación, b.s.= base seca, b.s.l.c.= base seca libre de cenizas)

Muestra	FM	Humedad +/- 0.3%	Materia volátil +/- 0.5% b.s.	Carbono fijo +/- 0.5% b.s.	Cenizas +/- 0.5% b.s.	Poder Calórico +/-50 BTU/lb b.s.l.c.	Clasificación según ASTM (D 388-1977)
CA-1	CARBONERA	2,0	60,0	36,9	3,1	15420	No aplica
CA-2		2,4	62,2	33,1	4,7	15660	No aplica
CA-3		2,2	61,7	35,4	2,9	15480	No aplica
CA-4		4,1	59,9	37,1	3,0	15050	No aplica
CA-5		1,6	62,3	30,4	7,3	15920	No aplica
CA-6		1,7	62,2	33,3	4,5	15630	No aplica
CA-7		2,3	63,6	33,0	3,4	15490	No aplica
CA-8-I	LOS CUERVOS	2,5	38,5	59,0	2,5	14940	Bituminoso alto volátil A
CA-8-II		2,4	37,7	60,7	1,6	14910	Bituminoso alto volátil A
CA-8-III		2,3	37,0	61,0	2,0	14990	Bituminoso alto volátil A
CA-9-I		1,7	37,8	52,5	9,7	14890	Bituminoso alto volátil A
CA-9-II		1,8	37,6	55,9	6,5	14960	Bituminoso Alto volátil A
CA-9-III		1,9	37,2	56,2	6,6	14970	Bituminoso Alto volátil A

(4,1% base seca) que son bajos en comparación con los principales carbones venezolanos[5,10]. Los altos tenores de material volátil (61,7% b.s.) son consistentes con carbones de bajo rango, del tipo lignito o sub-bituminoso [9]; pero los datos medidos para el poder calórico (15160 BTU/lb, b.h.l.c.) apuntan hacia carbones bituminosos de alto volátil, tipo A, según la clasificación ASTM D-388 [4]. Esta incongruencia ha sido reportada en otros carbones venezolanos [5]. Cifras elevadas del poder calórico para carbones de bajo rango (esto último será corroborado con otros datos) se explican por el carácter sapropélico de estas muestras, con abundancia de macerales ricos en materiales lipídicos y mayor proporción

de enlaces C-H y C-C sencillos que los carbones convencionales. Los carbones de la Formación Los Cuervos, con valores de humedad (2,1% p/p) y cenizas (4,8%, b.s.) comparables a los de Carbonera, presentan concentraciones de materia volátil (37,6%, b.s.), carbono fijo (57,6%, b.s.) y poder calórico (14.940 BTU/lb, b.s.l.c.) similares a los carbones de Guasare[5]. Este hecho, aunado con sus tenores de azufre total (0,47 % b.s.; Tabla 2) y de libras de SO₂ por millones de BTU (0,67 lb SO₂/MMBTU, Tabla 2), hace de los carbones bituminosos de alto volátil tipo A (ASTM D-388)[4] de la Formación Los Cuervos en el área de Casigua, candidatos excelentes para su comercialización con fines energéticos.

Tabla 2
Azufre y sus formas en los carbones de Casigua objeto de estudio
(b.s.= base seca, b.s.l.c.= base seca libre de cenizas, *= porcentaje respecto a azufre total)

Muestra	Azufre pirítico +/- 0.05% b.s.	Azufre orgánico +/- 0.05% b.s.	Azufre sulfático +/- 0.01% b.s.	Azufre total +/- 0.05% b.s.	$\frac{\text{lb SO}_2}{\text{MM BTU}}$ b.s.l.c.
CA-1	0,01 (4)*	0,25 (96)	< 0,01 (0)	0,26	0,35
CA-2	0,41 (55)	0,33 (45)	< 0,01 (0)	0,74	1,00
CA-3	0,01 (3)	0,31 (97)	< 0,01 (0)	0,32	0,44
CA-4	0,03 (8)	0,36 (92)	< 0,01 (0)	0,39	0,53
CA-5	0,24 (62)	0,10 (26)	0,05 (2)	0,39	0,53
CA-6	0,46 (69)	0,21 (31)	< 0,01 (0)	0,67	0,90
CA-7	0,01 (4)	0,32 (97)	< 0,01 (0)	0,33	0,44
CA-8-I	0,01 (2)	0,47 (98)	< 0,01 (0)	0,48	0,66
CA-8-II	0,01 (2)	0,50 (98)	< 0,01 (0)	0,51	0,69
CA-8-III	0,03 (6)	0,48 (94)	< 0,01 (0)	0,51	0,69
CA-9-I	0,01 (2)	0,41 (98)	< 0,01 (0)	0,42	0,64
CA-9-II	0,05 (10)	0,43 (90)	< 0,01 (0)	0,48	0,70
CA-9-III	0,01 (2)	0,42 (98)	< 0,01 (0)	0,43	0,63

La determinación de las formas de azufre (Tabla 2) permitió reconocer que el azufre orgánico es la especie predominante (90-98 % de S Total) en los carbones de Los Cuervos. Para Carbonera, los datos de azufre total oscilan entre 0,26 y 0,74% (promedio = 0,44%, b.s.). Se observa que para las muestras con los valores más altos del elemento, la proporción de azufre pirítico se ubica entre un 55 y un 69% del S Total (Tabla 2). De hecho, los valores de S orgánico en las muestras de la Formación Carbonera, varían entre 0,21 y 0,37% (Tabla 2). Todos los carbones objeto de estudio presentan niveles de azufre permitidos por las regulaciones ambientales vigentes [12,14], incluyendo los patrones establecidos por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos [13], los cuales exigen carbones con valores inferiores a 1,2 lb

SO₂/MMBTU. Casi todas las muestras objeto de análisis en el presente estudio poseen concentraciones de azufre sulfático muy bajas, por debajo del límite de determinación del método de análisis empleado, lo cual indica que no han sufrido meteorización [15].

Los valores obtenidos para los análisis últimos son presentados en la Tabla 3. Se observa poca dispersión de los datos para los elementos individuales de los dos grupos de muestras objeto de estudio. Para carbones de la Formación Carbonera, las relaciones atómicas H/C (1,17 - 1,27, Tabla 3) confirman el bajo rango de sus carbones [16]. Combinando estos datos con los valores de las relaciones atómicas O/C (0,08 - 0,12) en un diagrama de van Krevelen (H/C vs. O/C, [17]), se observa que estas muestras se ubican en la curva evolutiva de los kerógenos

Tabla 3
Análisis últimos y relaciones H/C y O/C en los carbones de Casigua objeto de estudio
(* = todos sobre base seca libre de cenizas)

Elemento*	Carbono	Hidrógeno	Nitrógeno	Cloro	Azufre orgánico	Oxígeno (DIF)	H/C Atómico	O/C Atómico
Muestra	+/- 0,01	+/- 0,01	+/- 0,01	+/- 0,01	+/- 0,01	+/- 0,01	+/- 0,01	+/- 0,01
CA-1	81,39	7,90	1,26	0,02	0,26	9,17	1,16	0,08
CA-2	81,21	8,53	1,18	0,02	0,34	8,72	1,26	0,08
CA-3	81,00	8,21	1,10	0,01	0,32	9,36	1,22	0,09
CA-4	79,51	7,72	0,04	0,01	0,37	12,35	1,17	0,12
CA-5	81,74	8,66	1,67	0,02	0,11	7,80	1,27	0,07
CA-6	80,90	8,48	1,17	0,01	0,22	9,22	1,26	0,09
CA-7	81,72	8,22	1,41	<0,01	0,33	8,32	1,21	0,08
CA-8-I	84,25	6,19	1,29	0,01	0,58	7,64	0,88	0,07
CA-8-II	84,30	5,68	1,66	0,01	0,61	7,75	0,81	0,07
CA-8-III	84,87	5,66	0,99	0,01	0,59	7,88	0,80	0,07
CA-9-I	83,60	6,08	1,51	0,01	0,53	8,27	0,87	0,07
CA-9-II	84,24	5,92	1,45	0,01	0,61	7,77	0,84	0,07
CA-9-III	84,48	6,06	1,73	0,01	0,59	7,13	0,86	0,06

tipo II, lo cual soporta el carácter sapropélico de los carbones de la Formación Carbonera en el área de Casigua. Tal hecho, que recibirá confirmación de los análisis petrográficos en progreso, permite recomendar su uso industrial con fines de licuación [18, 19] y como iniciador de combustión en plantas termoeléctricas y calderas en general [9,11-12]. Para las muestras de Los Cuervos se observan mayores concentraciones de carbono y menores de hidrógeno (Tabla 3) respecto a Carbonera, lo cual conduce a relaciones atómicas H/C (0,80-0,88) indicativas de su mayor grado de evolución térmica [16, 17]. Los tenores de O, N y Cl entre ambas unidades geológicas son comparables (Tabla 3).

Los datos derivados del análisis químico de las cenizas de los carbones bajo estudio pueden ser revisados en la Tabla 4. Las concentraciones

de SiO_2 y Al_2O_3 en las muestras de Carbonera son muy bajas en comparación con los principales carbones venezolanos[5]. Son excepciones las muestras ricas en exinitas de Santa Teresa (Edo. Mérida) y Cerro Impacto (Edo. Bolívar); en estos tipos de carbones, al igual que en los de Casigua, predominan las especies Fe_2O_3 , CaO y SO_3 . Carbones sapropélicos son generalmente considerados como lodos orgánicos subacuáticos depositados en lagunas y ciénagas de aguas estancadas y en condiciones esencialmente anaeróbicas [6]. La relación entre las características bio y geoquímicas de estos paleoambientes y los valores anómalos de Si, Al, Ca y Fe en sus cenizas son objeto de un estudio actualmente en progreso por los suscritos[20]. Para las muestras de Los Cuervos (Tabla 4), los resultados son similares a los otros carbones del Paleoceno de

Tabla 4
Análisis químico de las cenizas en los carbones de Casigua objeto de estudio

Muestra	SiO ₂ +/- 2 %	Al ₂ O ₃ +/- 1%	TiO ₂ +/- 0.2%	FeO ₃ +/- 1%	CaO +/- 0.5%	MgO +/- 0.2%	K ₂ O +/- 0.1%	Na ₂ O +/- 0.1%	SO ₃ +/- 0.1%	P ₂ O ₅ +/- 0.2%	MnO ₂ +/- 0.02%
CA-1	4	6	0.3	17	46.2	3.5	0.2	0.4	20.9	0.3	0.31
CA-2	14	9	0.2	18	32.0	2.0	0.5	0.5	22.3	0.4	0.21
CA-3	5	5	0.3	15	48.8	3.2	0.1	0.5	20.0	0.3	0.37
CA-4	14	9	0.2	17	36.3	3.1	0.6	0.6	13.5	0.5	0.24
CA-5	9	5	0.5	31	23.8	0.8	0.2	0.2	22.6	0.7	0.26
CA-6	9	5	0.3	22	34.1	2.2	0.3	0.5	18.6	0.4	0.25
CA-7	7	6	0.4	15	41.6	1.7	0.2	0.5	22.8	0.5	0.29
CA-8-I	50	42	1.0	3	1.3	0.3	0.2	0.3	0.6	0.2	<0.01
CA-8-II	53	38	1.6	4	1.5	0.3	0.2	0.5	1.2	0.2	0.01
CA-8-III	53	35	1.6	5	1.3	0.3	0.4	0.4	1.5	0.4	<0.01
CA-9-I	61	32	0.6	2	0.3	0.2	0.6	0.2	<0.1	0.1	<0.01
CA-9-II	56	37	0.9	3	0.4	0.2	0.4	0.2	<0.1	<0.1	<0.01
CA-9-III	59	35	1.0	2	0.6	0.2	0.3	0.2	<0.1	0.1	<0.01

Venezuela Occidental (Guasare, Las Adjuntas, San Pedro del Río) estudiados [5]. En términos de su utilización como fuente de energía en calderas, sus cenizas son ácidas, con índices de **fouling** (corrosión) y **slagging** (formación de escorias) [9] bajos, lo cual refuerza la posibilidad de su utilización en la industria carboeléctrica y para fines térmicos en general [9, 11-12].

Conclusiones

-Los carbones estudiados de la Formación Carbonera en el área de Casigua-El Cubo, con tenores de humedad y cenizas bajos en comparación con otros carbones venezolanos, presentan concentraciones elevadas de materia volátil que permiten su clasificación como carbones de muy bajo grado evolutivo. Esto último recibe apoyo de las relaciones atómicas H/C de 1,17 - 1,27. Su elevada dureza, alto poder calórico y ubicación dentro del campo de los kerógenos tipo II en el diagrama de van Krevelen soporta su carácter sapropélico. Tales características permiten recomendar su uso en la industria carboquímica como fuente de combustibles líquidos, y como iniciador de combustión en calderas.

-Los carbones bituminosos de alto volátil, tipo A, de la Formación Los Cuervos en el área de Casigua-El Cubo, presentan características químicas similares a las muestras de Guasare; bajos valores de humedad y cenizas, poder calórico en el orden de 14.900 BTU/lb, azufre (0,44% b.s.; 0,60 lb SO₂/MMBTU, b.s.l.c.) dentro de los límites de las regulaciones ambientales vigentes, y cenizas ácidas, con índices de **fouling** y **slagging** bajos. Estas propiedades facilitan su clasificación como excelentes carbones térmicos. Sus propiedades plásticas pobres limitan su utilización en la industria siderúrgica como componente minoritario en mezclas con carbones fuertemente coquizables.

Agradecimientos

Los autores agradecen a FUNDACITE-ZULIA por el financiamiento parcial del presente estudio, a través del proyecto 029-92.

Referencias Bibliográficas

1. Panorama, Maracalbo, 05/01/93, p.4-1.
2. Panorama, Maracalbo, 09/02/94, p. 4-3.
3. Canelon, G. y Etchard, H.: Estratigrafía de la Sierra de Perijá, Ministerio de Energía y Minas, División de Exploraciones Geológicas, Caracas, 36 p, 1977.
4. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, Section 5, vol. 05.05, Gaseous fuels, coal and coke, 1992.
5. Escobar, M. y Martínez, M.: Características geoquímicas y petrográficas de los principales yacimientos carboníferos venezolanos, Interciencia, Vol. 18, No. 2, (1993), 62-70.
6. Moore, L.R.: Cannel coals, boghead and oil shales, Murchison, D. and Westoll, T.S., eds., Coal and Coal Bearing Strata, p. 19-24, Oliver & Boyd, Edinburgh, 1968.
7. Lovrecich, L. A. y Salazar, B.C.: Estudio de triturabilidad de los carbones zulianos, Universidad Rafael Urdaneta, Trabajo Especial de Grado, 1983.
8. Karr, C.: Analytical Methods for Coal and Coal Products, vol. I, Academic Press, New York, 1978.
9. Lowry, H.H., ed.: Chemistry of Coal Utilization-Supplementary Volume, John Wiley & Sons, New York, 1933.
10. Martínez, M., Escobar, M. y Galarraga, F.: Caracterización geoquímica preliminar de algunos carbones venezolanos, Memorias del VII Congreso Geológico Venezolano, Tomo IV, (1989), Barquisimeto, 1877-1896.
11. Dearbrouck, A.W. and Hucko, R.E.: Coal preparation, Elliot, M.A., ed., Chemistry of Coal Utilization, p. 517-608, Wiley, New York, 1981.
12. Zeilinger, J. E.: Preparation characteristics of coals from the Ohio coalfields, U.S. Bur. Mines Rep. Invest. No. 7616, 72 p., 1982.
13. Wheelock, T.D.: Coal desulfuration: Chemical and physical methods, ACS Symposium Series 64, Washington D.C., 1977.
14. Padmanabha, A. and Olen, H.: The new clean

- air act, *Environment and Technology*, vol. 3 No. 5, (1991), 40-46.
15. Marchioni, D.: The detection of weathering in coal by petrographic, rheologic and chemical methods, *Int. J. Coal Geol.*, vol. 2, (1983), 231 - 259.
16. Tissot, B.P., and Welte, D.H.: *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd edition, Springer-Verlag, New York, 1984.
17. Krevelen, D.W., van: *Coal*, Elsevier, Amsterdam, 1961.
18. Davis, A.L., Spakman, W. and Given, P.H.: The influence of the properties of coals and their conversion into clean fuels, *Energy Sources*, vol. 3, No. 1, (1976), 55-81.
19. Given, P.H., Cronauer, D.C., Spakman, W., Lowell, H.C., Davis, A.L. and Biswas, B.: Dependence of coal liquefaction behaviour on coal characteristics -2. Role of petrographic composition, *Fuel*, vol. 54, (1975), 34-39.
20. Escobar, M. y Martínez, M.: Singularidades en el análisis químico de las cenizas de carbones sapropélicos venezolanos (resumen), *XLIII Convención Anual de AsoVAC, Acta Científica Venezolana*, Vol. 44, Sup. 1, (1993), 53.

Recibido el 08 de Febrero de 1993

En forma revisada el 15 de Marzo de 1994