

Briquets: solid combustible from heavy oil and biomass

A. Requena¹, M. Specht² and M. Pérez¹

¹Universidad Simón Bolívar, Dpto. Procesos y Sistemas, Apdo. 89.000, Caracas -Venezuela

²INTEVEP S. A. Filial de Petróleos de Venezuela, Apdo. 76.343, Caracas - Venezuela

Abstract

A mixture of 8° API oil (45 parts), Carib Pine biomass (50.5 parts) and limestone (4.5 parts) produced a semi-solid that was compacted at 1000 psi after thermal treatment at 400°C, producing a high calorific power combustible briquette. Biomass granulometry acts on the density and compressive strength in the thermally treated briquettes. The addition of petroleum coke and limestone to the formulation increased calorific power and sulfur retention in the ashes.

Key words: Fuel briquet; heavy oil; combustion.

Obtención de combustible sólido por briquetación de crudos pesados con desechos biomásicos

Resumen

El mezclado a 250°C de 45 partes de un crudo de 8° API con 50.5 partes de desechos biomásicos (corteza de Pino Caribe) y 4.5 partes de cal permitió la obtención de una pasta que por posterior compactación a 1000 psig y tratamiento térmico a 400°C proporciona una briqueta de combustible sólido con elevado poder calorífico. La granulometría de la biomasa influye en las propiedades densidad y resistencia a la compresión de las briquetas tratadas térmicamente. La incorporación de coque retardado de petróleo a la formulación mostró ser efectiva para elevar el poder calorífico, y el empleo de cal permitió incrementar el porcentaje de retención del azufre en las cenizas.

Palabras claves: Briquetas combustibles; crudo pesado; combustión.

Introducción

La briquetización de materiales combustibles de escaso valor comercial constituye una alternativa ampliamente utilizada para mejorar su comportamiento durante la combustión [1, 2]. Tradicionalmente el proceso de fabricación implica el mezclado de una porción mayoritaria del material combustible con la menor proporción posible de un aglomerante; la mezcla homogeneizada se compacta para obtener un producto sólido que, opcionalmente, puede someterse a cocción o secado para mejorar sus propiedades.

Las materias primas más comúnmente empleadas para la fabricación de briquetas combus-

tibles han sido el carbón, semicoque, turba y/o coque de petróleo ligado con alquitrán o brea, sin embargo, el incremento en los precios de la energía ha obligado a un aprovechamiento más eficiente de los combustibles, recurriéndose al empleo de materiales residuales de algunos procesos industriales para la producción de combustibles no tradicionales, lo que además de significar un ahorro energético, contribuye a resolver el problema de disposición de tales residuos [1 - 4]. Entre las materias primas utilizadas con éxito para la manufactura de briquetas combustibles de bajo costo se cuentan los residuos celulósicos y algunas biomásas, que al ser mezclados con finos de coque, carbón u otro combustible fósil,

permiten la obtención de briquetas con poder calorífico comparable al del carbón mineral, que pueden ser utilizadas como combustibles con fines domésticos o en procesos industriales.

En los últimos años se han registrado numerosas patentes para la producción de briquetas combustibles, entre las que se cuentan el proceso patentado por Takasugi [5] para la preparación de un combustible sólido a partir de una mezcla con 50-60% en peso de desechos sólidos de refinación del petróleo y/o carbón mineral o vegetal, 35-49% de lodos provenientes de la manufactura del papel y cal apagada en un 0,5-5,0% para mejorar las propiedades físicas y de combustión de las briquetas. La mezcla peletizada y cocida proporciona un producto de alto poder calorífico (4500-5000 cal/g.). También Onozawa [6], trabajó con polvos de carbón, aserrín y coque de petróleo para preparar briquetas de larga vida de almacenamiento (baja absorción de humedad) y mayor resistencia a la compresión que las briquetas tradicionales; el patrón de mezcla propuesto fue: 25-35% en peso de polvos de carbón, 15-30% de aserrín, 10-25% de coque de petróleo y 25-30% de un ligante de base parafínica. Especial mención merece la patente de Lonchamp y Navarre [7], quienes fabricaron un combustible sólido a partir de 43% de residuo de destilación al vacío (con un contenido de asfaltenos de 2-30%) y biomasa (con un contenido de humedad de 20-50%) en un 57%; el producto final presentó un contenido de azufre menor del 2%, poder calorífico entre 5000 y 7500 cal/g y densidad de 0.9-1.0 g/ml, y su aspecto físico resultó más homogéneo que el obtenido por la Nippon Oil Co., Ltd., [8], quienes mezclaron a 70°C, 25 partes de cáscara de arroz y 75 partes de residual pesado de petróleo (punto de ablandamiento 42.5°C, contenido de azufre de 2.2% y 95 ppm de V y Ni), compactaron la mezcla y obtuvieron un sólido combustible. Actualmente, la compañía japonesa Nippon Light Metal Co. Ltd., [9] produce briquetas combustibles calentando a 70°C, 100 partes de coque de petróleo mezclado con 33 partes en peso de desechos forestales pulverizados, y la Nippon Petrochemical Co. Ltd., [10] prepara un combustible sólido de excelente apariencia, buena ignición, largo tiempo de combustión y elevado poder calorífico a partir de una mezcla de 70% de parafina cruda con 30% de aserrín (20-40 mesh).

También se han patentado otros procesos para la manufactura de briquetas combustibles utilizando lodos residuales provenientes de pulpa de papel y mezclándolos con cenizas y finos de carbón [11], o empleando directamente desechos de papel y cartón, mezclándolos con fuel oil, aceites residuales, coque y/o residual de petróleo [12].

La adaptación de la tecnología de briquetización a una mezcla de crudos pesados con desechos biomásicos (corteza de pino Caribe) y cal como agente de retención para los gases sulfurados, constituye el objetivo central de este estudio de factibilidad técnica para la obtención de un combustible sólido de bajo costo de producción, que pueda competir ventajosamente con los reportados en la literatura y los existentes en el mercado internacional.

Procedimiento Experimental

En la Tabla 1 se muestra la caracterización de las materias primas empleadas, las cuales se mezclaron, se compactaron y trataron térmicamente, según el esquema de la Figura 1.

Las variables del proceso de producción consideradas fueron: la temperatura y tiempo de mezclado, la granulometría de la biomasa, la temperatura y tiempo de tratamiento térmico y la proporción de calcio incorporado para el control de las emisiones de gases sulfurados.

Se utilizó un mezclador de paletas para mezclar y homogeneizar las materias primas; una camisa de calentamiento permitió efectuar el mezclado a temperaturas comprendidas entre 200 y 300°C.

Se prepararon mezclas con 45% de crudo y 55% de biomasa (CP55) para evaluar el efecto de la temperatura y el tiempo de mezclado, variándolos entre 200 a 300°C, y 10 a 60 min, respectivamente.

Para evaluar la influencia de la granulometría de la biomasa, el patrón de mezcla antes descrito (CP55) y/o su equivalente aditivado con cal (CP50,5) se combinó a 250°C por 10 min, empleando los cortes granulométricos y combinaciones indicados en la Tabla 2; la pasta resultante se compactó a 1000 psig y las briquetas obtenidas se trataron térmicamente a 400°C por 30 min.

Tabla 1
Caracterización de las materias primas

Parámetros	Norma para Determinación	Crudo Hamaca	Corteza de Pino Caribe	Coque Retardado
% Humedad ¹	COVENIN 1866-81	5,3	9,86	1,9
% Cenizas ¹	COVENIN 1646-80	0,10	1,25	1,4
% Mat. Volátil ¹	COVENIN 1647-80	0,10	n.a	13,5
Poder calorífico superior (Cal/g) ¹	ASTM D3179-73	9508	4754	8323
% Azufre ²	AFNOR MO3-038	3,75	< 0,02	5,2
% Carbono ²	AFNOR MO3-032	80,12	50,4	85,1
% Hidrógeno ²	AFNOR MO3-032	10,21	5,8	4,7

(1) Expresado en base bruta / (2) Expresado en baso seca / (n.a.) La determinación no es aplicable a estos materiales.

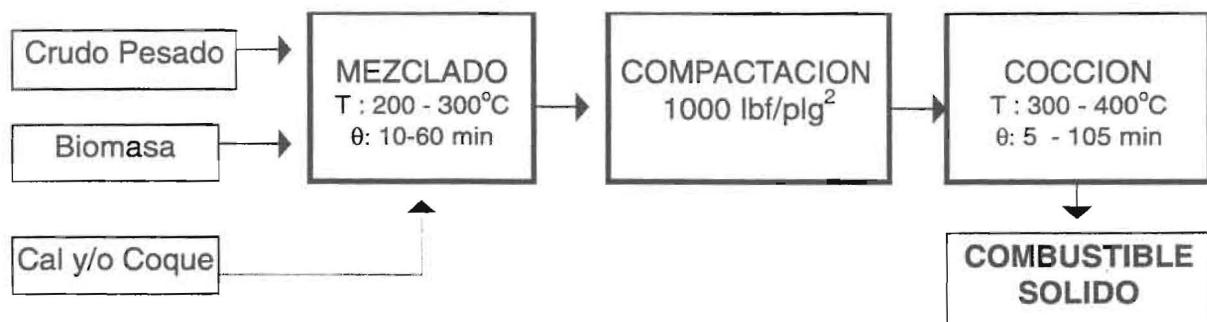


Figura 1. Esquema propuesto para la producción del combustible sólido.

Tabla 2
Granulometría de la biomasa empleada

Patrón de Mezcla	Designación	% Corte Granulométrico de la Biomasa [µm]			
		0/250	250/500	500/1250	1250/2000
CP55 y CP50,5	250	100	-	-	-
CP50,5	250/500	-	100	-	-
CP55 y CP50,5	500/1250	-	-	100	-
CP55	1250/2000	-	-	-	100
CP50,5	Formulación A	50	50	-	-
CP50,5	Formulación B	50	20	30	-
CP50,5	Formulación C	50	20	15	15

Tabla 3
Efecto del tiempo y temperatura de mezclado sobre las propiedades de la mezcla CP55

Tem. [°C]	Tiempo [min]	Humedad [%]	Cenizas [%]	Materia volátil [%]	Carbono fijo [%]	PCS [cal/g]
200	10	0,9	1,0	73,2	24,9	7500
250	10	1,2	1,0	70,5	27,7	7409
250	20	1,2	0,9	70,7	27,9	7368
250	30	0,9	0,9	68,1	30,4	7265
250	40	0,8	1,0	61,1	37,4	-
250	50	0,8	0,9	58,3	40,4	-
250	60	0,8	0,9	58,9	39,7	6789
300	10	0,8	1,3	54,5	43,3	-

PCS: Poder calorífico superior.

Las condiciones de tratamiento térmico fueron evaluadas modificando la temperatura de la etapa de cocción entre 300 y 400°C para períodos comprendidos entre 5 y 105 min.

La incorporación de coque de petróleo y cal se efectuó ajustando las cantidades de biomasa en el patrón de mezcla para lograr relaciones másicas Ca/S comprendidas entre 0 y 2 al emplear cal con 75% % de Ca y 0.4% de Mg. La proporción de crudo en estas mezcla se mantuvo constante en 45%.

En todos los casos, la reología de la mezcla y la facilidad para el prensado y desmolde fueron parámetros considerados para evaluar la calidad del producto en proceso. El producto final obtenido se caracterizó en base a análisis inmediato, elemental, poder calorífico y propiedades mecánicas, según normas y procedimientos estandarizados listados en la Tabla 1. Los parámetros utilizados para evaluar las propiedades mecánicas fueron: a) resistencia a la compresión, determinada a partir del diagrama esfuerzo-deformación generado en una prensa INSTRON 1125; b) índice del tambor, por adaptación de las normas ASTM D441 y D3402; c) moliendabilidad (HGI), según norma ASTM D409-85.

La calidad del producto se estableció por comparación con otras briquetas combustibles existentes en el mercado internacional y las reportadas en la literatura.

Resultados Experimentales

Condiciones de mezclado

Las condiciones de mezclado fueron establecidas en base a la homogeneidad y comportamiento reológico de la mezcla, expresado en términos de su facilidad de prensado y desmolde; otros aspectos tomados en consideración fueron el contenido de materia volátil y poder calorífico de la mezcla resultante. Como variables se consideraron la temperatura y el tiempo de mezclado.

Al incrementar la temperatura y el tiempo de mezclado, se observó una disminución en el contenido de materia volátil y poder calorífico superior de la pasta resultante, según se muestra en la Tabla 3.

Las condiciones óptimas para el mezclado se establecieron en 250°C y 10 min. A tiempos mayores se observó una disminución en las propiedades aglutinantes de la pasta, puesta de manifiesto por la imposibilidad de conformar por compactación a 1000 psig; y a temperaturas inferiores a 250°C, el alto contenido de materia volátil dificultaba el desmolde de las briquetas. Para temperaturas superiores a los 250°C la pasta perdía su capacidad de compactación.

Evaluación de las condiciones para el tratamiento térmico

El porcentaje de pérdida de masa para las distintas condiciones de tratamiento térmico,

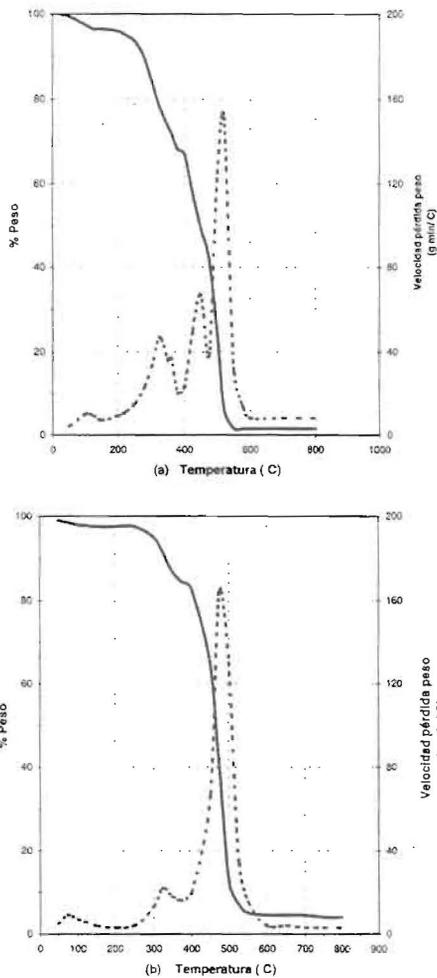


Figura 2. Perfil termogravimétrico para el quemado de las briquetas CP55 (a) antes y (b) después de 30 min de tratamiento térmico a 400°C.

conjuntamente con la caracterización por análisis inmediatos y poder calorífico, de briquetas con 45% de crudo y 55% de corteza de pino (CP55), se resumen en la Tabla 4. Se observa que el tratamiento térmico reduce el contenido de materia volátil de la briqueta desde 71% hasta 50%, lo que se traduce en una menor emisión de humos y vapores durante el quemado; el contenido de cenizas de las briquetas tratadas térmicamente es inferior a 10%, que es el máximo comúnmente aceptado para materiales carbonados empleados como combustibles.

El poder calorífico se incrementa con la temperatura del tratamiento térmico, lo que se corresponde con el incremento registrado en la relación C/H. Esto puede ser explicado como consecuencia de la carbonización de la biomasa, causando un enriquecimiento en carbono y la reducción del contenido de hidrógeno, por la eliminación de las fracciones más livianas.

El incremento de la temperatura de tratamiento térmico causó reducciones de 12% a 24% en la densidad de las briquetas, las cuales se asocian con una reducción de la resistencia mecánica de las mismas [1, 2].

Se estableció como condición óptima de tratamiento térmico 400°C por 30 min, debido a la obtención de briquetas con la menor proporción de materia volátil y el mayor valor de poder calorífico.

Las Figuras 2 (a) y (b) muestran los perfiles termogravimétricos para el quemado de las briquetas CP55, sin y con tratamiento térmico respectivamente. Para la briqueta sin tratamiento

Tabla 4
Pérdida de masa y caracterización de briquetas con 45% de crudo, para distintas condiciones de tratamiento térmico

Condición de tratam. térmico	% Pérdida de masa en tratamiento térmico	% Cenizas	% Materia Volátil	PCS (cal/g)	Relación C/H	Densidad (g/cm ³)
S.T.T	-	1,1	71	7409	7,5	0,83
300°C/30 min	7	1,1	67,3	7428	8,9	0,73
300°C/70 min	21	2,2	62,0	7638	9,9	0,65
300°C/105 min	18	1,1	63,8	7540	8,6	0,67
400°C/5 min	23	2,7	62,5	7591	8,6	0,71
400°C/30 min	31	3,3	56,4	7653	9,6	0,63
400°C/60 min	33	2,9	50,3	7654	10,3	0,62

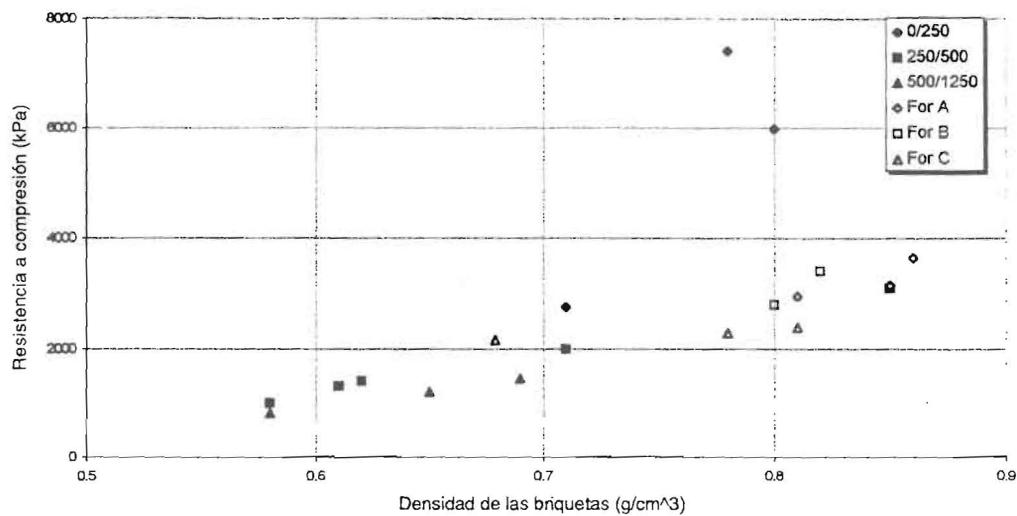


Figura 3. Variación de la resistencia a la compresión con la densidad en briquetas con 30 min de tratamiento térmico a 400°C, 45% de crudo y las granulometrías descritas en la Tabla 2.

térmico se observa que luego de la etapa inicial de pérdida de humedad, la combustión ocurre en tres etapas: la primera entre 250 y 400°C, correspondientes a una pérdida de peso del 28%, la segunda entre 400 y 475°C, correspondiente a 24% de pérdida de peso, y la tercera entre 475 y 550°C, donde se quema la fracción restante (42%). Con el tratamiento térmico, la pérdida de humedad ocurre en el mismo intervalo de temperatura que en el caso anterior, y las etapas de combustión se reducen a dos; una primera comprendida entre 250 y 375°C, que representa sólo el 7% del total de pérdida de peso, y una segunda entre 375 y 550°C, donde se quema el 85% del total de la muestra. Esto indica que el tratamiento térmico mejora las condiciones de combustión de las briquetas, al facilitar un quemado más uniforme y con menores emisiones de humo.

Efecto de la granulometría de la biomasa sobre las propiedades mecánicas de las briquetas

En la Figura 3 se muestra que en términos promedio, se registra un incremento de la resistencia a la compresión a medida que aumenta la densidad aparente de las briquetas tratadas térmicamente a 400°C por 30 min, preparadas con 45% de crudo y biomasa de distintos cortes granulométricos. Se observa además que para un valor de densidad fijo, aquellas briquetas con

biomasa de fracción granulométrica fina presentan la mayor resistencia a la compresión. En general se observó una mayor resistencia a la compresión en briquetas preparadas con biomasa cuya fracción granulométrica fina es superior al 50%. Los valores máximos de resistencia a la compresión se obtuvieron en briquetas con granulometría inferior a 250 mm, sin embargo, para estos casos se observó un desarrollo importante de fisuras y grietas exteriores durante el tratamiento térmico, que desmejoró notablemente el aspecto físico de las briquetas. Adicionalmente se cuantificó la pérdida de masa de las briquetas durante el tratamiento térmico para las distintas granulometrías de la biomasa empleada, encontrándose que aquellas briquetas con fracciones finas de biomasa presentaron un porcentaje de pérdida de masa promedio del 40%, casi el doble del correspondiente a las briquetas con biomasa cuya distribución granulométrica estaba formada por fracciones de los distintos cortes granulométricos (Formulación A, B y C). Esto justificó la selección de las briquetas preparadas con biomasa de fracciones granulométricas combinadas.

Efecto de la incorporación de coque retardado y cal

El coque retardado se incorporó en el patrón de mezcla a expensas de la biomasa (corteza de pino). Para proporciones de coque de hasta

10% no se observaron diferencias significativas en la compactación de la pasta y desmolde de las briquetas. Sin embargo, el empleo de proporciones mayores (20 y 25% de coque), dificultó notablemente el proceso de briquetado. A las mezclas con coque retardado se le añadió cal para contrarrestar el incremento en el contenido de azufre causado por el coque (ver Tabla 1); esta adición no modificó el comportamiento de la mezcla durante el briquetado.

Para incorporar mayor cantidad de coque, se redujo la proporción de crudo hasta un 40%, y se evaluó el efecto de añadir 15, 20 y 30% de coque, pudiéndose compactar la pasta y desmoldar las briquetas resultantes. Sin embargo, la incorporación de cal a estas formulaciones des-

mejoró el comportamiento de la mezcla en el proceso de briquetado, observándose además deformaciones apreciables durante el tratamiento térmico.

El incremento de la proporción de coque retardado en la formulación de las briquetas (Tabla 5) tiende a disminuir el contenido de cenizas y de materia volátil y a incrementar el carbono fijo, el poder calorífico y el contenido de azufre hasta niveles de 3%. La adición de cal para contrarrestar las emisiones de azufre durante la combustión, incrementa el contenido de cenizas por encima de 10%.

En la Figura 4 se resume el efecto sobre el nivel de emisiones de SO₂ de la adición de coque

Tabla 5
Efecto de la incorporación de cal y coque retardado de petróleo sobre las características de las briquetas combustibles

Formulación	% Cenizas	% Materia Volátil	% Carbono Fijo	% Azufre	PCS (cal/g)	Emisiones (Kg SO ₂ /10 ⁶ kJ)
CP50CN5	1,4	50,9	45,1	2,36	7966	1,41
CP45CN10	1,4	48,8	47,6	2,39*	7717	1,62
CP35CN20	1,1	45,9	51,1	3,01*	7491	1,88
CP30CN25	0,9	41,4	-	-	-	-
CP44CN5 ¹	10,7	57,0	30,3	2,17	7202	0,69
CP38.5CN10 ¹	12,3	51,1	34,5	2,4	7380	0,52

¹ Briquetas aditivadas con cal
* Antes del tratamiento térmico

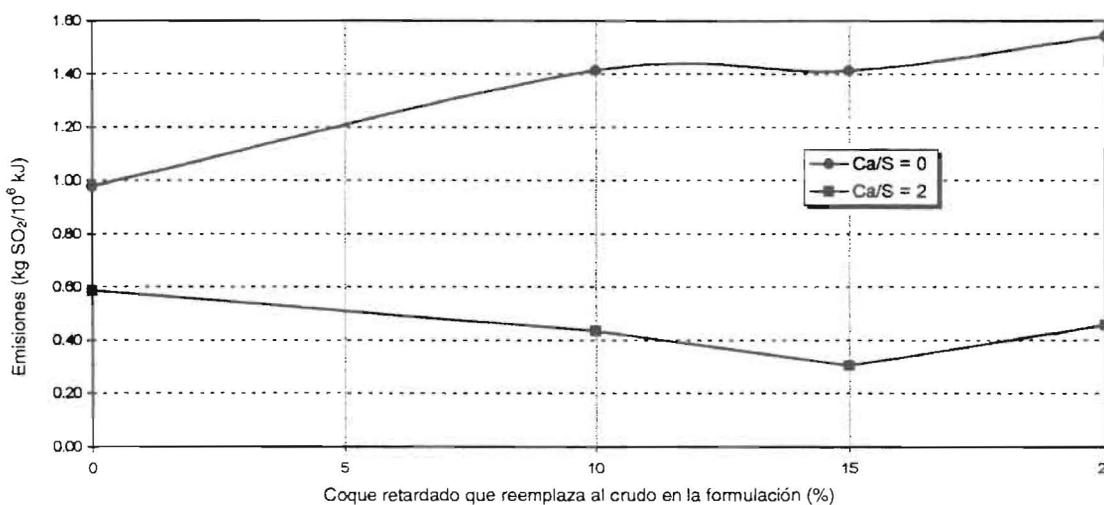


Figura 4. Efecto de la incorporación de cal y coque sobre las emisiones.

retardado de petróleo y cal, a expensas de la proporción de crudo, en briquetas con 55% de corteza de pino. En la medida que se reemplaza el crudo por coque retardado se observa un leve aumento en las emisiones de SO₂, mientras que si se añade cal a estas formulaciones, las emisiones de SO₂ tienden a disminuir a medida que se incrementa el contenido de coque retardado. Esto se puede explicar a partir de la forma empleada para calcular las emisiones (13), la que evidencia que cualquier cambio que tienda a incrementar el poder calorífico o la retención de azufre en las cenizas del combustible, tenderán a disminuir las emisiones de SO₂.

$$\text{Emisiones [kg SO}_2 / 10^6 \text{ kJ]} = \frac{4780(\%S_{eq})}{PSC[\text{cal} / \text{g}]}$$

La adición de cal puede causar mayor reducción en el poder calorífico que incremento en la retención del azufre en las cenizas, observán-

dose en consecuencia un aumento en el valor neto de las emisiones.

Por otra parte, la incorporación de coque de petróleo en la formulación mostró tener poco efecto sobre la pérdida de peso de las briquetas durante el tratamiento térmico, la densidad de éstas después del tratamiento térmico a 400°C por 30 min, fue similar, (0.77 g/cm³) independientemente de la adición de coque. Sin embargo, se observó una tendencia a la disminución de la resistencia a la compresión de las briquetas con el incremento de la proporción de coque en la formulación. Esto se puede asociar al hecho de que la granulometría del coque era similar a la fracción de mayor tamaño de la biomasa.

Comparación con otros combustibles sólidos

Para efecto de un análisis comparativo, en la Tabla 6 se resumen los resultados de las

Tabla 6
Valores típicos de caracterización para briquetas combustibles sólidas y la desarrollada en esta investigación

Parámetro de caracterización	Carbón combustible	Briquetas de carbón para uso doméstico	Briqueta doméstica comercial	Briquetas CP50,5 (aditivada con cal)
Análisis inmediato				
- Humedad (% peso)	0,7 - 1,2	10 - 18	8,4	2
- Cenizas (% peso)	4,6 - 6,2	10 - 20	9,7	7,9
- Mat. Vol. (% peso)	7,2 - 20,4	< 20	35,8	64
Análisis elemental				
-Carbono (% peso)	89,6 - 93,7		62,1	69,3
-Hidrógeno (% peso)	3,4 - 4,9		5,3	7,9
-Azufre (% peso)	0,7 - 1,1	< 1,0 - 2,0	0,34	2
-Oxígeno (% peso)	0,9 - 2,1		10,53	9,57
-Nitrógeno (% peso)	0,9 - 1,3		3,64	1,33
Poder calorífico superior (Kcal/Kg)	3860 - 8080	Lo más alto posible	5265	6915
Densidad (g/cm ³)	1,5	~1,07	-	0,83
Resistencia a compresión (kPa)	11760	2940 - 9800	Baja	3636
Temperatura de fusión cenizas (C)	1200 - 1300	-	1165	>1300
Emisiones (Kg SO ₂ /10 ⁶ kJ)	0,86 - 0,61	~ 0,80	0,30	0,73

principales propiedades que caracterizan al combustible sólido desarrollado en esta investigación, además de valores típicos reportados en la literatura y los de un combustible sólido comercial de uso doméstico. Obsérvese que el nuevo producto cumple con los requerimientos frecuentemente exigidos para combustibles destinados a uso doméstico. Adicionalmente, por su elevado poder calorífico, podría ser considerado un potencial sustituto del carbón que se emplea en plantas industriales como insumo energético.

Conclusiones

Se demuestra la factibilidad técnica de obtener briquetas combustibles a partir de la combinación de crudos pesados con corteza de pino Caribe, las cuales tienen un elevado poder calorífico, comparable a los combustibles sólidos disponibles en el mercado.

La formulación propuesta puede incluir coque retardado, a expensas de la biomasa y del crudo pesado.

La adición de cal incrementa la retención del azufre en las cenizas, pero disminuye el poder calorífico de las briquetas.

La granulometría de la biomasa y las condiciones de mezclado de las materias primas (temperatura y tiempo) influyen sensiblemente sobre el proceso de briqueteado y la resistencia mecánica de las briquetas.

La temperatura y tiempo de tratamiento térmico influyen sobre el poder calorífico y el contenido de materia volátil, y mejora el comportamiento de las briquetas durante la combustión.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CORPOVEN S.A. el apoyo financiero para la investigación.

Referencias Bibliográficas

1. Lowry, H. Ed., Chemical of coal utilization, Supply Vol., London- New York. 1963.
2. Flechas, G., y otros., La factibilidad nacional de las briquetas de carbón para uso doméstico: Primera entrega, Revista del Instituto de Investigaciones Tecnológicas, 22 (128) p:9-25. 1980.
3. Flechas, G. y otros., La factibilidad nacional de las briquetas de carbón para uso doméstico: Segunda entrega, Revista del Instituto de Investigaciones Tecnológicas, 23 (129) p:21-53. 1981.
4. Arsenejevis, T.; Roas, R.; Ikić, C. y Djolanić, S., Manufacture of briquetted fuel by using coal-separation waste with bituminous binder, Tehnika, 42(9), 1987.
5. Takasugi, K., Fuel briquet manufacture, Jpn. Kokai Tokkyo Koho. JP 86.221.288, 22 Sep. 1986.
6. Onozawa, A., Fuel briquets, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 86.62595, 31 Jun. 1986.
7. Lonchamp, D. y Navarre, F., Solid fuel from heavy oils of hydrocarbons and organic material, (IFP) Fr. Demande FR 2.561.253, 20 Sep. 1985.
8. Nippon Oil Co., Ltd., Solid fuel containig heavy petroleum-residue, Jpn. Kokai Tokkyo Koho. JP 57.151.697, 10 Sep. 1982.
9. Maruyama, T.; Fujishima, K.; Satamoto, K., Manufacture of solid fuels, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 85.262.891, 26 Dic. 1985
10. Nippon Petrochemical Co. Ltd., Solid fuels, Jpn. Kokai Tokkyo Koho., JP 84.170.199, 26 Sep. 1984
11. Kobayashi, M., Solid fuels from industrial wastes, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 82.147.94, 26 Mar. 1982
12. Derby, W., Solid fuel, PCT Int. WO 84 02717, Jul 19 1984, GB appl 82/36859, Dic. 30, 1982.
13. Instituto de Carbones de España. Manual de la industria carbonífera. Oviedo, España, 1992.

Recibido el 23 de Abril de 1996

En forma revisada el 17 de Mayo de 1997