

18460

CATALOGADO



I N D I C E

- Elaboración de coke acicular	Pág 1
- Coke de Petróleo en Brasil	" 23
- Electrodo de Grafito	" 37
- Brea de Petróleo	" 62

-----o-----

Téc. Quím. Leonardo Carlos Espeleta

E L A B O R A C I O N D E

C O K E A C I C U L A R

ELABORACION DE COKE ACICULAR

INTRODUCCION

Las unidades de coking se han considerado hasta ahora, como un medio para transformar en productos más rentables los fuel-oils residuales, de poca demanda y cuya venta produce cada vez menos beneficios.

En los procesos utilizados de fabricación (Coking Fluido y Coking retardado) el coke obtenido se cataloga como un subproducto y sus propiedades son una resultante de características de diseño y condiciones operativas que tienden a obtener el máximo rendimiento en destilados.-

Tenemos, sin embargo en la actualidad una corriente de opinión cada vez más firme, en que el coke de petróleo debe ser considerado, no como el último de los productos residuales obtenidos en los procesos de refinación, sino que es posible ver aumentada su rentabilidad haciendo un uso más racional de su uso actual y promoviendo a la diversificación de su consumo.

~~Conviene aclarar que~~ ~~la diferencia de otros subproductos~~ del petróleo es muy poco lo que se ha publicado sobre los progresos logrados en el conocimiento del coke, llama la atención el analizar de dos publicaciones distantes en veintitrés años (1944/1967) que ambas comenten en su introducción lo poco que se conoce al respecto y al difícil que es obtener información sobre el mismo.

USOS DEL COKE DE PETROLEO

El coke obtenido a partir de petróleo se consume principalmente en la fabricación de electrodos para la producción de aluminio, y como combustible. Se lo utiliza además en la elaboración

TABLA N-1
USOS DEL COKE DE PETROLEO

1 - COKE DE PETROLEO DIRECTO (GREEN COKE)

<u>COMBUSTIBLE</u>	<u>COKE REACTIVO</u>	<u>COKE METALURGICO</u>
CALDERAS	CARBURO DE Ca.	PARA FUNDICION
HORNOS DE CAL.	CARBURO DE SI	ALTOS HORNOS
HORNOS DE CEMENTO	CARBURUS DE B, W, Mo, etc.	HORNOS DE CUBA
MANUFACTURA DE GAS		
USO DOMESTICO		

2 - COKE DE PETROLEO CALCINADO

<u>PRODUCTOS DE CARBON</u>	<u>PRODUCTOS DE GRAFITO</u>	<u>METALURGIA DE ACERO</u>	<u>METALURGIA NO FERROSA</u>
ELECTRODOS PARA HORNOS ELECTRICOS	ELECTRODOS PARA HORNOS ELECTRICOS	DESOXIDANTE	ELECTRODOS PARA IND. DE ALUMINIO
RECUBRIMIENTO INTERIOR DE HORNOS	ANODOS		REFINACION DE TITANIO
FABRICACION DE MOLDES	REACTORES ATOMICOS		
CEMENTOS Y PASTAS DE CARBON	OBJETOS PARA LA INDUSTRIA		
BRIQUETAS			
OBJETOS PARA LA INDUSTRIA			

de carburos, coke metalúrgico, grafito artificial, etc.. En la tabla 1 se han ordenado esos consumos según se lo utilice directamente o calcinado.

La calcinación es un proceso obligado cuando se lo destina a la fabricación de electrodos. En esencia es un tratamiento a alta temperatura que aumenta la relación Carbono/Hidrógeno desde 20 hasta 1.000 ó más. A medida que se eleva la temperatura, disminuye el contenido de volátiles, y para muchas finalidades, se considera que la devolatilización y la deshidrogenación se completan alrededor de los 1.500 °C, dando lugar a un carbon amorfo, de alta pureza, adecuado para distintas industrias de electroprocesamiento. Cuando se aumenta la temperatura de 2.000 a 2800°C se produce un crecimiento definido de cristales, tal como se puede apreciar en los espectros de difracción con rayos X, obteniéndose lo que se denomina grafito coloidal..Este proceso de calcinación permite obtener materiales con características especiales: Se maquina con facilidad, tienen una elevada conductividad térmica y eléctrica, resisten shocks térmicos y son químicamente inertes y resistentes a la corrosión.

De acuerdo a estadísticas del año 1966, el consumo de coke de petróleo en el mundo, excluidos los países socialistas se distribuyo de la siguiente manera:

Fabricación de aluminio	46 %
Combustible	31 %
Carburos, aleaciones ferrosas y coke de fundición	14 %
Productos de Carbon y Grafito	9 %

FABRICACION DE ALUMINIO: Se observa que el mayor porcentaje se usa en la fabricación por reducción electrolítica del aluminio en forma de ánodos y cátodos. El consumo de carbon en el cátodo es muy bajo , dura alrededor de 1.000 días, sin embargo los ánodos consu-

men de 0.40 a 0.45 Kg. de carbón por Kg. de aluminio metálico obtenido, lo que representa un ítem muy importante por su costo, en la fabricación de aluminio. Es por ello que se exige, además de su baja resistividad eléctrica, una elevada tendencia a resistir la compresión y una elevada resistencia a la penetración y erosión por los constituyentes fundidos del baño. En la tabla 2 se dan las características de la producción estimada de aluminio hasta 1974, y los correspondientes consumos de coke.

TABLA 2

Producción estimada de aluminio mundial (excepto países socialistas) y sus necesidades de coke.

Año	Producción de aluminio en toneladas	Necesidades de coke virgen, ton.
1969	8.000.000	4.800.000
1970	9.000.000	5.400.000
1971	10.000.000	6.000.000
1972	11.000.000	6.600.000
1973	12.000.000	7.200.000
1974	12.000.000	7.200.000

En nuestro país esta prevista la producción de 140.000 Ton. de aluminio lo que requerirá alrededor de 84.000 Ton. de coke virgen.

COMBUSTIBLE: Se considera que la cantidad utilizada como combustible 31% del total es demasiado alta. C. Scott, especialista de Collier Carbon, juzga que se debe en parte a que mucho del coke obtenido es de baja calidad, y en parte a que los cokes de buena calidad se encuentren muy alejados de los centros de consumo más retributivos. Quizás este porcentaje se justifique en los países pobres en carbón

siendo el caso de Japón, que debiendo recurrir a la importación para atender a sus necesidades de combustibles sólidos, ha destinado en el año 1965 a la producción de gas de agua el 31 % del consumo total de coke de petróleo (1.000.000 de toneladas), del cual importa el 92% especialmente de U.S.A., U.R.S.S. y China (Ver tabla 3). Ello debe ser, sin lugar a dudas, una consecuencia del precio comparado a otros carbones, como antracita y hulla.

TABLA 3

Consumo de Coke de petróleo en Japón
Año 1965

	<u>Toneladas</u>	<u>%</u>
Producido en el país	82.490	7,8
Importado	974.981	92,2
	<u>1057.471</u>	<u>100,0</u>
Consumido como combustible	327.000	31,0

En U.S.A., país rico en Carbón y que en la actualidad tiene una capacidad de producción de 29.300 Ton/día de coke de petróleo, se utilizó como combustible en el año 1968, alrededor del 25 % del total producido.

En realidad este valor representa el 43 % del consumo interno de coke de petróleo en ese país, dado que ese año exportó cerca del 41 % de su producción. (Ver tabla 4).

La Great Lakes Carbon prepara anualmente más de 10 millones de toneladas del denominado coke P-C, utilizado en los altos hornos y que contiene del 5 al 15 % de coke de petróleo. En U.S.A. este mercado representa unas 3.000 Ton/día de coke de petróleo.

Otros consumos importantes como combustible son los de

la industria del cemento, y en generadores de vapor, especialmente en las zonas de influencia de las grandes refineries de petróleo.

TABLA 4

U.S.A. - Año. 1968
Ton/día

Total producido	24.950
Destinado al consumo interno	14.700
Destinado a la exportación	10.250
Utilizado como combustible en el país.	6.300

La Great Lakes Carbon prepara anualmente una gran cantidad de este producto, en nuestro país el consumo de coke de petróleo es alrededor del 60% del total para ser utilizado como combustible, siendo las industrias de la cal y el cemento las que absorben las mayores cantidades (174.000 Ton estimadas para 1969) Esto es consecuencia de la acción ejercida por Y.C.F. a partir de 1963, cuando los grandes stocks acumulados hacían imperiosa la necesidad de colocarlos en el mercado consumidor del país. El cambio a otro tipo de combustible impondría la necesidad de adecuar previamente esos hornos.

Nos encontramos así comparando la situación con otros países con lo siguiente: 1º) Un consumo excesivamente alto, especialmente en industrias donde podría ser reemplazado por otro tipo de combustible y 2º) El coke utilizado está por su calidad, entre los mejores del mundo.

Esto que parece un desfilfarro, obedece a una situación real cuyo análisis debe hacerse a la luz de otros factores técnicos y/o económicos vinculados con esas industrias.

Cabe agregar que una fuente importante de petróleo de bajo contenido en azufre y en consecuencia apto para elaborar coke

de buena calidad la forman algunos países del Continente Africano, que por razones políticas no permiten el ingreso de compañías internacionales en el mercado del carbon, esto puede representar el interés de las empresas que dominan el mercado mundial de coke, para abastecerse en nuestro país o bien para la instalación de fábricas locales para su calcinación.



FABRICACION DE CARBUROS : De los carburos obtenidos a partir del coke de petróleo, el de calcio es el de mayor importancia, siguiendole en orden el de silicio o carborundum, utilizado como medio de pulimento, para afilación, como revestimiento de hornos, etc.

GRAFITO SINTETICO : La mayor parte del grafito sintético es consumido como electrodos, para los procesos electrotérmicos en los hornos eléctricos. Tambien son utilizados en la industria química pesada. Los ánodos de grafito son indispensables para la fabricar hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, cloro y para refinar magnesio y titanio. Entre otras aplicaciones se pueden mencionar las de moderador en reactores nucleares, elementos eléctricos, materiales para cojinetes, empaques, sellos, etc.

ESPECIFICACIONES DEL COKE DE PETROLEO

En la tabla 5 se dan las especificaciones de calidad que se exigen en los distintos usos del coke. Las mismas pueden ser ordenadas en tres ítems fundamentales:

- 1- Contenido de volátiles
- 2- Contenido de contaminantes
- 3- Propiedades térmicas y eléctricas.

Los dos primeros rigen para casi todos los usos y los valores máximos admitidos dependen fundamentalmente de las caracte-

TABLA Nº 5

ESPECIFICACIONES PARA EL COKE DE PETROLEO SEGUN SU USO

		COKE METALURGICO	COKE PARA ABRASIVOS	COKE PARA CARBUROS	COKE PARA FUNDICION	COKE PARA ALUMINIO		COKE PARA ELECTRODOS		ANALISIS TIPICO EN	
						VIRGEN	CALCINADO	VIRGEN	CALCINADO	D.L.P.	L. de C.
Materias Volátiles	% en peso	4,5 - 8	9,0	10 - 15	12	10 - 12	-	8	-	11,0	8,2
Cenizas	% en peso	0,75 ó menos	1,0	0,2 - 1,0	0,25 - 0,73	0,25	0,34	0,35 máx.	0,40 máx.	0,25	0,2
Azufre	% en peso	0,5 ó menos	1,0	0,5 - 1,0	1,6	1,5	1,5	1,5 máx.	1,5 máx.	0,43	0,4
Calcio	% en peso									0,01	0,0
Hierro	% en peso									0,01	0,0
Silice	% en peso					0,02 máx.	0,02 máx.	0,04 máx.	0,04 máx.	0,013	0,0
Aluminio	p.p.m.					150-200 máx.	200-260 máx.	150 máx.	150 máx.	28	13
Niquel	p.p.m.					150-200 máx.	200-260 máx.	150 máx.	150 máx.	17	55
Sodio	% en peso										0,0
Humedad	% en peso					7				0,8	0
Resistividad	Ω /pulg ³						0,04 máx.		0,038 máx.		
Densidad real	grs/cm ³						2,06 - 2,08		2,06 - 2,11		1,
Densidad aparente	grs/cm ³						0,8		0,91	0,97	
Tamaño de partículas % mayor de 6"							40		40		
Tamaño de partículas % menor de 4"				1/2"-10 mesh		100		100			
Coef. de expansión térmica 1/°C									5x10 ⁻⁷ máx.		
Fuente de información		Proceedings API-1959		Guthrie 1960	Weber O.G.J. 1954	Collier Carbón Chemical Corporation - 1969				1969	

rísticas de la industria que lo emplee. Tal es el caso de la industria del aluminio que especifica límites en el contenido de sílice, vanadio y níquel, o el de la fabricación de carburos que lo hace respecto al fósforo.

Para el coque utilizado en la fabricación de electodos se agregan además las exigencias relacionadas con sus propiedades térmicas y eléctricas, dadas por el coeficiente de expansión térmica y la resistividad.

En las dos últimas columnas se dan como referencia los análisis típicos de los coques que se producen en las destilerías de Luján de Cuyo y La Plata.

Satisfacer todos estos requerimientos exige conocer de que manera y en que medida se pueden modificar esas características durante el proceso de elaboración.

El contenido de volátiles depende fundamentalmente de la temperatura que se alcanza en la operación de coking, y en menor grado del tiempo y caudal de vaporizado, de la presión de trabajo, y de otras variables de menor significación.

El gráfico N°1 muestra la relación existente entre el contenido de volátiles y la temperatura. Se observa una pendiente pronunciada en el rango de 450 a 520°C, mientras que por encima de esta temperatura la curva se hace asintótica.

Los contaminantes están relacionados con la naturaleza del petróleo crudo del cual se obtiene la carga, y también con los procesos a que es sometido el mismo durante las etapas previas de elaboración. Así por ejemplo, los compuestos de azufre pueden ser eliminados en los procesos de cracking o hidrotreatment. Normalmente las cargas de las unidades de coking están constituidas por los productos residuales de las unidades de destilación atmosférica o al vacío que no son sometidos a tratamientos previos, por lo que en los mismos se concentra el contenido de azufre y contaminantes

metálicos que posteriormente se acumularan en el coke.

En el gráfico N° 2 se representa una correlación empírica dada por Nelson, que permite estimar el contenido de azufre del coke a partir del existente en el crudo. Para crudos de Comodoro Rivadavia se puede tomar un valor de 1,3 a 1,5.

Las propiedades térmicas y eléctricas que se mencionan en las especificaciones para electrodos, estan relacionadas con las características estructurales del coke utilizado. Se ha encontrado que los cokes más adecuados para fabricar electrodos de grafito, muestran una alineación de sus partículas, dando a la masa un aspecto estriado. Son tambien de una porosidad muy inferior a la de un coke común, y el espectro de difracción obtenido con rayos X muestra una orientación definida de sus cristales, cosa que no es observada en el coke común. Esta alineación preferencial de las partículas y su menor porosidad puede ser valorada por medidas físicas, como la conductividad eléctrica y el coeficiente de expansión térmica.

COKE ACICULAR

Podemos entonces definir dos tipos de coke, un coke común obtenido a partir de cargas y procedimientos convencionales y otro de características particulares y especialmente adecuado para fabricar electrodos de grafito de alta calidad.

Las distintas características externas de estos dos tipos de cke, permite diferenciarlos a simple vista, y de acuerdo a ello reciben las siguientes denominaciones:

1- Coke Esponja

Se denomina así al coke convencional obtenido con cargas de crudos reducidos o asfaltos.

Este coke se caracteriza por su elevada porosidad, que la da un aspecto esponjoso y por su color gris oscuro.

2- Coke Acicular: Presenta poros de forma más alargada que esférica. Es menos poroso. Tiene una apariencia estriada y su color es gris. molido a tamaño fino tiene un color grisáceo con brillo metálico y estructura acicular.

ELABORACION DE COKE ACICULAR: PATENTES

La elaboración de coke acicular ha dado lugar a dos patentes, la de F.L. Shea, de la Great Lakes Carbon, y la de Hackley, de Continental Oil.

Describiremos a continuación la primera de ellas que data del 25 de Diciembre de 1956.

El autor basa su invento en dos condiciones fundamentales y no excluyentes que son

1- Preparación de la carga o pretratamiento, donde por diversas técnicas se eliminan aquellos compuestos indeseables que forman el coke a baja temperatura, y por razones que dice desconocer, interfieren en la orientación de los cristales. Menciona como compuestos indeseables aquellos constituyentes que, como los asfaltenes polimerizan con facilidad, formando partículas sólidas durante las primeras etapas del coqueo. ~~Estos sólidos se dispersan en el resto de la masa...~~ durante el período crítico, es decir, durante el estado de alta viscosidad, previo a la solidificación.

2- Condiciones operativas adecuadas que permitan mantener un gradiente térmico mínimo a través de toda la masa, y condiciones de homogeneidad térmica que eviten la presencia de puntos localizados de sobrecalentamiento que den lugar a la formación prematura de coke.

Para unidades de Coking Retardado aconseja operar con elevada velocidad de flujo a través del alambique, de manera de provocar turbulencia y en consecuencia, conseguir las condiciones de homogeneidad térmica.

Indica en forma detallada las distintas técnicas de pre-tratamiento de la carga, tales como extracción con solventes selectivos, precipitación de compuestos asfálticos por medio de hidrocarburos parafínicos de bajo punto de ebullición, tratamientos térmicos mediante calentamiento de 350 a 500°C para precipitar aquellos compuestos que luego separa por filtración, cracking catalítico de los líquidos remanentes, etc. Todos estos procedimientos tienden a lograr la eliminación de los asfaltenes y a conseguir cargas lo más aromáticas posible.

FABRICACION DEL COKE ACICULAR

Ensayando una explicación sobre las diferentes características estructurales del coke obtenido a partir de cargas muy aromáticas, se puede decir que estas tienden a formar estructuras de un número máximo de anillos condensados de seis átomos de carbono, que aparentemente permanecen en estado plástico durante un período prolongado, permitiendo que los cristales que se van formando se orienten en dirección al flujo de los gases, durante el proceso que se desarrolla en la cámara de coke.

La presencia de compuestos del tipo de los asfaltenes que precipitan formando sólidos a temperaturas muy bajas, modificaría este proceso de orientación, de la misma manera que ciertas impurezas intervienen en la cristalización de algunas sustancias.

VARIABLES OPTATIVAS

Si bien la patente analizada anteriormente data de 1956, recién en el presente año se están concluyendo dos unidades especialmente diseñadas para la obtención de coke acicular en operaciones de batch.

Se trata de la Refinería de Socal, en Los Angeles y la de Sinclair en Houston, de cuyas características son conocidos muy

TABLA Nº 6

CONDICIONES Y RENDIMIENTOS

CARGA	RELACION RECICLO	SALIDA ALAMBIQUE	PRESION CAMARA	CAUDAL CARGA	COKE %	GAS OIL %	HAFTA %	GAS %	C.T.
RESIDUO VACIO	0,2	499 °C	3,5 KG/cm ²	150 b.p.d.	19,5	25,9	43,6	11,1	2,
" "	1,0	507 "	3,5 "	125 "	36,8	20,6	22,9	19,7	1
SLURRY OIL	1,0	502 "	3,5 "	150 "	57,5	10,5	13,7	18,3	0
" "	1,0	510 "	3,5 "	201 "	44,3	29,6	12,3	13,5	0
" "	1,0	510 "	7,0 "	201 "	55,4	21,8	8,7	14,1	0

TABLA Nº 8

RELACION ENTRE EL TIPO DE CARGA Y EL COEFICIENTE DE EXPANSION TERMICA DEL COKE OBTENIDO

TIPO DE CARGA	C.T.E. DEL COKE
CRUDO REDUCIDO	1,54
FONDO de VACIO	1,73
SLURRY -DECANT. OIL	0,50
THERMALLY CRACKED TARS	0,53

TABLA Nº 7

PROPIEDADES DE LA CARGA

CARGA	AROMATICOS % en peso	AZUFRE % en peso	CARGA % en
FONDO DE VACIO	35	0,38	
SLURRY OIL	61,7	0,48	
THERMAL TAR 1	83,8	0,07	
" " 2	66,1	0,56	

TABLA Nº 9

EFFECTOS DE LAS VARIABLES OPERATIVAS

CONDICIONES NORMALES: 504° - 510°C , 2 - 7 Kgs/cm²
 Relacion Reciclo 0,25 - 0,60

MODIFICACION DE LA VARIABLE	C.T.E. del GRAFITO		RENDIMIENTO en COKE	
	DECANTADO	REDUCIDO	DECANTADO	REDUCIDO
502° ————— 510°C	0,3 ————— 0,5	1,8 ————— 1,7	41 ————— 46	22 ————— 32
3,4 ————— 7 Kg/cm ²	0,3 ————— 0,3	1,8 ————— 1,7	41 ————— 43	22 ————— 27
Vel. espacial 1 ————— 0,5	0,3 ————— 0,4	1,8 ————— 1,8	41 ————— 55	22 ————— 37

T A B L A N º 10

C O N D I C I O N E S Y R E N D I M I E N T O S

C A R G A	RELACION RECICLO	SALIDA ALAMBIQUE	PRESION CAMARA	CAUDAL CARGA	COKE %	GAS OIL %	NAFTA %	GAS %
GAS OIL Pes. Dec.	0,8	505 °C.	2,3 Kg/cm ²	880 m ³ /d.	7,7	75	10,2	7,1
" " "	4,8	510 "	2,3 "	280 "	19,8	23	41,8	15,4

pocos datos por ser éste uno de los procesos de refinación más secretos de la actualidad. La única referencia bibliográfica conocida por nosotros es la publicada en "Oil and Gas Journal" del 17 de Marzo de 1969, donde se mencionan las cargas más convenientes y se suministran detalles de operaciones llevadas a cabo en Planta Piloto.

Un requisito que hace mención el artículo, es que su contenido en azufre sea menor del 1,5 %. Se destaca sin embargo que no existe una relación definida entre el contenido de azufre y la calidad delcoke, ya que esta depende mas bien de la forma en que ese contaminante se encuentre presente. A altas temperaturas se produce la descomposición de los compuestos hidrocarburos-azufre, que en algunos casos puede llegar a fracturar la pieza durante su grafitización.

Es decir, lo que interesa conocer es la estabilidad o inestabilidad del compuesto sulfurado. Se menciona como elemento de medida de esta característica, el denominado "Puffing Test", que se define como la expansión irreversible de volumen que se produce durante la grafitización.

En las tablas N°6 a N°8 se relacionan la calidad de producto obtenido, medida por el C.T.E. (coeficiente de expansión térmica) y su rendimiento en función del tipo de carga y de las variables operativas (Oil and Gas Journal, 17-3-69) En la tabla N°9 extraída de Chemistry and Industry, 9-7-67, se muestra el efecto de esas variables sobre la calidad y el rendimiento del coke. Sintetizando se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- 1- El C.T.E. disminuye con la aromaticidad de la carga.
- 2- Para crudos reducidos o asfaltos, un aumento de temperatura disminuye levemente el valor del C.T.E. Por el contrario, para carga aromática lo aumenta. En ambos casos aumentan los rendimientos en coke.
- 3- La elevación de presión no modifica el C.T.E., pero aumenta siem-

pre el rendimiento en coke.

4- La relación de reciclaje aumenta el valor del C.T.E. para cargas aromáticas, y no lo modifica para cargas de crudo reducido. En ambos casos aumenta el rendimiento en coke.

EXPERIENCIAS REALIZADAS EN DESTILERIA LA PLATA

En la Destileria La Plata se han realizado dos experiencias procesando gas oil pesado y decantado de la unidad de cracking catalítico, con un contenido de 1,0g % de carbon residual Conradson y 1,5 g% de azufre.

Las condiciones operativas y rendimientos se muestran en la tabla 10. Si bien no fue posible medir la calidad del coke obtenido, valorando aquellas características que lo definen como materia prima apta para elaborar grafito, (por ejemplo el coeficiente de expansión térmica) el resultado de un ensayo de difracción con rayos X practicado en el laboratorio de Florencio Varela indica lo siguiente

"Los difractómetros señalan la presencia de cristales bidimensionales, de espesor insignificante, acumulados en grupos paralelos, y cuyas capas adyacentes no tienen orientación fija unas con otras, excepto que son mutuamente paralelas, característica de los grafitos"

Expertos que han observado el aspecto estriado y la coloración grisácea de estas muestras, permite asegurar que el coke obtenido es de las características del denominado "coque acicular"

En ambas operaciones se trató de operar a temperaturas elevadas, condición que a juicio de los artículos nombrados, disminuye la calidad del coke obtenido en lo que hace al C.T.E.

Conviene mencionar que como consecuencia de esta elevada temperatura y del excesivo tiempo de estadía en las cámaras (5 días) se obtuvo un coke muy duro, dificultando la operación de corte que

se extendió por 48 horas.

CONCLUSIONES

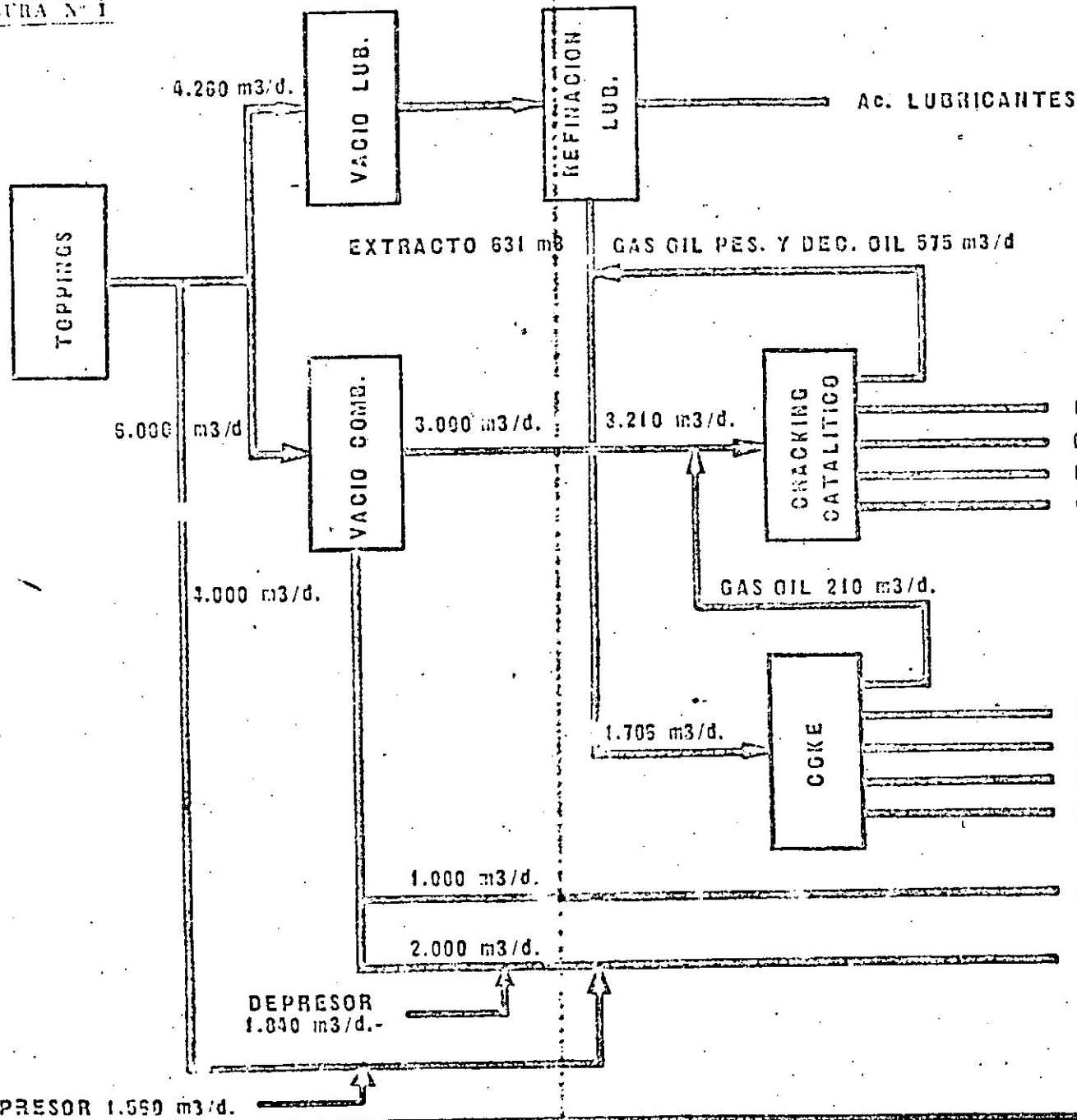
Es evidente que se trata de primeras experiencias, que sera necesario ampliarlas, programando con nuevos elementos de juicio que se posean el cambio de variables operativas, a fin de obtener resultados más favorables.

No obstante, las experiencias realizadas permiten concluir que será posible la obtención de coke acicular, disponiendo de cargas adecuadas, tal como podría ser una mezcla del extracto que se obtendrá en la refinación de aceites lubricantes con furfural y el gas oilpesado y decantado del cracking catalítico.

En base a ello, en las figuras 1, 2, y 3 se muestran diagramas integrados de procesamiento en la Destilería La Plata, tendientes fundamentalmente a mostrar las diferentes posibilidades que presenta la unidad de coke, incluyendo la obtención de coke acicular a partir de las cargas aromáticas mencionadas anteriormente. En este caso se ha incluido en la carga disponible el extracto aromático que se producirá una vez que esten operando las nuevas unidades de lubricantes. Los rendimientos se basan en los datos aportados por la bibliografía ya mencionada.

Estas distintas posibilidades ratifican el importante rol que juegan en las refinarias de petróleo, las unidades de coking como un medio de absorber los diferentes productos residuales, transformándolos en otros de mayor rentabilidad, como en el caso del "coke acicular".

FIGURA N° 1

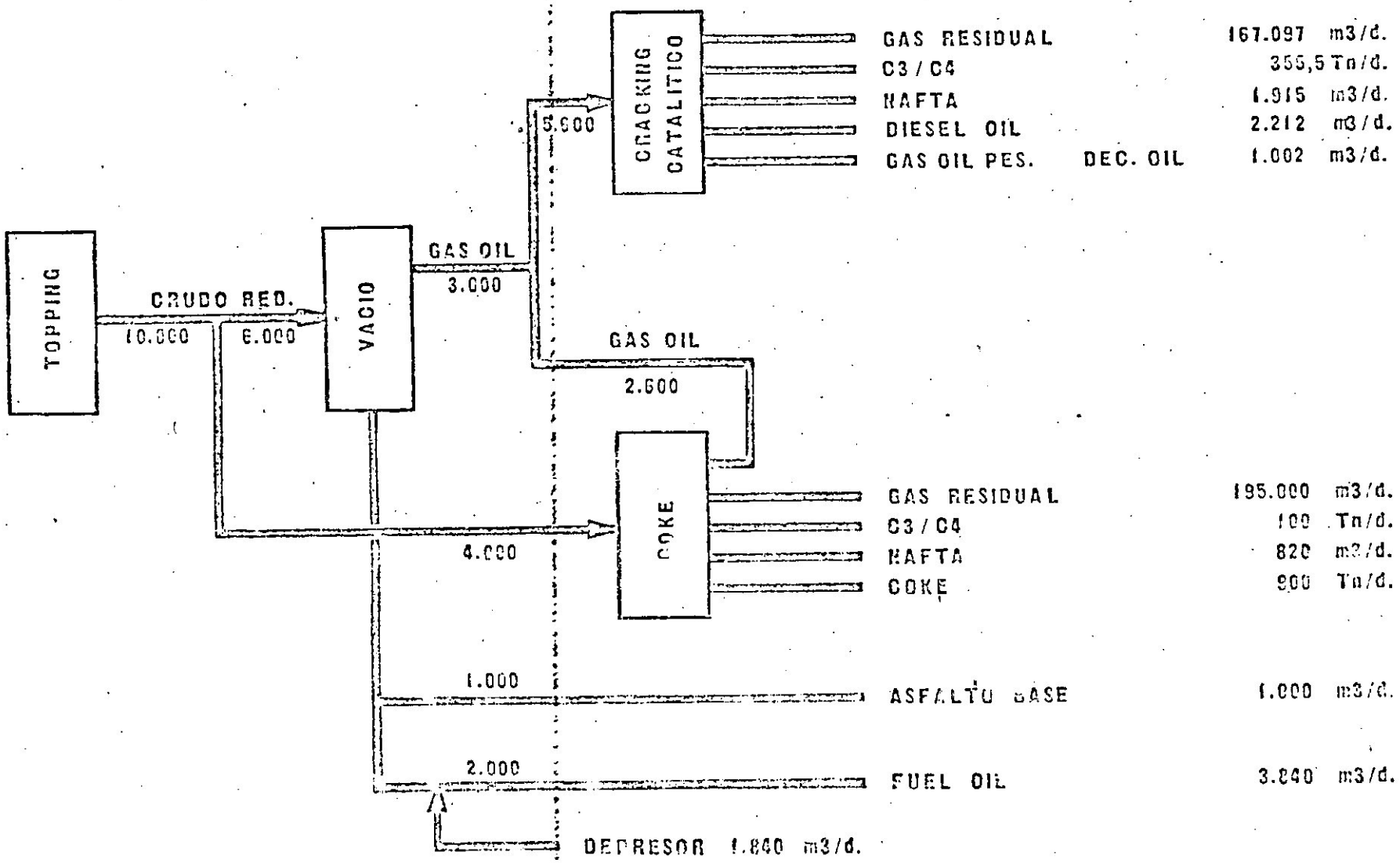


CARGA Y RENDIMIENTO PARA UNA OPERACION "COKE ACICULAR" PROCESANDO EXTRACTO Y DEC. OIL

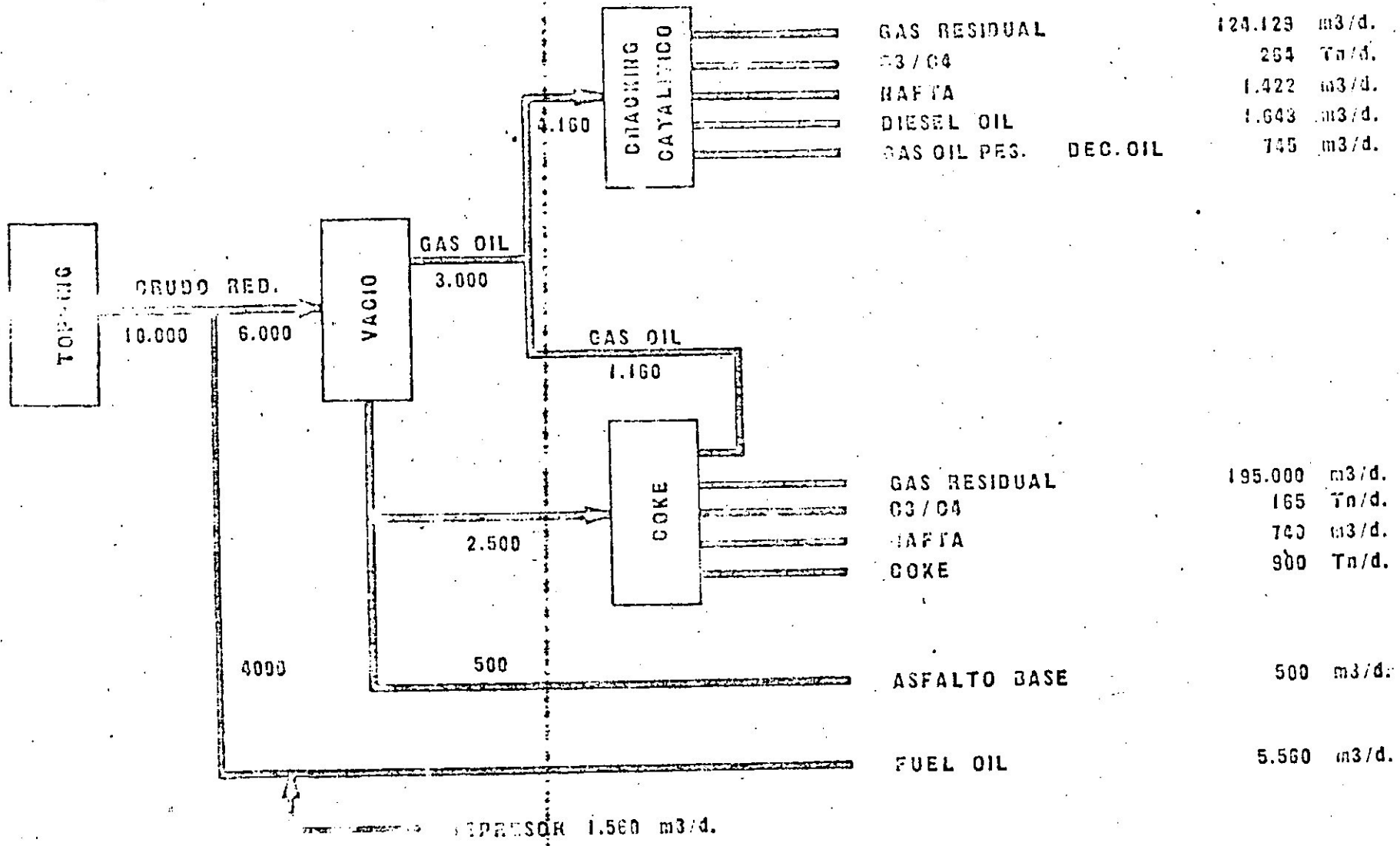
GAS RESIDUAL	95.000 m3/d.
C3 / C4	205 Tn/d.
HAFTA	1.100 m3/d.
GAS OIL	1.270 m3/d.
GAS RESIDUAL	225.000 m3/d.
C3 / C4	64 Tn/d.
HAFTA	300 m3/d.
COKE	900 Tn/d.
ASFALTO BASE	1.000 m3/d.
FUEL OIL	9.000 m3/d.

CARGA Y RENDIMIENTOS PARA UNA OPERACION DE COKE COMUN

PROCESANDO FUEL OIL



CARGA Y RENDIMIENTOS PARA UNA OPERACION DE COKE COMUN
 PROCESANDO ASFALTO



GAS RESIDUAL	124.129	m3/d.
C3/C4	264	Tn/d.
NAFTA	1.422	m3/d.
DIESEL OIL	1.643	m3/d.
GAS OIL PES. DEC. OIL	745	m3/d.

GAS RESIDUAL	195.000	m3/d.
C3/C4	165	Tn/d.
NAFTA	740	m3/d.
COKE	900	Tn/d.

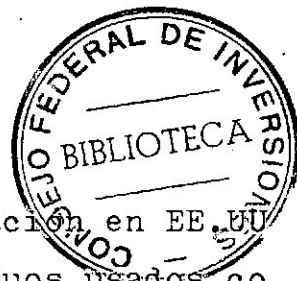
ASFALTO BASE	500	m3/d.
FUEL OIL	5.560	m3/d.

SEPARADOR 1.560 m3/d.

C O K E D E P E T R O L E O

E N E L B R A S I L

COKE DE PETROLEO EN BRASIL



INTRODUCCION:

Históricamente, la industria de la refinación en EE. UU. ha sido atormentada por el problema de exceso de residuos usados como aceite combustible, el cual se ha tornado en un subproducto de bajo valor.

Con la demanda de nafta y destilados medios aumentando rápidamente, y el bajo precio para el residuo, se hizo necesario la investigación de nuevos procesos que permiten la disminución de esos residuos con la consiguiente ganancia en destilados más nobles.

Aunque ha sido uno de los primeros procesos en aparecer con tal finalidad, el coking retardado (delayed coking) tiene probado ser hoy todavía uno de los más utilizados, debido a la flexibilidad en el manejo de diferentes cargas.

Este proceso suministra además de coke, gas combustible, GLP, nafta y gas oil, promoviendo también una cierta dessulfurización de destilados livianos y medios, concentrando el azufre en el coke. El coke obtenido, por lo tanto cuya única aplicación era como combustible, tenía su utilización limitada por la alta concentración de azufre.

Hoy día, sin embargo, esa situación se ha modificado radicalmente, debido a las numerosas aplicaciones encontradas para ese coke, tornando el proceso más atractivo económicamente.

EL PROCESO

El proceso de coking retardado, su operación y desenvolvimiento están extensivamente tratados en la literatura, nos limitaremos por lo tanto a una breve descripción del proceso relacionado con el tipo de operación y los diferentes tipos de carga.-

La figura 1 muestra un esquema simplificado del proceso de coking retardado. La carga alimenta directamente el fondo de la fraccionadora donde los materiales más livianos que el gas-

DELAYED COKING - ESQUEMA TIPICO

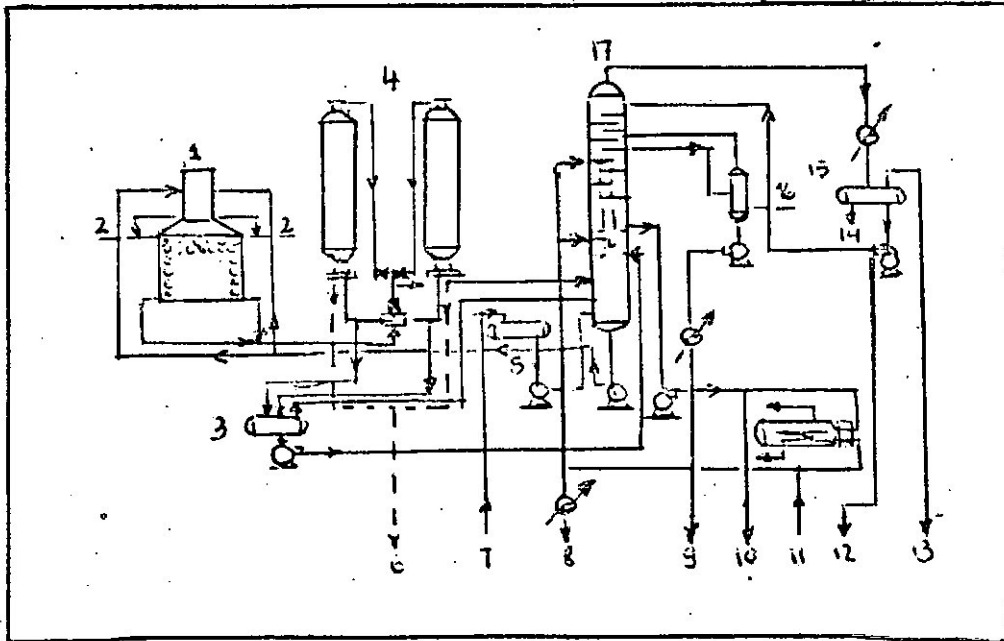


Figura 1

- 1 - Horno
- 2 - Vapor
- 3 - Tambor de condensado
- 4 - Cámaras de Coking
- 5 - Tambor de Carga
- 6 - Coque
- 7 - Residuo de Vacío
- 8 - Gas Oil Pesado
- 9 - Gas Oil Liviano
- 10- Para Rehervir
- 11- " "
- 12- Nafta
- 13- Gas
- 14- Agua
- 15- Separador de Gas
- 16- Vapor
- 17- Fraccionador

-----○-----

oil son separados.

El producto reducido, combinado con el recicló y bombeado del fondo de la fraccionadora para la sección de radiación del horno, encaminándose posteriormente para uno de los tambores de coking. Bajo determinadas condiciones de tiempo y temperatura el coque es formado y acumulado en el "vaso" y los vapores resultantes de la reacción son enviados nuevamente a la fraccionadora para la separación de gas, nafta y gas oil.

La carga de esta unidad esta constituida normalmente por residuos de vacío, de aceite de esquisto, de aceite decantado, obtenido en el coking catalítico de Gas-Oils (FCC) y además de residuos de craking térmico.

Las condiciones de operación en el crakin retardado, tales como temperatura, presión y razón de recicló varian dentro de unos márgenes relativamente estrechos. La temperatura de salida del horno varia entre 900-960°F mientras que la presión en los tambores de coque varia entre 15 y 90 psig. . La selección de las condiciones de operación influiren en el rendimiento de cada producto obtenido.

La operación de la unidad es cíclica cuando es relacionada a los tambores de coque. Para eso es necesaria por lo menos la utilización de dos tambores, pues cuando uno esta en operación recibiendo carga de la sección de radiación del horno, el otro esta siendo preparado para la remoción de coque.

Varios son entonces los procesos utilizados para la remoción del coque de los tambores. Entre ellos el que tiene permitido mayor eficiencia en la remoción es el llamado "decokeamiento hidráulico, donde agua a alta presión es inyectada en la capa de coque al mismo tiempo en que un asta perforadora penetra en el lecho. El coque es posteriormente separado del agua por procedimientos mecánicos.

La calidad del coke obtenido es por lo tanto dependiente de la naturaleza de la carga, además de otras variables de la operación. Existen diversas teorías que permiten explicar el mecanismo de formación del coke. Se sabe entre tanto que cargas parafínicas generalmente producen un coke bastante poroso que mal se presta a la grafitización, mientras que las cargas aromáticas producen un coke de alta calidad para la producción de electrodos de grafito

El rendimiento en coke esta relacionado con el residuo de carbono Conradson y es aproximadamente 1,75 veces el residuo de carbono Conradson de la alimentación cuando procesando una carga parafínica y produciendo un gas oil de punto final 950°F. Cuando se procesan cargas naftenicas el rendimiento de coke para un gas oil de igual punto final y ligeramente más alto.

CARACTERÍSTICAS Y UTILIZACION DEL COKE

El coke de petróleo tal como es producido en una unidad de coking retardado es denominado coke verde. Cuando es sacado de los tambores se presenta como un sólido negro, húmedo y con granulometria que varía desde polvo fino hasta pedazos de 30 cm. conteniendo cerca de 80% de carbono fijo, 10% de materias volátiles y 10% de agua.

~~El coke verde es utilizado en la siderurgia y en mezclas con carbón mineral en la producción de coke metalúrgico, en la producción de carburo de calcio y abrasivos y en las fundiciones tal vez pudiendo sustituir al carbon vegetal utilizado en los altos hornos.~~

Para ciertas operaciones hay necesidad de calcinarlo. En esta calcinación el coke de petróleo pierde agua y materias volatiles aumentando el tenor de Carbono. tornandose buen conductor de la electricidad. Su composición química aliada a las propiedades físicas(en la preparación de electrodos de grafito) los tornan prácticamente obligatorios asi como tambien en la industria del aluminio.

Las propiedades típicas normalmente encontradas en el coke verde calcinado, son mostradas en el cuadro I

La valorización del coke, al igual que cuando se lo utiliza como combustible esta ligada al porcentaje de azufre y al tenor de metales. Así que en tanto para la industria del Aluminio se admite un tenor de azufre de 2% y a veces más, para la industria siderúrgica el tenor debe ser de alrededor del 1% para que no haya riesgo en comprometer la calidad del acero fabricado

COKING RETARDADO EN BRASIL

La compañía Petrobrás (datos anteriores a 1973) esta construyendo en la refinería Presidente Bernardes en Cubatão, São Paulo, una unidad de coking retardado que deberá entrar en operación en 1973.

El proyecto de esta unidad en ejecución por The Lummus Co. contempla la posibilidad de dos tipos básicos de carga:

- 1- 12.330 BPDO (barriles por día de operación) de residuo de vacío de petróleo baiano y Carmópolis.
- 2- 11.640 BPDO de residuo de vacío de una mezcla (50/50% vol.) de petróleo baiano y Carmópolis.

La producción de esta unidad sera del mínimo de 100.000 t/a, pudiendo llegar a 200.000 t/a de coke verde de petróleo dependiendo de la carga procesada.

El tenor de azufre del coke producido será de cerca del 1%, cuando se procesen cargas especificadas, pudiendo alcanzar a 2% en caso que haya una necesidad eventual de utilizar como carga, una mezcla de residuos de petróleo baiano con petróleo importado.

Un análisis tipo, ejecutado por The Lummus Co. para el coke de petróleo obtenido a partir del residuo de vacío de mezcla 50/50% vol. de petróleos Carmópolis y baiano se muestra en el cuadro II.

CUADRO I

PROPIEDADES TÍPICAS DEL COKE VERDE Y CALCINADO		
Propiedades	Coke Verde	Coke Calcinado
Densidad aparente lb/ft ³	44-65	50-55
Densidad Real lb/ft ³	---	1,99-2,09
Materias Volátiles %/peso	6-14	0,3-0,8
Poder Calorífico BTU/lb	14.000-15.500	---
Carbono fijo %/peso	86-95	98,5-99,6
Azufre % peso	0,3-5,9	0,6-5,9
Cenizas % peso	0,01-0,5	0,02-0,7
Vanadio % peso	0,001-0,1	0,001-0,1

CUADRO II

COKE VERDE OBTENIDO DE UNA MEZCLA 50/50 VOL. DE RESIDUOS CARMOPOLIS Y BAIANO	
Propiedades	%
Unidad % peso	0,18
Materia Volátil % peso	5,55
Carbono fijo % peso	94,44
Cenizas % peso	0,01
Azufre % peso	0,47
Densidad Aparente lb/ft ³	60,3
Vanadio ppm	10
Hierro ppm	50
Silicio ppm	30

Esta previsto para el segundo semestre de 1974 la entrada en operación de una unidad calcinadora cuyo fluxograma simplificado se muestra en la figura 2.

Para la ejecución de esta empresa, fue formada Petrocoque S.A. Industrial y Comercial, sobre base de una sociedad formada por Petrobrás, Alcan, Universal y Votorantin.

Las instalaciones industriales de Petrocoque, quedaron localizadas en el municipio de Cubatão, en el área vecina a la refinería Presidente Bernardes, facilitando la recepción del coque verde.

Esta unidad fue proyectada para consumir 150.000 t/a. de coque verde, produciendo alrededor de 120.000 t/a. de coque calcinado, esta capacidad por lo tanto sólo debiera ser alcanzada después del 5º año de operación. El cuadro III muestra una estimación del consumo de coque verde por la Petrocoque.

Como el coque calcinado a ser producido se destina principalmente a la industria del aluminio, el coque verde entregado podrá tener de esta manera un tenor de azufre más elevado pudiendo variar de 1,5 a 2,5% no debiendo pasar el 3,1%

En este caso es posible la utilización de residuo de vacío de petróleo importado y mezcla con residuo baiano.

Estudios recientes muestran que para la obtención de un coque verde con un tenor de azufre de 2,87% es posible la utilización como carga para unidad de coque. de una mezcla (65/35%) peso, de residuos de vacío de petróleo baiano y árabe liviano.

Acaso sea la solución técnica, económicamente viable, la unidad de coking retardado producirá también coque acicular "needle coke", utilizando como carga aceite decantado, proveniente de la unidad de cracking catalítico. El consumo de este tipo especial de coque esta prácticamente restringido a la fábrica de electrodos de White Martins, en el Estado de Bahia.

FLUXOGRAMA DE LA USINA DE CALCINACION DE CUBATÃO

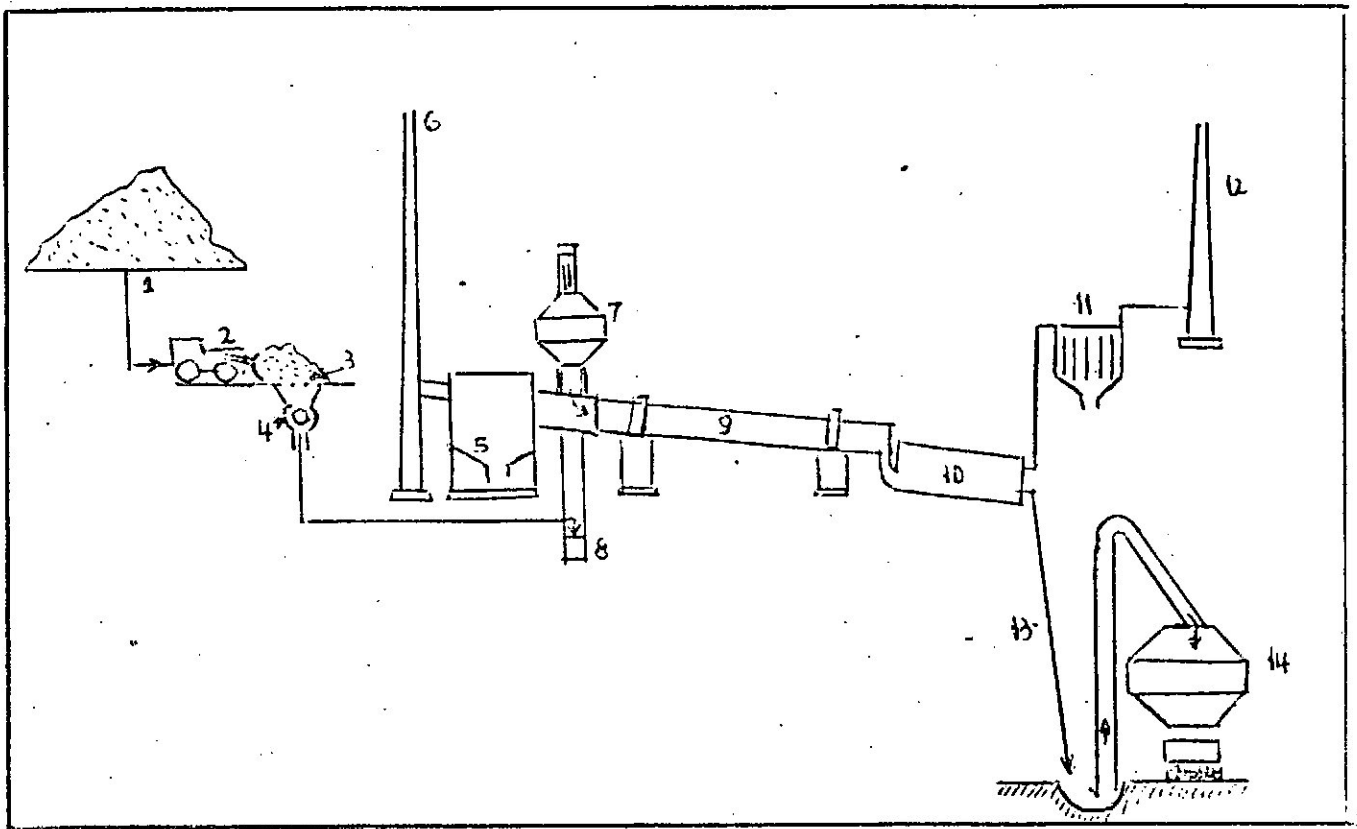


Figura 2

- 1 - Stock de coke verde
- 2 - Cargador mecánico
- 3 - Parrilla
- 4 - Machacador
- 5 - Decantador de Polvo e Incinerador
- 6 - Chimenea
- 7 - Depósito de alimentación de coke verde.
- 8 - Elevador de cangilones.
- 9 - Calcinación
- 10 - Refrigerador
- 11 - Colector de polvo multiciclón
- 12 - Chimenea
- 13 - Coke calcinado
- 14 - Almacenamiento del coke calcinado

SITUACION DEL BRASIL

Con relación a la construcción de una unidad de coking retardado, con la finalidad de disminuir el excedente de aceite combustible, la situación de Brasil es un tanto diferente a la de EE.UU.

La industria siderurgica será probablemente la responsable del mayor consumo de coque. Para la atención de esa industria es necesario que el coke tenga un tenor de azufre de alrededor de 1%. Para conseguir ese bajo tenor, la carga deberá ser constituida solamente de residuo de petróleo baiano, no habiendo posibilidad de utilización, ni en pequeña proporción residuo proveniente de petróleo importado.

Ocurre que el petróleo baiano deja un residuo utilizado como combustible con un bajo tenor de azufre (aceite combustible BTE), que en determinadas épocas del año alcanza valores altos de exportación. Si en esas épocas este combustible fuese utilizado como carga para las unidades de coking, el coke producido alcanzaría un valor superior al carbón mineral importado, tornandose anti-económico su utilización por las siderurgias.

A partir de 1957, después de entrada en operación de la unidad calcinadora, la situación se torna menos complicada, pues para la fabricación de coke calcinado para la industria del aluminio ya se admite un tenor de azufre mayor, siendo posible entonces una mezcla de residuo de petróleo baiano con un residuo proveniente de petróleo importado.

MERCADO PROBABLE

Todo el coke actualmente producido en el Brasil, donde la industria del aluminio es la principal consumidora, así como el carbón mineral para las siderurgias son suministrados por la importación.

Dentro de las diversas aplicaciones para el coke de petróleo podemos destacar:

1.- COKE VERDE O NO CALCINADO

Dentro de los probables consumidores, la industria siderúrgica se destaca como la de mayor potencial. Debido a su proximidad con la refinería Presidente Bernardes, facilitando inclusive el transporte de coke, fue dada de esta manera especial atención a la Compañía Siderúrgica Paulista. (COSIPA)

Para tener una idea de la cantidad de coque que podría ser consumido por COSIPA, fueron importadas por Petrobrás 500 Ton. de coke de la Argentina, para hacer ensayos en la propia Cosipa, sustituyéndose gradativamente el carbón de bajo tenor de volátiles por coke de petróleo, durante la producción de coke metalúrgico.

Los resultados de esas pruebas probaron que es por lo menos posible la sustitución de por lo menos el 10% de carbón por coke de petróleo.

Para la producción de 1 Ton. de hierro colado COSIPA utiliza 0,55 Ton. de coke metalúrgico.

Considerando una eficiencia en la cokificadora de 0,65% una sustitución del 10% de coke de petróleo y una relación de 1,1 Ton. de acero por tonelada de hierro colado, tendríamos un consumo aproximado de 0,077 Ton. de coke de petróleo para cada tonelada de acero producida.

De acuerdo con su titular, Ingeniero Mario Lopes Leão, COSIPA esta partiendo para la meta de 1.000.000 de toneladas anuales estando además previsto para el período 75/76 la producción de Ton. 2.300.000, alcanzando en 1980, 3.500.000 de toneladas de acero producido.

Esto correspondería a un consumo de coke por COSIPA de 77.000 t/a, alcanzando en 1980 un consumo de 280.000 toneladas.

Otra aplicación para el coke verde, es la industria de abrasivos, en la cual el coke se encuentra en una proporción casi estequiométrica con cuarzo, en la formación de carburo de silicio.

Todavía no se puede considerar como mercado potencial, con un consumo de coque por medio de la EMAS (Electrometalúrgica Salto) que es la única fabricante de abrasivos en Brasil, todo lleva a creer que una futura ampliación se tornaría posible, caso que hubiese la posibilidad de consumo de coque nacional a un precio accesible, pues el coque importado llega a un precio bastante alto, encareciendo el producto.

Otra industria, potencialmente gran consumidora es la industria del carburo de calcio. Esta industria utiliza el carbon vegetal en la producción de carburo, que lo que todo indica podrá ser sustituido enteramente por coque de petróleo, siempre que el precio de este último sea competitivo.

2- COKE CALCINADO

En Brasil, como en otros países. la industria del aluminio es la gran responsable por el consumo de coque calcinado.

Este coque entra como componente de la pasta "Sorderberg" que en la industria del aluminio sirve de ánodo en el proceso de reducción electrolítica de la alúmina.

La pasta es preparada con cerca de 70% de coque calcinado y 30% de coque de nicho obtenido en las siderurgias. El primero..... constituye la fuente de carbono que se combina con el oxígeno de la alúmina durante la electrólisis, y el segundo actúa como ligante dando plasticidad a la pasta.

Para cada tonelada de aluminio primario producido por el proceso de reducción electrolítica de la alúmina son consumidos cerca de 0,4 Ton. de coque calcinado.

De acuerdo con las informaciones suministradas por las tres industrias productoras de aluminio en el país (Aluminio Minas Gerais, Alcominas y la Compañía Brasileira de Aluminio) en el cuadro IV, la producción de aluminio primario alcanzó en 1972 a 94.355

CUADRO III

CONSUMO DE COKE VERDE POR PETROCOKE S.A.	
Año de Abastecimiento	Cantidad (Ton)
1er. año	62.000
2do. año	95.000
3er. año	102.000
4to. año	115.000
5to. año	125.000

CUADRO IV

PRODUCCION ANUAL DE ALUMINIO (Ton)									
	EFECTIVA					PREVISION			
	1968	1969	1970	1971	1972	1973	1974	1975	1976
Aluminio Minas Gerais	22.123	22.824	25.129	27.205	35.853	41.500	44.800	46.300	48.800
Cia. Brasil. de Aluminio	19.31	20.100	23.118	28.500	30.502	40.000	40.000	70.000	70.000
Alcominas	---	---	7.900	24.942	28.000	28.000	28.000	42.000	60.000

toneladas, estando previstos para 1976.178.800 ton.

Considerando un consumo específico coque/aluminio de 0,4 tenemos que en 1976 y con la unidad de calcinación en operación un consumo de 71.500ton. de coque calcinado.

Otra operación para el coque calcinado es la producción de aleaciones de hierro.

Para tener una idea del consumo de coque necesario para esta producción partimos de la cifra estimativa de la producción de acero hasta 1976(Cuadro V) constante, presentado por el presidente de COSIPA, presentado en el I Congreso Brasileiro de Siderurgia.

Considerando un consumo específico de coque por tonelada de acero igual a 0,43 kg./ton., conforme al cuadro VI, tendremos en 1976 un consumo de 4.900 ton. de coque de petróleo

CONCLUSIONES

Delante del ligero análisis hecho sobre el mercado promotor del coque de petróleo y confirmadas todas las aplicaciones posibles, aseguramos que después de la entrada de la unidad de coking en operación, la producción interna propiciará las condiciones para la expansión de ese mercado, no solo por el mayor consumo de los consumidores tradicionales del producto, sino que también por la utilización de coque de petróleo en otros sectores de la industria del país

CUADRO V

ESTIMACION DE PRODUCCION DE ACERO	
AÑO	t x 1.000
1973	8.000
1974	9.100
1975	9.700
1976	11.400

CUADRO VI

CONSUMOS ESPECIFICOS MEDIOS DE ALEACION DE HIERRO			
Aleación de Hierro	Consumo específico de aleación de hierro/t de acero. (kg./t)	Consumo específico de coke/t de aleación de hierro. (kg./t)	C.e.de coke/t de acero (kg./t)
FeMn	7,80	0,022	0,172
FeSi 45%	1,60	0,034	0,055
FeSi 75%	2,30	0,053	0,122
FeSiMn	2,00	0,019	0,038
FeCr	0,85	0,035	0,030
			0,430

E L E C T R O D O S D E

G R A F I T O

Los electrodos de grafito son ampliamente utilizados en la industria metalúrgica y metales no ferrosos, asi como tambien en la industria cerámica e industria química electrolítica, cumpliendo su función en hornos y celdas eléctricos, al mismo tiempo es necesario disponer de energia eléctrica barata.

Los únicos electrodos eléctricos fabricados en el país son del tipo Soedeberg, por la firma Carbometal para la industria del carburo de calcio, muy simples en su manufactura, constituidos por residual de petróleo proveniente de la destilería de Luján de Cuyo de YPF con el uso de asfalto como aglutinante o bien brea de alquitran. Estos componentes son prensados y envueltos por una fina envoltura cilíndrica, con características de carga coquificada que se describe a continuación.

Carbón fijo (%)	97-98
Mat. volátiles (%)	0,5-1,5
Cenizas (%)	0,7-1,2
Azufre (%)	0,3-0,7
Humedad (%)	0,1-0,2

Existen en el país las siguientes empresas con hornos eléctricos:

EMPRESA	HORNOS	COLADAS (Ton.)
Establecimiento Metalúrgico Santa Rosa	1/2	15 25
Acindar	1 1	30 15
Aceros Bragado	2	25
Cura Hnos.	1	12
Dalmine Siderca	3	52
Altos Hornos Zapla	2	13
Gurmendi	2	50

Martini y Sinai	1	36
S.A.M.A.E.	1	0,105/h.
	1	0,096/h.
Metalúrgica Edison	1	2
	3	1,2
Marathon Argentina	1	15
	1	30.000 t/año
Acero Potrone	4	1,5 (c/u)
	1	0,3/h.
Metalúrgica Salem	1	1,6/h.
	1	3/h.
Wilde S.A.	1	900 Kg/h.
C.A.D.A.F.E.	2	500 Kg/c/u
	1	500 Kg/h.
Acero del Sur	1	200 Kg/h.
Aceria Quilmes	2	300 Kg/h.
	1	250 Kg/h.
Electrofund	1	1/h.
Aesa Aceros Especiales S.A.	1	3-4

Total 43 hornos

Los electrodos pueden ser preparados con grafito natural de alta pureza o bien artificialmente mediante la grafitización de materias carbonosas especiales con un aglutinante. Los grafitos existentes en nuestro país, son por lo común grafitos escamosos del tipo micáceo con un porcentaje que varía entre 6-8%.

El yacimiento más importante por su concentración de grafito lo tiene la Provincia de San Juan, con el siguiente análisis promedio:

	(% en peso)
Grafito	45-65
Hierro en (Fe_2O_3)	4,8-6
Aluminio en (Al_2O_3)	2,9-4,5
Calcio en (CaO)	0,68-1,5
Magnesio en (MgO)	0,54-1
Silicio en (SiO_2)	22-25
Materias volátiles	2-3

En este mineral la sílice se halla en forma blanda no resistente, fácil de extraer por tratamiento alcalino a presión o bien con fluoruro de amonio, volatilizado al estado de fluoruro de silicio; por el procedimiento de flotación se alcanzan fácilmente una riqueza del 80-85%, manteniendo las impurezas en los valores siguientes:

	(% en peso)
Hierro en (Fe_2O_3)	3,2-4,2
Aluminio en (Al_2O_3)	2,5-3,5
Calcio en (CaO)	0,4-0,5
Magnesio en (MgO)	0,4-0,6
Silicio en (SiO_2)	8-11

Para eliminar la mayor parte del hierro se recurre a un tratamiento con ácido clorhídrico (D 1,19), paralelamente también se eliminan el aluminio, calcio y magnesio, cuyos cloruros respectivos son solubles en agua y con hidrato de sodio al 50%, a 2-3 Kg de presión se elimina la sílice al estado de silicato de sodio o bien por ciclo cerrado por fluoruro de amonio, por ser el fluoruro de silicio gaseoso y puede ser regenerado el reactivo por burbujeo en solución de amoníaco concentrado. Sin embargo este proceso es utilizado para la eliminación de sílice dura.

En general los grafitos naturales de alta pureza se u-

utilizan para piezas moldeadas, aglomeradas con resinas fenólicas y del furano. Existen en el país las empresas Beckacite, Indur y Monsanto las cuales preparan resinas fenólicas aptas para este fin. Monsanto dispone de la brea "44" y la resina fenólica pura "709".

Cuando se trata de hornos eléctricos, se preparan en forma sintética empleando para ello material carbonoso de petróleo calcinado, carbón de leña, antracita, carbón de retorta, negro de humo, coque de carbón, de alquitrán, etc. Por lo general, salvo el residuo carbonoso de petróleo estos materiales tienen otros usos específicos. Así:

- El carbón de leña se usa para electrodos de carbón para arco, electrodos "Air Cell" y carbón activado.
- El carbón de retorta para carbón y lámparas de arco
- Negro de Humo: electrodo para motores y generadores, industria de la pintura y grafito nuclear.
- Antracita: Electrodos para aceros y ferroaleaciones y electrodos grandes.
- Coke de carbón: Industria del carbón y hornos de grafitización.
- Coke de brea: electrodos baterías, carbón de arco y electrodos pequeños.

Su grado de utilización se mide por su cristalización al tratamiento térmico que es estudiado y medido por fenómenos de difracción con rayos X que nos permite conocer las ensambladuras atómicas del carbón en análisis, que por los estudios de Albert Lermusiaux la estructura grafitica molecular son dos hexágonos de carbono de constitución bencénica, de distancia 3,4 Armstrog que corresponden al carbono doce (12). También lo definen la densidad real después de calentar cierto tiempo a 3000°C. Esta se define del calentamiento y sumergido en kerosene segun el método de Coltman y Glaso.

La densidad real a 30°C después de sumergido en kerosene y tratamiento a 3000°C de diversos carbonos resultó ser:

Carbón activado	1,46
Carbón de azúcar	1,50-1,58
Carbón de coco	1,51
Carbón de madera blanda	1,60
Carbón de celulosa	1,68
Carbón coque madera dura	1,70
Carbón de hueso	1,94
Carbón de sangre	2,01
Negro de acetileno	2,04
Carbón bituminoso	2,07
Carbón de antracita	2,09
Negro de alquitrán	2,09
Carbon semibituminoso	2,11
Coque alquitrán de brea	2,11
Negro de humo	2,18 (de uso importante en reactor de grafito $d=1,9g/c.c.$)
Carbón de retorta	2,23
Carbón de petróleo	2,20-2,26 (grafito de coque de pe- tróleo 1,65)
Grafito natural	2,26

Los electrodos de grafito sintético fabricados a partir de residual carbonoso calcinado de petróleo y brea de alquitrán de hulla o bien cortes especiales de alquitrán de hulla de carbones coquificables, son elaborados mundialmente. El residuo carbonoso de petróleo verde con 10-12% de materias volátiles para ser usado en la elaboración de electrodos industriales grafitizados, se someten a la calcinación al abrigo del aire elevando la temperatura gradualmente hasta llegar a alta temperatura. De esta manera se llega así a un producto practicamente libre de materias volátiles, menos poroso, de menor volumen y más denso. Las propiedades que adquiere se-

gún la temperatura de calcinación son aproximadamente las siguientes:

	TEMPERATURA DE CALCINACION		
	(%)		
	750	1050	1400
Encogimiento del coque verde			
(% volumen)	19,5	9,0	4,0
Densidad (gr/cm ³)	1,55	1,53	1,50
Resistencia específica (miliohm/cm)	0,83	0,84	1,00
Coefficiente de expansión térmica			
(x 10 ⁷ /°C) a 60°C	19,7	19,1	14,8
Módulo de elasticidad (10 ⁶ lbs/pulg ²)	1,52	1,33	1,09
(10 ⁶ kg/cm ²)	1,1687	0,0935	0,0769
Flexión (lbs/pulg ²)	3190	2130	1520
(kg/cm ²)	324,29	150,36	106,87

La grafitización del residuo carbonoso calcinado de petróleo y brea tiene la siguiente evolución:

A 450°C se produce la polimerización aromática planar y se pone rígido, mientras que con rayos X se observa una estratificación de los planos aromáticos. A 2.000°C hay desprendimiento grande de gases y crecimiento de los planos y su ordenamiento con respecto a cada uno de ellos, sin presencia de grafito que recién se produce a los 3.000°C, con formación hexagonal entrelazada con tres ejes ortoexagonales. Cada celda hexagonal tiene seis átomos cuyos valores en los tres ejes ortoexagonales son $a_0 = 2,46 \text{ \AA}$, $b_0 = 4,28 \text{ \AA}$ y $c_0 = 1,71 \text{ \AA}$.

El residuo carbonoso calcinado de petróleo debe exhibir cristalización a alta temperatura bien manifiesta, relación C:H relativamente alta, pobre en azufre y oxígeno. La técnica de elaboración de electrodos grafitizados puede ser por prensado o extrucción.

Por prensado se somete al residual de petróleo calci-

nado bien molido (0,4 a 0,8mm (pilé) y 2 a 300 u (harina)) y se homogeneiza con 10-15% de brea de alquitrán de hulla, preferentemente destilada a presión reducida y arrastre con vapor de agua recalentada de manera de obtener un 20% de vapor condensado en su destilación eliminada por el condensador barométrico. Se destila hasta 365-370°C temperatura de líquido para obtener así una brea de característica aglutinantes superior a la destilación a presión normal. La molienda y mezcla de los dos componentes debe ser minuciosamente llevada en un período de 2 a 4 horas.

Se somete luego al prensado en caliente (50-60°C y a una presión mínima de 400 kg/cm², en hornos especiales a gas o electricidad, se realiza su cocción en forma lenta, hasta alcanzar los 800-820°C en un término (segun el diámetro del electrodo a elaborar) de 20 a 25 días. El electrodo carbonizado se presenta como una masa amorfa homogénea sin poros visibles listo para grafitizar.

Por extrucción se procede como en el método por prensado, es decir molienda y mezcla a una temperatura aproximada de 170°C pero en la proporción de residuo carbonoso calcinado de petróleo 100 partes y de brea 30 partes, haciendo la extrucción de ella en presencia de 10% de aceite mineral a 600 kg/cm². En la extrucción se orientan las partículas paralelamente a la fuerza extrusora, resultando el electrodo una vez grafitizado de más alta conductibilidad térmica y eléctrica. Cuando se hace el moldeo, las partículas tienden a ser normales a la fuerza del moldeo. Se procede a colocar los electrodos así preparados en forma horizontal en hornos especiales rodeados por tierra de fundición cuidando por evitar cualquier flexión de los mismos para que los grafitizados esten bien verticales.

Se conectan los extremos a la fuente eléctrica y se grafitiza, es decir pasa del estado amorfo al cristalino, que es conseguido al alcanzar los 2500-2750°C en un periodo de 50 a 60 días.

Evidentemente cuando el tamaño y diámetro es grande, pue

de requerir para su grafitización aproximadamente 90 días para asegurar de esta manera un 99% de grafito.

La capacidad de transporte de corriente es de pocos cientosde amperes a 40.000-50.000 amperes para los electrodos grafiticos más grandes. Los electrodos ya grafitizados deben enfriarse muy lentamente en un lapso de tiempo promedio de 20 a 30 días.

La energía eléctrica necesaria en la grafitización es del orden de 3,3 a 11 Kw/h por kg. de grafito. Las propiedades típicas del carbón amorfo y grafito son las siguientes:

	Carbón .	Grafito
Resistencia específica (Ohm/pulg)	0,0015	0,00038
Conductibilidad térmica (Btn/h/pie ² /°F	6	70
Coefficiente de expansión térmica /°F	1,2	0,9
Esfuerzo (lb/pulg ²)		
Tensión	400	600
Compresión	2200	3200
Transversal	1000	1600
Módulo de elasticidad (lb/pulg ²)	0,55x10 ⁶	0,8x10 ⁶

Cuando es necesario grafito de alta densidad debe ser bien mezclado, previa pulverización, con aglutinante en el mezclado. Luego se lo homogeneiza, tamiza y vuelve a carbonizar.

Estos ciclos son repetidos varias veces, en general dos o tres reciclos y luego grafitizar.

Drante la grafitización el cristal embrionario de grafito crece a expensas del carbón intercrystalino no grafitizado del carbón. Se tiene por base que constituyentes de cenizas ayudan la grafitización por reacción con el carbón amorfo a alta temperatura formando carburos, entonces se deposita grafito cuando destilan las cenizas a temperatura elevada

PROPIEDADES GENERALES DE LOS ELECTRODOS GRAFITICOS Y USOS

El grafito es un buen conductor calórico y eléctrico, de solidez moderada y buena resistencia al choque térmico. El inconveniente de la escasa resistencia a la oxidación, hace de esta manera, que su estabilidad térmica y carácter refractario a altas temperaturas no sea satisfactoria, para ciertos metales y materiales refractarios, sin embargo los electrodos grafiticos pueden en casos de aceros llegarse a fundir más de 250 toneladas, como así también refractarios.

En Hornos de arco es posible alcanzar los 2.000°C, que los hace no siempre apropiados para fundir refractarios que la mayoría funden a temperaturas superiores a los 2.200°C.

El consumo de electrodo grafitico por tonelada de producto producido se puede calcular en:

- 3 a 6 kg de grafito para aceros
- 13 a 15 kg de grafito para aleaciones
- 3 a 5 kg. de grafito para refractarios

Estas cantidades son debido prácticamente la mitad a la propia oxidación del mismo

Las propiedades físicas de los electrodos de grafito según su diámetro estan reflejadas en lo siguiente:

	Diámetro del electrodo en mm.					
	mayor de	300	200	150	75	mayor de
	400	350	400	175	135	60
Densidad por diam. del electrodo	1,54	1,59	1,65	165	168	1,69

Resistencia específica (10 ⁻⁵ ohm/pulg)	40,0	37,0	34,0	31,0	27,0	26,0
Resistencia a la flexión (psi)	800	800	1.650	1.700	3.650	5.200
Coefficiente de expansión térmica (10 ⁻⁶ /°C)(1)	3,2	3,5	4,1	4,2	4,6	4,8
Cenizas (%)	0,7	1,2	1,0	1,0	0,4	0,5

(1) Este coeficiente medido en el rango de 100 a 600°C

Los ánodos electrolíticos elaborados con carbón gráfico se usan extensamente en la producción de compuestos de sodio, potasio y magnesio a partir de la electrólisis de sales fundidas de estos metales como ser: hidrato de sodio, clorato de sodio, clorato de potasio, hipocloritos, magnesio metálico, etc. Los electrodos para tal fin son rectangulares o cilíndricos con superficie de 400 cm² en los primeros y diámetro de hasta 125 mm los segundos.

El grafito es el material por excelencia en los procesos electrolíticos por su resistencia, (salvo los oxigenados) a los agentes químicos, por su alta conducción eléctrica y para los casos en que la temperatura no exceda de los 370-375°C.

Las ventajas del grafito en electrodos son:

- 1) Las piezas fabricadas con el no se deforman a altas temperaturas además recién sublima a los 4.100-4.150°C
- 2) Resiste a la corrosión química.
- 3) No reacciona con los metales fundidos.
- 4) Buen conductor térmico y eléctrico.
- 5) Aumenta su resistencia con la temperatura.

Las desventajas son las siguientes:

- a) Se oxida a temperatura superior a los 370°C. Para temperaturas mayores se debe trabajar en atmosfera inerte o reductora.

- b) A pesar de aumentar la resistencia con la temperatura no es comparable a los aceros para los cambios bruscos de temperatura y fuerzas en juego relativamente altas.
- c) Sus relaciones físicas son pobres con relación a algunos metales
- d) El grafito es poroso y permeable por lo que se deben impregnar con resinas sintéticas y/o reactivos carbonosos para impermeabilizarlos, con excepción del grafito pirolítico de densidad 2,26 g/c.c.

Para la producción de cloro y clorados los ánodos son tratados con una capa de aceite de linaza en una cantidad de el 12% aproximadamente, para que la vida útil de los mismos se duplique.

El grafito es también útil en moldes, crisoles y botes pues es fácil de trabajar mecánicamente y puede tolerar las formas más variadas como también tamaño.

Es interesante a ese respecto la preparación de moldes para piezas de elementos y sustancias tales como Uranio, Berilio, Alúmina, Cuarzo, Germanio. Bajo atmósfera inerte los moldes de grafito puede usarse para materiales refractarios fundidos a temperaturas tan altas como 2.600°C y presiones de hasta 140 kg/cm².

En intercambiadores de calor se preparan como monobloques de grafito moldeados para casos de líquidos corrosivos rugosos exteriormente, para ser más eficaces y flexibles.

Los bloques moldeados pueden alcanzar conductibilidad térmica elevada, puesto que el coeficiente de transferencia del grafito es tan alto o igual al Cobre, Aluminio, Bronce y muy superior al grafito moldeado por extrucción, hierro fundido, aceros y tántalo.

Las formas tubulares de grafito están sujetas a fuerza de tensión y flexión cuya magnitud y efectos dependen de su espesor y largo. Las conexiones de las diversas partes del intercambiador se unen por presión de las partes apropiadas. Para tal fin, una superfi-

cie áspera se aconseja para evitar juntas cementadas, que no son aconsejables en intercambiadores pues ellos pueden por lo común originar pérdidas contraproducentes o bien ablandarse estos cementsos al entrar en contacto con el fluido en circulación.

El grafito tiene también aplicación en tubos electrónicos que por lo general los ánodos se hacen de metal aunque el grafito los reemplaza en algunos casos, por ejemplo su aplicación en tubos de vacío debe poseer requisitos especiales en su fabricación. Debe ser de grano fino y térmica y químicamente purificado. Su capacidad térmica, alta estabilidad, bajo peso específico, relativamente fácil de degasificar, baja expansión, acompañado por alta pureza, tipo nuclear, son necesarios para evitar distorsiones de las partes de grafito con los cambios de temperatura.

La alta capacidad térmica o mejor dicho de radiación permite trabajar fácilmente en el transporte de altas cargas eléctricas a temperaturas no tan altas como las correspondiente a los metales.

La estabilidad térmica permite trabajar a temperatura en que los metales serían destruidos. El bajo peso específico hace que las partes de grafito sean más livianas y fácil de soporte mejor que los metales. La pureza, tipo nuclear evita el envenenamiento de

la atmósfera del tubo y la facilidad de degasificación asegura una calidad superior del tubo y más bajo costo.

En cuanto al uso del grafito en lo nuclear empezó prácticamente en 1942 en la pila nuclear de la Universidad de Chicago, pero comercialmente el uso de reactores se inició a fines de 1950, cuando los físicos demostraron que era un sistema más económico y teóricamente más fácil. Reactores de energía nuclear típicos empleando grafito son;

El de Hallan (Nebraska) de Sodio-Grafito el reactor experimental. El reactor a gas enfriado de Oak Rridge (Tennessee) y el reactor enfriado de gas a alta temperatura de Peach Bottow (Pasadena).

A su acción moderadora para una lenta liberación de neutrones para fisiones ulteriores, el grafito es también de poder reflexivo termo-neutrónico y baja sección de captura. Estas cualidades son muy importantes en el uranio, combustible de fisión, minimizando el escape de neutrones dentro de las zonas elegidas del reactor.

La pureza del grafito es de extrema importancia. El residual carbonoso calcinado de petróleo y la brea deben estar libres de contaminantes que son absorbentes neutrónicos que producen una uniformidad menor molido a 1-2 micrones.

Los valores límites de impureza tanto en residual calcinado de petróleo como el aglutinante de brea son:

	Valores Usuales	Valores límites
Cenizas totales (%)	0,1-0,2	0,7
Impurezas(ppm)		
Silicio	50 a 1300	500
Hierro	270 a 2000	70
Vanadio	5 a 270	70
Titanio	2 a 55	10
Aluminio	15 a 340	150
Manganeso	inf a 180	20
Níquel	inf a 85	40
Calcio	130 a 5.200	200
Magnesio	10 a 230	50
Boro	0,2 a 0,9	0,4

El análisis realizado de impurezas de cuatro muestras de residual carbonoso de petróleo de acuerdo a las materias primas dieron los siguientes datos:

Elementos (ppm)

Muestras	Elementos (ppm)					
	(%) Cenizas	Boro	Vanadio	Titanio	Hierro	Calcio
A	0,084	(0,5-0,8)	1,60	12	12	260
B	0,048	(0,5-0,7)	27	20	11	180
C	0,037	(0,4-0,5)	8	12	18	1,50
D	0,078	(-)	19	5	67	230

Para su purificación se someten los electrodos a 2500°C a la acción de gas Cloro y Flúor que se desalojan en especial al Boro y Silicio. Un análisis típico de un grafito atómico respecto a las impurezas acusó (ppm):

Boro	0,3
Calcio	60
Hidrógeno	15
Hierro	15
Manganeso	0,1
Vanadio	23
Tierras Raras	0,1
Titanio	17

Estas impurezas no adicionan más de 0,4 millibarn que lo tomó la sección del carbón. El nitrógeno es el componente esencial de los poros y lo que toma la sección es 0,20 millibarn por átomo de carbono. Con una densidad promedio de 1,63 para el grafito nuclear implica una porosidad aproximada del 28%.

La brea deberá para el grafito nuclear cumplir los siguientes requisitos:

Densidad a 25°C	1,35 g/ml
Insoluble en benzol	28-30 %
Insoluble en quinolina	9-16 %
Valor coke	65 %

Punto de fusión (cubo) 100°C, (anillo y bola) 90°C
(Kraemer- Sarnow) 85°C

Viscosidad	130°C	13.000 cp.
	150°C	2.200 cp.
	170°C	540 cp.



Análisis sumario

Carbono	91,3-92,9
Hidrógeno	4,47-4,80
Nitrógeno	0,81-1,07
Azufre total	0,42-0,52
Oxígeno (pf)	1,26-2,28

Los gases obtenidos por extracción por depresión a temperatura por debajo de los 1.100°C llevado a temperatura ambiente es de aproximadamente 0,15 ml/g de composición porcentual:

Nitrógeno (N_2) 15%- Oxígeno (O_2) 1,5%- Anhídrido Carbónico (CO_2) 2,5%
Oxido de Carbono (CO) 14%- Hidrocarburos en metano (CH_4) (debido a la humedad atmosférica y grafito) 3,7%- Hidrógeno (H_2) 55% - Agua 8,1% (total 98,8%)

La homogeneidad de un análisis de gas a lo largo del electrodo da una idea de la perfección del procedimiento de fabricación, siendo además útiles la uniformidad de temperatura y control de pureza de los constituyentes, en especial del residuo carbonoso calcinado e inclusive la granulometría.

El proceso de elaboración del grafito nuclear es a grandes rasgos el siguiente:

Calcinación del residual carbonoso a una temperatura aproximada de 1300°C. Molienda mezclando 1 parte de Harina de coke calcinado (2 a 3) y tres partes de grafito "pilé" (0,4 a 0,8mm). Mezclado y homogeneización del 21% del residuo carbonoso 77% brea y 2% aceite mineral.

Calentar homogéneamente a 165°C, extrucción, carbonización a 750°C, molienda, agregado de aglutinante brea, llevar a 250°C, prensar a 7-7,5 kg/cm², realizar una segunda carbonización para luego terminar con la grafitización a 2.600-3000°C, purificando con Cloro y Flúor.

El grafito nuclear obtenido tendrá como análisis promedio los siguientes valores:

Densidad 1,60-1,75
Resistencia eléctrica 800 microohm/cm
Módulo Young's $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Tamaño de cristales 500 a 1000 Å
Coeficiente de expansión lineal: ligeramente inferior en dirección a la extrucción $1,4 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ que para 90° será $3,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$.

El grafito nuclear aparte de moderador y componente reflector ha extendido su uso a columnas térmicas, control de barras, filtro trampa de los productos de fisión y depósito de material fisiónable.

Otra aplicación del grafito como también del carbón, ambos porosos, es en los procesos químicos. Para ello los materiales a grafitizar deberán ser bien seleccionados con respecto al tamaño de las partículas como así también su tratamiento térmico que deberá hacerse a temperatura preseleccionada para después grafitizar. La masa porosa final tendrá uniformidad de poros interconectados en todas las direcciones .

La gama de porosidades y formas son amplias pudiendo ser limitada a la necesidad de la ingeniería industrial y química.

Es aconsejable poros pequeños y alta permeabilidad para fines comerciales e industriales. Tanto para carbón poroso como para grafito el 50% de la porosidad está entre 30 y 200 micrones que aseguran gran permeabilidad.

Ambos pueden usarse en atmósferas reductoras a cualquier temperatura y en atmósfera oxidante hasta 350°C en especial el grafito que es más resistente a la oxidación que el carbón amorfo.

Otra característica importante de ambos carbones amorfo y grafitico, es la bajísima expansión térmica que le da resistencia a la rotura y buena conducción de la electricidad. Aquí también el grafito es más conductor. Mecánicamente ambos son débiles pero fáciles de trabajar. Esta porosidad que presentan los hace útiles para la separación de partículas sólidas en líquidos dando filtrados límpidos.

Tienen la ventaja de ser rígidos y con una cuidadosa selección de diámetro de poros se tiene asegurado un buen filtrado tanto de líquidos corrosivos como de gases. El filtrado puede ser de 2 a 820 ml/cm2 de superficie filtrante y por minuto según el grado de porosidad y el contenido de sólido en el fluido o líquido, viscosidad y presión usada en el filtrado. En algunas reacciones, la eficiencia del filtrado depende de la alta dispersión, por ejemplo un gas en un líquido.

Para ello el carbón poroso y el grafito tienen una eficiencia extraordinaria.

Características típicas de materiales porosos

Propiedades	Carbón	Grafito
Diametros de poro		
(en pulgadas (mm))	0,001-0,008	0,0254-0,2032
micrones		30 - 200
Porosidad (%)	(50)	
Resistencia eléctrica		
(ohm/pulg)	(0,007-0,008)	(0,001-0,002)
Resistencia a la flexión		
(kg/cm2)	(10,54-42,1)	(9,85-21,1)

Propiedades	Carbón	Grafito
Resistencia a la Compresión (kg/cm ²)	(17,6-63,3)	(17,6-35,2)
Resistencia a la tensión (kg/cm ²)	(5,6-14,1)	(3,5-10,5)
Permeabilidad al aire (pie ³ /pie ²) med a 2" H ₂ O		(4-35)
Permeabilidad al agua (gal/pie ²) med a 5 psi (0,35 kg/cm ²)		(10-190)

El grafito también puede tener uso para molde o depósito de material fisiónable porque es resistente en ciertas condiciones a altas temperaturas, capacidad moderadamente buena, alto punto de fusión y sublimación. Las desventajas son: resistencia pobre a la oxidación a altas temperaturas, inestabilidad durante la irradiación y retención de productos fisiónables. Hay varios caminos para hacerlo apto a los fines propuestos: Impregnar el cuerpo grafitico con una solución del elemento fisiónable que es sinterizado en una atmósfera controlada que produce capa de óxido o de carburo del elemento fisiónable.

Esta técnica tiene ventajas apreciables, por ej: el grafito puede ser preparado primero con el agregado del elemento fisiónable eliminando contaminaciones y pérdidas posteriores del material fisiónable.

Las desventajas: 1) La cantidad de material fisiónable perdido depende de la porosidad y distribución de los poros de grafito ; 2) La distribución del material fisiónable puede ser no uniforme ; 3) El tamaño de las partículas del material de fisión inherentemente pequeño causa más fragmentos fisiónables que debe ser atenuado pues resulta peligroso y 4) la retención fisión-gas puede cau-

sar serias dificultades como resultante de las pequeñas partículas del material de fisión.

Mezclando partículas del material de fisión a un mezclador con material de relleno y moldear. También el material fisiónable puede ser rodeado con una capa o camisa de material no fisiónable. Se consigue de esta manera con esta técnica una uniformidad mayor del elemento fisiónable, control del tamaño de las partículas y una carga conveniente de material fisiónable. Es necesario una capa de grafito pirolítico para los elementos de fisión (Th, U) O₂, por ser extremadamente reactivo con el agua, que de no haber recubrimiento se produciría desintegración por hidrólisis después de pocas horas de estar expuesto al aire. Debe mantenerse la integridad de la capa pirolítica para los subsiguientes tratamientos evitando usar manufacturas convencionales de grafito que podría ser la causa de roturas de la capa. Se han ensayado técnicas de rellenos no fisiónable conteniendo mezclas compactas en las cuales el material fisiónable está distribuido en forma esferoidal considerado aceptable. La resistencia física y la conductibilidad térmica de mezclas fisiónables horneadas a 1425°C decrece con el aumento del contenido de fisiónable.

Así para una carga de Uranio de 1,2 g/ml la conductibilidad térmica decrece a la mitad y el módulo a 2/3 de los valores para el grafito no fisiónable. La expansión térmica también se reduce un 15%

Durante las experiencias de irradiación de una mezcla de compactos fisiónables no ocurren fallas de estructura aunque hay un continuo descenso del volumen y la conductibilidad térmica, también de la resistencia al impacto, pero aumenta en la resistencia a la compresión y abrasión.

MATERIALES PIROLITICOS

El carbón grafitico es compacto pero siempre permeable. En algunos casos se impregna con resina fenólica o furánica como así también sucesivas moliendas e impregnaciones o agregados de negro de

humo (30%) o azúcar (40%) que por su escasa penetrabilidad se le agrega furfural o mejor aún alcohol furfúrico para reducir la permeabilidad del grafito dos veces a 1.000°C. También se consigue polimerizando el aglutinante, usando como catalizador ácido para tolueno sulfúrico antes de mezclar con el residuo calcinado carbonoso.

Se puede realizar la impregnación con nitrógeno y benceno. A temperatura superior a 800°C el benceno difundido en el grafito por su pirolisis y liberación de negro de benzol tenue como el negro de humo y que baja la impermeabilidad. El grafito pirolítico por ser policristalino es practicamente un permeable y con una densidad próxima a la teórica (2,26 g/ml). Tiene características metálicas y es grafito proveniente de un vapor carbonoso depositado sobre un substrato conveniente a presión reducida (25 a 150 mm de mercurio) y 1700 a 2500°C. El grafito pirolítico es de gran pureza semejante al nuclear y diferente al carbón grafitico en especial en sus características anisotrópicas debido a su orientación estructural.

Es de una conductibilidad térmica de 50 a 1.000 más alta en dirección a la capa estructural de propagación que a la perpendicular a ella. La conductibilidad calórica es más alta que el cobre en esta dirección y más baja que las que presentan las cerámicas en

la otra

La anisotropía eléctrica del grafito pirolítico es también tan alta como la anisotropía térmica.

A lo largo de los planos de propagación la conductibilidad eléctrica es considerablemente más alta que en el carbón grafitico manufacturado, siendo muy inferior en el plano contrario.

La expansión térmica tiene una gran diferencia entre la dirección paralela con los planos de deposición y la dirección perpendicular a los planos. La expansión térmica es muy superior en la dirección perpendicular al plano. Esta característica de la expansión térmica obliga en su elaboración cuidados especiales en lo que se refiere a evitar el craking. Otra diferencia notable es la densidad.

El valor promedio del carbón grafitico es de 1,6 a 1,8 g/ml mientras que el grafito pirolítico alcanza a 2,2 g/ml es decir practicamente el valor teórico que es 2,26 g/ml al que se puede llegar con temperaturas muy altas, debido al alto grado de orientación cristalina que este grafito posee. La relación, resistencia-peso del grafito pirolítico es más alta que la de un buen acero a baja temperatura. A unos 2.000°C tiene esta relación un valor cinco veces mayor que el carbón grafitico. Se agrega a esto que debido a la alta densidad y resistencia a la tensión, tiene también una mayor resistencia a la erosión y a la oxidación que el carbón grafitico. La erosión es alta, en las condiciones reinantes en fundiciones metálicas o no debido a la alta velocidad y temperatura de las corrientes de gases, sólidos y líquidos.

A este respecto, mientras el grafito pirolítico sufre una ligera erosión, el carbón grafitico se presenta completamente deteriorado.

Otros materiales pirolíticos son constituidos por grafito acompañado por Boro, Tungsteno, Molibdeno, y carburos de Tantalio, Tungsteno, Hafnio y Columbio.

Para otros usos de aplicaciones específicas en especial piezas moldeadas, en cohetería y misiles es necesario densificar el grafito. Aparte de lo ya expuesto sobre este tema el carbón grafitico de 1,5 g/ml por impregnaciones y curados repetidos, actualmente con el uso del proceso de trabajo y procesado en caliente se puede llegar a un grafito de densidad casi teórico ($d = 2,26$). Con estos procesos se llega, aparte del aumento de densidad, a la obtención de piezas de grafito menos porosas, resistentes al deslizamiento, alta orientación cristalina que es posible controlar hacia la forma anisótropa y relativa isotropía, más baja permeabilidad, ausencia de grietas en las piezas moldeadas y curadas, dándoles al mismo tiempo una superficie brillante, cualidad esta de mejor terminación. El grafito trabajado en caliente tiene dos a tres veces más resistencia a la

alta temperatura que el carbón grafitico común. Puede resistir más de 3.030°C. Boquillas e insertos han sido preparados con grafito trabajado, compactados en caliente, tan buenos como los otros materiales para motores de cohetes.

En la tabla siguiente se pueden ver las características físicas a temperatura ambiente de diversos grafitos, metales y materiales cerámicos. (tabla adjunta a continuación de esta hoja).

GRAFITO EN COHETES Y MISILES

Los primeros usos dados al grafito en estos campos fué en paletas guias boquillas y escudos protectores del calor. Sus componentes eran fabricados o moldeados para trabajar a temperaturas, presiones y velocidades de gas extremadamente altas. Ejemplo: las corrientes de gas a temperaturas de 2.800°C, temperaturas de 3.800 a 3.900°C, presiones de 420-450 kg/cm².

El grafito en algunas variedades satisface estas exigencias, así como también baja corrosión, resistencia a las variaciones, temperaturas originadas y alta resistencia. Estos grafitos son: el pirolítico, el trabajado en caliente y el grafito de materiales celulósicos varios impregnados con resinas. También el grafito reforzado con capas de carburos como ser de Silicio, Tungsteno, Zirconio ~~que son aptos para las exigencias de misiles, donde los requisitos~~ que juegan en forma importante son los coeficientes térmicos y de expansión y buena superficie estructural.

Las combinaciones grafito-carburos en capas han dado buenos resultados en Polaris, Minute Man, Atlas Redstone y Hank.

GRAFITOS CELULOSICOS

Las materias primas para este tipo de grafito artificial son sustancias celulósicas purificadas y paños celulósicos regenerados o cualquier fibra que pueda ser convertida o dar celulosa. El rayon puede ser convertido en grafito con una pureza de 99,9% por

calentamiento aproximado a los 2.800°C. Al fabricar este tipo de grafito debe trabajarse en las condiciones óptimas combinado con la flexibilidad. Este grafito impregnado con resinas varias se han ensayado en boquillas para sistemas de combustibles sólidos en cohetes.

De las resinas, las más importantes son las de constitución fenólicas y cresólicas con aldehidos de las más variadas tales: formol, paraformaldehido, uroformaldehido, y otros compuestos como ser: resinas poliéster, alquílicas, etc.

La combinación Carbono-grafito celulósico, ha dado impulso a la industria de cohetes y misiles.

El grafito celulósico no funde pero sublima alrededor de los 3.650°C y no puede ser fluxado. Es resistente al ataque químico, pero no al de sustancias altamente oxigenadas, a una temperatura aproximada a los 800°C

Es compatible con todas las resinas modificadas, excepto aquellas que contienen agentes altamente oxidantes. Otros usos de este grafito es en elementos termoeléctricos, emisores infrarrojos y mecanismos en que se utiliza la autolubricación tan buenas como las excepcionales propiedades térmicas. Ejemplo: empaque de válvulas y encamisados de mecanismos a muy altas temperaturas. Es también aislador térmico y acústico y para elementos calentadores.

Las características físicas del grafito celulósico son aproximadamente las siguientes:

- Diámetro filamento(mm)	0,076
- Resistencia a la tensión (lb/pulg)(ancho)	25
- Permiabilidad($\text{pie}^3/\text{pie}^2/\text{med a } 1/2 \text{ pulg H}_2\text{O}$)	120
- Resistibilidad eléctrica a 21°C (pulg long)	0,47
- Densidad de la fibra g/ml	1,50
- Calor específico a 21°C (Btu/lb)	0,17
(cal/gr)	94,52

ANALISIS DE BREA PARA ELECTRODOS GRAFITICOS

Los análisis usados en Alemania son descriptos en "Estudios de coke metalúrgico y electrodos para hornos eléctricos (pág. 47-51) de Fabricaciones Militares"

También el valor coke puede ser determinado por el ASTM D-2416-65-T y Cobre, Brea y Alquitrans con no más de 0,3% de cenizas (ASTM) D-2415.

El método es idéntico al Ensayo Conradson pero cambia el calentamiento. La muestra es vaporizada y pirolizada. Se usa un crisol de porcelana de 29-31 ml con un diámetro de 46 a 49mm que se introduce en un crisol de hierro de 65 a 82 ml, altura 37 a 39 mm diámetro inferior 60 mm, diámetro superior 67 mm. Lleva cubierta de Cobre con abertura de 6 mm. Puede ser crisol de níquel con cubierta de altura 58-60mm, diámetro superior 78-82 mm, espesor 0,8 mm.

Tendrá una capa de arena (25 ml que pasa por tamiz ASTM de 65 mehs y retiene tamiz de 200 mehs. Este crisol metálico apoya en soporte de hierro perforado y triángulo capucha de E. Conradson. Se calienta con calentador eléctrico vertical con pirómetro para ser convertido en grafito con una distancia de 38 mm de la vertical del horno. El producto a determinar el valor coke se tamiza por el tamiz ASTM N° 30. Deshidrata brea dura o blanda a 125-130°C hasta no dar espuma. Para alquitrán desbrea antes hasta 170°C, separa el agua del destilado y este se vuelve a la muestra deshidratada fría. La brea blanda para pulverizarla debe enfriarse y tamizar a baja temperatura.

El procedimiento consiste en calentar el crisol de porcelana 1 hora a 900°C, enfría en desecador y pesa. Se transfieren a el 3 g. pesados al 0,1 mg. de brea seca tamizada. Armar el Conradson. Mantiene 10 minutos a 900°C ($\pm 10^\circ\text{C}$). Retirar la tapa rápidamente y calentar 30 minutos más. Retirar el crisol y enfriar hasta tra. ambiente en desecador. pesar. Se hace ensayo paralelo.

$$\text{Valor coke} = \frac{100 A}{B}$$

donde:

A = Peso del residuo Carbonoso

B = Peso Muestra

Referente a ensayos realizados sobre breas argentinas producida por Ragor y extranjeras como así también alquitranes y breas de U.S.A. y Alemania, ver lo detallado en las páginas 44 a 47 en la publicación de Fabricaciones Militares antes citada.

-----0-----

-CONCLUSIONES:

Las conclusiones a la cual arribaron los profesionales que realizaron un estudio para el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI) (Ana María López Libertella, Santiago Bertolotto y Alberto J. Zanetta) fueron las siguientes:

1º) El desarrollo industrial del país, en los concerniente al aluminio y a la siderurgia, hace indispensable la producción de coke calcinado y de electrodos de grafito.

En cuanto a la planta de electrodos grafitizados, esta no debiera ser menor de 20.000 Tn/año, para consumo interno. Si la exportación admite este rubro, depende del mercado externo la capacidad de la planta a fijar.

Para el coke calcinado la unidad industrial debiera absorber las 75.000 a 100.000 Tn. que exige la industrialización del aluminio y el correspondiente al destinado para electrodos y elementos grafitizados.

2º) Es de nuestro conocimiento que el costo de una planta integrada para la obtención de 10.000 Tn/año de electrodos de grafito era de 15 millones de dólares en el año 1970 costo que debería incrementarse hasta llegar al actual por razones de inflación.

El consumo de corriente eléctrica es de 365 kW por Kg. de electrodos; es decir, que para una unidad de 20.000, se requerirá 19.500 kW/hora. Por ser el precio del KWh muy importante para la fabricación de electrodos, tendría que instalarse en las proximidades de una fuente generadora de corriente eléctrica de bajo costo.

3º) De las plantas que producen residual carbonoso de petróleo, la que presenta, al parecer, mejores perspectivas, sería la de Y.P.F., instalada en LUJAN DE CUYO, por las siguientes razones:

- a) mayor uniformidad del petróleo de carga.
- b) Naturaleza más parafínica del petróleo.

- c) Contenido muy reducido de azufre y elementos perjudiciales para la fabricación de electrodos grafitizados.
- d) Posibilidad de usar corriente hidroeléctrica en la zona.
- e) De las 300.000 toneladas anuales de producción previstas, 120.000 se destinarías a ALTOS HORNOS ZAPLA; el resto, que es de tamaño reducido, sería apto para la fabricación de calcinado y electrodos, previa molienda.
- f) De llevarse a cabo la instalación programada por Y.P.F. de 200.000 t/año, sería interesante sugerir a la citada empresa, instalarla en la zona de LUJAN DE CUYO, en lugar de la ZONA DESTILERIA DE LA PLATA.
(Consultado el Dr. Zanetta sobre si es posible la instalación de una planta de electrodos de grafito en la Pcia. del Chubut, el mismo manifestó que era posible hacerlo y de acuerdo al análisis de los petróleos que son producidos en la zona sería conveniente la elaboración de los de mayor diámetro dejando los de diámetro menor para la provincia de Mendoza, por las características de los petróleos de dicha provincia).

4º) De acuerdo al Boletín de Informaciones Nº 55 de la EMBAJADA DE FRANCIA sobre Centrales Nucleares de Uranio natural(5º Plan) el Grafito es la substancia que vuelve a tener importancia como moderador nuclear. De llevarse a cabo la fabricación industrial debe ser considerado también el Grafito nuclear, ya que las materias primas Residuales de petróleo de LUJAN DE CUYO y Brea carecen prácticamente de elementos contaminantes.

Como dato complementario debemos consignar que cinco de las grandes usinas atómicas de FRANCIA trabajan con Uranio natural moderados con Grafito y enfriados con gas (dos centrales en Chinon, dos en Saint Laurent des Eaux (Loira) y una en Bugey I (Ródano).

Otra información interesante para determinar la capacidad de las instalaciones productoras de Grafito es que las usinas nucleares previstas en nuestro país usarán agua pesada y sólo la se-

gunda serie podrá determinarse si se usará como moderador el grafito.

5º) El incremento de importación de electrodos así como el aumento de precio de los mismos, se estima que la implantación de una planta de electrodos grafitizados podrían reemplazar un valor de importación anual de aproximadamente veinte millones de dólares.

6º) Nuestro país no posee carbones coquizables y de importarse el mismo al precio actual de 75-80 dólares la tonelada se necesitarán unos 525-560 millones de dólares anuales para cumplir con el plan siderúrgico propuesto.

Lo antedicho sugiere el estudio de la tecnología más apropiada para nuevas unidades siderúrgicas en las que se emplee la reducción directa o indirecta (mediante gasificación del carbón de Río Turbio) y la posterior utilización de hornos eléctricos ya que se ha previsto grandes centrales hidroeléctricas y redes interconectadas. De usarse hornos eléctricos la producción de electrodos grafiticos / tendrá que se ampliada.

B R E A D E

P E T R O L E O

BREA DE PETROLEO - UN PRECURSOR DE CARBON CONVENIENTE

INTRODUCCION

Esta es una introducción general al estudio de la brea de petróleo, disponible ahora para las industrias del carbon y el grafito en cantidades comerciales de significación.

La utilización de brea de petróleo como aglutinante para electrodos de carbon en la industria del aluminio y como impregnador para la producción de electrodos de alta calidad para la industria del acero, es de un aumento constante.

La brea de petróleo ha sido también estudiada como fuente de carbón en el área nuclear por investigadores, en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge(EE.UU).

Las características de uniformidad, excelente viscosidad y temperatura y bajo contenido de impurezas, son entre otras las ventajas de la brea de petróleo para la industria del carbón y del grafito.

EXPOSICION

Muchos años atrás, algunas refinadoras introdujeron un material al cual llamaban brea de petróleo, siendo en realidad un asfalto duro, producido por extracción por solvente, utilizando propano, del residuo de la destilación del crudo.

Este producto fue primeramente investigado por la industria del aluminio, encontrandose totalmente no-satisfactorio como material aglutinante, debido a su alto contenido parafínico y de metales.

Patentes más recientes nos muestran que la brea de petróleo puede ser producida por procesos térmicos, de oxidación o por una combinación de ambos. Los aceites decantados o del tipo "slurry" de un fluido del cracking catalítico, son la materia prima para el comienzo de los procesos anteriormente citados.

La figura 1 nos muestra como el material de carga para

brea, es derivado del crudo en las refineras modernas.

La lectura de la circular de la patente, nos muestra como el aceite decantado puede ser utilizado directamente en el proceso de formación de la brea, o una corriente con alta concentración de aromáticos puede ser producida por extracción por solventes el aceite decantado, utilizando solventes tales como fenol o furfural.

El extracto aromático libre de solventes es luego utilizado como alimentación para brea. Las propiedades físicas y químicas para esos dos materiales de alimentación para la brea son enumeradas en la Tabla 1.

Los compuestos en esos materiales de carga, incluyen aromáticos de tres anillos alquil-sustituídos.

La reacción que tiene lugar en el núcleo de esas moléculas puede ser formada por la disociación de los grupos metilo de los anillos o por una pérdida de hidrógeno de los mismos. Bajo condiciones apropiadas de presión y temperatura, las reacciones son poliméricas, produciendo breas cuyo peso molecular promedio oscila entre 300-600, dependiendo del punto de ablandamiento de la brea.

La figura 2 nos muestra varios métodos de proceso de esos materiales de carga transformados a brea, tomados de la literatura de la patente.

Cada proceso comienza por el fraccionamiento del material de carga, para eliminar aceites de baja ebullición.

El proceso térmico para la obtención de brea esta indicado por las líneas punteadas y el de oxidación por las continuas, mientras que el proceso combinado (térmico-oxidación). por puntos y rayas.

Debido a las temperaturas relativamente bajas que atañen al proceso de oxidación, existe una pequeña dealquilación o deshidrogenación. Por lo tanto el contenido de grupos alquilo en el compuesto final es mayor, haciendo esta brea menos aromática que la pro

ducida por el método con temperaturas más severas. De esta manera las propiedades de la brea finalmente obtenida varían en gran medida según el método de producción.

Las propiedades físicas y químicas tipo de las breas de petróleo (térmicas) de diferentes puntos de ablandamiento, y las obtenidas por el método de oxidación, son comparadas con los valores tipo del alquitran de hulla en la Tabla II.

La quinoleína insoluble, esta virtualmente ausente en la brea "térmica", tampoco se encuentran en la misma la presencia de compuestos fenólicos.

La combinación de los materiales de carga con especificaciones controladas por técnicas de fabricación y procesado, asociadas con la manufactura de brea de petróleo de estos materiales de carga, da como resultado una brea de una uniformidad y pureza que nos sugiere muchos usos en el área de la industria del grafito.

Algunas de las propiedades del coque acicular premium, fabricado con brea de petróleo son comparadas con aquellas del coque acicular premium comercial, en la Tabla III.

La figura 3 nos sugiere la fabricación de un producto de grafito partiendo de un material simple y controlable: brea de petróleo. Esta es primeramente cocida. mientras que más brea adicional es utilizada como aglutinante de este coque de brea, la pasta resultante es moldeada, horneada e impregnada con brea de petróleo y luego grafitizada.

Cantidades experimentales de breas de petróleo con bajo contenido de azufre han sido producidas, sin embargo el trabajo realizado por los investigadores en el programa NERVA (Horn, Smith, y Napier Jr. "Properties of carbons derived from petroleum pitches") han mostrado que la estructura del producto de grafito terminado puede ser cambiada de anisotrópica a isotrópica a vidriosa, mediante la adición de resinas de furano.

CONCLUSIONES

La brea de petróleo, ahora disponible en cantidades comerciales, es un aglutinante probado para electrodos de carbono horneados . En ambos campos: pre-cocidos y pasta Sonderberg en la industria del aluminio y como impregnador para electrodos de grafito de alta calidad para hornos de arco eléctrico en la industria del acero.

Como la brea de petróleo es un producto de calidad uniforme, es un candidato serio como precursor en el área específica del grafito.-

-----0-----

TABLA I

Material de alimentación para brea de petróleo- Propiedades físicas y químicas.

	<u>Aceite decantado</u>	<u>Extracto aromático</u>
ASTM D-1160, °F 10%	634 = 334°C	698 = 370°C
50%	802 = 428°C	802 = 428°C
90%	924 = 496°C	939 = 504°C
Gravedad°API	-5,3= 1,030g/cm ²	-2,0=-1,060g/cm ²
Indice de correlación USBM	103	129
Carbón, % en peso	89,8	92
Hidrógeno % en peso	9,0	8,5

TABLA II

BREAS DE PETROLEO-PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS COMPARADAS CON BREAS DE CARBON (TIPIICAS)

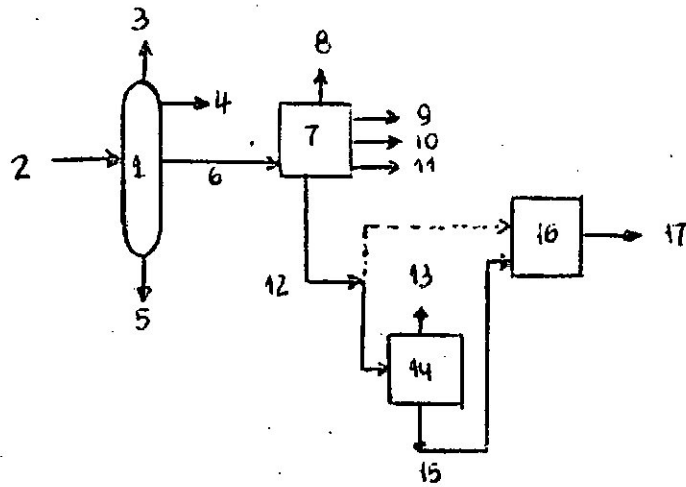
	<u>Breas de petróleo térmicas</u>			<u>Oxidadas</u>	<u>De Carbón</u>
Punto de ablandamiento°F	170= 77°C	300=149°C	240=115°C	240	220=104,4°C
Viscosidad Brookfield cps. a tras. °F	375	30	390	140	5000+
	350	45	780	275	---
	325	86	1600	700	---
Valor de coking (ASTM D-2416)	30	63	51	47	58
B I % peso	4	28	5,0	19	27,9
Q I % peso	Nil	0,5	Nil	Nil	13,4
Peso específico 77/77°F	1,19	1,24	1,22	1,19	1,32
Azufre % peso	1,3	1,3	1,3	1,3	1,0
Peso mol, promedio	380	530	487	300	340
Carbón peso %	92,4	94,0	93,1	89,6	94,1
Hidrógeno % peso	5,7	4,4	5,4	6,4	4,4

TABLA III

Algunas de las propiedades del Coke acicular Premium de brea de petróleo comparadas con las del Coke Acicular Premium Comercial

	<u>Fabricado con Brea de Petróleo</u>	<u>Premium Acicular Comercial</u>
Punto de ablandamiento de la brea °F (R&B)	170	240
Carbon (Yield) % peso (1)	49	60
Difracción con Rayos X		
Espacio intercapa	3.360	3.358
Lc	520	860
La	510	1.000
Microestructura de coke %		
Estructura Acicular de agujas	77	83
Estructura fina isotrópica	23	17
(1) Carbonizado en bote de granito cerrado a 2.800°C en Argon.		

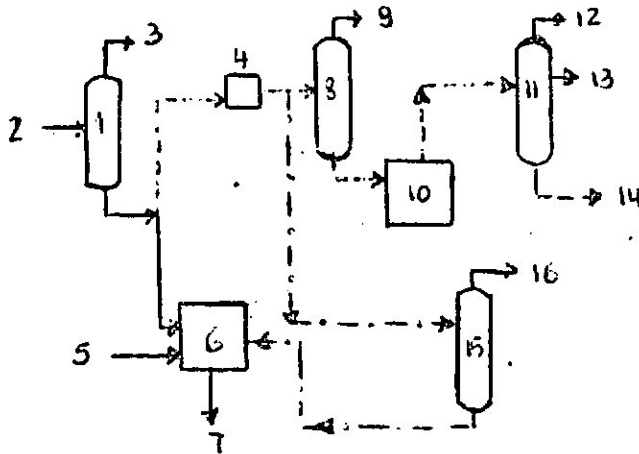
Figura 1



PROCESO PARA LA FABRICACION DE MATERIAL DE CARGA DE
BREA DE PETROLEO

- 1 - Fraccionador
- 2 - Aceite crudo
- 3 - Gas
- 4 - Gas
- 5 - Asfalto
- 6 - Fracción de 500-1.000°F
- 7 - Unidad fraccionadora
- 8 - Gas
- 9 - Gasolina
- 10 - Nafta
- 11 - Aceite para calderas (petróleo)
- 12 - ~~Petróleo decantado~~
- 13 - Parafínicos refinados
- 14 - Extracción por solventes
- 15 - Extractos aromáticos
- 16 - Procesamiento de brea
- 17 - Brea

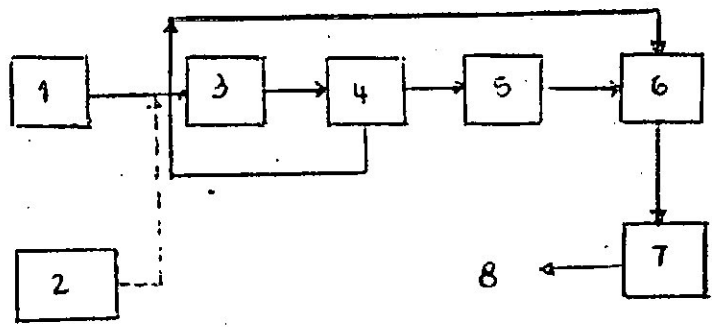
Figura 2



PROCESO PARA LA FABRICACION DE BREA DE PETROLEO

- 1 - Fraccionador
- 2 - Material de alimentación (para brea)
- 3 - Aceites livianos
- 4 - Calentador
- 5 - Aire
- 6 - Oxidante
- 7 - Producto de brea oxidado.
- 8 - Fraccionador
- 9 - Aceites livianos
- 10 - Calentador
- 11 - Fraccionador
- 12 - Aceites livianos
- 13 - Aceites pesados
- 14 - Producto de brea "termica".

Figura 3



PROCESO DE FABRICACION DE GRAFITO A PARTIR DE
UNA MATERIA PRIMA SIMPLE (BREA DE PETROLEO)

- 1- Brea de petróleo
- 2- Brea de petróleo desulfurizada
- 3- Cocido
- 4- Mezclado y moldeado
- 5- Horneado
- 6- Impregnación
- 7- Grafitización
- 8- Producto grafitico de origen simple

BIBLIOGRAFIA

(Coke de Petróleo en Brasil)

- 1- BANAS "Entrevista do Engenheiro Mario Lopes Leão, Nº 970, 20 de Novembro de 1972, Pag. 24.
- 2- M. L. Santos y A.M.F. Rosa- "Coque de Petróleo: Nova Matéria prima petroquímica para o Brasil"- Nov./67.-
- 3- Associação Brasileira de Alumínio- "Anuário Estatístico de 1971"
- 4- K.E. Rose- "Delayed Coking- What you should know" Hydrocarbon Processing. July 1971 pag. 85.

(Electrodos de Grafito)

- 1- Anderson, A.R. Davidson, H.W. Lind, R. Stranks D.R., Wright, J. (1958) "Chemical studies of carbon dioxide and graphite under reactor conditions." Proc. Second Geneva Conf. 7,335.
- 2- Bacon, G.E. (1958) "Crystallographic studies of graphites" UKAEA Report AERE M/R-2702
- 3- Baird, J.D. Geach, G.A. Knapton A.G. and West, K.B.C. (1958) "Compatibility of beryllium with others materials used in reactors". Proc. Second Geneva Conf. 5,328
- 4- Blocher, J.M. and Campbell, I.E. (1958) "Carbide coatings for graphite" Proc. Second Geneva Conf. 7, 374
- 5- Boyland, D.A. (1959). "The reduction of permeability of graphite" G.E.C. Atomic Energy Review, 2, Nº 1, 44
- 6- Bradsreer, S.W. (1959). "Graphite technology" Wright Air Development Centre Report (U.S.A.) WADC-TR-58-503
- 7- Buras, B (1955) "Some experiments concerning pile materials" Proc. First Geneva Conf. 8,478
- 8- Conway-Jones J.M. (1960) "The New Impermeable Graphite" Brit. Power Eng. 1, Nº 1, 64
- 9- Cornault, P. and Des Rochettes, H. "Problemes posées par la fabrication du graphite nucléaire". Proc. Conf. on Industrial Graphite and Carbon, London, September 1957
- 10- Currie, L.M. Hamister, V.C. and Mac Pherson, H.G. (1955) "The production and properties of graphite for reactors" Proc. First Geneva Conf, 8,451
- 11- Darney A. (1957) "Pitch binder for carbon electrodes" Proc. Conf. on Industrial Carbon and Graphite, London.
- 12- Davidson H.W. (1958) "Graphite for nuclear reactors" G.E.C. Atomic Energy Review, 1, 130
- 13- Duwal, X (1961) "Les réactions du graphite avec l'oxygene" J. Chim. Phys. 58,3.
- 14- Eatherly, W.P. et.al (1958) "Physical Properties of Graphite materials for special nuclear applications" Proc. Second Geneva Conf., 7, 389
- 15- Franklin, Rosalind E. (1951) "Crystallite growth in graphitising and nongraphitising carbons" Proc. Roy. Soc. A 209, 196
- 16- Glockler, G. (1954) "The heat of sublimation of graphite and the composition of carbon vapour" J. Chem. Phys. 22, 159
- 17- Grossman, A (1958) "Producción de grafito a partir de coque. Nubeleonnillas"

- 18- Hove, J.E. (1958) "Graphite as a high temperature material" Trans Met. Soc. AIME, 212, N°1, 7
- 19- Huddle, Rau- Arragon, P.Ap. and Price, M.S.T. (1960) "Dragon graphite" Nuclear Eng. 5, 314
- 20- Hutcheon, J.M. and Price, MST (1960). "The dependence of the properties of graphite on porosity" Proc. Fourth Conf. on Carbon, Buffalo Pergamon Press
- 21- Kamiya, K.I. "Effect of pressure on graphitization of carbon 6 normal. Pressure leat treatment of seyt carbon pre-leat-treated under ligh pressure" Bulletin Chemical Society Japan (1969)
- 22- Legendere, A. Gueron, J. and Hering, H. (1958) "General studies of nuclear graphites produced in France" Proc. Second Geneva Conf., 4 , 243.
- 23- Leseque, P. "Graphits Speciaux" Proceeding de la tercera conferencia de usos pacíficos de la energía atómica (1964) V9
- 24- Loch, L.D. and Slyh, J.A. (1954) "the technology and fabrication of graphite" Chem. Eng. Progr. Symposium Series, N° 11, 50, 39. .
- 25- Maillard P. y Marie Jacques. "Influence du bore sur la structure des carbones graphitables" C.R. Acad.Sc. Paris. T. 267(5 aut 1968)
- 26- Mayers. M. A. (1934) "The rate of oxidation of graphite by steam "
- 27- Mc,Neil and Wood, J.L. (1957) "The use of coal tar pitch as an electrode binder" Proc. Conf. on Industrial Carbon and Graphite, London.
- 28- Mrozoeki, S. (1959) "Kinetics of graphitisation" Kinetics of High Temperature Processes, ed. by Kingery, Wiley, New York
- 29- O. Driscoll, W.G. and Bell, J.C. (1958) "Graphite: its properties and behavior" Nuel. Eng. 3. N° 32, 479.
- 30- Petersen E.E. and Wright, C.C. (1955) "Reaction of artificial graphite whith carbon dioxide" Ind. Eng. Chem. 47,1624, 1629.
- 31- Powell, R. (1937) "Thermal and electrical conductivities of a sample of Acheson Graphite from 0-800°C" Proc. Phys. Soc. 49. 419.....
- 32- Price, M.S.T. (1959) "The use of furfuryl alcohol as a bonding agent for low permeability graphite" U.K.A.E.A. Report AERE L-24, Presented at Dragon Graphite Symposim, Bournemouth
- 33- Riesz, C. H. and Susman, S. (1960)" Sinthetic binders for carbon and graphite" Proc. Fourth Conf. on Carbon, Buffalo. Pergamon Press
- 34- Sawai, T. et. al. (1958) "Some problemas of manufacturing reactors graphite" Proc. Second Geneva Conf. 4, 257.
- 35- Sermon G.T. (1948) "Purification of Graphites" USAEC, Report AECD3912
- 36- Sutton, W.H. (1960) "Apparatus measuring thermal conductivity of ceramic and metallic materials to 1200°C" J. Amer. Cer. Soc. 43N°2,281
- 37- Turnbull, J.A. Stagg, M.S. and Eccles, W.T. "Carbon 3 (1966), 387-392
- 38- Walker, P.L. McKinstry, H.A. and Wright, C. (1953) "X-ray diffraction studies of a graphitising carbon: changes in interlayer spacing and binding energy whith temperature" Ind. Eng. Chem. 45,1711

- 39- Watt, W. Bickerdike, R.L.; Brown. A.R.G.; Jhonson, W. and Hughes, G. (1959). "Production of Impermeable graphite" Nuclear Power, 4 No. 34, 86.
- 40 Wirtz, K. (1955) ."Production and Neutron Absorption of graphite"
- 41- Yardley, J.L. Mc. K. "Chemical and metallurgian engineering 321 (1921)
"Production of shrunle coke in electrode manufacture"

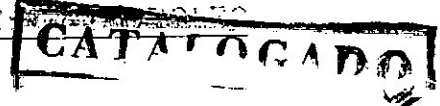


(Brea de Petroleo)

- 1- Alexander, C.D., Bullough, V.L. and Penley J.W. "Laboratory and Plant Performance of Petroleum Pitch" AIME Paper N° A71-29 February (1971)
- 2- Bell. J.F. Folda Jr. B. and Trimble R.A. "R.A. "Process for preparing Binder pitches" USP 3,140,248, July 7 1964
- 3- Crean, R.B. "Asphaltic Compositions" USP 3,510,328, May 5, 1970
- 4- Horne, O. J. Smith, W.E. and Napier Jr.B. "Properties of carbons Derieved fromPetroleum Pitches" USAEC Report N° Y-1875, to be published

-----0-----

1- ESTRUCTURA DE LA PRODUCCION Y CONSUMO DE COQUE



Segun los datos suministrados por YCF, la estructura de produccion y consumo en nuestro pais es la siguiente:

Luján de Cuyo	320.000 Ton/año
Campana	200.000 "
La Plata	120.000 "



La primera columna nos indica la destilería y la segunda la producción anual de carbón residual de petróleo, conocido en el extranjero como Grey Coke.

Consumo:

Cal	100.000 Ton/año
Coquificadores	135.000 "
Electrometalurgia	120.000 "
Somisa	160.000 "
Zapla	50.000 "
Exportación	75.000 "

Si bien no esta permitida la exportación de residual de petróleo por ser necesario para el consumo interno la totalidad de

U
H. 22214
E 30
I (agregado)

la producción, la cantidad de 75 mil toneladas anuales que figuran en el cuadro anterior son producto del trueque que nuestro país realiza con Japón a cambio de residual calcinado para la planta de ánodos de Aluar, que consume alrededor de 65.000 toneladas anuales para la fabricación de sus ánodos a emplear en la electrólisis mediante la cual a partir de la alúmina obtienen aluminometálico.

La duración de los cátodos es mucho mayor y son provistos totalmente por la importación.

De acuerdo a los planes de aumento de producción de aluminio en el país, paralelamente aumentará el consumo de ánodos, por lo tanto de la planta calcinadora (200.000 Ton/año) a instalar por YCF el 50% sera absorbido por Aluar destinándose el resto a las empresas electrometalúrgicas y a la exportación.

2- ESTRUCTURA DEL MERCADO DE ELECTRODOS DE GRAFITO

Como prácticamente la totalidad de los electrodos que se consumen en el país son provistos por la importación, mediante el estudio de las cifras publicadas por el INDEC se puede tener una idea bastante aproximada del consumo de este producto de acuerdo a su uso.

A continuación tenemos agrupados los grafitos según sus usos con la nomenclatura arancelaria correspondiente:

Escobillas de carbón	85.24.01.00
Planchas de carbón electrografíticas para la fabricación de escobillas para dinamos y motores eléctricos	85.24.01.01
Los demás	85.24.01.99

(continuación)

	1972		1973	
	Kg.	u\$s	Kg.	u\$s
85.24.07.00	564.184	713.974	2.265.146	1.625.948
85.24.08.00	212.976	208.994	313.065	267.342

Año 1974 (De Enero a Septiembre)

	Año 1974 (De Enero a Septiembre)		(Valor CIF Bs.As.)
	Kg.	u\$s	
85.24.01.01.	13.171	94.531	
85.24.01.99	12.169	117.289	
85.24.02.00	524	6.248	
85.24.03.00	519.181	425.478	
85.24.04.00	253	19.531	
85.24.05.00	7.546.526	5.700.200	
85.24.06.00	5.141	20.603	
85.24.07.00	2.074.609	1.059.857	
85.24.08.00	310.739	334.076	

Algunos de los países proveedores son, entre otros, los siguientes: República Federal Alemana, EE.UU., Francia, Méjico, Brasil Suiza y Suecia.

EXPORTACION

Pese a que la producción local es muy pequeña, notamos en el rubro "Piezas y objetos de Carbón o grafito con o sin metal, para usos eléctricos o electrónicos, tales como escobillas para máquinas eléctricas, etc", partida 85.24.00.00, los siguientes valores de exportación para los años 1970, 71, 72, y 1973.

	Kg.	u\$s
1970	2.641	18.102
1971	2.579	15.503
1972	2.012	3.424
1973	2.668	24.714

En cuanto a los países que realizaron compras de este tipo de productos podemos citar los siguientes: República Federal Alemana, Bolivia, Brasil, Colombia, Chile, Ecuador, España, EE.UU, Guatemala, Honduras, Italia, Nicaragua, Nigeria, Panamá, Paraguay, Perú, Portugal, Uruguay, Venezuela, Zaire y las Posesiones Portuguesas en Africa.

3- COSTO DE UNA PLANTA DE ELECTRODOS

Luego de visitar la DGFM, donde entreviste al Ingeniero H.A.Morales, de la División Proyectos e Ingeniería Siderúrgica, pude comprobar, de acuerdo a lo manifestado por el citado profesional, el estado avanzado de los proyectos de instalación de una planta de electrodos de grafito en el país, para lo cual Fabricaciones Militares llamaría a licitación internacional a la brevedad. Los estudios realizados por esta institución datan de 1970 y se fueron actualizando con el correr de los años, para lo cual sería inminente la instalación de la planta de electrodos para hornos siderúrgicos en Mendoza.

A raíz de los numerosos contactos realizados con empresas de Japón y europeas, afirmo el Ingeniero Morales que el costo en 1975 de una planta de electrodos de grafito (dato actualizado) "llave en mano" oscila entre 30 y 35 millones de dólares.-