

## CONTRIBUCION A LA TECNICA OPERATORIA DEL ENSAYO EN EL DILATOMETRO AUDIBERT-ARNU

Por J. B. ESCUDERO FERNANDEZ \*

El autor del presente artículo tiene sobre el ensayo en el dilatómetro Audibert-Arnu la experiencia de tres años de ininterrumpidos trabajos con este aparato, durante los cuales ha llevado a cabo cerca de un millar de determinaciones de curvas de hinchamiento. Creemos, por lo tanto, que está en condiciones de contribuir eficazmente con sus observaciones al perfeccionamiento de la técnica de este ensayo, que ha dado al Instituto resultados muy estimables en los estudios que venimos efectuando sobre diversos problemas relativos a la coquización de las hullas unitarias y de las mezclas de carbones.

El trabajo comienza por la descripción del equipo y del método operatorio empleados en nuestro Instituto para la realización del ensayo. El método se diferencia del seguido en otros lugares principalmente en la elaboración del «lápiz», discutiéndose en el artículo el modo de llenar el molde, la conicidad de éste y la manera de cortar el comprimido de hulla a la longitud conveniente. Se dan instrucciones para la limpieza del tubo y del molde, y para lograr que la caída de temperatura producida al introducir el tubo en el horno sea una constante del aparato. Se indican también los valores aproximados de la intensidad de corriente para conseguir la velocidad de calentamiento deseada.

Termina al trabajo con unos párrafos dedicados a la reproductividad de los resultados del ensayo, evaluándose, para 228 determinaciones efectuadas por duplicado, los errores cometidos en la contracción y dilatación máximas y en las temperaturas de reblandecimiento, de comienzo aparente del hinchamiento y final del ensayo.

La determinación de la fusibilidad de las hullas, característica fundamental desde el punto de vista de la aptitud del carbón para producir coque siderúrgico, ha sido objeto de profundos estudios por muchos investigadores, ideándose varios tipos de aparatos (penetrómetros, viscosímetros, plastímetros y dilatómetros) y métodos para obtener una referencia sobre tal propiedad.

La fusibilidad de una hulla se determina simultáneamente con el hinchamiento por

el método denominado «al crisol», o en aparatos especiales (dilatómetros). En el primer caso, el calentamiento del carbón es rápido (820 grados en 2,5 minutos) y se mide solamente el hinchamiento final, por comparación del botón de coque obtenido con una escala de perfiles tipo. Esta determinación, que en los laboratorios del Instituto Nacional del Carbón se lleva a cabo mediante el horno eléctrico ideado por el Dr. L. Rodríguez Pire y puesto a punto por R. Martínez

\* Licenciado en Ciencias Químicas, Colaborador de la Sección de Coquización del Instituto Nacional del Carbón.

Gayol<sup>1</sup>, tiene la ventaja de la rapidez, y el índice obtenido por la misma ha sido tomado como parámetro para la clasificación de los carbones<sup>2, 3</sup>. Pero no nos da ninguna indicación sobre las variaciones que experimenta la hulla durante el calentamiento, por ser éste excesivamente rápido.

Cuando el calentamiento de la hulla a ensayar se hace progresivamente y a velocidad constante (de 1 a 5 grados por minuto generalmente), y en todo momento del ensayo se puede medir la variación de volumen que experimenta el carbón por la acción del calor, tenemos los dilatómetros.

El dilatómetro Arnu, a que se refiere concretamente el presente trabajo, tuvo su precursor en Lessing<sup>4</sup>, que fué el primero que utilizó un tubo para medir el hinchamiento del carbón en polvo durante la determinación de las materias volátiles. Sin embargo, los primeros que trabajaron para lograr la puesta a punto de un método para verificar tal medida fueron Charpy y Durand<sup>5</sup>, cuya obra fué aumentada por los trabajos de Audibert<sup>6</sup> en colaboración con Delmas<sup>7</sup>. Posteriores investigadores, entre los cuales ocupa el primer lugar Arnu, han aplicado el método a la práctica. Seyler<sup>8</sup>, y Gillet y Koutcherenko<sup>9</sup>, han investigado sobre el fundamento teórico de los estados característicos observados. Aún hoy, tanto el aparato como el método operatorio, son objeto de estudios y modificaciones en diferentes países, que ven en el dilatómetro Audibert-Arnu un instrumento muy eficaz para el estudio de las propiedades coquizantes de las hullas.

Como se sabe, el ensayo consiste, en esencia, en confeccionar con el carbón, molido y humedecido convenientemente, un comprimido alargado (o «lápiz») que se introduce en un tubo de acero de pequeño diámetro. Sobre el carbón se coloca entonces un pistón o vástago que desliza dentro

del tubo sin frotamiento apreciable, y se introduce el conjunto en un horno cuya temperatura se puede regular de manera que la velocidad de calentamiento sea constante. Las variaciones de volumen experimentadas por el lápiz son indicadas en todo momento por la posición de un índice, solidario del pistón, que se mueve frente a una escala. Anotando las distintas posiciones del índice en función del tiempo, se puede, una vez finalizado el ensayo, trazar la curva representativa del fenómeno estudiado. Esta curva es del tipo general indicado en la fi-

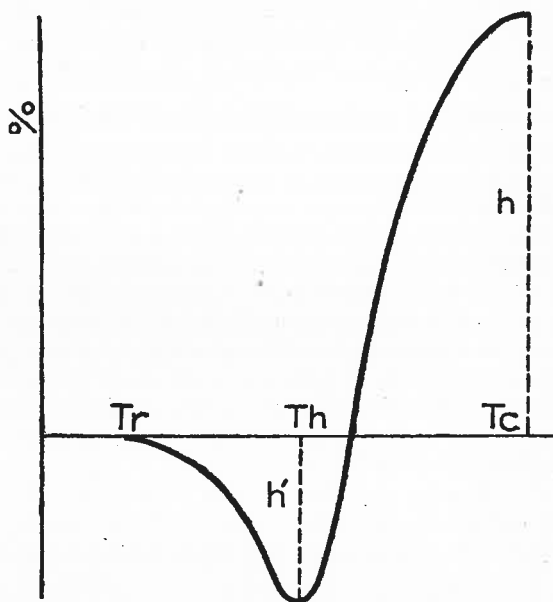


Fig. 1

gura 1, y de ella se obtienen las siguientes magnitudes:

- $T_r$  = temperatura a la cual comienza el descenso del pistón, o temperatura de reblandecimiento.
- $T_h$  = temperatura a la cual alcanza el pistón su posición más baja, o temperatura del comienzo aparente del hinchamiento.
- $T_c$  = temperatura a la cual el pistón al-

<sup>1</sup> Ver bibliografía al final de artículo.

canza la posición más elevada o temperatura de máxima dilatación.

$h'$  = contracción máxima, en % de la longitud del lápiz.

$h$  = dilatación máxima, medida de la misma manera.

El equipo de trabajo que utilizamos en el Instituto consta de los siguientes elementos:

a.—Un horno eléctrico con baño de nitratos ( $\text{NO}_3\text{Na}$  y  $\text{NO}_3\text{K}$ , al 50 %), cuyo calentamiento se regula con un transformador en el que la tensión secundaria puede variarse de dos en dos voltios, o en un múltiplo de dos, hasta un máximo de 126 voltios. El elemento de calefacción del horno es una resistencia de 6 ohmios, capaz de trabajar a una intensidad máxima de 20 amperios. El transformador de tomas variables permite así conseguir una velocidad de calentamiento comprendida entre 0,5 y 20 grados por minuto. Un par termoeléctrico pla-

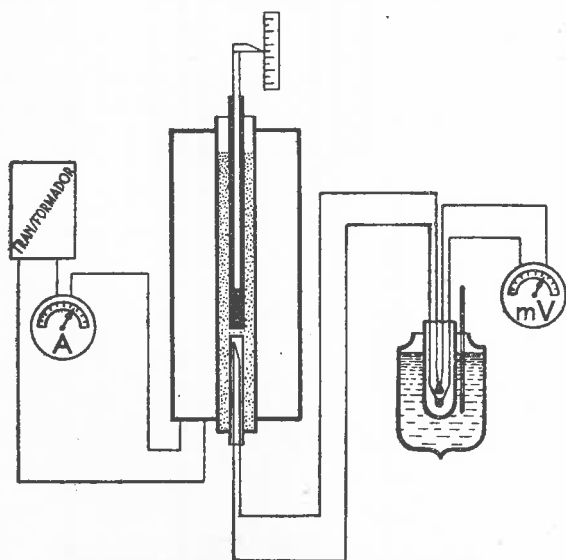


Fig. 2

ta-constantán, introducido por la base del horno y que llega al extremo inferior del dilatómetro, mide la temperatura de éste en un milivoltímetro sensible al grado centígrado en el intervalo de 300 a 600 grados.

La soldadura fría del par se mantiene en un termostato (vaso Dewar), lleno de agua atemperada a 20 grados al iniciar un ensayo y cuya temperatura se mantiene constante durante la jornada. Un amperímetro de 0 a 25 amperios, sensible a la décima de amperio, orienta constantemente sobre la marcha de la velocidad de calentamiento (figura 2).

b.—Como dilatómetro propiamente dicho, conjunto de tubo y pistón, hemos aceptado el indicado en la propuesta de norma de la International Organisation for Standardization (ISO). También están contruidos con arreglo a estas mismas recomendaciones el aparato para la compresión del lápiz y su extracción del molde; este último es idéntico al recomendado por la norma de la AFNOR.

#### METODO OPERATORIO

El método que seguimos para la ejecución de los ensayos en el siguiente:

A cinco gramos de carbón, molido a 100 mallas y con su humedad higroscópica, se añaden 0,5 cm<sup>3</sup> de agua (lo que supone una humectación del 10 %) y se homogeneiza la masa en un mortero de vidrio. Con toda rapidez se procede a la elaboración del lápiz, llevándola a cabo en un molde troncocónico, de 7 y 6 mm de diámetros en las bases y 70 mm de longitud (norma francesa). La superficie interior del molde debe estar perfectamente pulida para facilitar la extracción posterior del lápiz, y, con el mismo fin, debe limpiarse bien y frotar dicha superficie con un lienzo preparado al efecto.

El carbón humedecido se introduce mediante el embudo E (figura 3) en el molde M, ayudándose con uno de los pistones que luego han de servir para comprimir la muestra. La confección del lápiz se hace en cuatro veces, por capas, comprimiendo fuertemente cada una de éstas mediante cuatro golpes dados por una pesa de 1800 gramos, que cae desde una altura eficaz de 50 cm (recomendación ISO, figura 4).

Para conseguir un lápiz lo más homogé-

neo posible en cuanto a su densidad, con una perfecta soldadura de las cuatro capas, se rompe con un estilete de bronce el borde superior de cada una antes de añadir la si-

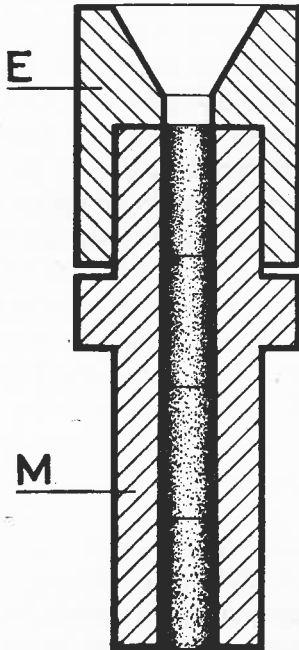


Fig. 3

guiente al molde. De esta manera se elimina la superficie pulida por la percusión de la pesa, que dificulta la unión entre dos capas consecutivas. Resultan así lápices fáciles de manejar y muy homogéneos.

La extracción del lápiz del molde se efectúa mediante una prensa de tornillo, cortándose luego aquél para reducir su longitud a 60 mm. Para lograr la mejor homogeneidad, al llenar el molde se debe colocar el orificio estrecho hacia arriba (figura 3), de modo que el extremo ancho inferior ocupa una posición constante en el molde, y no se alteran el diámetro ni la densidad de esta parte del lápiz al extraerlo con la prensa. El extremo delgado ocupa una posición variable de unos ensayos a otros, y al extraer el lápiz del molde aumenta notablemente la densidad en este extremo, aumento que es variable para diferentes carbonos según el grado de facilidad de la extracción. Por ello,

al ajustar la longitud del lápiz a 60 mm, se corta por este extremo delgado, obteniéndose comprimidos con un volumen constante y densidad más uniforme que si se hiciera la operación en sentido contrario, como señalan la norma francesa y la propuesta ISO.

Por las mismas razones de homogeneidad del lápiz, no nos parece aceptable sustituir la conicidad del actual molde francés

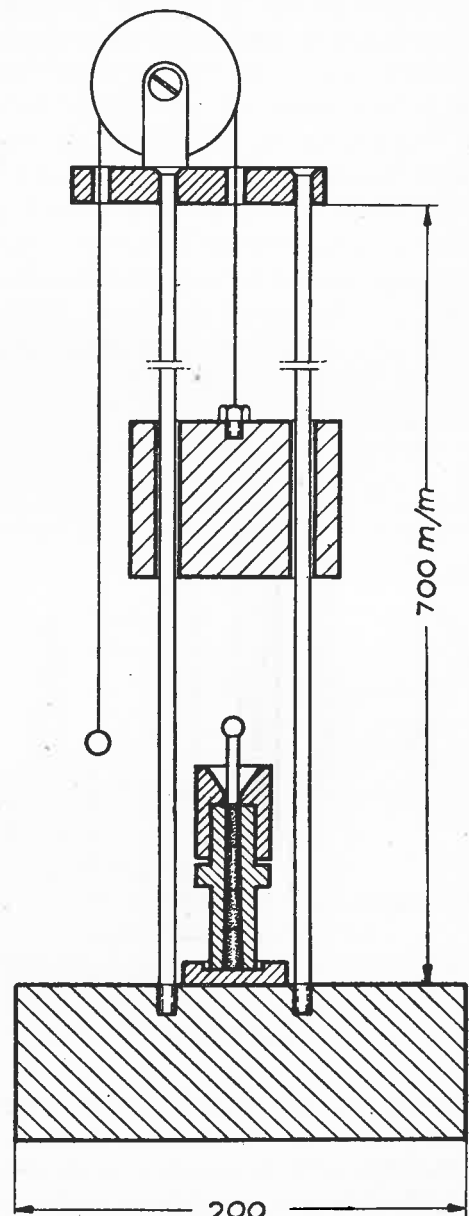


Fig. 4

(1:70) por otra mayor. Hemos llevado a cabo 28 ensayos con el molde de conicidad 1:50 propuesto por la ISO. Con esta conicidad, que, desde luego, facilita notablemente el desmoldeo, se observa perfectamente la falta de homogeneidad en la parte más gruesa del lápiz, con la capa superficial mucho menos comprimida que las del centro. Como quiera que la extracción de este molde es sumamente fácil, podría llenarse por el extremo ancho, ya que el estrecho no va a sufrir modificaciones en su densidad por el desmoldeo. Pero siempre queda en las proximidades del extremo ancho una corona circular de densidad bastante diferente a la del resto del lápiz. La elaboración de buenos lápices en este molde es delicada y penosa, sin que este inconveniente quede, ni con mucho, compensado por la facilidad con que se consigue la extracción del molde.

El ajuste del lápiz a 60 mm se realiza en un pseudo-molde de la misma longitud, cortando el extremo estrecho que sobresale, como indica la figura 5.

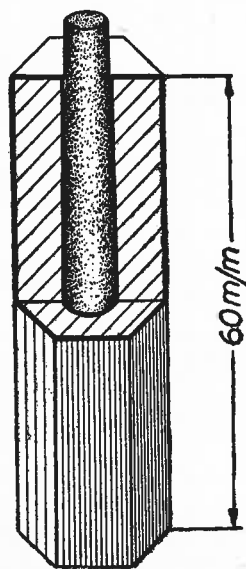


Fig. 5

El lápiz obtenido tiene una densidad próxima a 1,30 para los carbones asturianos, con variaciones que dependen principal-

mente del contenido en cenizas de la muestra.

Antes de introducir el lápiz en el tubo es preciso asegurarse de que éste está perfectamente limpio, y de que el pistón entra sin rozamiento. La limpieza del tubo se efectúa con gasolina, previa extracción del semicoque, frotando fuertemente con escobillas preparadas al efecto. Después, se frota con un lienzo arrollado a una varilla metálica; una segunda limpieza con otro lienzo asegura la aptitud del tubo para el ensayo. La limpieza del pistón se hace frotando fuertemente con un paño humedecido en gasolina, y luego con una tela de esmeril muy fina. Esta última operación es muy delicada, dependiendo la duración del pistón del cuidado que en ella se ponga.

El lápiz se introduce en el tubo con el extremo ancho hacia abajo. Colocado suavemente el pistón, queda el conjunto preparado para introducirlo en el horno.

La caída de temperatura que se produce al introducir el dilatómetro en el horno depende, claro está, de la temperatura ambiente, pero esta variación es pequeña comparada con la producida por la velocidad de calentamiento del horno en el instante del enhornamiento. Se ha conseguido que esta caída de temperatura sea constante para los diferentes ensayos, controlando como sigue la intensidad de la corriente:

Se inicia el calentamiento del horno con una intensidad de 14 a 15 amperios, hasta alcanzar la temperatura de 220 grados. Entonces, se reduce la intensidad a 10 amperios hasta los 300 grados, y luego a 8 hasta los 330. A continuación, se reduce de nuevo la intensidad de la corriente a 7 amperios hasta 350 grados, que es la temperatura tipo de enhornamiento adoptada para nuestros ensayos. Las primeras intensidades citadas son solamente aproximadas, pero es necesaria exactitud en los últimos 20 grados, en los que la velocidad de calentamiento es de 1,5 grados por minuto.

Esta marcha del horno se puede controlar perfectamente mientras se prepara el lá-

piz, cuya elaboración termina dentro de los diez minutos anteriores a la llegada a la temperatura del enhornamiento. Alcanzada ésta, se introduce el dilatómetro y, simultáneamente, se desconecta la corriente durante unos 30 segundos. La corrección por la influencia de la temperatura ambiente la hace-

llegando a 320 grados sin error apreciable. Siguiendo luego una marcha aproximada de la intensidad a la señalada en las curvas de la figura 6, obtenidas empíricamente, se consigue mantener constante la velocidad de calentamiento, si bien es recomendable, como más práctico, guiarse por los valores

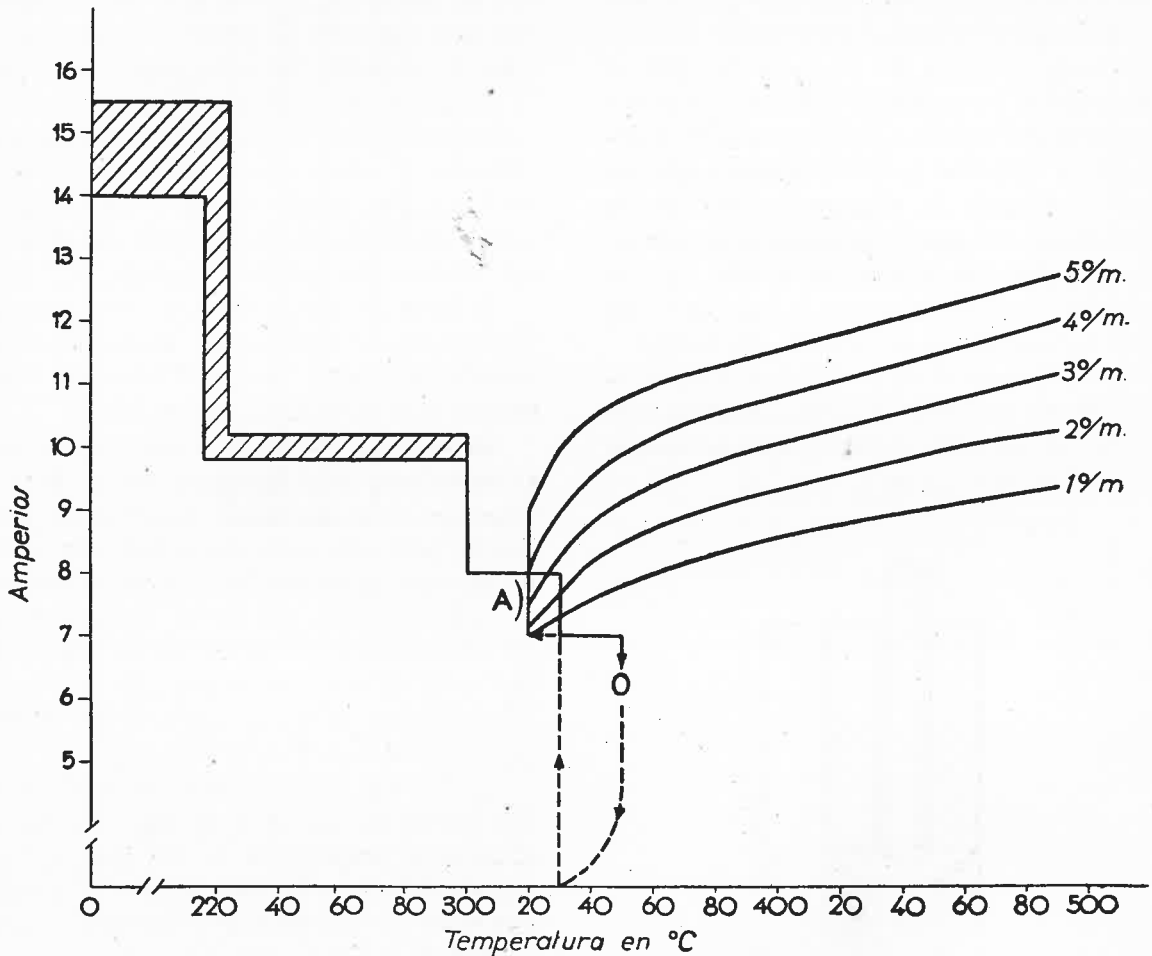


Fig. 6

mos ahora, dejando desconectado el horno hasta que la temperatura cae a 330 grados, lo que tiene lugar entre los 30 y los 45 segundos. En este momento, se conecta de nuevo la corriente a la intensidad de 7 amperios.

Procediendo de este modo, la caída de temperatura dura exactamente 2 minutos,

tabulados en el cuadro I, o sustituir las curvas por las gráficas escalonadas que representen los valores de dicho cuadro.

Debe tenerse presente que este cuadro y las curvas de la figura 6 corresponden a nuestro horno, sin que se puedan aplicar a otros de historia diferente. Si las citamos es más bien a título de orientación, ya que la

CUADRO I

Temperatura	0	220	300	330	350	380	320		
Intensidad	15	10	8	7	0	7	A)		
1 grado por minuto		2 grados por minuto		3 grados por minuto		4 grados por minuto		5 grados por minuto	
Temperatura °C	Intensidad A	Temperatura °C	Intensidad A	Temperatura °C	Intensidad A	Temperatura °C	Intensidad A	Temperatura °C	Intensidad A
A) 320	7,0	A) 320	7,2	A) 320	7,5	A) 320	8,0	A) 320	9,0
330	7,3	330	7,7	326	8,0	325	8,6	325	9,5
340	7,6	340	8,2	329	8,2	330	9,0	330	10,0
350	7,8	350	8,5	335	8,6	340	9,6	340	10,5
360	8,0	360	8,7	340	8,8	350	9,9	350	10,8
370	8,2	370	8,9	350	9,2	360	10,2	360	11,0
380	8,3	380	9,1	360	9,4	370	10,4	370	11,2
390	8,5	390	9,2	370	9,6	390	10,7	380	11,3
400	8,6	400	9,3	385	9,8	405	10,9	400	11,6
410	8,7	410	9,5	400	10,1	420	11,1	430	12,0
420	8,8	420	9,6	415	10,3	450	11,5	450	12,3
430	8,9	430	9,7	430	10,5	470	11,8	470	12,5
445	9,0	450	10,0	450	10,8	490	12,1	490	12,8
460	9,2	475	10,2	470	11,0	—	—	—	—
475	9,3	490	10,3	490	11,2	—	—	—	—
490	9,4	—	—	—	—	—	—	—	—

velocidad de calentamiento es un factor decisivo en la realización de un ensayo, notándose irregularidades en la curva correspondiente al mismo cuando las hay en la citada velocidad.

La mayor parte del agua de humectación es expulsada en los 7 primeros minutos, transcurridos los cuales se ajusta el cero de la escala con el índice del pistón. Cuando éste comienza a descender (reblandecimiento), se anotan las lecturas cada 3 minutos, disminuyendo este intervalo a medida que aumenta la velocidad de desplazamiento del índice, leyendo con intervalos de minuto, y aún de medio minuto, en las inmediaciones de los puntos notables.

El ensayo se da por terminado cuando ha cesado aparentemente el período de

hinchamiento, transcurridos tres minutos sin que tenga lugar desplazamiento alguno del índice. Llegado este momento, se corta la corriente, se retira el dilatómetro y, en caliente, se separa el pistón. Una vez frío el tubo, se extrae el semicoque (que se guarda para determinar su contenido en volátiles: «índice de tendencia a la fisuración»), y se procede a la limpieza.

Hasta la fecha, el autor del presente trabajo ha realizado muy cerca de mil ensayos, a velocidades de calentamiento comprendidas entre 1 y 5 grados por minuto. Como ensayo fundamental para un carbón dado se ha tomado el efectuado a la velocidad de dos grados por minuto. La duración de un ensayo de éstos es aproximadamente de 60 a 80 minutos, en el caso de nuestros carbones.

## REPRODUCTIVIDAD DE LOS RESULTADOS

Las notas bibliográficas son bastante abstractas en esta cuestión. C. Arnu<sup>10</sup> dice que las curvas de los ensayos verificados sobre el mismo carbón, y en las mismas condiciones, son superponibles. F. G. Kreulen indica que los resultados de  $h$  (figura 1) son bastante

Precisamente a esta velocidad de calentamiento, no tenemos suficientes ensayos por duplicado para poder opinar sobre ello. Disponemos, sin embargo, de 228 resultados de ensayos realizados por duplicado a la velocidad de 2 grados por minuto, y, aunque pocos aún para establecer conclusiones definitivas, hemos hecho el cálculo estadístico

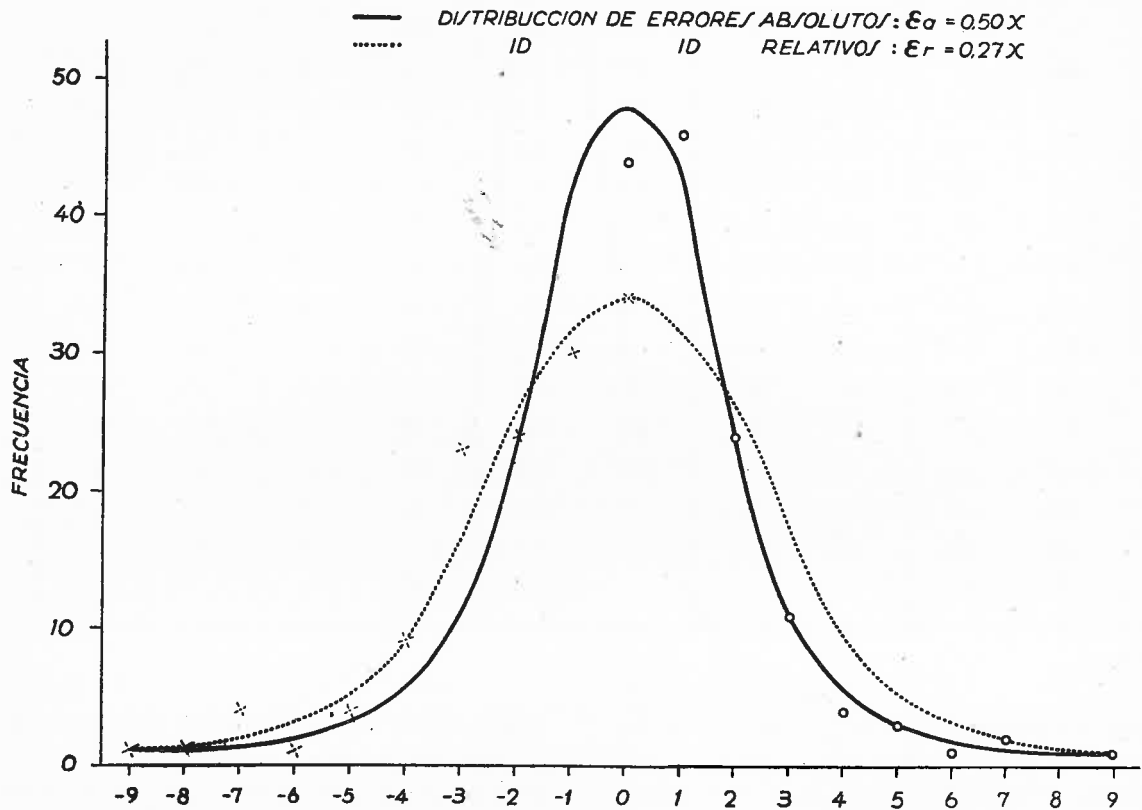


Fig. 7

bien reproducibles, y, a nuestro conocimiento, solamente en la propuesta para la norma ISO, se habla de valores numéricos para los errores. Admite ésta como buenos dos resultados cuya diferencia en los valores de  $h$  no sea superior al 7% de la distancia entre el fondo del tubo y el extremo inferior del pistón al finalizar el ensayo realizado a la velocidad de 3 grados por minuto, es decir, el 7% de  $(h + 100)$  en unidades de la escala de tantos por ciento sobre la longitud del lápiz.

sobre los errores, tanto absolutos como relativos, cuya distribución representamos en la figura 7, donde vemos que las curvas de frecuencia para ambos errores son del tipo de las de Gauss.

Así hemos obtenido, mediante el citado cálculo, una desviación típica para los errores absolutos de 1,13 respecto de la media, con lo que se obtiene un error inferior a 2,2 unidades de la escala en el 95% de los casos, respecto a la media de dos ensayos. Hecho el cómputo correspondiente sobre los



valores reales, resulta que se obtiene tal precisión en el 94 % de los casos, en buena concordancia con los resultados teóricos, y una diferencia inferior a 2,5 unidades en el 97 % de los casos.

Como el número de ensayos cuyo error relativo es superior al 1,5 % respecto de la media es pequeño, y el 43 % de los que sobrepasan este error están fuera también del límite de 2,5 unidades que para el 97 %

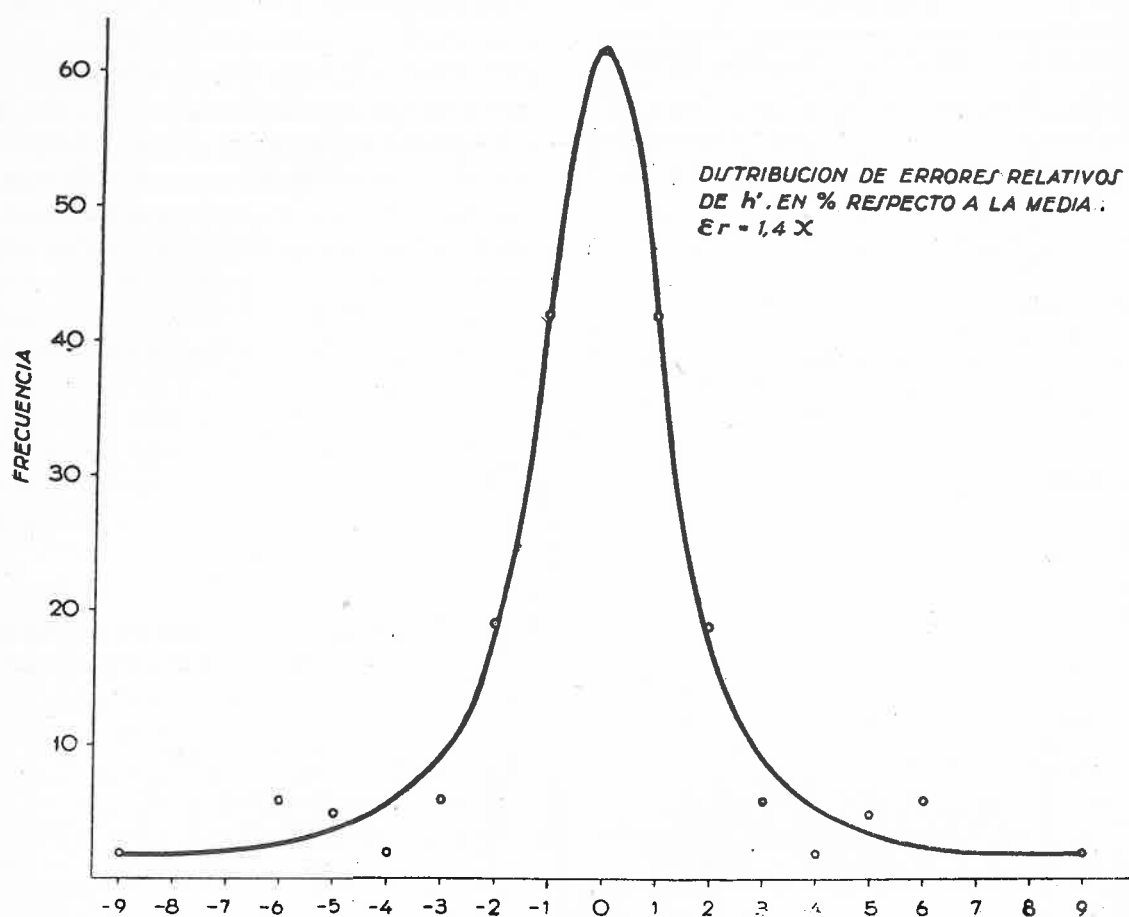


Fig. 8

En cuanto a los errores relativos, expresados sobre la misma magnitud de la propuesta ISO ( $h + 100$ ), se ha representado también en la figura 7 la curva de frecuencias. Con ella obtenemos una desviación típica respecto a la media de 0,795, que da para el 95 % de los casos un error relativo inferior al 1,5 % respecto a la media. Mediante los valores reales, se comprueba que tal precisión se obtiene también en el 94 % de los casos, y un error inferior al 2 % en el 98,3 %.

de los casos se ha obtenido para el error absoluto, es de sospechar que estos ensayos hayan sido francamente defectuosos, debido, sin duda, más bien a la falta de atención en alguna fase de la operación que al error propio de las determinaciones.

Por ello se desechan de nuestros ensayos, especialmente en los correspondientes a estudios de mezclas de carbones, aquellos cuya diferencia entre determinaciones duplicadas sobrepasa al 3 por ciento.

La reproductividad en  $h'$  (figura 1) es más

difícil de conseguir. Kreulen, en la publicación citada, habla de errores importantes en la medida de esta magnitud, a veces del 23,5% sobre la media de dos ensayos. El cálculo estadístico realizado sobre nuestros en-

sayos nos da un error relativo respecto a la media de 7,5% en el 95% de los casos, siendo del 12,8% el máximo error cometido. En la figura 8 se representa la curva de distribución de estos errores.

CUADRO II

Errores	ABSOLUTOS		RELATIVOS	
	95 %	100 %	95 %	100 %
$h + 100$	2,3	4,6	1,5 %	2,5 %
$h'$	2,2	3,6	7,5 %	12,8 %
$T_r$	3,5°	5,0°	—	—
$T_h$	2,5°	3,0°	—	—
$T_c$	3,0°	5,0°	—	—

En cuanto a la reproductividad de las temperaturas, se ve en la figura 9 que la mayor precisión se alcanza para  $T_c$ . Le sigue  $T_r$ , y luego  $T_h$ . Sin embargo, para esta última, los límites máximos de error son de  $\pm 3$  grados respecto a la media en el 100% de los casos, mientras que se elevan a  $\pm 5$  grados para  $T_r$  y  $T_c$ , si bien se obtiene para  $T_r$  un error inferior a  $\pm 3,5$  grados en el 95% de los casos, y para  $T_c$  un error inferior a  $\pm 3$  grados en el 97,5% de los casos.

El cuadro II resume los errores máximos

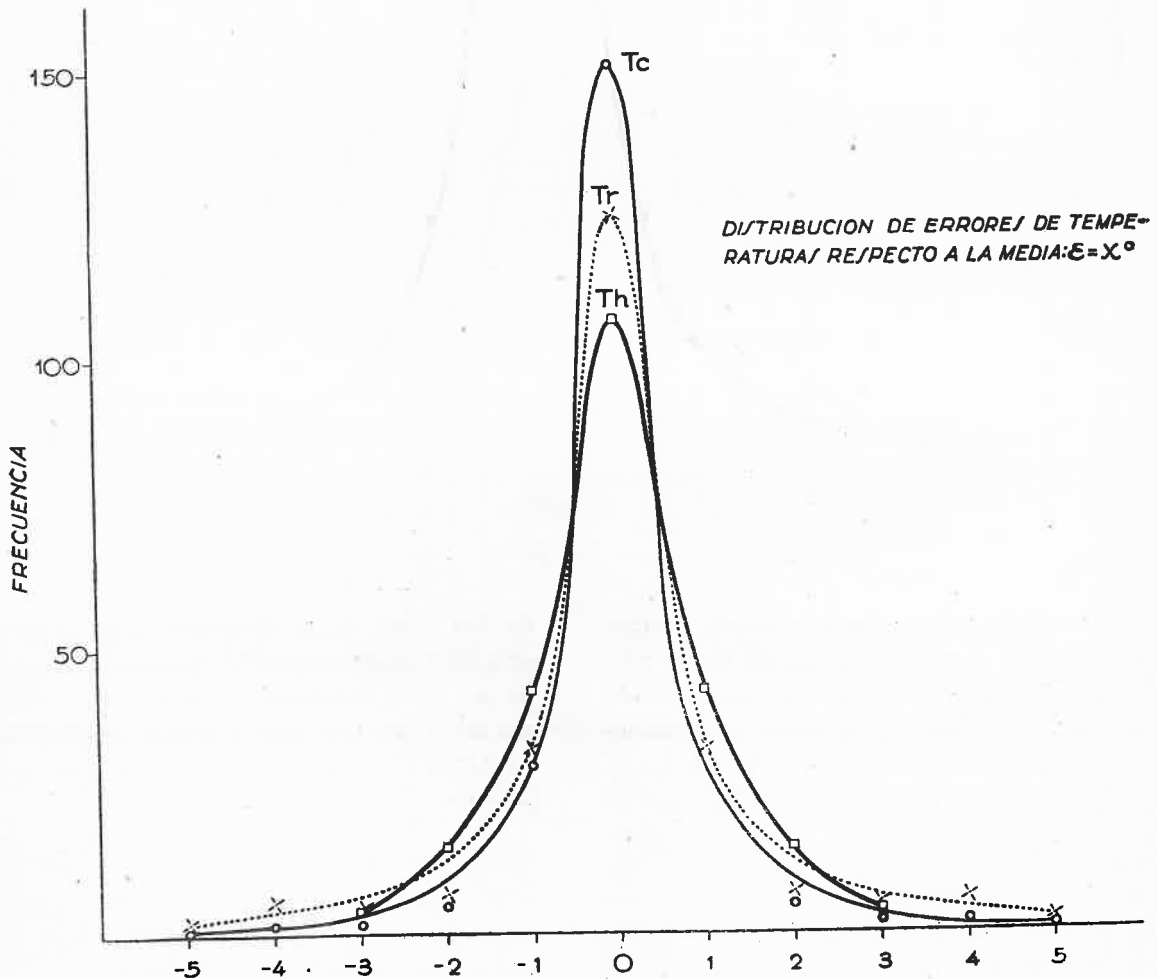


Fig. 9

cometidos en las magnitudes indicadas en la figura 1, con respecto a la media, expresando  $h$  y  $h'$  en unidades de la escala de tantos por ciento sobre la longitud del lápiz.

Con respecto a la distribución de errores de las temperaturas, es de observar que así como  $T_h$  es muy fácil de leer, ya que es la temperatura correspondiente al mínimo de la curva (figura 1), no ocurre igual para  $T_r$  y  $T_c$ , temperaturas en las cuales los desplazamientos del pistón son tan insignificantes que las lecturas son muy subjetivas. Por ello, hacemos constar que la excesiva precisión que señalan las curvas de frecuencias de los errores de  $T_c$  y  $T_r$  es debida en gran parte a la tendencia del operador a igualar dos resultados cuya lectura es muy imprecisa. Los errores de  $T_h$  son, sin embargo, perfectamente determinados, causa por la cual la curva correspondiente tiene mayor precisión que las de  $T_r$  y  $T_c$ , en oposición a lo indicado en la figura.

## BIBLIOGRAFIA

- <sup>1</sup> Pire, L. R., y Gayol, R. M., *Boletín Informativo del Instituto Nacional del Carbón*, II, **12**, 12-22, 1953.
- <sup>2</sup> Cassan, H.— «Essais des houilles destinées aux industries de la carbonisation», pág. 56, Dunod, París, 1940.
- <sup>3</sup> *Boletín Informativo del Instituto Nacional del Carbón*, I, **2**, 19-22, 1952.
- <sup>4</sup> Lessing, R., *Journal Soc. Chem. Industr.*, **31**, 465, 1920.
- <sup>5</sup> Charpy, G., y Durand, J., *Comp. Rend.*, **171**, 1358, 1920.
- <sup>6</sup> Audibert, E., *Rev. industr. minér.*, **8**, 115, 1926.
- <sup>7</sup> Delmas, L., *Rev. industr. minér.*, **7**, 1, 1927.
- <sup>8</sup> Seyler, C. A., *Deptm. Sci. Industr. Research. Fuel Research Station, Annual Report for 1938*, pág. 65.
- <sup>9</sup> Gillet, A., y Koutcherenko,—, *Rev. univ. min.*, **10**, 338-51, 1949, y **12**, 436-52, 1949.
- <sup>10</sup> Arnu, C., *Chim. et Industr.*, **32**, 2-3, 1934.
- <sup>11</sup> Kreulen, F. G., *Chemische Techniek*, 5, **12**, 181-86, 1950.

