

Boletín Ciencias de la Tierra (11): 65-79. 1992.

CONTENIDO Y FORMAS DE AZUFRE EN LOS CARBONES DE TITIRIBI
(Antioquia)

Isabel Rey Quijano*

RESUMEN

La región de Titiribí se caracteriza por presentar carbones de rangos bajos, medios y altos. En este trabajo se discute principalmente el contenido y formas de azufre con base en la Environmental Protection Agency.

ABSTRACT

The region of Titiribí is characterized for having coals of different ranges; low, medium and high. In this study the discussion is centered on the contents of different forms of sulfur according to the parameters given by the Environmental Protection Agency.

INTRODUCCION

El azufre en el carbón es un elemento perjudicial, no solo desde el punto de vista económico sino también por sus efectos contaminantes.

Dados los efectos negativos del azufre en la combustión del carbón, se llevó a cabo en este trabajo, el análisis sobre contenido y forma de azufre en 30 muestras de carbón de

* Profesora Asociada, Universidad Nacional de Colombia.
Facultad de Minas, A.A. 1027, Medellín.

Titiribí, con el fin de definir si son bajos o altos en azufre y por lo tanto determinar si pueden existir restricciones para su consumo.

Dentro del trabajo, se realizó el muestreo en minas en explotación de las cuales se seleccionó un frente en actividad. Una vez escogido el frente, se limpió la superficie expuesta al aire y se procedió a cortar un canal de ± 18 cm de ancho por 5 cms de profundidad de techo a piso del manto de carbón perpendicularmente a la estratificación, recogién dose ± 10 kilos de carbón. Las muestras de producción se tomaron en el patio de la mina, dividiendo la pila de carbón en 4 lotes y estos se subdividieron de acuerdo con su dimensión. En total se recolectaron 28 muestras de canal y 2 muestras de producción, localizadas en el mapa de la figura 3 la muestra original se mezcló y se cuarteó hasta obtener ± 1 Kgr. el cual se cuarteó nuevamente y se molió a malla -60 siguiendo la norma ASTM- D197.

El análisis de azufre se hizo de acuerdo con la norma ASTM-D3177 método de combustión de alta temperatura y las diferentes formas de azufre teniendo en cuenta la norma ASTM-D2492.

GENERALIDADES

La cantidad de azufre y la forma como ocurre en los carbones, son parámetros con una gran influencia sobre su mercadeo.

Generalmente el contenido de azufre varía desde 0.1% hasta más del 10% (en base seca), siendo los de menos de 1% la mayoría.

El azufre se presenta en tres formas: azufre de sulfatos, azufre pirítico y azufre orgánico, clasificándose los dos primeros como azufre inorgánico.

Este azufre inorgánico generalmente ocurre en la forma de minerales sulfurosos, pequeñas cantidades de minerales sulfatados y tal vez azufre elemental.

Aunque el azufre orgánico se ha estudiado muy poco, se considera asociado con el carbono orgánico del carbón.

La figura 1 muestra las áreas sobre las cuales el azufre causa efectos negativos desde la minería hasta su utilización.

Generalmente carbones con 1% de azufre se consideran bajos en azufre, de manera que porcentajes por encima de 1% indica carbones altos en azufre. Sin embargo la EPA (Environmental Protection Agency) considera que para determinar carbones altos o bajos en azufre hay que relacionar el contenido de azufre total con el contenido de energía en BTU del carbón. Así que según la EPA las termoeléctricas no deben arrojar a la atmósfera cargas mayores de 1.2 libras de SO_2 por cada millón de BTU generados por el carbón. De acuerdo con estos límites los carbones con porcentajes mayores de 0.6 libras de azufre/ millón de BTU son bajos en azufre.

Para determinar si un carbón es o no bajo en azufre se puede utilizar formulas empíricas, como la siguientes:

$$\text{libras azufre/ millón de BTU} = \frac{10.000 \times \% \text{ azufre}}{\text{BTU/ libra}}$$

o simplemente determinarlo utilizando el nomograma de la figura 2.

Los modos de ocurrencia del azufre también afectan el mercado debido a que algunos de ellos son fácilmente removibles mientras que otros no lo son. Por ejemplo, algunas piritas se pueden remover utilizando técnicas gravimétricas pero el azufre orgánico no puede ser separado por estos medios, por lo tanto es necesario utilizar medios químicos drásticos, lo cual hace menos rentable el uso del carbón.

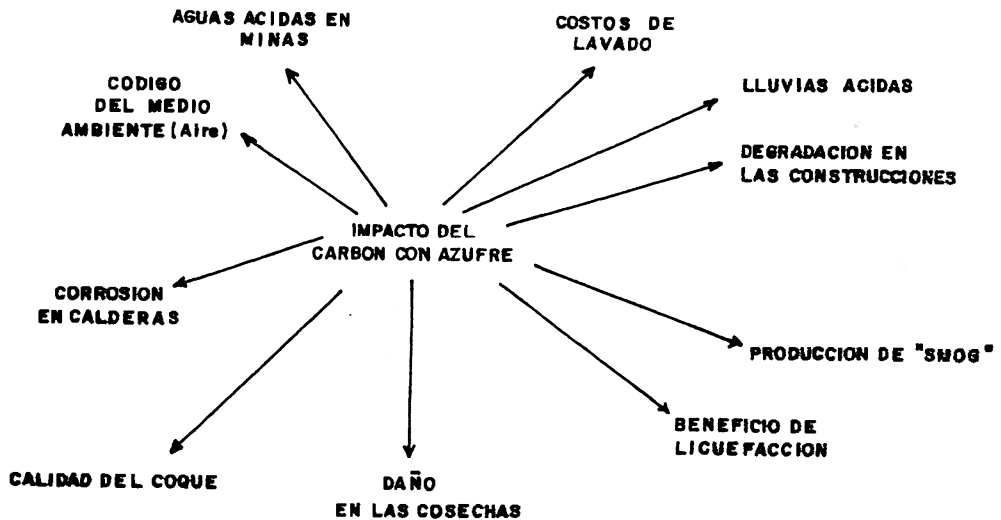
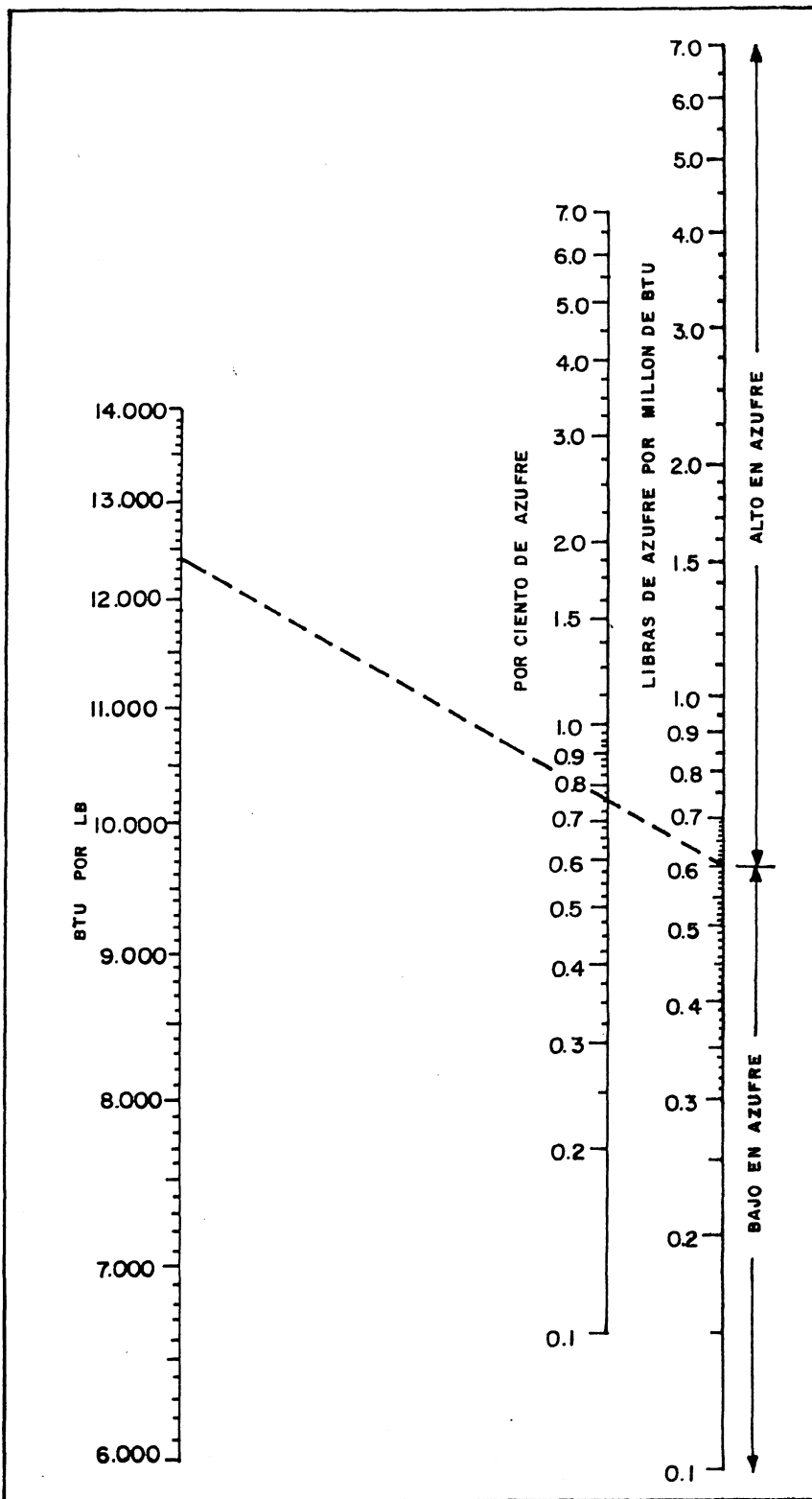


FIG. 1. Impacto causado por la utilización de carbones con azufre (Casagrande, 1.983)



NOTA: PARA CONVERTIR A LB DE SO₂ POR MILLON DE BTU SE MULTIPLICA POR DOS.

FIG. 2. Nomograma para definir Azufre Bajo y Alto en carbones (Miller and R.E. Turley, sin fecha)

La producción económica de hierro está directamente relacionada con el contenido de azufre de los carbones utilizados para producir el coque en los altos hornos, ya que los aditivos que se usan para remover el azufre (tales como la caliza) durante la formación del coque, son caros. Esto significa, que la cantidad de escoria se incrementa debido al aumento de aditivos y por lo tanto se incrementan los costos.

El SO_2 , generado en la combustión de carbones con azufre es la causa de mayores problemas ambientales. Se piensa que los escapes de SO_2 durante la combustión del carbón son los causantes de problemas respiratorios, daños en las plantas, y lluvias ácidas. Estas lluvias deterioran la parte exterior de las construcciones, provocan el decrecimiento en los niveles de pH de aguas estancadas y causan daños a la vegetación.

Las lluvias ácidas se forman por la reacción del SO_2 con vapor de agua en la atmósfera produciendo ácido sulfúrico, el cual es muy corrosivo.

De esta manera el azufre en los carbones es indeseable, por lo tanto es importante conocer su modo de ocurrencia y su distribución con el fin de desarrollar eficientes procesos de remoción.

Tanto, durante como después de la minería, el drenaje de aguas ácidas, constituyen un problema serio de polución. Estas aguas se producen por la oxidación de la piritita y la subsecuente solubilización de los productos ya sea en la mina, en las pilas de carbón etc....Debido a su naturaleza ácida tienen un impacto ecológico sobre las corrientes a las cuales ellas fluyen.

CONTENIDO Y FORMAS DE AZUFRE EN LOS CARBONES DE TITIRIBI

Las condiciones geológicas, bioquímicas y geoquímicas que controlan la incorporación de azufre orgánico durante la formación de carbón son muy complejas y fácilmente se alteran. Por lo tanto la cantidad de azufre en los carbones varía de una cuenca a otra, en la misma cuenca e inclusive en su mismo manto. Por ejemplo, los carbones del Cerrejón varían de 0.44 a 1.37% de azufre, los del Norte de Santander (Tasajero) de 0.70 a 2.31% de azufre y los de Amagá de 0.30 a 2.37% de azufre.

La variabilidad del contenido total, las formas de azufre y los modos de ocurrencia de las diferentes formas en un manto en particular, puede generar problemas tanto con el planteamiento y desarrollo de la mina como con los requerimientos y estrategias del mercado.

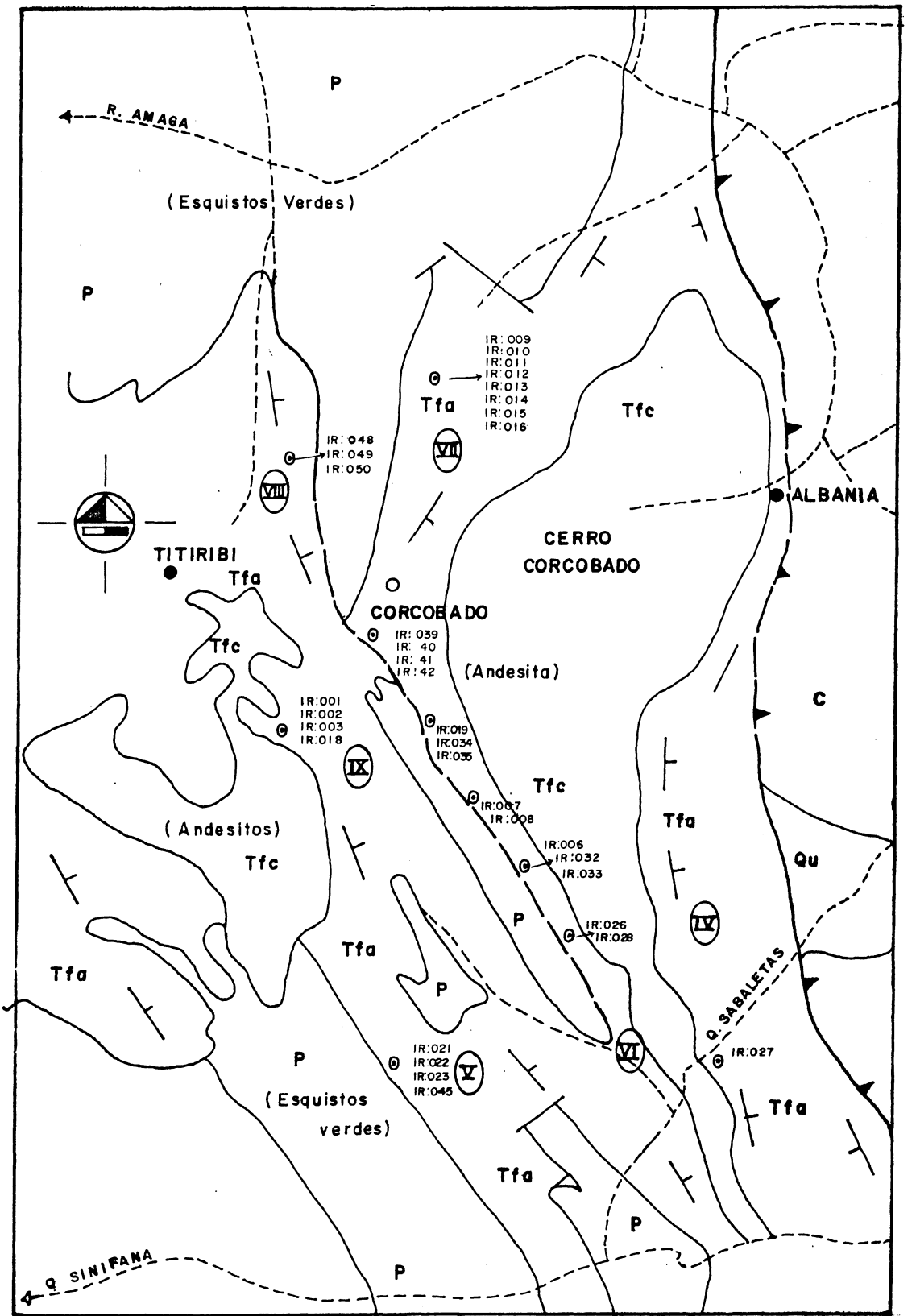
Los carbones de Titiribí están segregados de la formación Amagá (Gonzalez, 1976). Estos carbones hacen parte de los bloques carboníferos IV, V, VI, VII, VIII y IX definidos por Ramírez (1991) (Fig. 3)

El rango de azufre total de los carbones analizados en las cercanías de Titiribí varía de 0.3 a 3.7% (base seca), sin embargo la mayoría de los datos caen en un rango entre 0.4 y 0.9%. (Tabla 1).

En la Tabla 1 se logra observar una ligera tendencia de los carbones de alto rango a contener porcentajes de azufre total más altos.

TABLA 1. Contenido y Formas de Azufre en los Carbones de Titiribí

Muestra	Bloque	Azufre CarboníferoTotal (1h)	SO ₄	FeS ₂	Azufre Orgánico	
IR-027	IV	0.69	0.002	0.045	0.64	
IR-021	V	0.42	0.001	0.032	0.39	
IR-022		0.46	0.011	0.067	0.38	
IR-023		0.53	0.022	0.018	0.49	
IR-045		0.69	0.001	0.074	0.61	
IR-006	VI	3.70	0.164	1.512	2.02	
IR-007		1.69	0.120	0.603	0.97	
IR-008		0.56	0.005	0.006	0.55	
IR-019		0.47	0.001	0.066	0.40	
IR-026		0.53	0.003	0.052	0.48	
IR-028		0.69	0.014	0.037	0.64	
IR-032		1.38	0.047	0.410	0.92	
IR-033		0.80	0.007	0.550	0.24	
IR-034		0.71	0.075	0.021	0.61	
IR-035		0.67	0.009	0.051	0.61	
IR-039		0.38	0.004	0.066	0.31	
IR-040		0.65	0.006	0.021	0.62	
IR-041		0.59	0.006	0.019	0.57	
IR-042		0.62	0.014	0.006	0.60	
IR-009		VII	0.73	0.004	0.066	0.66
IR-010			0.93	0.014	0.045	0.87
IR-011	0.88		0.006	0.047	0.83	
IR-012	0.67		0.010	0.039	0.62	
IR-013	1.06		0.009	0.027	1.02	
IR-014	0.67		0.010	0.011	0.65	
IR-015	0.43		0.009	0.016	0.41	
IR-016	0.52		0.001	0.022	0.52	
IR-048	VIII	0.83	0.001	0.144	0.69	
IR-049		0.99	0.011	0.255	0.72	
IR-050		0.76	0.041	0.029	0.69	
IR-001	IX	1.06	0.013	0.240	0.81	
IR-002		1.16	0.029	0.260	0.87	
IR-003		1.16	0.087	0.576	0.50	
IR-018		1.05	0.118	0.066	0.87	



Qu Cuaternario
 C Cretáceo
 P Paleozoico
 ↙ Falla Inversa
 Tfc F. Combia
 Tfa F. Amagá
 } Terciario
 ⊙ Muestra de Carbón

FIG. 3. Mapa geológico general del principal distrito carbonífero de Antioquia (Grosse 1.926, tomado de Ramirez, 1.991)

Azufre de Sulfatos

Los minerales sulfatados encontrados en los carbones en general, son muchos (sulfatos de Fe, Ca, Na, K, Mg, etc.) algunos de los cuales derivan de la meteorización de la pirita durante el manipuleo de la muestra. Sin embargo la mayoría del azufre sulfato en los carbones proviene del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o de la barita (BaSO_4).

Los niveles de azufre sulfato hallados en los carbones de Titiribí son muy pequeños comparados con el azufre orgánico y pirítico, pues varía de 0% a 0.16% (Tabla 1), sin embargo la mayoría de los datos se concentran en un rango que varía de 0% a 0.009%. Las muestras IR-006; IR-007, IR-008) muestran los valores por encima de 0.1%, posiblemente se debe a que las muestras estaban algo meteorizados, ya que parece ser que el azufre sulfato en carbones frescos es muy bajo pero en carbones meteorizados es apreciablemente alto.

Estos niveles de azufre no causan impacto durante la utilización del carbón, pero sí, en los sitios de depositación de las cenizas cuando no se impermeabilizan de las aguas superficiales y subterráneas.

Azufre Elemental

El azufre elemental se presenta en los carbones en general, en pocas cantidades (0.1%), aun en carbones altos en azufre. Este nivel tan bajo hace que no tenga influencia sobre la evaluación de un carbón, por lo cual esta forma de azufre no se incluye dentro de los análisis próximos

Azufre Pirítico

La pirita (FeS_2) generalmente es la forma dominante de azufre inorgánico en la mayoría de los carbones.

El término pirita se utiliza usualmente para describir el disulfato de hierro (FeS_2) en carbones, sin embargo existen dos formas con la misma fórmula pero diferentes estructura cristalina; la pirita es isométrica (cúbica) mientras la marcasita es ortorrómbica.

Al hacer el estudio petrográfico de los carbones de Titiribí se encontró que la pirita ocurre de 4 maneras: a) rellenando fracturas con un buen desarrollo de cristales; b) reemplazando completamente las esclerotinitas; c) diseminadas en cristales y agregados irregulares de diferentes tamaños en los macerales especialmente en las vitrinitas y d) en estructuras framboidales dentro de las vitrinitas y a lo largo de las fracturas. Esta presentación de la pirita indica la presencia de azufre pirítico singenético y epigenético en los carbones.

El contenido de azufre pirítico en los carbones de Titiribí varía de 0.01% a 1.5% (Tabla 1), pero en su mayoría están por debajo de 0.07%.

Es posible que esta variabilidad se deba a su origen. En algunas muestras (IR-033; IR-032; IR-001; IR-002; IR-003; IR-048; IR-049; IR-006; IR-007) el contenido de azufre pirítico es muy alto, debido probablemente a que en estos carbones se encuentran las diaclasas, en su mayoría, rellenas de sulfuros de hierro, es decir, por azufre epigenético.

El azufre epigenético con algunas limitaciones se puede retirar del carbón por métodos gravimétricos. Por lo cual el valor de éste puede ser indicativo de la cantidad de azufre que es susceptible de eliminación por métodos de separación convencionales.

Azufre orgánico

Se conoce muy poco sobre la estructura del azufre orgánico en carbones, posiblemente debido a su origen tan complejo en los procesos de formación del carbón. El resultante de estos procesos es su componente de azufre orgánico difícilmente removible. Por lo tanto uno de los problemas mas significativos con respecto a este tipo de azufre es el desarrollo de técnicas para su remoción.

La cantidad de azufre orgánico varía ampliamente. En Titiribí, el azufre total es casi enteramente orgánico con rangos entre 0.2% y 2%, teniendo en cuenta que la mayoría de los datos varían de 0.2% a 0.8%.

Entre el contenido de azufre orgánico y azufre pirítico existe una relación tanto en carbones altos o bajos en azufre. Según esta relación carbones bajos en azufre tienen más azufre orgánico que pirítico, mientras carbones altos en azufre generalmente contienen cantidades cercanas o iguales (Casagrande, 1983).

En el caso de los carbones de Titiribí (Ver Tabla 1) esta relación se cumple.

TABLA 2. Límites de la EPA para los carbones de Titiribí

Muestra de SO ₂ /	BloqueCarbonífero(1h)	Poder Calorífico BTU/Lbrs. Millón de BTU	Libras de Azufre/ Millón de BTU	Libras de SO ₂ / Millón de BTU	
IR-027	IV	14.499	0.48	0.96	
IR-021	V	12.413	0.34	0.68	
IR-022		12.480	0.37	0.74	
IR-023		11.636	0.46	0.92	
IR-045		12.339	0.56	1.12	
IR-006	VI	12.887	2.87	5.74	
IR-007		12.887	1.31	2.62	
IR-008		13.329	0.42	0.84	
IR-019		11.981	0.39	0.78	
IR-026		12.744	0.41	0.82	
IR-028		13.139	0.53	1.06	
IR-032		13.943	1.00	2.00	
IR-033		14.624	0.55	1.10	
IR-034		12.854	0.55	1.10	
IR-035		12.926	0.52	1.04	
IR-039		12.978	0.29	0.58	
IR-040		13.410	0.48	0.96	
IR-041		13.132	0.45	0.90	
IR-042		13.506	0.46	0.92	
IR-009		VII	12.023	0.61	1.22
IR-010			11.818	0.79	1.58
IR-011	12.890		0.68	1.36	
IR-012	13.145		0.51	1.02	
IR-013	13.517		0.78	1.56	
IR-014	13.849		0.48	0.96	
IR-015	13.473		0.32	0.64	
IR-016	13.870		0.37	0.74	
IR-048	VIII	13.790	0.60	1.20	
IR-049		14.398	0.69	1.38	
IR-050		13.259	0.57	1.14	
IR-001	IX	14.296	0.74	1.48	
IR-002		14.927	0.78	1.56	
IR-003		14.601	0.79	1.58	
IR-018		14.131	0.74	1.48	

CONCLUSIONES

En general los carbones de Titiribi son bajos en azufre (Tabla 2).

La mayoría de los carbones no tienen restricciones ambientales (con respecto al azufre) para ser utilizados en las termoeléctricas, ya que la EPA ha establecido una relación de 1.2 libras de SO_2 /millón de BTU (considerando que la mitad de este peso está dado por el O_2 de la molécula SO_2).

Los carbones altos en azufre, contienen un porcentaje apreciable de azufre piritico epigenético, el cual puede ser removido por procesos físicos de molienda y lavado.

BIBLIOGRAFIA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 1984. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, ASTM. Volúmenes 09.01: 1028 p.

CASAGRANDE, D. J., 1983. Handbook on Coal Sulfur. Exxon Production company, Houston: 93 p.

GONZALEZ, H., 1980. Geología de las planchas 167 y 187. Bol. Geol. Ingeominas. Bogotá. 23 (23): 1-174.

MILLER, R.D. and Turley, R.E., (sin fecha). Coal Age Operating Handbook of Preparation: 218-219.

RAMIREZ, P., 1988. Introducción a la Valorización de Carbones, Facultad de Minas, Medellín inédito: 135 p.

RAMIREZ, P., 1991. Carbones de Rangos Medios y Altos en la Formación Amagá (Antioquia) Memorias 1er. Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología del Carbón, Medellín: 27-44.

STACH'S,E, et al, 1982. Coal Petrology 3d. Ed. Gebrueder Borntraeger Berlín: 533 p.

