

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS  
SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY  
ESCUELA DE GRADUADOS EN ADMINISTRACIÓN  
Y DIRECCIÓN DE EMPRESAS



DESARROLLO DE PROCESO PARA LA ELABORACIÓN  
DE ELECTRODOS DE GRAFITO, BASADO EN EL USO  
DE UN SUSTITUTO DE BREA COMO AGLUTINANTE,  
Y SU IMPACTO EN COSTOS DE MANUFACTURA

TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:  
MAESTRO EN DIRECCIÓN PARA LA MANUFACTURA

POR

ING. FERNANDO ROCHA ROJAS

MONTERREY, N. L.

MARZO 2007

# INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

ESCUELA DE GRADUADOS EN ADMINISTRACIÓN  
Y DIRECCIÓN DE EMPRESAS



DESARROLLO DE PROCESO PARA LA ELABORACIÓN  
DE ELECTRODOS DE GRAFITO, BASADO EN EL USO  
DE UN SUSTITUTO DE BREA COMO AGLUTINANTE,  
Y SU IMPACTO EN COSTOS DE MANUFACTURA

## TESIS

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:  
MAESTRO EN DIRECCIÓN PARA LA MANUFACTURA

**POR**

**ING. FERNANDO ROCHA ROJAS**

MONTERREY, N. L.

MARZO 2007

**INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS  
SUPERIORES DE MONTERREY**

**CAMPUS MONTERREY**

**ESCUELA DE GRADUADOS EN ADMINISTRACIÓN Y DIRECCIÓN DE EMPRESAS**



**DESARROLLO DE PROCESO PARA LA ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE  
GRAFITO, BASADO EN EL USO DE UN SUSTITUTO DE BREA COMO AGLUTINANTE,  
Y SU IMPACTO EN COSTOS DE MANUFACTURA**

**TESIS**

**PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL  
PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE:  
MAESTRO EN DIRECCIÓN PARA LA MANUFACTURA**

**POR:**

**ING. FERNANDO ROCHA ROJAS**

**MONTERREY, N.L.**

**MARZO 2007**

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

CAMPUS MONTERREY

ESCUELA DE GRADUADOS EN ADMINISTRACIÓN Y DIRECCIÓN DE EMPRESAS

DESARROLLO DE PROCESO PARA LA ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE  
GRAFITO, BASADO EN EL USO DE UN SUSTITUTO DE BREA COMO AGLUTINANTE,  
Y SU IMPACTO EN COSTOS DE MANUFACTURA

Tesis

Presentada como Requisito Parcial  
para obtener el Grado Académico de:  
Maestro en Dirección para la Manufactura

por:

ING. FERNANDO ROCHA ROJAS

MONTERREY, N.L.

MARZO 2007

## DEDICATORIA

A Dios, por concederme el don de la vida y la oportunidad de crecer siempre con  
su amistad y cariño en mi trayectoria.

A su Santa Madre, por brindarme inspiración en el estudio y aliento en los  
momentos difíciles.

A mi Padre, por brindarme el ejemplo más grande que un hombre de provecho  
puede tener: su Fe, su laboriosidad y entrega en todo lo que realiza.

A mi Madre, por su amor incondicional y el fervor en su relación con cada uno  
de sus hijos.

A mis hermanos, Pablo, Andrés, Teresita y Germán, por ser los amigos más  
sinceros que pude haber tenido.

A mi novia Patricia, por ser el regalo más hermoso que Dios pudo imaginar para  
mí.

A mis amigos, por sus consejos y el regocijo que día a día imprimen en mi  
persona.

A mi Tío Salvador, el hijo más digno de la nación mexicana.

A mis tutores, jefes y compañeros de UCAR Carbón Mexicana, de quienes tanto  
he aprendido y a quienes dedico el aspecto técnico de esta tesis en beneficio del  
desarrollo de nuestra empresa.

Gracias.

## AGRADECIMIENTOS

Al Ing. Miguel de Jesús Iglesias Arriaga, a quien considero tutor y ejemplo en el desarrollo de la industria, por brindarme su apoyo durante esta tesis.

Al Dr. Noel León Rovira, por su asesoría a lo largo de este trabajo y su impulso por la excelencia en lo que un servidor realizaba.

Al Dr. Alberto Hernández, mi Director de Carrera, por facilitarme la realización del presente trabajo y estar siempre pendiente del progreso de dicho trabajo.

Al Dr. Horacio Ahuett, por su asistencia continua a lo largo de mi carrera y maestría.

Al los Ingenieros Roberto Duncan, Ángel Cereceda, Santiago Martínez y Ricardo Díaz por su ayuda en la recopilación de datos y compartir su valiosa experiencia en el proceso.

A mis compañeros de maestría por brindarme su amistad.

A mi novia, por su sentido de estética en mi tesis.

Gracias.

## RESUMEN

La brea de alquitrán de hulla es un producto cuya escasez y altos precios comprometen cada día más la operación en la industria de electrodos de grafito utilizados para la fundición de acero en los hornos de arco eléctrico.

Además, la brea gradualmente ha presentado obstáculos tecnológicos a la manufactura de productos de carbón debido a la disminución de calidad en sus propiedades fisicoquímicas.

Por tales razones es una necesidad atacar este problema mediante soluciones creativas, elevando el nivel de la operación sobre las dificultades típicas en este mercado cuyo comportamiento es de supervivencia.

En la tesis se presentará el desarrollo conceptual de un nuevo proceso para la formación de electrodos de grafito, sustituyendo el aglutinante convencional, brea de alquitrán de hulla, por un compuesto basado en azúcares de melaza de caña y aditivos.

Los beneficiarios de este proyecto son las empresas manufactureras de electrodos de grafito.

El nuevo proceso presenta ahorros en los costos de manufactura de electrodos así como una simplificación del proceso actual, tanto en reducción de pasos así como en la eliminación de algunas operaciones unitarias.

La aproximación sistemática empleada propone una serie de principios de solución en línea a un proceso adecuado para el nuevo aglutinante. Esto permite sustituir a la brea en la operación.

# ÍNDICE

DEDICATORIA.....	I
AGRADECIMIENTOS.....	II
RESUMEN.....	III
ÍNDICE.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	VI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII

## CAPÍTULOS

### 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes.....	1
1.2 Descripción del Proceso Convencional de Electrodo de Grafito.....	2
1.3 Definición del Problema.....	6
1.4 Objetivos.....	10
1.5 Preguntas de Investigación.....	10
1.6 Justificación de la Investigación.....	11
1.6.1 Dimensionamiento del Proyecto.....	11
1.6.2 Trascendencia.....	12
1.7 Alcance y Tipo de Estudio.....	12
1.8 Formulación de Hipótesis.....	13
1.9 Método.....	14
1.9.1 Descripción de la población.....	14
1.9.2 Tipo de muestra.....	14
1.9.3 Instrumento.....	15
1.9.4 Procedimiento.....	15

### 2. MARCO TEÓRICO

2.1 Situación Estratégica Actual.....	16
2.2 Brea: el aglutinante convencional.....	21
2.2.1 Parámetros de impacto en calidad de la brea.....	21

2.2.2	Aprovechamiento de las propiedades de la brea.....	27
2.3	Estudios previos sobre factibilidad de sustituto.....	32
2.4	Sustituto alternativo: Aglutinante basado en azúcares.....	44
3.	DESARROLLO CONCEPTUAL DEL PROCESO	
3.1	Análisis Morfológico de Patentes.....	51
3.2	Análisis de factores relevantes en el diseño del proceso.....	56
3.2.1	Descripción Proceso de Formado.....	56
3.2.2	Diagrama Análisis Funcional de MMF.....	63
3.2.3	Obstáculos técnicos del proceso y producto actual.....	67
3.2.4	Soluciones en las operaciones unitarias.....	73
3.2.5	Desarrollo de Idea de Solución.....	87
3.2.6	Nuevo Proceso con Aglutinante Alterno.....	89
3.2.7	Problemas Potenciales.....	98
4.	EVALUACIÓN ECONÓMICA	
4.1	Costos de Materias Primas.....	107
4.2	Costos Energéticos.....	108
5.	CONCLUSIONES.....	110
6.	RECOMENDACIONES .....	113
7.	REFERENCIAS .....	114

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Propiedades físicas de varias combinaciones de breas de alquitrán de hulla y petróleo .....	9
Tabla 2: Código de conceptos de patentes .....	52
Tabla 3: Análisis morfológico de patentes .....	55
Tabla 4: Propiedades físicas para los sistemas aglutinantes: Brea y Melaza.....	89
Tabla 5: Diseño para mezcla con brea.....	91
Tabla 6: Ecuación de Conway-Jones para sistemas compactos.....	91
Tablas 7: Porcentaje de aglutinante en la mezcla.....	92
Tabla 8: Diseño de mezcla para sistema aglutinante con Melaza.....	92
Tabla 9: Condiciones de operación de mezcladores para pasta coque-brea.....	93
Tabla 10: Fórmulas de Electricidad.....	94
Tabla 11: Condiciones de operación de enfriadores para pasta coque-brea.....	94
Tabla 12: Consumo de gas natural de la caldera que suministra calor al vapor de mezcladores.....	95
Tabla 13: Comportamiento termodinámico del sistema aglutinante coque-melaza.....	97
Tabla 14: Costos desglosados por ingrediente en la formulación con brea.....	107
Tabla 15: Costos desglosados por ingrediente en la formulación con melaza.....	108

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de proceso de elaboración de electrodos de grafito.....	2
Figura 2: Prensa extruyendo electrodo “verde” en el Departamento MMF.....	3
Figura 3: Hornos de cocimiento en espera de ser alimentados con electrodos.....	4
Figura 4: Electrodos recién grafitados en los hornos del circuito en Grafitación.....	5
Figura 5: Torno careadora en el departamento de Maquinado.....	5
Figura 6: Diferencia entre los requerimientos de brea y la disponibilidad de producción en América.....	6
Figura 7: Diferencia mundial entre los requerimientos y reservas de alquitrán de hulla al año 2005.....	7
Figura 8: Tendencia acumulativa de proveedores de brea en Norteamérica.....	17
Figura 9: Capacidad de producción de acero por región en 2004.....	18
Figura 10: Crecimiento de la producción mundial de acero.....	19
Figura 11: Comportamiento histórico de los precios de brea para electrodos.....	20
Figura 12: Baterías de hornos para la producción de coque metalúrgico.....	22
Figura 13: Proceso global donde se muestra la producción de alquitrán a partir de la coquización de carbón y su posterior uso como precursor de brea.....	23
Figura 14: Composición del alquitrán de hulla y de la brea producida a partir de éste.....	24
Figura 15: Comportamiento histórico de precios regionales promedio para el azúcar de la melaza, sustituto seleccionado.....	50
Figura 16: Relaciones funcionales.....	57
Figura 17: Diagrama de Flujo del Proceso de MMF.....	57
Figura 18: Principio de Operación de una Criba: Balance de Materia.....	58
Figura 19: Diagrama de un mezclador típico de MMF.....	61
Figura 20: Vista del sistema de succión de aire en los Enfriadores.....	62
Figura 21: Proceso de Extrusión en la prensa de electrodos.....	62
Figura 22: Pila de Enfriamiento.....	63
Figura 23: Operaciones Unitarias básicas del proceso MMF.....	63
Figura 24: Procesos que involucran la brea en MMF.....	64
Figura 25: Curva de calentamiento para la mezcla coque-brea.....	93

Figura 26: Perfil de Temperaturas para la pasta con aglutinante de melaza.....	97
Figura 27: Relaciones físicas secuenciales entre las propiedades de melaza y efectos finales.....	100
Figura 28: Curva de cocimiento convencional para electrodos con brea vs. Curva propuesta para electrodos con melaza.....	104
Figura 29: Relaciones físicas secuenciales entre la melaza y fuera de unión de electrodos en operación.....	105

# CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

## 1.1 Antecedentes

El proceso de globalización que enfrenta actualmente la industria de la transformación, brinda mercados más complejos, cuyos recursos tienden a escasear con el paso del tiempo. Las soluciones convencionales dirigidas al problema de costos no son ya suficientes por si mismas para resolver tal problemática.

Esto obliga a las industrias generar un rol enfocado a la innovación de productos y procesos. La industria siderúrgica, que engloba a las industrias proveedoras de materias primas, no escapa a esta tendencia macroeconómica.

Dentro de los productos utilizados para la elaboración de acero se encuentran los electrodos de grafito.

Los electrodos de grafito son empleados en los hornos de fusión vía el proceso de "arco eléctrico" para lograr la fundición de chatarra y/o mineral de hierro y la consecuente producción de acero.

La manufactura de electrodos de grafito involucra el uso de coque de petróleo y brea de alquitrán de hulla como sus principales materias primas. El coque es un producto carbonáceo que se utiliza como el relleno y la brea como el aglutinante de las partículas de coque.

En la actualidad, la industria de los electrodos sufre la escasez de brea, razón por la cual la presente tesis propone una alternativa de solución.

Tales materias primas son primero mezcladas y eximidas en forma cilíndrica para posteriormente ser cocidas, grafitadas y maquinadas. A continuación se presenta una descripción de la manufactura de electrodos.

## 1.2 Descripción del Proceso Convencional de Electroodos de Grafito

El proceso que se plantea cambiar, debe tomar en cuenta la naturaleza de cada uno de pasos de la manufactura de electrodos para poder delimitar y definir las restricciones y posibilidades de la sustitución del aglutinante.

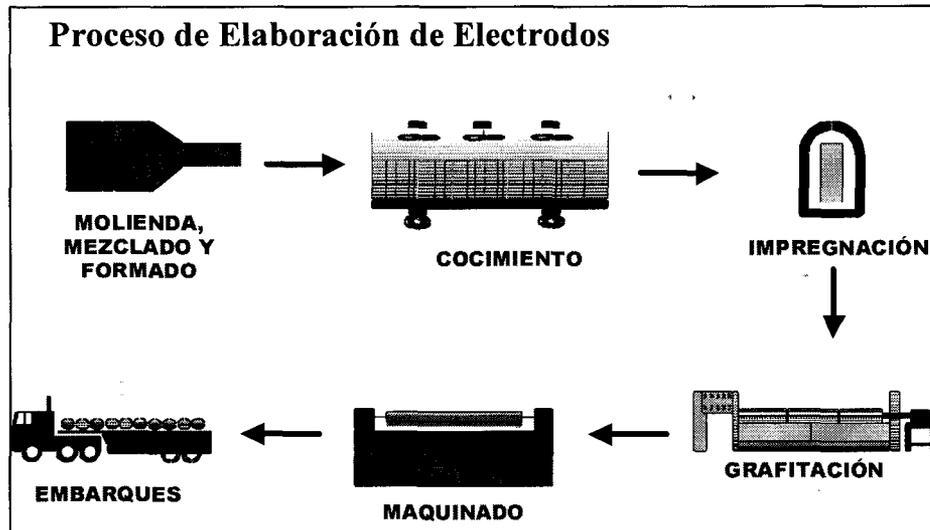


Figura 1: Diagrama de proceso de elaboración de electrodos de grafito.

### *Molienda, Mezclado y Formado (MMF)*

Es la primera etapa del producto. Es un proceso de tipo continuo con dinámica mecánica y química ya que varios fenómenos como transferencia de calor y masa tienen lugar.

Aquí, diferentes tamaños de partículas de coque se segregan y se organizan posteriormente en un diseño ya establecido. Las partículas se aglutinan con brea y aditivos. Posteriormente se mezcla y calienta. La pasta resultante se extruye utilizando una prensa.

El departamento posee la mayor complejidad operativa de la empresa, pues contiene el mayor número de variables por controlar. Además, cualquier falla que rompa la continuidad de proceso afecta los parámetros de operación y la calidad esperada del producto.

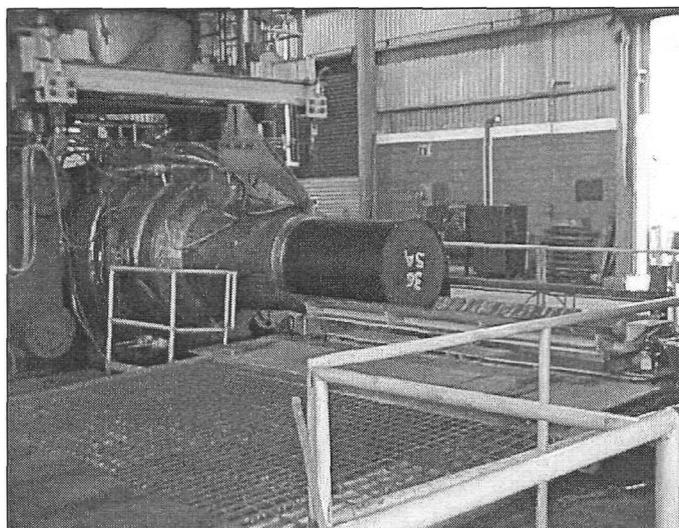


Figura 2: Prensa extruyendo electrodo “verde” en el Departamento MMF.

### *Cocimiento-Impregnación*

Este departamento es donde se lleva la homogeneización de los grados de carbonización a través de la cocción del producto “verde” (la mezcla extruida de brea y coque).

La cocción se realiza a través de ciclos de calentamiento con fuego (gas natural). El proceso es de naturaleza batch (por lotes).

En este departamento se realiza también una impregnación del material cocido utilizando brea para rellenar los poros resultantes de la destilación de la brea aglutinante de MMF. Posteriormente el material se vuelve a cocer y con este proceso gradualmente se cubre la porosidad y se densifica el producto.

Por el número de hornos, los arreglos posibles a realizar y los tiempos de proceso, es la restricción en términos de volumen por unidad de tiempo. El proceso global de cocimiento típicamente dura 28 días.



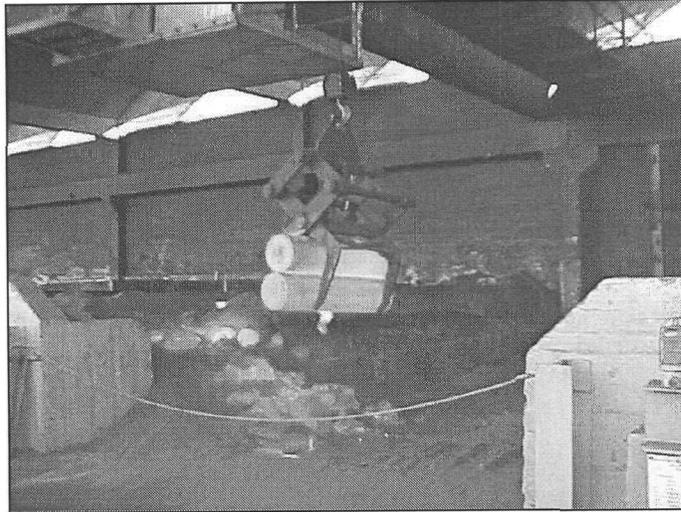
Figura 3: Hornos de cocimiento en espera de ser alimentados con electrodos.

### *Grafitación*

Aquí se realiza la transformación de un producto carbonáceo en grafito. La operación se realiza a través del uso de energía eléctrica.

Representa el departamento medular en términos energéticos, ya que el valor del electrodo se incrementa mucho a partir de este punto.

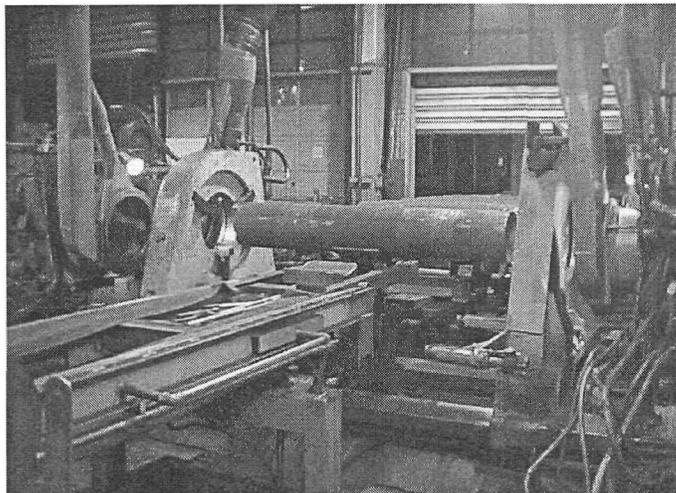
La grafitación se realiza utilizando un sistema pasivo de electricidad. Los hornos de grafitación están diseñados para contener varias columnas compuestas de electrodos cocidos a manera de circuito cerrado. De un extremo se aplica la energía por medio de un transformador y del otro lado un cross-over cierra el circuito hasta que se cumple el ciclo y el material se grafito a una temperatura de 3000° C. El material está recubierto de empaque y se descubre cuando se alcanza la temperatura ambiente. Este proceso puede durar hasta 5 días.



**Figura 4: Electrodo recién grafitado en los hornos del circuito en Grafitación**

### ***Maquinado***

El proceso de maquinado se realiza a través de máquinas de control numérico, tornos, desbastadoras y careos. En el área de maquinado se realiza la fabricación final acorde al material que se busca embarcar de inmediato según los pedidos, ya que a partir de una misma barra, pueden ser manufacturados varios productos, dentro de ellos los electrodos y conectores de electrodos para diferentes aplicaciones en la industria del acero.



**Figura 5: Torno careadora en el departamento de Maquinado.**

### 1.3 Definición del Problema

Actualmente, las empresas manufactureras de electrodos sufren las consecuencias de los sectores siderúrgico y petroquímico debido a la escasez y constante incremento en precio de las materias primas necesarias para la elaboración de productos de grafito.

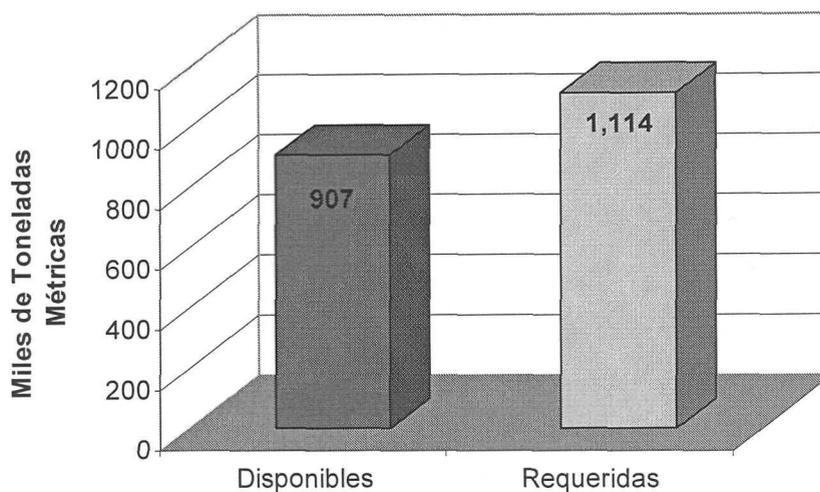
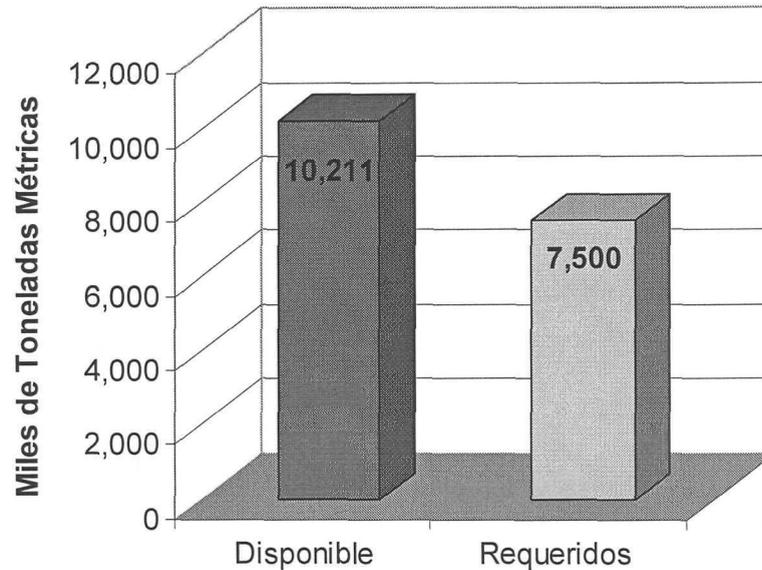


Figura 6: Diferencia entre los requerimientos de brea y la disponibilidad de producción en América. [Kraynik, 2005]

Nota: 907 Toneladas métricas en el año 2005.

1,114 Toneladas métricas para satisfacer el mercado americano.

Hoy en día, la brea se encuentra en escasez a nivel mundial y tal tendencia a la baja parece continuar indefinidamente. En términos generales, las causas principales de escasez de brea están relacionadas al proceso de producción de su precursor: el alquitrán de hulla.



**Figura 7: Diferencia Mundial entre los requerimientos y reservas de alquitrán de hulla al año 2005. [Wombles, 2006]**

**Nota: 10,211 Miles de toneladas de alquitrán de hulla en 2005.**

**7,500 Miles de toneladas de alquitrán de hulla en 2005**

En la producción de coque metalúrgico, el cual sea realiza a través de una serie de baterías, uno de los subproductos es el alquitrán de hulla.

En las últimas décadas, la demanda por coque metalúrgico ha forzado su proceso a ciclos de producción más cortos, los cuales afectan la calidad de alquitrán en las propiedades fisicoquímicas que se desean como precursor de la brea.

Algunos de los indicadores para las propiedades fisicoquímicas de alquitrán son la cantidad de insolubles en quinoleina, el contenido de humedad y el porcentaje de cenizas. Los insolubles en quinoleina son compuestos orgánicos aromáticos de alto peso molecular que se clasifican como no solubles en el solvente quinoleina. Esta clasificación por insolubilidad en solventes comunes como el tolueno o la quinoleina ayudan a los expertos del área a separar y clasificar los grupos de químicos del alquitrán que generan propiedades requeridas de la brea tales como viscosidad, impermeabilidad en otros materiales y puntos de suavización.

El punto de suavización de una brea es la temperatura a la cual la brea comienza a fluir. Este parámetro es de gran relevancia en las operaciones de mezclado, enfriamiento y extrusión de las mezclas para electrodos, lo cual se explicará detalladamente en la sección correspondiente a la manufactura de electrodos de grafito.

Por otra parte, las plantas productoras de coque metalúrgico, en un esfuerzo por contribuir a la integración de energía en sus instalaciones, han hecho uso del alquitrán como combustible en sus operaciones, reduciendo la cantidad de este precursor de brea al mercado.

Aunado a la escasez e incremento de precio, se han generado otros problemas colaterales como variaciones en la cantidad y punto de re-orden de inventarios impactando los costos de manufactura.

Las variaciones se deben principalmente a que las empresas manufactureras de electrodos no desean el impacto de carecer de brea ya que esto pararía la continuidad de la operación, por lo cual almacenan material en ciertos periodos del año. Además, la especulación de precios en el mercado de la brea y la guerra que se libra por este recurso han tornado tan inciertos los pronósticos de planeación de compra que se ha optado por cerrar negociaciones a precio y cantidad de entrega, disminuyendo el flujo de efectivo.

Las soluciones brindadas hasta ahora solo resuelven el problema parcialmente, comprometiendo las capacidades tecnológicas de la industria de electrodos en sus parámetros de operación.

Una de estas soluciones utilizadas, es la de realizar mezclas de varias fuentes de alquitrán o petróleo para que ciertas propiedades entren dentro de las especificaciones de calidad establecidas, a costa de otras. Por ejemplo, al realizar las mezclas con dos fuentes de brea con diferente cantidad de insolubles en quinoleína para que cumpla las especificaciones, se compromete la reología del sistema aglutinante.

**Tabla 1: Propiedades físicas de varias combinaciones de breas de alquitrán de hulla y petróleo. [Wombles, 2006]**

<i>Propiedad</i>	<i>Brea de alquitrán</i>	<i>Mezcla con 20% de petróleo</i>	<i>Mezcla con 25% de petróleo</i>	<i>Mezcla con 30% de petróleo</i>
<i>Punto de suavización, (°C)</i>	111.2	108.8	108.4	109.4
<i>Insolubles en quinoleína, (% peso)</i>	17.9	14.6	13.4	13.1
<i>Insolubles en tolueno, (% peso)</i>	31.8	27.3	26	24.8
<i>Resina Beta, (% peso)</i>	13.9	12.7	12.6	11.7
<i>Valor de coquización (% peso)</i>	59.3	57.3	57	56.1
<i>Densidad (grm/cm<sup>3</sup>)</i>	1.341	1.314	1.319	1.311

Esto es una solución tipo “trade-off” o negociación de propiedades. En este tipo de soluciones los parámetros de operación del proceso solo se tornan más complejos. Por complejidad se define toda situación de proceso donde dos o más variables interactúan de tal forma que la solución óptima se torna más compleja e interdependiente del desempeño de cada una de sus partes. Es decir, el buen desempeño de una variable puede provocar el mal desempeño de otra. [Mann, 1999]

En más de cien años de industrialización de los electrodos, no se ha construido una propuesta factible para la sustitución de la brea. La generación de un nuevo proceso y/o aglutinante alternativo representan por lo tanto un área de oportunidad para la reducción de costos de manufactura.

Por tales razones, en la presente tesis se plantea la siguiente interrogante, con la finalidad de superar los problemas derivados del uso de brea de alquitrán en la manufactura de electrodos:

## **¿Cuál es el efecto en costos de manufactura al desarrollar el proceso de electrodos de grafito implementando un sustituto como aglutinante en lugar de la brea de alquitrán?**

Dentro de los costos de manufactura se incluyen los costos energéticos, ingeniería y mantenimientos propios de diseño, complejidad de operaciones y el consecuente control del proceso.

### **1.4 Objetivos**

El objetivo de la presente investigación consiste en desarrollar conceptualmente un proceso para la elaboración de electrodos de grafito, sustituyendo la brea con un compuesto que sirva de aglutinante.

Tal proceso debe reducir los costos totales de manufactura considerando:

- Que el aglutinante deberá poseer propiedades físico-químicas iguales o superiores a la brea de alquitrán en lo que respecta a todo requerimiento de proceso necesario para minimizar los costos de manufactura.
- El desarrollo debe tender a una simplificación tecnológica del proceso actual para lograr minimizar los costos de manufactura.

### **1.5 Preguntas de Investigación**

En el contexto de la presente investigación es fundamental precisar una serie de ideas básicas como guía a la solución del problema. Éstas contienen los puntos básicos sobre los cuales se propone el desarrollo del diseño conceptual del proceso mediante la utilización de un aglutinante sustituto.

La tesis se desarrolla en 4 meses. Durante este periodo se buscará comprobar la hipótesis que se presenta más adelante.

A continuación se enlistan las preguntas de investigación:

- ¿Qué tipo de beneficios se esperan al implementar el sustituto de brea en el proceso?
- ¿Sobre qué parámetros operacionales habría que realizar ajustes de proceso? ¿Cuáles permiten un mayor control de la operación?
- ¿Cuáles son las condiciones de proceso que cambian en cada operación unitaria del proceso de elaboración de electrodos?
- ¿Existe un ahorro en la materia prima?, ¿Qué aditivos se eliminan o se añaden debido al reemplazo?
- ¿Logra efectos sinérgicos el sustituto?
- ¿Se logra alguna simplificación de proceso?
- ¿En cuáles operaciones se espera que exista un ahorro considerable en costos de manufactura? ¿En cuanto se estima tal ahorro?
- Desde el punto de vista estratégico: ¿Qué ventaja competitiva aporta el uso del sustituto sobre el uso de brea?

## **1.6 Justificación de la Investigación**

### *1.6.1 Dimensionamiento del Proyecto*

La investigación busca solucionar el problema planteado en una fase conceptual, haciendo utilización de los conocimientos adquiridos en la Maestría de Dirección para la Manufactura en el EGADE, y con vista a solucionar problemas de una empresa manufacturera de electrodos localizada en nuestro país.

En su faceta económica, se busca beneficiar a todas las fábricas subsidiaras del grupo corporativo.

La empresa actualmente cuenta con 6 fábricas localizadas en Estados Unidos, Francia, España, México, Sudáfrica, y Brasil. Es además el líder mundial en su ramo.

La empresa tiene actualmente una participación de mercado de 25% en lo que respecta a electrodos de grafito, lo cual es equivalente a 250,000 toneladas de

producción anuales. La subsidiaria de México produce 65,000 toneladas anuales y es la más grande fábrica de su género en el mundo. Cuenta con 500 empleados. La empresa a nivel mundial cuenta con 3,800 empleados.

Esta tesis implica innovación y desarrollo de proceso, basada en la utilización de un aglutinante alternativo a la brea, rediseñando su operación. Acorde al gradual desabasto de brea y los beneficios del nuevo proceso tratados en este trabajo, la industria irá adoptando la presente alternativa de solución para la elaboración de electrodos de grafito y otros artículos fabricados a partir de carbón.

El impacto final es para un mercado mundial de 250,000 toneladas anuales y 3,800 empleados en la compañía.

### *1.6.2 Trascendencia*

Las condiciones actuales de la industria son de supervivencia, por lo cual el reemplazo de la brea con un aglutinante alternativo y el consecuente desarrollo de proceso tienen un valor trascendental. Es necesario hacer uso de la inventiva para ubicar la empresa en una nueva plataforma tecnológica.

Se considera necesario realizar desarrollo conceptual en esta área ya que las condiciones de mercado actuales indican que es necesario un cambio en la forma de hacer electrodos. Las soluciones convencionales, que van desde realizar mezclas de materia prima hasta negociaciones con proveedores han agotado su efecto en los últimos años.

## **1.7 Alcance y tipo de Estudio**

La presente investigación propone encontrar el efecto en los costos totales de manufactura al desarrollar un nuevo proceso con un aglutinante sustituto (previamente seleccionado como factible) para la elaboración de electrodos de grafito.

Este efecto tiene un alcance conceptual, es decir, se propone hacer uso de los datos recabados y de simular mediante una evaluación técnica y económica, tanto la factibilidad como el valor marginal de utilizar el sustituto sobre la brea. La investigación debe al final proponer un modelo de proceso con condiciones de operación donde se presente claramente si hay beneficio en términos de costos de operación y simplificación de procesos.

El estudio debe realizarse en 4 meses y contempla la evaluación teórica del mismo en economía, tecnología, además de presentar cuales pruebas son requeridas para la factibilidad tecnológica de operación. De ser posible se correrán algunas pruebas en planta piloto que emulen el comportamiento de los compuestos aglutinante-coque o bien si se presenta la posibilidad de utilizar un simulador de materiales por computadora, hacer uso de el.

Por su carácter conceptual, el tipo de estudio propuesto busca encontrar la relación entre costos y uso de sustituto así como dar una explicación de los fenómenos físico-químicos y definición de procesos para delinearlos y ajustarlos a las necesidades provenientes de la sustitución.

## **1.8 Formulación de Hipótesis**

Basado en la literatura sobre el tema se plantea que:

- La utilización de azúcares como aglutinantes en la elaboración de electrodos de grafito cumple con los requerimientos funcionales de este proceso y tiene menores costos de operación que los correspondientes a la utilización de brea de alquitrán de hulla.
- La utilización de azúcares como aglutinantes en la elaboración de electrodos de grafito aporta, además, una simplificación del proceso en comparación con el proceso que utiliza brea.

## **1.9 Método**

### *1.9.1 Descripción de la población*

La población conceptual a analizar es la línea de productos de 24X110, el cual es el electrodo de mayor venta en la industria y por la empresa en particular.

De tal electrodo se tiene amplia información de desempeño y de su elaboración, así también porque su formulación es la que utiliza al máximo los recursos, tecnología y equipos de la planta.

El estudio teórico se basa en los datos que se tienen de la producción del 2006, y de las muestras que se tengan en este año para comparar X número de muestras contra Y número de muestras conceptuales utilizando el proceso teórico para el nuevo aglutinante.

### *1.9.2 Tipo de muestra*

La muestra consiste en la selección de 12 corridas a través del último año del producto (24X110 SE). Las corridas son aquellas que tienen la mayor cantidad de información en cuanto a costos y variables de operación.

Sobre este producto se recabará información de su procesamiento, de sus parámetros de operación y variables críticas así como de toda propiedad fisicoquímica de relevancia.

De estos datos se extrapolará la información a nivel planta para reflejar la parte de factibilidad tecnológica así como los costos de manufactura para finalmente comparar entre los resultados económicos.

### *1.9.3 Instrumento*

El instrumento implica la recolección de datos y tendencias para eficiencia operativa, parámetros o variables de control, precios de materias primas y consumibles energéticos para realizar análisis económicos:

- Costos marginales
- Valor presente neto
- Retorno de la inversión, si resulta necesaria

### *1.9.4 Procedimiento*

Basados en la demostración de la factibilidad tecnológica y condiciones de proceso para el nuevo aglutinante, se desarrollará el procedimiento para operar la planta con el sustituto a condiciones nuevas de operación.

Tales condiciones implican el cambio de niveles, y de las mismas variables de monitoreo en escala industrial así como una simplificación de las operaciones en el caso de poderse realizar.

Cada operación tiene un costo, y el costo de cada operación de la manufactura de electrodos utilizando el nuevo aglutinante de azúcar se comparará con los costos conocidos de la operación convencional.

## **CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO**

### **2.1 Situación Estratégica Actual**

En las últimas décadas, la industria de los electrodos de grafito ha sufrido la escasez de materias primas necesarias para su manufactura.

La oferta de coque y brea ha disminuido gradualmente y la lucha por tales productos ha generado un mercado hostil, donde los incrementos de precio comprometen diversos aspectos tales como la habilidad de negociación y el nivel de calidad de tales insumos. [Roskill, 2003]

La industria proveedora de brea, en términos de negocio, es tan grande en relación a los productores de electrodos que todo intento de negociación a largo plazo se reduce a las condiciones del proveedor. (Comentarios Ángel Cereceda, Director de Operaciones de Ucar Carbón Mexicana, 24 de Enero 2006)

La brea es un producto que proviene de la industria del alquitrán de hulla, el cual es a su vez un subproducto del coque metalúrgico.

En este contexto, el alquitrán se ve frecuentemente afectado por cambios en la secuencia de producción que tiene lugar en las baterías de coque metalúrgico.

Ante la disyuntiva de ganancia económica, el alquitrán casi siempre paga las consecuencias de demanda de coque metalúrgico, impactando al alquitrán y por ende a la brea. El procesamiento de alquitrán supeditado a la maximización de coque metalúrgico tanto en volumen como en propiedades, da lugar al sacrificio de las características fisicoquímicas requeridas del alquitrán así como alta variabilidad en los inventarios disponibles para la producción de brea.

En términos de productividad, la tendencia mundial a la baja oferta comenzó desde 1994, con el cierre de capacidad instalada de varias plantas de brea. El cierre en parte se dio porque el alquitrán fue consumido por las coquizadoras como combustible interno

reduciendo la oferta de alquitranes para la producción de brea. Tal iniciativa pertenece a los esfuerzos de integración de energía. Además, del alquitrán se obtiene una serie de productos derivados como el gas nafta y aceites ligeros cuyo margen de ganancia es mayor a la brea.

Por otro lado, las fábricas de brea también producen una serie de productos como creosotas e impermeabilizantes con mayor valor marginal al aportado por la venta de brea para electrodos.

A partir del año 2000, la producción de brea de alquitrán apta para la elaboración de electrodos de grafito se ha reducido a un ritmo de 3 % anual.

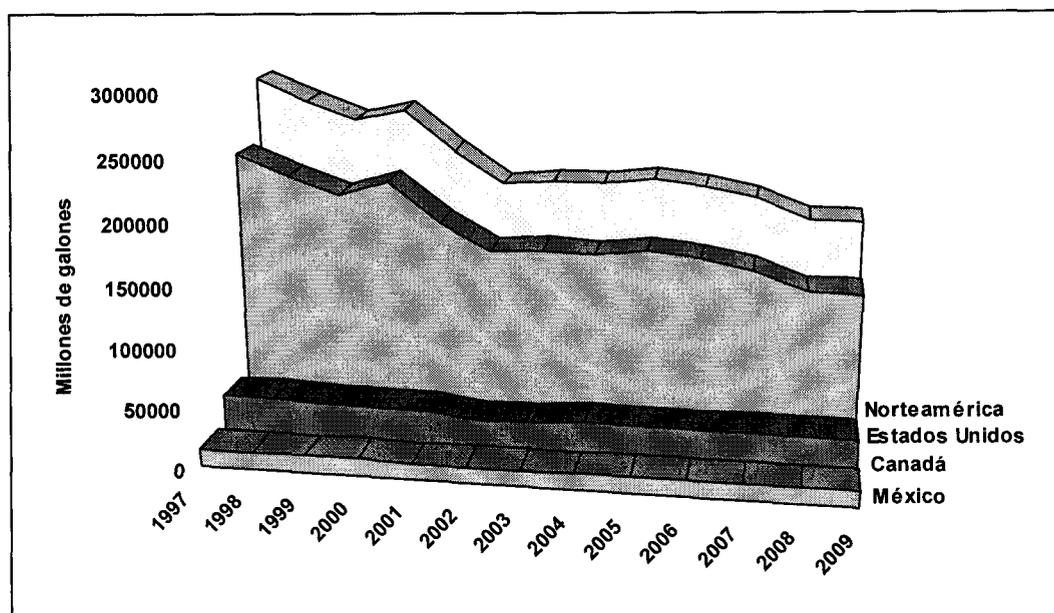


Figura 8: Tendencia acumulativa de proveedores de brea en Norteamérica.

En la figura #8 podemos observar una reducción en el suministro de brea del 32% desde 1997 hasta el 2007.

Varios fenómenos aportan su efecto al comportamiento negativo en la oferta del aglutinante.

Uno de ellos es la integración energética que tiene lugar en varias plantas de coque metalúrgico.

Por ejemplo, US Steel, anteriormente un gran productor de alquitranes, rediseño su proceso de brea y utiliza su producción para el consumo interno como precursor de un combustible altamente energético.

En México, AHMSA (Altos Hornos de México Sociedad Anónima) es el principal productor de coque metalúrgico. La operación se ha dirigido a producir coque para consumo energético. Esto ocasiona que el nivel de productividad y calidad de alquitrán se disminuya ya que varios de los ingredientes como los insolubles en quinoleína y las cenizas se incrementan en el alquitrán, superando los límites de especificación máximo tolerables para una brea.

Otro fenómeno es el “boom” económico que ha tenido lugar en la industria del acero en los últimos dos años, impulsado principalmente por la demanda desmedida de China (Comentarios Ing, Miguel Iglesias, Director General de Ucar Carbón Mexicana, Enero 2006)

“La expansión China absorbe actualmente el 30% de la capacidad mundial de acero. Tan solo en 2004 se produjeron 60 millones de toneladas de acero “extra” a los niveles convencionales y durante el 2005 se realizaron otras 40 millones de toneladas.” [Iglesias, 2006]

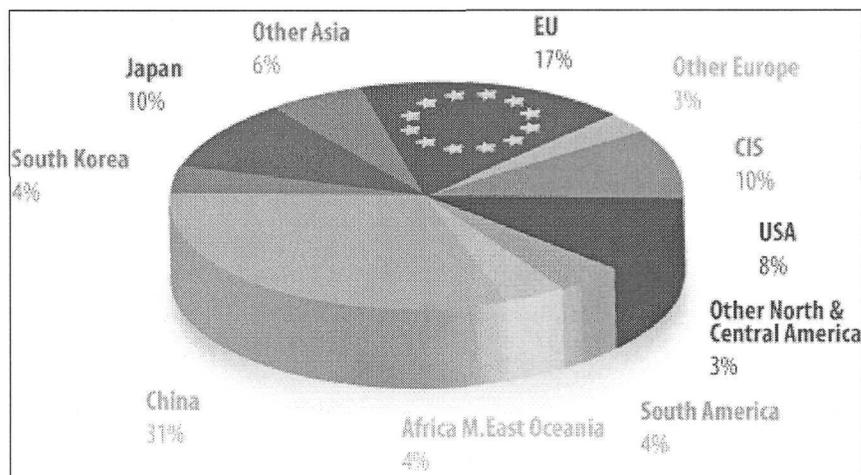


Figura 9: Capacidad de producción de acero por región en 2004. [EUROFER, 2007]

En tan solo el periodo de 2004-2005, los precios del acero aumentaron entre un 80 y un 100 %. El alto volumen de producción, aunado a lo atractivo del mercado, conllevó a una demanda alta de electrodos.

La industria del grafito, reaccionando en base a esta cresta ha elevado el nivel de producción, aumentando y/o reorganizando la capacidad instalada de sus plantas.

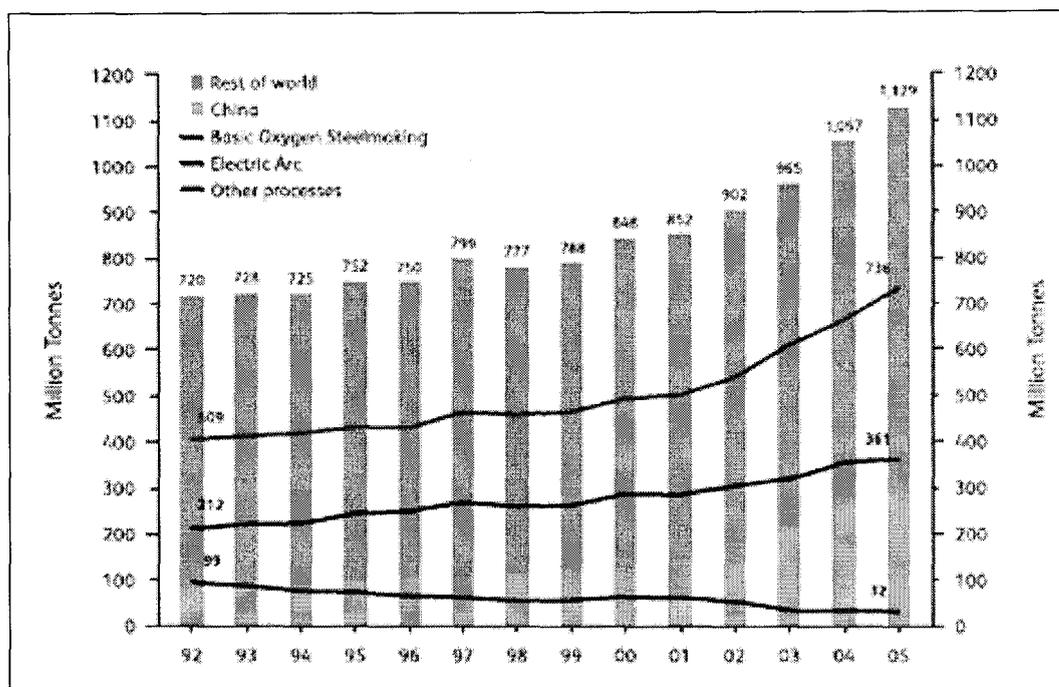
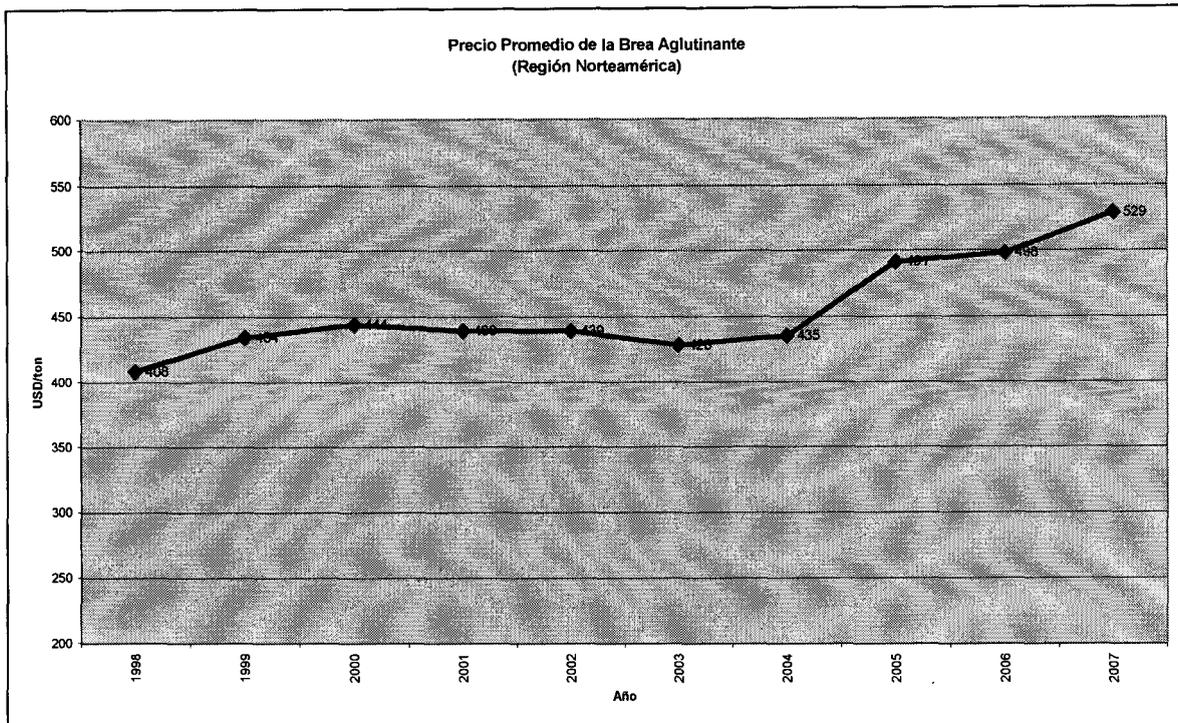


Figura 10: Crecimiento de la producción mundial de acero. [Economic Research Service, 2007]

Nota: Obsérvese el componente relacionado a los hornos de arco eléctrico, donde los electrodos de grafito son utilizados.

Esto finalmente lleva a una mayor demanda de los proveedores de materias primas, generando a su vez un des-balance en los requerimientos locales tanto en cantidad como en tiempo de re-orden.

Posterior a este comportamiento de alta demanda, se sufrió un efecto amortiguador a partir de la desaceleración económica de China a principios del 2006. Esto repercutió negativamente en precios y volúmenes disponibles, ya que los altos niveles de producción e inventarios que tenían los productores de brea y electrodos no se consumían en el proceso productivo, disminuyendo las ventas y ocasionando una reprogramación de la producción.



**Figura 11: Comportamiento histórico de los precios de brea para electrodos.**

Ante la incertidumbre generada por la inicial cresta y el posterior valle económico, la adquisición de altos volúmenes de seguridad ha incrementado los costos variables de la empresa.

En cuanto a la planta ubicada en Monterrey, México cuenta con un proveedor local y dos extranjeros.

El proveedor local actualmente es el único productor nacional que cumple con los requerimientos de la manufactura de electrodos y su precio es razonablemente competitivo comparado con el precio promedio del mercado.

Existen otras dos compañías en México que trabajan los alquitranes de hulla pero su producto final no es óptimo para brea de electrodos. IMMSA (Industria Minera México S.A.) y AHMSA (Altos Hornos de México S.A.) utilizan un proceso diferente, conocido como Shontal. Tal proceso produce brea mediante un rápido calentamiento con la finalidad de separar a alta eficiencia las fracciones volátiles de las fracciones pesadas.

Tal operación genera una alta cantidad de mesofases que quitan propiedades deseables en la brea como aglutinante. Se denomina mesofase a la fase intermedia entre un compuesto sólido y uno líquido, la cual tiende a formar redes pseudocristalinas. Entre las propiedades afectadas se encuentran la viscosidad, la lubricidad y la permeabilidad; todas necesarias para que la brea realice su función de adherir las partículas de coque en las operaciones de mezclado.

En cuanto a los proveedores extranjeros, el más cercano y económico se encuentra en Texas, Estados Unidos de Norteamérica: Koppers Industries Ltd. Estados Unidos tiene cinco productores significativos de brea, dentro de los cuales se encuentra el proveedor actual.

Los alquitranes que utiliza la empresa americana son de diversas naciones. El precio es razonablemente competitivo con lo ofrecido en el mercado

En Europa hay otras compañías que producen breas, pero están operando a capacidad instalada total. Dentro de ellas se encuentran DEZA, HDG, BFT y BASA.

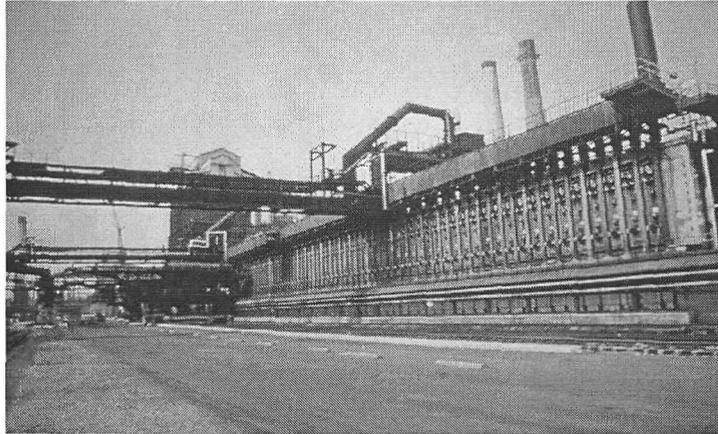
En pocas ocasiones han suministrado brea a la compañía de electrodos estudiada, ya que su producción está comprometida con los competidores para electrodos y diversas aplicaciones.

## **2.2 La brea: aglutinante convencional**

### *2.2.1 Parámetros de impacto en la calidad de la brea*

La brea convencionalmente utilizada como aglutinante en los electrodos de grafito se obtiene a partir de la destilación del alquitrán de hulla. Varias de las propiedades que se desean de la brea se predefinen principalmente en la fabricación del alquitrán. A continuación se describe el proceso de fabricación de alquitranes y posteriormente de breas para tener una clara idea de las propiedades requeridas del aglutinante.

En los hornos de recuperación de las coquizadoras, la carbonización de una tonelada de carbón bituminoso produce alrededor de 1,200 a 1,400 libras de coque y alrededor de 10,000 pies<sup>3</sup> de gas.



**Figura 12: Baterías de hornos para la producción de coque metalúrgico.**

El gas sale del horno a una temperatura entre los 1,100 a 1,300 ° F y tiene contacto en los colectores con un licor destilado de limpieza a 180° F para enfriar el gas vía conducción térmica y promover la separación de alquitranes vía condensación.

Aproximadamente entre 8 y 12 galones de alquitrán, que corresponden a 100 o 120 libras se obtienen a partir de una tonelada de carbón bituminoso. [Best, 2002]

Posteriormente el alquitrán y el licor se decantan en unos tanques donde el mayor peso específico del alquitrán hace que se acumule en el fondo desde donde se bombea a tanques de almacenamiento.

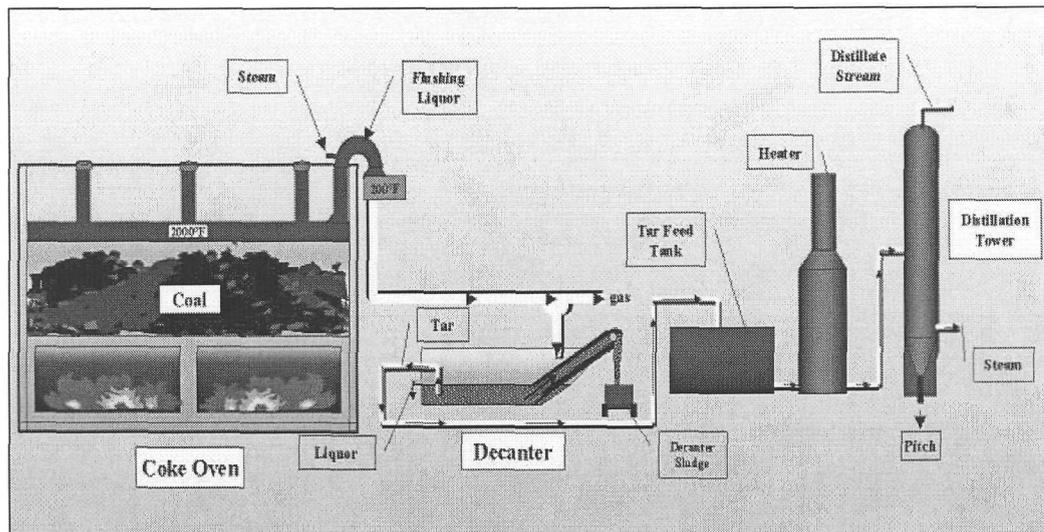


Figura 13: Proceso global donde se muestra la producción de alquitrán a partir de la coquización de carbón y su posterior uso como precursor de brea.

El alquitrán de hulla está formado a partir de una mezcla de compuestos aromáticos complejos incluyendo brea, piridina, ácidos, naftaleno y aceite de creosota.

El alquitrán se puede caracterizar acorde a sus propiedades solventes y uno de los más comunes en la industria es la quinoleína. Los compuestos más complejos tienden a ser insolubles en quinoleína. Por lo tanto, la solubilidad se reduce al incrementarse la complejidad (peso molecular) de las fracciones aromáticas del alquitrán. Un indicador del contenido de insolubles en quinoleína es simplemente el porcentaje del alquitrán que es insoluble en quinoleína.

La humedad (agua) está presente como líquido entrampado en el alquitrán. Esto puede ocasionar problemas durante la destilación para producir brea ya que el alto contenido de humedad puede llevar a la formación de espuma en los tanques. También puede presentar problemas durante la combustión de la brea en los hornos de cocimiento de los electrodos ya que la evaporización del agua consume calor.

El uso de brea de alquitrán de hulla para la producción electrodos requiere que el contenido de cenizas en el alquitrán sea muy bajo (menor a 0.15%). Por lo tanto, durante la carbonización del coque metalúrgico es necesario evitar que las cenizas se vayan a la fracción de los alquitranes.

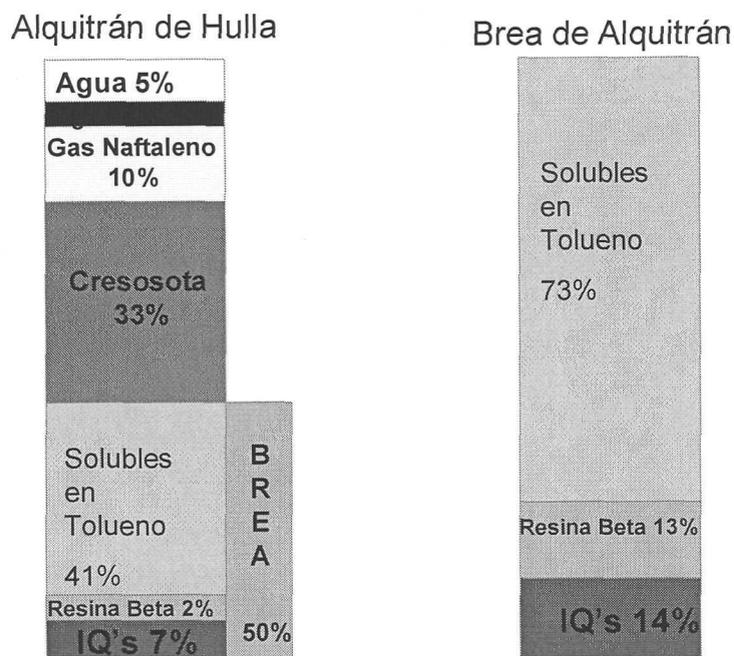


Figura 14: Composición del alquitrán de hulla y de la brea producida a partir de éste.

### *Tipos de IQ's*

Existen dos tipos de Insolubles en Quinoleína (IQ's): Los relacionados al alquitrán o subproducto de coquización, que se conocen como *Primarios*, y los relacionados a el carbón, conocidos como *Secundarios*. [Best, 2002]

Los *primarios* representan alrededor de 80% del contenido de IQ's en el alquitrán y están conformados en un 98% de IQ's normales.

Los IQ's normales están conformados por negro de carbón. Hay dos tipos: negro térmico y negro de combustión. El negro térmico se forma mediante la descomposición térmica, o *cracking*, del gas a través del túnel. El proceso de cracking está es función tanto de las temperaturas superficiales así como de los tiempos de residencia en el túnel.

El negro de combustión se forma a partir de la combustión parcial de los gases de la coquizadora y el carbón, durante la operación del cargado. La cantidad de negro de combustión está dada en función a la frecuencia de cargado y la presencia de aire en los hornos.

Los IQ's primarios están compuestos de carbono puro. Son menores a un micrón, lo cual hace prácticamente imposible su separación mediante decantación.

Los IQ's *secundarios* representan alrededor del 20% del contenido de IQ's en el alquitrán y están conformados por las partículas de coque y carbón atrapadas en el sistema colector de gases. Estos IQ's están dados en función de la granulometría del carbón, su contenido de polvos, la frecuencia de cargado, la fuerza de las corrientes de gas en el horno, el flujo y presión de vapor y la contaminación por retroalimentación de materiales. Los IQ's secundarios se pueden dividir en cuatro tipos: cenósferas de coque, partículas de coque, partículas de carbón y material mineral. Las cenósferas son estructuras porosas de coque de forma esférica formadas por el rápido calentamiento del carbón atrapado en el gas de salida de la cámara principal del horno hacia el sistema colector de gases. Estas partículas de 5 a 500 micrones pueden ser separadas por decantación.

### ***Factores Operativos que Afectan la Calidad del Alquitrán***

El nivel de carbón en el horno y las temperaturas del túnel son los dos principales parámetros que afectan la calidad de los alquitranes. Algunos otros parámetros incluyen el tipo de carbón, la granulometría, la humedad presente en el carbón, las prácticas de cargado, la fuga de aire al sistema, la densidad del producto y sobre todo la interrelación de estos parámetros.

Un exceso de temperatura en el túnel superior de las baterías de coquización impacta negativamente a los alquitranes ya que incrementa los niveles de IQ's de negro de carbón térmico. Por tal razón se recomienda operar a temperaturas menores a 1600° F para prevenir la formación de este tipo de IQ's.

Se debe tener presente que al aumentar el ritmo de producción de una batería, se promueve la operación a mayores temperaturas, lo cual incrementa la cantidad de IQ's.

También, al operar a niveles inferiores de carbón en el horno, se está promoviendo que más calor sea absorbido por una cantidad menor de carbón en el horno, por lo cual los gases que emanan del carbón están expuestos a mayores temperaturas y por lo tanto generan una mayor cantidad de IQ's.

### ***Influencia de los IQ's en el Rendimiento de Breas para Electrodo***

El principal objetivo de una breas para electrodo es aglutinar firmemente las partículas de coque y conformar un bloque monolítico de carbón a partir de su cocimiento. Por lo tanto, es primordial que la breas recubra superficialmente las partículas de coque, incluyendo su porosidad, para formar un coque sólido. [Platon, 2000]

Aunque los IQ's primarios son de un diámetro muy pequeño, sus aglomeraciones impiden que la breas entre a los poros del coque y lo retienen en la superficie de cada partícula de coque. Por otro lado, en la ausencia de IQ's primarios, la breas penetra a los poros del coque de tal manera que no queda breas suficiente para recubrir la superficie del coque y por lo tanto se debilitan los enlaces entre partículas de coque. Esto representa una situación de balance en la cantidad de IQ's presentes para lograr los niveles óptimos de breas. [Romovacek, 1980]

Las mesofases se forman durante la carbonización del coque, y los IQ's primarios se mantienen sobre la superficie de tales mesofases esféricas. De este modo, los IQ's primarios obstaculizan la coalescencia de la mesofase y por lo tanto promueven la viscosidad de la breas durante el curado (estabilidad térmica de la mezcla coque-breas). Este curado es deseado para dar solidez a los electrodo. Es importante considerarlo para prevenir problemas como piezas planas o pandeadas por la acción gradual del sol en las estibas de material.

Además, mientras la breas se convierte en mesofase, los IQ's primarios se organizan dentro de una especie de venas que promueven la salida de gases a través de la mezcla.

De tal manera, los gases salen con mayor facilidad y al tener menos poros, el coque se torna más denso. [Romovacek, 1980]

La aportación mecánica por la influencia de los IQ's (reducción de porosidad) se ve contribuida por el mayor valor de coquización que acompaña a la alta aromaticidad de estos IQ's. Esto se manifiesta en los valores de resistencia del electrodo verde.

### *2.2.2 Aprovechamiento de las propiedades de la brea*

Con la finalidad de dar una idea sobre las restricciones fisicoquímicas de la brea, las cuales pueden ser superadas con la implementación de un sustituto, se consideró mencionar la serie de estudios y desarrollos realizados previamente sobre ella para su utilización continua como aglutinante en los electrodos de grafito. Lo cual dará pauta para considerar la propuesta de utilizar un aglutinante alterno.

Tales estudios, propios del capital intelectual de las empresas que manufacturan electrodos, representan en su mayor parte los esfuerzos tecnológicos realizados para aprovechar al máximo las propiedades químicas de la brea. Con esto se vislumbra el futuro desarrollo de aditivos que permitan utilizar brea de una forma más razonable.

Por ejemplo, se pueden obtener beneficios económicos mediante el desarrollo de un sistema de aglutinante termoestable. La brea logra su estabilidad térmica mediante una adición de ácido esteárico. Los sistemas aglutinantes alternos generalmente lo logran mediante aminas, cloruros o algún otro aditivo.

Dentro de los beneficios que invitan a la investigación se encuentran los ciclos rápidos de cocimiento, la reducción de "puffing" (incremento indeseado de volumen) de material en verde, el aumento de rendimiento de carbón fijo, el incremento en densidad y resistencia (módulo de ruptura) de material grafitado.

Para cada uno de estos beneficios las empresas han desarrollado diversos proyectos que involucran parámetros de operación tales como el diseño de ciclos de cocimiento, el desarrollo de mezclas en materias primas y químicos sinérgicos. Un punto común a estos estudios paralelos se encuentra en la interrogante de poder utilizar algún(os)

aditivo(s) en la síntesis de la formulación previa al mezclado para obtener los beneficios mencionados.

La literatura presenta aditivos que han sido analizados para ser utilizados en conjunto a la brea con la finalidad de mejorar sus propiedades y lograr beneficios operativos. Dentro de estos beneficios se encuentran la polimerización de las fracciones volátiles de la brea, mejor flujo durante la extrusión del electrodo verde, catalizadores de grafitación, inhibidores de “puffing”.

Dentro del concepto de aglutinantes termoestables, la clave en cuanto a mejorar las propiedades de la brea sería utilizar un aditivo promotor de la polimerización.

Las breas comerciales son mezclas complejas de miles de compuestos orgánicos. Los aspectos más importantes que se deben considerar al seleccionar una brea como aglutinante propio para el proceso de formación de electrodos son el rendimiento en carbón fijo (*valor de coquización*) y la reología del sistema (*punto de suavización*).

El valor de coquización está definido como el porcentaje que un químico orgánico aporta como carbón fijo después de su cocimiento a elevadas temperaturas.

El punto de suavización es la temperatura a la cual un aglutinante comienza a fluir. En los petroquímicos no se denomina punto de fusión como en el resto de los líquidos, por ejemplo el agua, ya que la fusión total no se logra en estos sistemas sino que solo se comienza la deformación del sólido.

El valor de coquización de una brea incrementa a medida que el peso molecular es mayor. A pesar que se desea un alto peso molecular en las breas para incrementar este parámetro, por cuestiones operativas de mezclado y extrusión de los electrodos se requiere también de la presencia de compuestos de bajo peso molecular en la brea. Estos compuestos actúan como plastificantes para obtener un comportamiento reológico aceptable. Su presencia disminuye el punto de suavización, lo cual permite que la mezcla de coque y brea del electrodo pueda ser mezclada y extruida a condiciones prácticas de operación (temperaturas, torque en fuerza motriz y extrusión)

Durante el proceso de cocimiento de los electrodos verdes, aproximadamente un 30%-40% del aglutinante se pierde como volátiles. Algunos de los componentes volátiles son gases del “cracking” pirolítico pero la fracción predominante consiste de elementos de bajo punto de ebullición de la brea.

La gran cantidad de volátiles que se libera durante el cocimiento así como el angosto rango de puntos de suavización en los componentes de la brea, son dos restricciones fisicoquímicas que impiden operar a ciclos rápidos de cocimiento. Esto lleva la operación a incrementar sus costos por correr a ciclos alargados que están actualmente diseñados para “proteger” al aglutinante de la evolución de sus componentes.

Los costos incluyen el gas natural utilizado en el cocimiento, las horas laborales de operadores, el desgaste de cilindros y empaques.

Ahora bien, si con el uso de algún aditivo se pudiera inducir la polimerización de las fracciones ligeras a una temperatura previa a la volatilización de tales compuestos, el resultado se evidenciaría en mayor rendimiento de carbonización y en poder utilizar ciclos más rápidos.

Los aditivos estudiados por el grupo de investigación de UCAR Carbon Company en el laboratorio de Innovación y Desarrollo localizado en Parma, Cleveland se sometieron al escrutinio de ser compatibles con el proceso actual de elaboración de electrodos de grafito (parámetros operables en las instalaciones actuales).

Los aditivos debían ser inertes a las temperaturas convencionales de mezclado y ser reactivos a temperaturas menores a las de la fase de evolución de gases en cocimiento.

El aditivo debía ser económico además de no causar daño ambiental. Estas restricciones redujeron el número de propuestas iniciales.

Dentro de los aditivos seleccionados se incluyen tanto químicos inorgánicos como orgánicos. Los químicos inorgánicos eran ácidos de Lewis o agentes de dehidrogenación aromática, y los químicos orgánicos consistían de ácidos fuertes de los

cuales se esperaba formar complejos o dehidrogenizar los hidrocarburos aromáticos de la brea. [Lewis, 1985]

Los compuestos coque-brea-aditivos fueron analizados y comparados con muestras de coque-brea utilizando TAG (Análisis Termogravimétrico) para medir el rendimiento de carbonización.

También los compuestos se sumergieron en soluciones ácidas y se cocieron para medir su resistencia y forma.

Otra prueba realizada consistía en la utilización de DSC (Escaneo vía Calorimetría Diferencial), cuyo objetivo consiste en determinar los rangos de temperatura de reacción del sistema y la magnitud de cualquier reacción exotérmica.

Finalmente se corrieron pruebas de viscosidad en la mezcla, donde se encontró que aparentemente todos los aditivos aumentaron la viscosidad de la brea.

En cuanto a los resultados encontrados por estos estudios, los efectos de utilizar aditivos en cuanto al valor de coquización (determinado por la prueba TGA) muestran que el Cloruro de Hierro ( $\text{FeCl}_3$ ), el ácido benzen-disulfónico y el ácido dinitrobenzoico fueron muy reactivos en incrementar tal rendimiento de carbonización en la brea.

Examinando varios de los compuestos que aparentemente son los más efectivos en incrementar el valor de coquización de la brea, se concluyó que había dos mecanismos principales de reacción. Los materiales que presentaron más reacción actuaron ya sea como agentes para formar complejos con los componentes aromáticos de la brea o bien como agentes de dehidrogenación y subsecuente polimerización de las fracciones volátiles de la misma. Algunos de los aditivos mostraron ambos mecanismos de reacción cinética.

Varios de los materiales probados son conocidos en la industria por formar complejos con los hidrocarburos aromáticos de tipo polinuclear. Estos complejos pueden ser bien de transferencia “débil” de electrodos o bien sintetizar radicales libres. Particularmente los compuestos nitro-aromáticos, el Yodo, el cloruro de aluminio y el

tetracianoquinodimetano forman complejos fuertes con hidrocarburos aromáticos polinucleares. Estos complejos estabilizan a los hidrocarburos físicamente y son intermediarios en las subsecuentes reacciones de polimerización. El grado de interacción se encuentra relacionado a la acidez del aditivo. Los haluros de ácido de Lewis son bien conocidos por dehidrogenizar y polimerizar a los aromáticos. Estos compuestos son agentes conocidos como del tipo Friedel-Crafts y promueven un aumento en el peso molecular de la brea.

Dentro de los aditivos orgánicos con mayor reactividad se encuentran los derivados del ácido bencensulfónico. A pesar que su mecanismo de reacción no ha sido estudiado plenamente, es muy probable que los fuertes efectos de carbonización se encuentren ligados a su acidez.

Los productos fueron posteriormente probados por C.C. Chiu y Jim Kortovich (científicos de UCAR) para su incorporación en mezclas de electrodos.

Durante el mezclado, los resultados evidenciaron el problema que grado de reactividad del aditivo con la brea a temperaturas convencionales de mezclado era un problema que se tenía que superar. Sin embargo, se encontraron aún con problemas referentes a la evolución de gases y aumento de volumen verde durante el cocimiento.

Otro problema fundamental que se encontró fue la factibilidad de dispersión de los aditivos en la mezcla. Acorde a las experiencias del grupo investigador, no era práctico incluir el aditivo durante el mezclado, sobre todo si el material no era soluble en la brea. La falta de uniformidad no permitiría apreciar los beneficios derivados de utilizar aditivos.

Una propuesta que surgió durante la investigación consistía en impregnar el coque y harina con soluciones de aditivos, pero este proceso no resultó factible ni económicamente ni tecnológicamente por parte de la compañía. La propuesta tendría que llevarse a cabo con los proveedores de coque, pero aún no se ha realizado propuesta o negociación con los mismos.

## 2.3 Estudios previos sobre la factibilidad de sustituto

En la manufactura de electrodos de carbón y grafito, el uso de brea de alquitrán como aglutinante presenta restricciones tanto en las propiedades físicas deseadas así como en la estructura final del compuesto.

Tales restricciones se relacionan a la naturaleza termoplástica de la brea y su composición química.

Por tales razones, en las últimas décadas se promovió amplia investigación sobre aglutinantes alternos para los sistemas carbonáceos.

Se han logrado varias mejoras mediante el uso de diferentes aditivos utilizados en conjunto a la brea tales como plastificantes, lubricantes, agentes termoestables y promotores de coquización.

Durante los años setenta, varios aspectos de los sistemas de brea evolucionaron lentamente sin ningún sobresalto tecnológico pero al final de la década, la innovación comenzó a notarse mediante los trabajos realizados con resinas termoestables que mostraron ser efectivas para mejoras en las propiedades físicas así como en las pruebas de extrusión a escala piloto. [Lennartz, 1982]

A partir de los buenos resultados obtenidos, los científicos de las áreas de Innovación y Desarrollo de las compañías de electrodos redoblaron sus esfuerzos en la búsqueda por obtener elementos promotores de coquización y termo estabilidad de mezclas.

A pesar que no se encontró un compuesto que óptimamente ayudara a la estabilidad térmica, se han propuesto varios promotores de coquización. Un ejemplo es el uso de cloruro de zinc. Aumenta tanto la resistencia mecánica como la densidad de los electrodos a breas de alto punto de suavización (130° C). [Lennartz, 1982]

También a nivel laboratorio así como en pruebas a nivel industrial se han desarrollado sistemas basados en la combinación brea, resinas y aditivos para mejorar el rendimiento de los electrodos.

Dentro de las oportunidades colaterales que estos sistemas de aglutinante pueden ofrecer está realizar operaciones de “free-standing” en cocimiento. [Platon, 2000] Tal operación consiste en cocer los electrodos verdes sin utilizar cilindros ni empaque metalúrgico, gracias a la termoestabilidad del sistema, lo cual conllevaría en ahorros de operación.

Sin embargo, al día de hoy, los científicos consideran que aún queda como reto el desarrollar más al sistema aglutinante para que no se tenga una evolución tan fuerte de gases. Estos conllevan al daño en la estructura interna del electrodo durante el cocimiento del producto.

La difusión de gases (volátiles de la brea y resinas) desafortunadamente es promovida por la mayoría de los aditivos utilizados al día de hoy. [Lewis, 1985]

Al realizar un análisis sobre los estudios realizados en relación al desarrollo de aglutinantes, se concluye que son el fruto de estudios discretos, sin una visión amplia y comprensiva del tema. Esto queda demostrado mediante el análisis morfológico de patentes y publicaciones sobre aglutinantes y procesos para electrodos de grafito que se presentará en su respectivo apartado en esta tesis.

Por tal razón es necesario concatenar los análisis científicos realizados y así proponer una solución creativa al problema. Tal es parte del objetivo innovador de la presente tesis.

En los electrodos de grafito, las materias primas de su formulación pueden ser divididos básicamente en dos: El relleno del diseño de mezcla y el sistema aglutinante. Convencionalmente, el material de relleno (coque) representa cerca del 70% del peso total de la formulación, mientras que el resto corresponde al aglutinante. [Lewis, 1985]

Cualquier modificación cualitativa o cuantitativa en los componentes del sistema afecta las propiedades físicas: la estructura del producto, resistencia mecánica, conductividad térmica, conductividad eléctrica, factibilidad de proceso y por supuesto, el costo.

Para comprender la serie de desarrollos en el ámbito del aglutinante, es necesario dar una definición breve sobre cada uno de los conceptos de los ingredientes que se utilizan en la formulación.

El término *sistema aglutinante* se refiere al uso de varios materiales para lograr la función de pegar las partículas de coque dentro del electrodo verde.

Un *sistema natural* se refiere a aquel que tiene como base aglutinante brea de alquitrán de hulla. Los sistemas naturales utilizan breas con un punto de suavización alrededor de los 110° C.

Un *sistema sintético* es aquel cuya base suele ser una resina termoestable. Los puntos de suavización varían pero casi siempre se buscan puntos superiores a los 130° C.

*Nota: A partir del año 2000 el uso de breas de petróleo se ha iniciado en varias manufactureras de electrodos como mezcla a una base principal de alquitrán. Por esta razón son consideradas dentro de los sistemas naturales. Normalmente el uso de brea de petróleo es de un 10-20% sobre una base de 80-90% brea de alquitrán de hulla. La justificación a tal iniciativa se encuentra en la dificultad para encontrar breas con un porcentaje de Insolubles en Quinoleina (IQ's) dentro del rango de especificaciones industriales.*

No todos los elementos que componen el sistema aglutinante contribuyen a la función de adherir partículas de coque. Sin embargo, requieren estar presentes en la brea para poder recubrir la superficie de las partículas y así ejercer sus funciones específicas mediante una distribución uniforme, haciendo uso de la brea como vehículo.

*Plastificante:* Sustancia soluble en brea, utilizada para reducir la viscosidad y punto de suavización de la misma. Facilita las operaciones de mezclado y extrusión de la mezcla coque-brea. El plastificante más utilizado en la industria de los electrodos es el ácido esteárico grado hule RGS (Rubber-Grade Stearic Acid)

*Lubricante:* Sustancia insoluble en brea, utilizada para facilitar la extrusión de la mezcla coque-brea. En la industria el aceite SRS es el más utilizado.

*Agente Termoestable:* Sustancia utilizada para aumentar la fuerza de adhesión del aglutinante y modificar el comportamiento de curado de la brea. No es exclusiva de mecanismos de reacción, puede ser con la pura interacción de fases. Las resinas sintéticas como las fenólicas-formaldehído representan ejemplos actuales de tales agentes.

*Agente de Coquización:* Puede ser reactivo (cuando es consumido vía reacción) o catalítico (cuando no es consumido, sino que solo es promotor de la reacción). Es utilizado para retener las fracciones de la brea que normalmente son volátiles y no se coquizan. La retención se logra ya sea mediante la polimerización de los volátiles con este compuesto o bien cuando el compuesto forma complejos con los volátiles.

*Inhibidor de Ensanchamiento ("Puffing"):* Compuesto utilizado para reaccionar con el azufre contenido el coque para impedir la evolución de gases. Tal reacción se da a las altas temperaturas de los procesos de cocimiento y grafitación. El compuesto empleado en la industria es el óxido de hierro. Este componente no aporta nada a la función aglutinante pero requiere de su presencia para ayudar una distribución homogénea en el producto.

*Solventes:* Cualquier sustancia utilizada para que los compuestos mencionados se mezclen correctamente en el coque y brea. Usualmente la función solvente está dada por un exceso de plastificante o lubricante en la formulación.

Cabe mencionar que estas definiciones no son técnicas. Son propias del lenguaje en la industria de los electrodos y solamente deben ser tomadas como guías semánticas para tener una idea de los conceptos básicos en temática de la tesis.

Habiendo dado una introducción a los conceptos básicos, lo que sigue es presentar el raciocinio que a través del tiempo se ha utilizado en cuanto al uso de cada componente de los sistemas aglutinantes en base a brea.

Esto permitirá tener una idea de la función de los componentes del sistema y así poder iniciar la búsqueda de nuevas alternativas, sustitutos o soluciones diversas a lo realizado con anterioridad.

### *Lógica Histórica*

Los objetivos de un proyecto de mejora cualitativa y reducción en costos de manufactura en los electrodos de grafito incluyen mejoras en la uniformidad estructural, la resistencia del producto, y el rendimiento de carbonización. Como resultado a éstos, se incrementa la densidad. (La densidad implica aumento de peso y por ende mayor ganancia por tonelaje vendido al cliente).

Estos objetivos deben ser entendidos como parte fundamental de cualquier proyecto de mejora o sustitución de aglutinante.

A pesar que la brea de alquitrán de hulla es un aglutinante económico y tecnológicamente capaz para adherir las partículas de coque, su rendimiento de carbonización es muy inferior al material de relleno (coque) que busca unir.

Durante el proceso de cocimiento, ocurren diversos cambios en la densidad del producto por efecto de la destilación en los hornos. Estos pueden ser tolerados como parte de la operación general o bien deben ser compensados mediante un proceso de impregnación y carbonización (recocado) secuencial.

Durante la destilación en el proceso de cocimiento, la pérdida debido a volatilización y “cracking” pirolítico de los constituyentes de la brea representa cerca

del 30% y puede dar lugar a un efecto conocido como expansión verde. [Kortovich, 1977]

Este fenómeno se refiere a la evolución de gases. La evolución interna tiene tres efectos negativos en el electrodo.

- Primero, disminuye el rendimiento de carbonización (valor de coquización)
- Segundo, la convección forzada de los gases pueden arrastrar a los constituyentes líquidos de la brea, reduciendo aún más el rendimiento de carbonización y dando lugar a fallas en la uniformidad (homogeneidad) física del electrodo.
- Tercero, los gases pueden ejercer presión que debilite y/o agriete la estructura del electrodo.

De aquí la importancia de retener los volátiles dentro del sistema para poder obtener buenas propiedades y un noble proceso de Grafitación.

La evolución de gases puede ser tecnológicamente superada a través de dos métodos.

La primera es seleccionar breas o aglutinantes alternos que contengan menor porcentaje de componentes volátiles en su formulación. En general, las breas con mayor punto de suavización cumplen con este requisito. Esta opción actualmente no es factible debido a la escasez de producto.

La segunda solución consiste en incluir agentes que promuevan la polimerización de las fracciones volátiles y formar hidrocarburos más pesados. [Piper, 1972]

Sin embargo debe tenerse en cuenta que, aunque en menor grado, la polimerización de compuestos, da lugar también a volatilización durante el tratamiento térmico.

Ya que no existe manera de impedir esta migración mínima de volátiles, el flujo de los mismos debe ser controlado.

Al proveer de una estructura permeable al electrodo, a través de la cual estos gases pudieran salir de la estructura, se estarían evitando los problemas referentes al “shock” térmico y stress que sufre la pieza durante su procesamiento.

La estructura interna requiere uniformidad y fineza en sus componentes para minimizar la variación local de comportamiento mecánico.

Además se requiere que esta estructura interna sea activamente “porosa” durante el punto de evolución de gases.

La experimentación realizada por W.R. Lazau al modificar el relleno del electrodo fue exitosa en este objetivo. [Lazau, 1973]

Lazau sustituyó parte del coque por grafito de la misma granulometría de tal manera que se generaron canales de grafito por los cuales los gases podían salir con mayor facilidad durante la destilación del producto.

Durante los años ochenta se experimentó con negro de carbón y carbón activado, pero sin encontrar beneficios a escala industrial, por lo que el grafito continúa aún con este uso en la formulación.

Todo material que incrementa la fuerza de unión dentro de la matriz de la formulación no solo incrementa la resistencia mecánica en el producto sino que ayuda a resistir el ensanchamiento de verde durante la evolución de gases.

Por otra parte, para eliminar el fenómeno de ensanchamiento de verde, se han propuesto diversas técnicas de curado a baja temperatura en cocimiento. De llevar esto a escala industrial se puede aprovechar al máximo el “free standing” y reducir el uso de cilindros de acero inoxidable. Esto impactaría positivamente los costos de operación. Para lograrlo, es necesaria la implementación de un aglutinante alternativo que minimice la volatilización de sus componentes ligeros.

### *Estudios anteriores*

La mayor parte de los temas relacionados a crear sistemas aglutinantes alternos tuvo origen durante la primera mitad del siglo veinte, tal y como lo evidencian el gran número de patentes e investigaciones realizadas en la época.

Por ejemplo, el uso de resina furfural y alcohol furfúrico como aglutinantes alternos (sintéticos) para compuestos de carbono se patentó por la National Carbon Company en 1939. Dentro de las patentes aplicadas están la US790236 y la US848468. [Mitchell, 1953]

Otro ejemplo de innovación es la patente concedida a Dow Chemical en 1951 por iniciar la utilización de resinas fenol-formaldehído en los moldes de grafito. [Mitchell, 1953]

Acorde a C.V. Mitchell, durante este periodo, los aditivos plastificantes y promotores de polimerización consistieron en aromáticos policlorinados o nitrados. En esta área se reconocía en la industria que faltaba mucho por investigar y desarrollar.

Durante los años cincuenta, se realizaron varias mejoras en el diseño de mezclas para fabricar electrodos de granulometría fina.

Para lograrlo, se agregaron procesos previos al Formado, los cuales consisten en pre-cocinar la mezcla con la finalidad de aumentar su valor de coquización y la resistencia del producto.

Estos procesos agregaban costo al proceso de manufactura global, por lo que científicos como A.A. Kellar y T. Edstorm trabajaron arduamente en desarrollar el alcohol furfúrico como posible aglutinante en conjunto a varios plastificantes. [Kellar, 1954]

Ellos reconocieron que de ser satisfactoria la investigación, el proceso de precocimiento de mezcla se eliminaría y se reducirían los costos globales.

En esta década se experimentó con varios catalizadores como el cloruro bencen-sulfónico y breas de alto punto de suavización (de 130° C a 175° C) junto a los furfurales.

El resultado en propiedades físicas fue exitoso. Sin embargo, a través de los años setenta, tanto la falta de suministro de breas de alto punto de suavización así como las presiones ambientales y de salubridad hacia el uso de alcohol furfurílico frenaron el desarrollo industrial de tal propuesta.

Durante 1950, Edstorm realizó estudios concernientes a la estabilidad térmica y comportamiento de coquización de diversos plastificantes. [Edstorm, 1954]

Dentro de los químicos analizados estaban el furfural, el di-vinil benceno, resinas etoxilénicas, Furatone 1347, resinas de furano, resinas basadas en poliestireno, resinas basadas en Babelita BR-8221, Resinas fenólicas de Monsanto Company entre otras.

De éstas, se encontró que las resinas de Bakelita y de Furatone 1347 aumentaban el valor de coquización, la densidad y la resistencia mecánica de los electrodos.

Posteriormente, en 1953, Mitchell experimentó con el uso de aditivos reactivos para tratar de aumentar el valor de coquización de las breas de alquitrán de hulla.

El uso de catalizadores peróxidos y ácidos, inhibidores de oxidación y resinas orgánicas no reflejaron ventajas satisfactorias. [Mitchell, 1953]

El problema principal de tales experimentaciones se encontraba ligado a la excesiva evolución de gases durante el proceso de cocimiento.

En cuanto a los resultados de valor de coquización incremental, solo el anhídrido ftálico, anhídrido maleico y la hexameten-tetramina mostraron resultados positivos, aunque mantienen el problema de volátiles.

Referente a esta problemática de evolución de gases y sus consecuencias, Gartland identificó que el problema de cocimiento podría ser reducido al conformar en la mezcla

una estructura permeable para los volátiles y así disminuir la presión y el daño interno de la estructura. [Gartland, 1941]

Una aportación interesante, de C.E. Greider (1956), es que el fenómeno de ensanchamiento en cocimiento es más crítico para las propiedades de un material extruido que para un material moldeado. Hoy en día los electrodos de grafito son extruidos como mezclas de coque y brea (material denotado como “verde” en la industria.)

Esto se debe, según Greider, al contenido excesivo de brea requerida en los artículos extruidos. Se demanda tal nivel porque la fuerza de la extrusión llena más orificios de la estructura durante la operación de la formación del electrodo. En consecuencia, al sufrir la operación de cocimiento, el electrodo extruido exuda más brea que cualquier artículo prefabricado en moldes.

Ante tal descubrimiento, en uno de sus intentos para mejorar el cocimiento y minimizar la emigración de brea, Greider reemplazó parte de la brea con glucosa.

Debido a que la glucosa se carboniza a una temperatura menor que la brea y tiene una función con desempeño similar en la extrusión, se encontró que las operaciones de formado no se verían afectadas, pero en cocimiento se generarían poros en el electrodo debido a su tendencia a carbonizarse con anterioridad a la brea convencional.

Este éxito representó una disminución considerablemente menor en la migración de brea hacia el exterior, ya que el aglutinante mixto se carbonizaba. Sin embargo no se encontró en sus investigaciones que hubiera incremento en las propiedades deseadas para el electrodo, y no continuó realizando experimentación en este punto.

En los cincuenta también, E.L. Piper examinó diversos compuestos inorgánicos en su capacidad de agentes oxidantes para estabilizar térmicamente la brea del electrodo. [Piper, 1962]

Esto fue parte de un esfuerzo para determinar si existían en la industria materias primas con mayor efectividad que el azufre en su función de estabilizar térmicamente la brea en aplicaciones de moldeo.

El azufre es muy eficiente en dehidrogenizar la brea durante la carbonización a altas temperaturas y altas presiones: ambas condiciones de operación del moldeo de piezas.

Además de contribuir a la conformación de un sistema termoestable, la utilización de azufre conlleva a la reducción de destilados y a la formación de más coque en cocimiento.

Algunos compuestos utilizados fueron el  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{MgO}_2$ .

A pesar que los agentes contribuyeron a incrementar el valor de coquización de la brea y a estabilizar térmicamente el sistema antes de los  $300^\circ\text{C}$  (curva de cocimiento), los análisis económicos demostraron que los sustitutos potenciales no competían en precio con el azufre.

El azufre desde entonces al día de hoy continúa siendo la mejor opción para estabilizar la brea a pesar de sus consecuencias ecológicas.

Durante los años sesenta se realizaron varias pruebas experimentales concernientes a resinas y fenoles cuyos estudios de laboratorio y pruebas a escala piloto obtuvieron buenos resultados pero cuyas pruebas a nivel industrial no fueron satisfactorias.

Un claro ejemplo fue la experimentación que Union Carbide realizó con el polifenol clorado, el cual a escala piloto mostró beneficios tales como incremento de 5% en densidad final, 20% incremento en resistencia mecánica, y 20% en valor de coquización. Sin embargo las pruebas realizadas en sus plantas localizadas en Columbia, Clarksburg y Niagara Falls no pudieron replicar ninguno de los beneficios encontrados a nivel laboratorio. [Kellar, 1970]

Posteriormente se estudió la posibilidad de utilizar ácidos de Lewis como catalizadores promotores de carbonización. Dentro de esta categoría se encuentran el cloruro de estaño, el cloruro de zinc, los complejos de zinc basados en quinoleinas y piridinas.

Después de varias evaluaciones, se determinó que el único catalizador económicamente factible era el cloruro de zinc. Sin embargo se encontraron diversas dificultades tales como inmiscibilidad en la brea, manejo difícil, reacción con la brea a baja temperatura lo cual aumentaba el punto de suavización considerablemente. Esto tornaba la propuesta poco factible para llevarse a proceso industrial.

A raíz de experiencias similares, varias empresas manufactureras de electrodos admitieron que debían primero entender los mecanismos de reacción y por lo tanto se concentraron en trabajos particulares de investigación. Otras empresas optaron por enfocarse en proyectos totalmente ajenos a esta área, como por ejemplo invertir más en el área de maquinados de material grafitado.

En la década de los setenta, Jim Kortovich inició una serie de extrusiones que contenían un sistema aglutinante termoestable para Union Carbide. Desde los 50's en la mayor parte de las manufactureras solo se habían realizado pruebas de investigación, a raíz de los fracasos en desarrollar pruebas a nivel industrial. *Esta era un retorno a la implementación industrial de la innovación.* [Kellar, 1970]

El sistema aglutinante propuesto incluía brea de alquitrán de hulla, resina Varcum y dietil sulfato como catalizador. Aquí también las pruebas de laboratorio fueron satisfactorias pero el intento para extruir fracasó ya que no se obtuvo cohesión entre las partículas.

A raíz de las pruebas de los setenta por Kortovich, Montgomery y Eckstein iniciaron experimentación similar con bases fenólicas y aditivos polímeros. [Kortovich, 1975]

Varios de los candidatos fueron llevados a escala industrial de extrusión y moldeo. A pesar de utilizar varias curvas de calentamiento y curado en cocimiento, ninguno de

los sistemas aglutinantes mostró incremento alguno en el comportamiento termoestable. Además todo el producto extruido no cumplía con los estándares de calidad convencional.

#### **2.4 Sustituto alternativo: Aglutinante basado en azúcares**

Un compuesto que potencialmente podría ser utilizado como aglutinante para la elaboración de los electrodos de grafito consiste en un compuesto de azúcares.

El azúcar como compuesto orgánico puede ser calentado al igual que la brea para que en su fase líquida agrupe las partículas de coque a ser extruidas. El azúcar puede ser carbonizado, lo cual le abre la aplicación potencial a la manufactura de electrodos de grafito.

Han sido diversos los estudios a nivel laboratorio para utilizar el azúcar en las aplicaciones de productos de carbón, ya sea como aglutinante o como impregnante.

Tales compuestos son mezclados con coques y calentados para formar pastas, tal como ocurre con el proceso convencional de la brea, para posteriormente ser cocidos y carbonizados densificando y brindando buena resistencia a los cuerpos en los cuales son aplicados [Williamson, 1909]

Desde hace décadas, la propuesta de utilizar azúcar había sido acariciada por científicos tales como Williamson y Horton, quienes en las patentes americanas US 935,180 y 963,291 utilizan melaza (miel de caña), para impregnar artículos de grafito. Por razones conocidas de precio y disponibilidad en su momento, se prefirió explotar el uso de la brea.

Boylard, también estadounidense, en 1962 propone la utilización de azúcar refinada para impregnar cuerpos de carbón que han sido sometidos a desgaste por calentamiento excesivo. [Piper, 1962]

Más adelante, Kampe en la patente US 4,472,460 con fecha de 1984 reporta el uso de una solución en base a azúcar y partículas de negro de carbón, como aglutinante para recubrir los electrodos de difusión de gases.

Price y Reynolds proponen el uso combinado de fructuosa y glucosa como aglutinantes e impregnantes para densificar los compuestos de carbono. Acorde a su formulación, entre un 10% a un 25% de azúcar refinada se mezcló con un contenido de 50%-60% de coque de petróleo. En su experimentación, los autores trabajaron el azúcar 20° C por encima de su punto de derretimiento. Posteriormente el proceso de cocimiento lo llevaron a cabo a una curva con ciclo de pirólisis a 250° C para posteriormente carbonizar a 950° C. [Price. Reynolds, 1997]

La pirólisis es la descomposición de un compuesto químico por acción del calor. La carbonización consiste en la degradación de un hidrocarburo en carbono puro por influencia de la cocción.

Por otro lado, sin embargo, al sufrir el proceso de pirolisis, estos carbohidratos tienen por si solos un bajo rendimiento en carbonización o coquización de tan solo un 30% comparado con el típico 50% que se obtiene de la brea. Los carbohidratos más recomendados para lograr altas carbonizaciones son la sucrosa y fructuosa.

El contenido de carbono elemental que se encuentra en los azúcares es de 40%, y el resto es oxígeno e hidrógeno. Cuando se carboniza el azúcar, casi todo el oxígeno e hidrógeno y cerca del 50% del carbono se volatilizan, dejando un bajo contenido de coquizado en los compuestos cocidos.

Además, la volatilización del azúcar conlleva una polimerización exotérmica sin control alguno, al realizarse en un rango muy cerrado de temperatura (entre 200° C y 250° C) produce un compuesto esponjoso, el cual por ser débil no es deseado en la manufactura de electrodos.

Para estas desventajas, en los últimos años ha habido varias mejoras a nivel laboratorio que brindan la oportunidad de competir contra el aglutinante convencional.

Estas soluciones implican en ocasiones el uso de aditivos así como de ciclos y tiempos de proceso definidos para las etapas de formación y cocimiento del electrodo, con excelentes resultados como incremento de valor de coquización a niveles de 50%-60% y su consecuente refuerzo del compuesto, brindando un aglutinante óptimo para utilizarse en la manufactura de electrodos.

Varios autores, recomiendan el uso de azúcares en forma granular para su posterior derretimiento por finalidades de acopio. El azúcar empleado no necesariamente debe ser grado alimenticio, solo que sea lo más homogéneo posible y de calidad comercial.

Los procedimientos propuestos por autores como Clements, al utilizar un rango de temperaturas más ancho para la evolución de volátiles, disminuyen el efecto “espuma” que acompaña a la polimerización y así poder lograr una mayor densidad y fuerza en el compuesto de carbono. [Clements, 2005]

Varias pruebas de laboratorio han sido desarrolladas para medir el comportamiento del aglutinante y así poder predecir el desempeño del mismo. Tales pruebas abarcan DSC (calorimetría diferencial, para ver el flujo de calor en la sucrosa), TGA (Análisis Termogravimétrico) para ver la pérdida de peso que tiene lugar durante el calentamiento del azúcar.

La investigación realizada por Lewis, presenta aditivos que se pueden agregar al azúcar. Entre ellos se encuentran el hidro-fosfato de amonio, cloruro de amonio, cloruro de zinc, clorato de aluminio, ácido para-toluen-sulfónico. El uso de uno de estos aditivos ayuda a remover el agua del azúcar antes de lo normal y así poder estabilizar el contenido de carbono en el azúcar. El uso recomendado en su experimentación va del 1 al 6% del peso del azúcar.

El aditivo seleccionado debe de tener la característica que al ser quemado con el resto del azúcar y el composito de coque, produzca volátiles y carbono como residuo predominante.

El aditivo estabiliza la estructura de carbono en la molécula de carbono al formar enlaces dobles, incrementando el rendimiento de carbono (valor de coquización).

El compuesto azúcar-aditivo permite ser combinado con coque de petróleo como la brea lo hace actualmente con el RGS y se les puede aplicar calor para posteriormente ser extruido.

El cilindro se puede calentar a 200° C - 250° C para ser “curado” y posteriormente ser cocido (800° C-1000° C) y grafitado a la temperatura deseada (aproximadamente 2500° C), acorde a la ciencia de grafitación.

En el proceso de cocimiento es donde se carboniza el electrodo verde; donde se le da forma fija a la pieza, donde se adquiere alta resistencia mecánica, buena conductividad térmica y baja resistencia eléctrica vs. el electrodo verde. El cocimiento debe ocurrir en ausencia de oxígeno para impedir la oxidación del aglutinante de azúcar y del coque. Los autores recomiendan que el cocimiento del electrodo se de a un ritmo de 1° C-5° C. [Clements, 2005]

Matalon, Bridger, Henry han desarrollado un sistema carbonáceo como aglutinante en refractarios de carbono y grafito. Mencionan que también puede ser utilizado en los electrodos de grafito y su aplicación en hornos de arco eléctrico. [Matalon, 1993]

El carbohidrato puede ser un azúcar monosacárido como la sucrosa o la fructuosa o bien un polisacárido como el almidón.

El procedimiento que proponen consiste en deshidratar y polimerizar el azúcar para poder ser utilizado como aglutinante en los productos de carbono.

La composición de tales autores contempla el uso de un azúcar, un polímero de resorcinol como aditivo y agua como solvente. Su desarrollo experimental fue llevado con varias pruebas de concentración a nivel de laboratorio y se analizaron aspectos como densidad, porosidad del composito, Módulo de Resistencia.

Al realizar la composición, se encontró que el producto no presenta ningún olor durante su polimerización (un aspecto indeseable en los hidrocarburos), no causa irritación en la piel o en las vías respiratorias y no es cancerígeno.

Tiene una estabilidad mayor a 3 meses sin cambio en la forma de los compuestos extruidos o compactados en laboratorio.

El uso del aglutinante mostró gran resistencia ya que el contenido de carbono fue superior al 40% del peso inicial del aglutinante. [Matalon, 1993]

Los resultados de la experimentación muestran un incremento en el carbón depositado (valor de coquización) y un aumento en densidad así como menor coeficiente de expansión cuando el resorcinol es empleado como aditivo. El azúcar presenta estabilidad en la presencia de resorcinol.

En la interpretación de los datos y los objetivos logrados en la prueba de Matalon, Bridger y Henry se comprobó que el carbohidrato (Azúcar) proveía la mayor parte del carbono en la composición del aglutinante, mientras que el resorcinol combinado con el carbohidrato ayudaba a incrementar el rendimiento de carbono y la densidad del refractario realizado.

El agua es un solvente utilizado como control de viscosidad de la solución. Los autores recomiendan que el solvente empleado en cualquier aplicación sea un líquido homogéneo con una viscosidad aproximada de 15,000 cP (centipoises) a 25° C.

Dentro de otros aditivos que ayudan a reforzar la estructura del compuesto aglutinante-carbono se encuentran el anhídrido maleico, el negro de carbón, el anhídrido ftálico, los cuales mejoran el proceso de polimerización, inducen a un mayor rendimiento de carbonización durante el proceso de cocimiento y por ende dan fuerza al sistema.

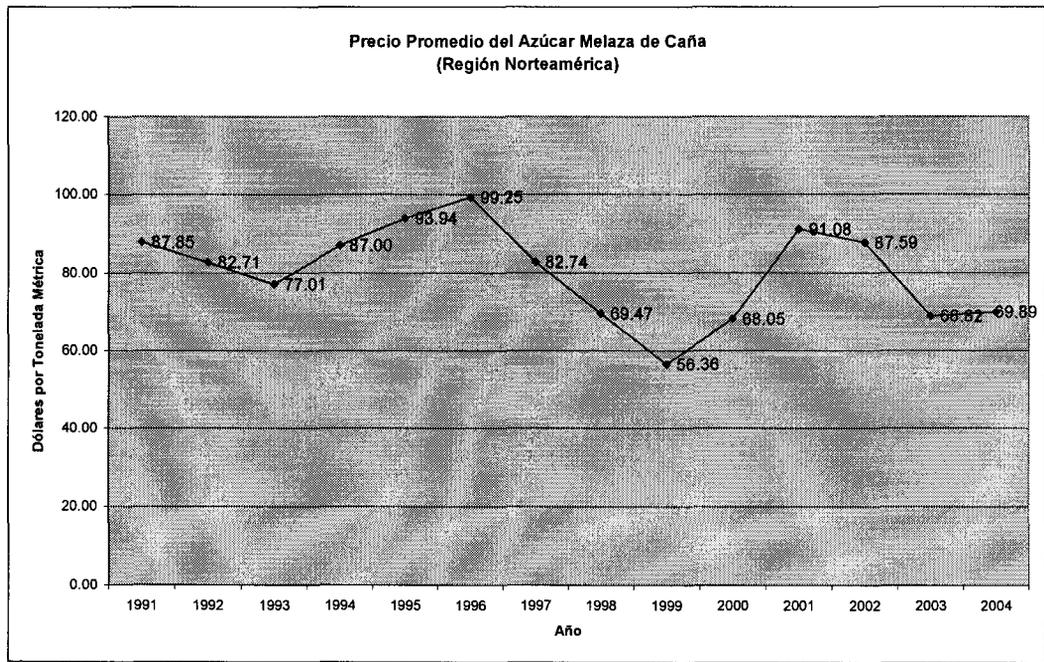
El aglutinante propuesto por Matalon y compañía, puede ser mezclado con el coque utilizando el mismo equipo convencional de mezclado utilizado en las plantas de electrodos para la brea y el coque. Este equipo cuenta con un rotor mecánico y calentamiento inducido por una chaqueta de vapor sobrecalentado. Los equipos utilizados en nivel laboratorio incluyen mezcladores tipo Hobart.

Aquí se ha encontrado que la temperatura de derretimiento operable del azúcar es de 54° C, mientras que la de la brea es de 175° C (158° C cuando se le adiciona RGS ácido esteárico) [Clements, 2005]. Esto tiene un gran impacto en costos energéticos. La pasta resultante puede ser moldeada a través de extrusión vía la presión de una prensa. [Clements, 2005] [Mataron, 1993]

Dentro de las ventajas que se podrían esperar en el proceso de cocimiento se encuentran que el aglutinante basado en azúcar no desprende mal olor, ni irritantes. El aglutinante no contiene ni forma formaldehído ni fenol durante su cocción. El aglutinante no contiene ningún hidrocarburo aromático polinuclear como la brea, por lo cual no es cancerígeno. Lo que se tiene que cuidar en cocimiento es la temperatura y el lapso del ciclo ya que el curado de la operación debe ser calentado a la temperatura adecuada y mantenerla así por el tiempo óptimo. Aquí se trabaja con un balance entre costos de operación y calidad de producto. [Clements, 2005]

Las características físicas son excepcionales. La vida del aglutinante para permanecer en la misma estructura sin deformación alguna es de 3 meses, e integrado al sistema de coque es mucho más.

El azúcar de melaza también es muy barato, con un costo pronosticado de 75 USD vs. 529 USD de la brea para el año 2007 (USD = dólares americanos). Ambos costos son los publicados como “commodities” mundiales por el departamento de agricultura norteamericano. [United States Department of Agriculture, 2005]



**Figura 15: Comportamiento histórico de precios regionales promedio para el azúcar de la melaza, sustituto seleccionado.**

## **CAPÍTULO III. DESARROLLO CONCEPTUAL DEL PROCESO**

### **3.1 Análisis Morfológico de Patentes**

Según La Ley de la Propiedad Industrial (LPI) se define una patente como el privilegio que otorga el Gobierno a través del Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial (IMPI), por medio del cual el inventor o su concesionaria tienen un derecho exclusivo de explotarla en su provecho por sí o por otros.

Según la Organización Mundial de la Propiedad Intelectual (OMPI o WIPO), la patente es un documento expedido por una oficina del estado, en el que se describe la invención y por el que se crea una situación jurídica, por la que la invención patentada, normalmente, solo puede ser explotada con autorización del titular de la patente.

Con la finalidad de encontrar la interrelación que la literatura citada en la presente tesis presenta sobre patentes publicadas, se realizó una clasificación y depuración de los trabajos realizados para encontrar las patentes “raíz”.

Esto ayuda a poder identificar tendencias tecnológicas y patrones comunes en los desarrollos de aglutinante y procesos alternos para la elaboración de los electrodos de grafito.

Ahora bien, de las patentes seleccionadas como prioritarias e innovadoras en la línea de trabajo de la tesis se seleccionaron los componentes más significativos de cada tesis, es decir aquellos componentes básicos e indispensables para la definición mínima de cada trabajo.

Las seis patentes que resultaron del análisis fueron las siguientes:

- US5240498
- EP0367372
- WO03029496

- o US20050214519
- o US790236
- o US848468

A continuación se presentan los componentes y sus códigos asignados en esta tesis para realizar el análisis morfológico.

**Tabla 2: Código de conceptos de patentes**

<b>Código</b>	<b>Concepto</b>
A	Un aglutinante basado en un compuesto carbonáceo, libre de olor y toxicidad, para su utilización en aplicaciones a elevadas temperaturas. El producto no contiene formaldehídos, ni fenoles libres ni aromáticos polinucleares. Consiste aproximadamente de 55-95% carbonhidrato deshidratado, 1-20% peso en agua. El carbohidrato es polimerizado antes de combinarse con los componentes del compuesto.
B	El carbohidrato mencionado en A es un azúcar perteneciente al grupo de los monosacáridos u oligosacáridos o mezclas de ambos, es una aldosa, ketosa, dextrosa, glucosa, fructuosa o sucrosa.
C	El carbohidrato mencionado en A es un azúcar se obtiene de jarabe de maíz o melaza de caña.
D	Un proceso para preparar un aglutinante carbonáceo para aplicaciones a altas temperaturas a través de los procesos de polimerización y deshidratación del azúcar (monosacárido u oligosacárido). Tal polimerización se calienta en un rango entre 230°F a 270°F por un periodo de tiempo de aproximadamente 30 minutos a 2 horas. Se combinan de 55-95% de la azúcar deshidratada y polimerizada con 1-20% de resorcinol y agua, de tal manera que después de polimerizar la mezcla a 1000°C el contenido de carbón fijo a partir del aglutinante será de 20-30%

E	La fabricación de un electrodo de grafito apto para la producción de acero, basado en el proceso de fabricación de los electrodos continuos de carbón Sodenberg donde la composición de entrada incluye una mezcla de agregado carbonáceo, resina fenólica como aglutinante, un plastificante con un punto de ebullición de al menos 200° C en una proporción de 0 a 50% basado en el peso combinado de las resinas sólidas y el plastificante.
F	La composición de A incluye un aditivo para su curado como el ácido sulfónico, cloruros de amonio, cloruro de zinc.
G	Un proceso para incrementar la resistencia mecánica y disminuir la porosidad del material carbonáceo a través de la siguiente secuencia: 1. Recubrir el material carbonáceo con una mezcla derretida de azúcar y uno o más aditivos para disminuir el punto de fusión y la polimerización exotérmica del azúcar. 2. Cocer el producto por una cantidad de tiempo y temperatura suficiente para alcanzar una conversión del 75% del azúcar a carbón fijo en el residuo de los poros.
H	Proceso de Calentamiento y Enfriamiento del azúcar para lograr su caramelización en el compuesto carbonáceo mediante el uso de aire caliente y frío.
I	El proceso de formación del compuesto carbonáceo y aglutinante de azúcar a través de moldeo con calentamiento en las paredes.
J	Una composición de materias primas para formar un artículo con forma sostenible comprendiendo una mezcla de agregado carbonáceo, una resina curable a temperaturas de operación. La resina suele ser fenol formaldehído fenólica tipo NOVOLAC con un punto mínimo de fusión de 100° C y máximo contenido de volátiles de 5% en peso a 135° C. El contenido libre de fenol no es mayor a 4%, medido por la cromatografía de gases. La cantidad de resina sólida a agregar es de 6-15% del peso del agregado carbonáceo.
K	La composición de J incluye una mezcla de partículas finas y gruesas del carbonáceo. Los finos aproximadamente cuentan por el 40% de la mezcla y pasan a través de malla 100 mesh pero se retiene en 200 mesh. Las partículas gruesas cuentan por el 50% de la mezcla y pasan a través de malla 4 mesh pero se retienen en 14 mesh.
L	Composición que utiliza producto carbonáceo y aglutinante con la inclusión de aditivos de 0 a 5% de hexametenotetramina, adicionado a la resina fenólica tipo NOVOLAC caracterizada por un punto de fusión de 100° C y un contenido máximo de fenol libre de 4%. Tal proceso considera que la mezcla debe tener

	una viscosidad suficiente para permitir el flujo a una temperatura determinada.
M	El proceso para fabricar el producto de tal manera que se pueda pirolizar y conformar un electrodo apto para la producción de metales. Se prepara utilizando un carbonáceo agregado, una resina fenol formaldehído del tipo NOVOLAC a través de los siguientes procesos: Mezclar el agregado carbonáceo con suficiente resina aglutinante de tal manera que el aglutinante sea alrededor de 6-15% del peso del carbonáceo y agregar hexametileno tetramina al 6-20% del peso de la resina fenólica. Posteriormente moldear vía extrusión la pasta y finalmente calentar hasta lograr el curado de la resina.
N	Proceso para elaborar electrodos de grafito utilizando brea, coque y grafito o bien brea parcialmente grafitada cuyos componentes aromáticos han sido polimerizados por un ácido de Lewis: Cloruro de Hierro, Cloruro de Estaño, Bromuro de Hierro, Fluoruro de Boro.
O	Proceso para elaborar electrodos de grafito mediante un proceso de mezclado, extrusión, cocimiento, impregnación, grafitación y maquinado basados en diferentes diseños de mezcla de coque y brea con aditivos a condiciones de temperatura, presión y voltaje establecidas.

En análisis morfológico consiste en colocar cada una de las patentes que se van a analizar en columnas, con cada uno de sus componentes o etapas en renglones separados.

Posteriormente se hace coincidir en una misma línea los componentes o etapas iguales, similares o equivalentes, de las otras patentes que los comprendan.

Finalmente, se desfazan a los que no coincidan con las de otras patentes.

**Tabla 3: Análisis morfológico de patentes**

	Patente 1	Patente 2	Patente 3	Patente 4	Patente 5	Patente 6
	US5240498	EP0367372	WO03029496	US20050214519	US790236	US848468
	Agosto 31, 1993	Mayo 9, 1990	Septiembre 26, 2002	Septiembre 29, 2005	Mayo 9, 1995	Abril 7, 1986
Componente	A		A	A		
	B		B	B		
	C					
	D					
		E				
			F			
				H		
				I		
		J				J
		K				
		L				L
					M	
					N	
					O	O

En la tabla anterior podemos observar que todas las patentes son independientes. Esto es ya que aunque varias de ellas tienen elementos en común, no todos los elementos de una patente se encuentran en otra, por lo cual no podemos hablar en este nivel de escrutinio de patentes dominantes o dominadas sino solo de independientes.

Esto corrobora que en la literatura citada se reportan estudios o trabajos de tipo discreto, donde no se describe un esfuerzo integral para el desarrollo de un nuevo proceso para la formación de electrodos utilizando un aglutinante alternativo. Sin embargo, el análisis morfológico da idea de dos líneas: desarrollo de aglutinante y desarrollo de proceso, de las cuales se pueden tomar ideas para la presente tesis.

Las patentes 1, 3, 4 y 5 se refieren a aglutinantes alternos, mientras que la 2 y 6 se refieren al desarrollo de procesos.

El análisis morfológico también muestra la oportunidad de crear una patente relacionada al desarrollo de un nuevo proceso con un sustituto de brea como aglutinante, tema de la presente tesis.

## **3.2 Análisis de Factores relevantes en el Diseño del Proceso**

### *3.2.1 Descripción Proceso de Formado*

A continuación se describe el primer proceso de la manufactura de electrodos de grafito, consistente en dar la forma cilíndrica a los materiales. El departamento se denomina MMF, por sus siglas que significan Molienda, Mezclado y Formado, las cuales son las operaciones generales que se llevan a cabo.

- La molienda se refiere al proceso de generar partículas de coque con granulometrías específicas.
- El mezclado se refiere al unir las diferentes materias primas como coque, brea y aditivos en una pasta uniforme.
- El formado se refiere al proceso de dimensionar en cilindros la pasta. Convencionalmente esta operación se realiza a través de una extrusión con una prensa. El producto es denominado en la industria como electrodo “verde”.

Las operaciones unitarias que se emplean para lograr la conformación de un electrodo verde básicamente son:

- Almacenaje de materia prima
- Dimensionamiento de materia prima
- Formulación y pesaje de materia prima
- Mezclado
- Enfriamiento de mezcla
- Extrusión

- Enfriamiento de pieza
- Inspección

La operación de MMF impacta el grado de uniformidad dentro de piezas y entre piezas, la alineación de partículas, la estructura y la densidad.

A continuación se describe el diagrama MMF para facilitar la comprensión del proceso.

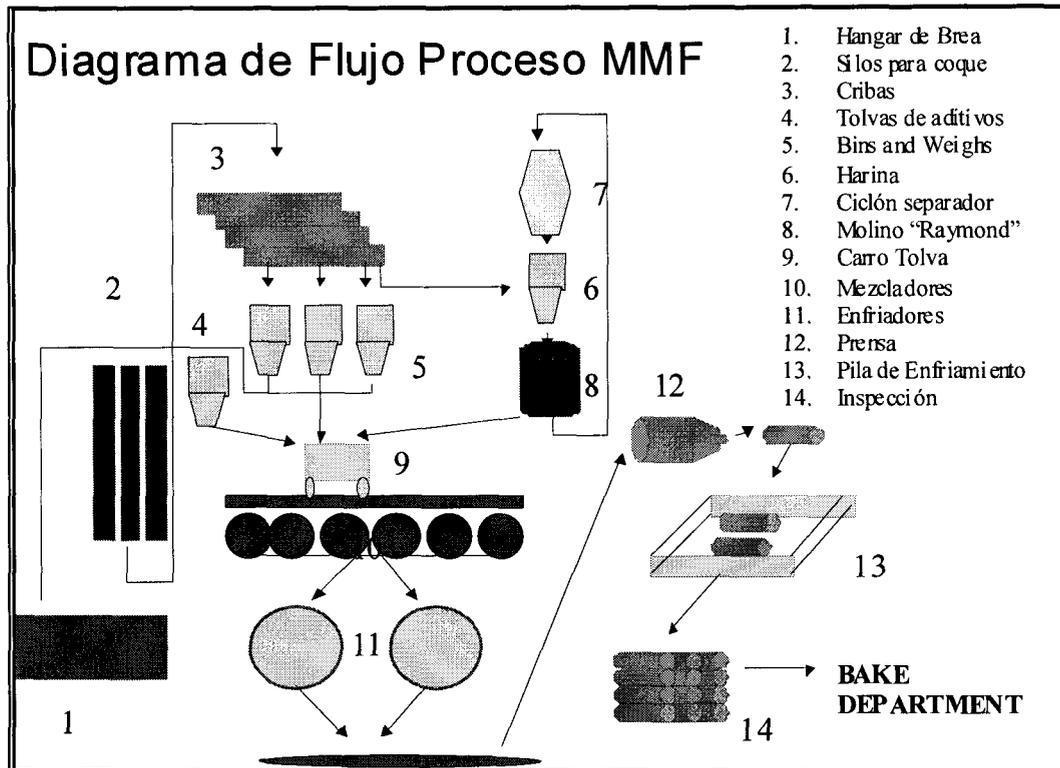


Figura 17: Diagrama de Flujo del Proceso de MMF .

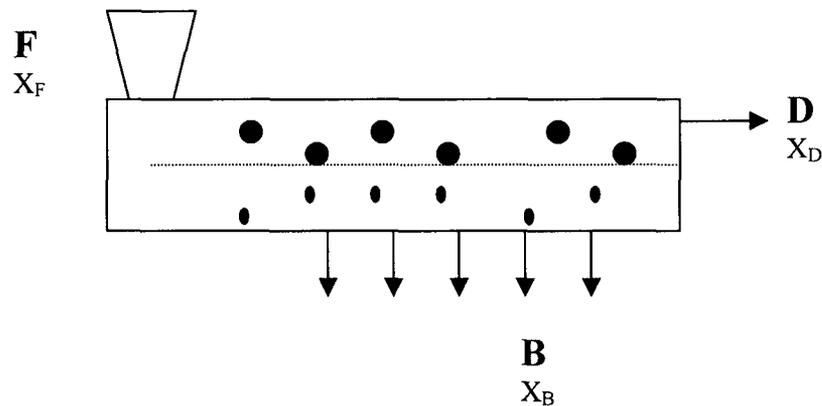
El coque se almacena en unos silos de concreto. La brea se guarda convencionalmente en unos hangares abiertos y los aditivos se agregan directamente a unas tolvas. (Procesos 1 y 2)

En cuanto el almacenaje de materia prima, los parámetros críticos son:

- La segregación y rotación de inventario de cada material.
- Mantener los materiales secos y libres de contaminación.

- El manejo (transporte) de materiales dentro del proceso.
- La brea no debe estar almacenada mucho tiempo porque el calor del ambiente la puede derretir.

Posteriormente se realiza el cribado y la molienda del coque de arriba (Proceso 3) con la finalidad de separar las partículas acorde a su granulometría. Las partículas clasificadas van desde 0.0165 de pulgada hasta 1 pulgada de diámetro. La generación de partículas de diferente granulometría obedece a la formulación propia de cada producto. El diseño de mezcla consiste en la formulación que se aplica a cada tipo de electrodo según la aplicación final, puesto que cada mezcla de coques, grado de material y calidad conlleva una serie de propiedades físicas finales.



**Figura 18: Principio de Operación de una Criba: Balance de Materia.** Nota: A partir de un Flujo  $F$  con un porcentaje de granulometría  $X_F$  se obtiene una sección gruesa  $D$  con granulometría  $X_D$  y una sección fina  $B$  con granulometría  $X_B$ .

Los parámetros críticos para el Proceso 3 consisten en:

- El porcentaje de granulometría crítica (deseada) para cada partícula clasificada
- El porcentaje de material fino en cada partícula deseada. Es decir material de menor tamaño que quedó clasificado junto con la partícula crítica.
- El porcentaje de material grueso en cada partícula deseada. Es decir, material de mayor tamaño que quedó clasificado junto a la partícula crítica.

Los equipos convencionalmente utilizados para el proceso de molienda de partículas incluyen diferentes tipos de molinos:

- Molinos planos y corrugados: Para generar partículas entre 1” y 0.0165”.
- Molinos de Rodillos y pista: Para generar partículas con granulometría de harinas.
- Molinos de Jet: Para generar partículas Superfinas.

Los equipos convencionalmente utilizados para el proceso de clasificación de partículas consisten principalmente en una serie de tamices dentro de cribas. Las cribas contienen movimiento para promover la separación de partículas entre tamices.

Los aditivos como el RGS y óxido de hierro se elevan directamente a sus respectivas tolvas. (Proceso 4).

El RGS se utiliza para disminuir el punto de suavización de la brea y así poder operar a temperaturas más bajas los mezcladores. Esto tiene un impacto económico en el consumo energético.

El óxido de hierro se incluye en la mezcla para suprimir el efecto de “puffing” de los electrodos grafitados, debido a la reacción que en tal proceso promueve el contenido de azufre en el coque.

Cada tipo de partícula se almacena en tolvas metálicas, para su posterior inclusión en la formulación. En el sistema de tolvas se incluyen una serie de básculas para cuantificar la cantidad que se agrega a cada lote. (Proceso 5).

En el sistema de pesado también se incluyen las partículas de harina de coque y superfinos de coque que fueron generados y almacenados en un sistema paralelo (Procesos 6, 7, 8) a partir de las partículas de coque más gruesas.

Todos los ingredientes se pesan y se agregan a un Carro Tolva (Proceso 9). Este carro contiene la totalidad de ingredientes al porcentaje diseñado para cada lote. Esto se conoce como “batch” (lote) de mezclador y a partir de aquí se procesa en términos de

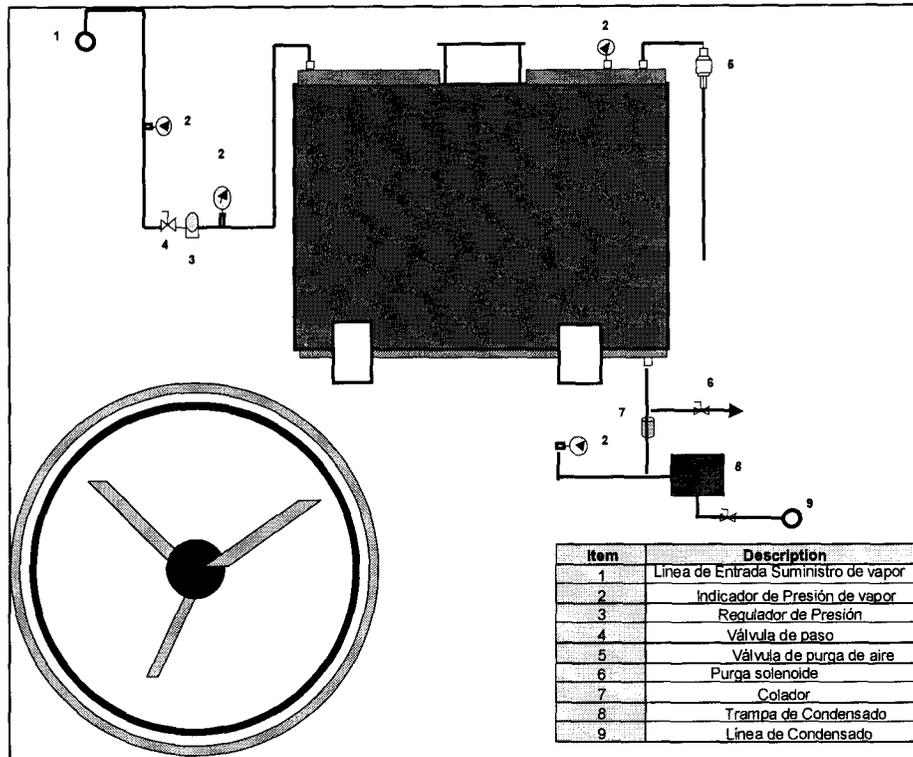
unidad por mezclador. Este carro obedece un ciclo de carga de 10 minutos entre parejas de mezcladores en los cuales vacía su contenido.

La operación de mezclado se realiza a través de una serie de 20 mezcladores (Proceso 10) en los cuales se utilizan unos mezcladores tipo Republic. La operación de mezclado tiene como función principal generar una pasta homogénea. Tal pasta debe tener las propiedades reológicas necesarias para su extrusión. En la operación de mezclado se presentan fenómenos de transferencia de calor y emisión de volátiles de la brea.

Tal mezclador tiene dos funciones acopladas:

- Mezclar los ingredientes, lo cual realiza por medio de una flecha con sus alaves que gira a varias revoluciones por minuto predefinidas.
- La de calentar la mezcla para lograr que la brea se derrita y cubra todo el material de coque. Esto lo logra por medio de una chaqueta de calentamiento que dentro de ella tiene vapor sobrecalentado.

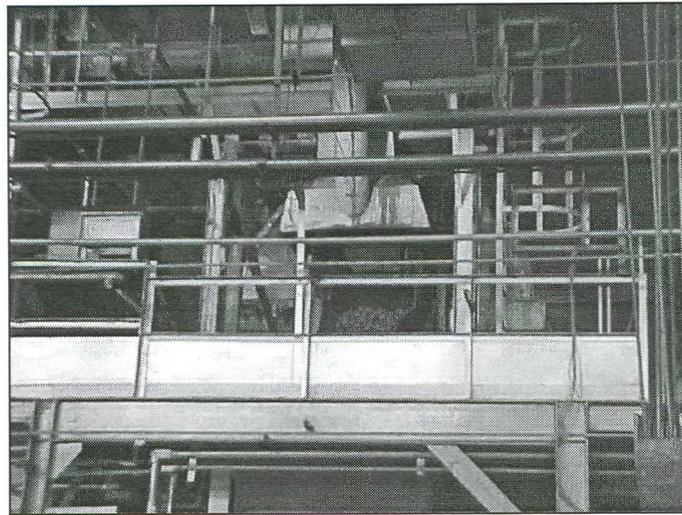
Los parámetros críticos en el mezclado son la temperatura de la mezcla, el perfil de calentamiento, la presión de vapor del sistema de calentamiento, el amperaje y RPM de la flecha de giro, la hermeticidad del sistema en cuanto a fuga de volátiles. El ciclo de mezclado es de 80 minutos y se calienta a 175° C.



**Figura 19: Diagrama de un mezclador típico de MMF.**

Después de generar la pasta para extrusión, se procede a una operación de enfriamiento (Proceso 11). Es necesario enfriar la pasta a una temperatura óptima para su flujo en la prensa (110° C).

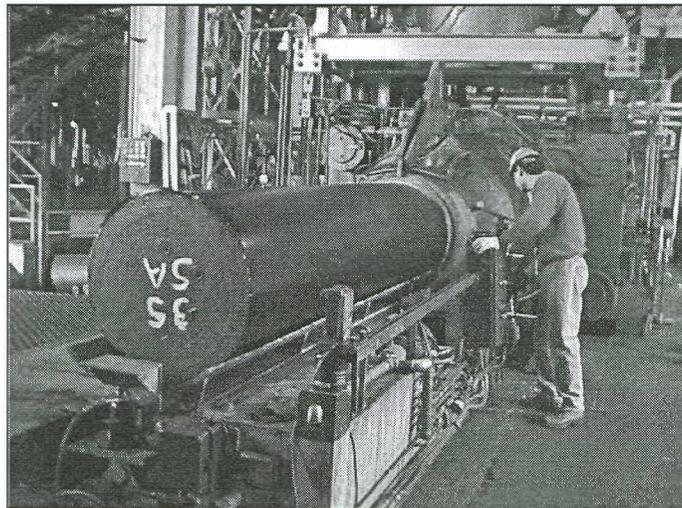
La operación de enfriamiento se realiza a través de tolvas giratorias. Estas tolvas giran la mezcla que reciben y aplican succión de aire para que retire el calor de la mezcla a través de convección forzada. En la operación de enfriamiento se dan fenómenos de transferencia de calor y difusión de volátiles de brea con el aire.



**Figura 20: Vista del sistema de succión de aire en los Enfriadores.**

Los parámetros críticos para el enfriamiento son, el tiempo y perfil de enfriamiento, la temperatura final de la mezcla, el tamaño y apariencia de las pelotitas de mezcla generadas y el volumen de succión de aire.

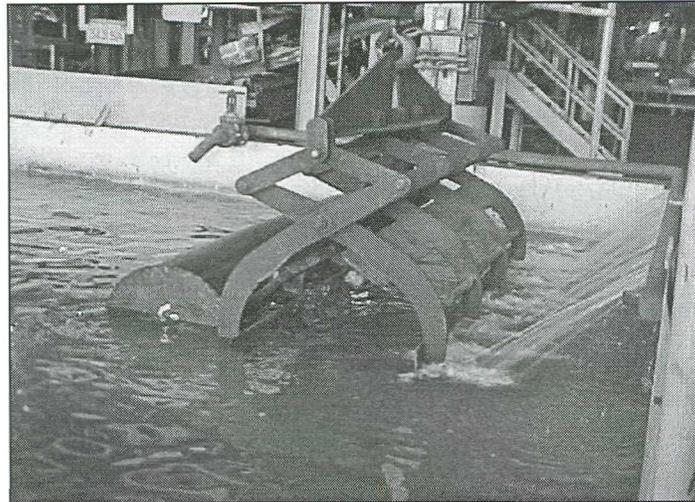
Finalmente la mezcla en pasta se alimenta a una prensa de extrusión, donde por medio de presión se obtienen los electrodos. Los diferentes diámetros de electrodos se logran mediante el cambio de dados de diferente diámetro. (Proceso 12)



**Figura 21: Proceso de Extrusión en la prensa de electrodos.**

Las piezas pasan a su proceso de enfriamiento en una pila llena de agua. Las piezas cumplen un tiempo de residencia establecido para cada medida de electrodo y se transfieren gradualmente. Como parámetro crítico, el tiempo de residencia debe aportar

el enfriamiento necesario para que las piezas alcancen disminuir su temperatura por lo menos hasta llegar a 40° C. A esta temperatura se considera que la pieza es termoestable y no sufrirá deformaciones tales como planeza o curvatura. Aquí finaliza el proceso de MMF. Las piezas son posteriormente estibadas para su proceso de cocimiento.

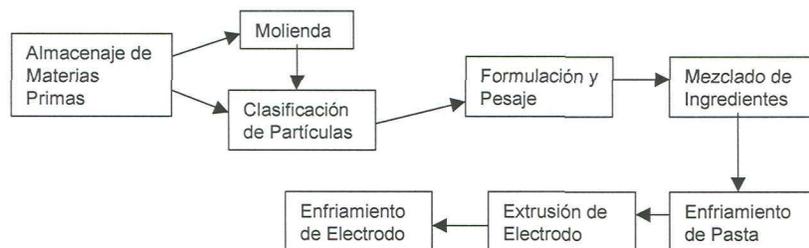


**Figura 22: Pila de Enfriamiento.** Los electrodos tienen un tiempo de residencia establecido para alcanzar una temperatura a la cual se tornan rígidas.

### 3.2.2 Diagrama Análisis Funcional de MMF

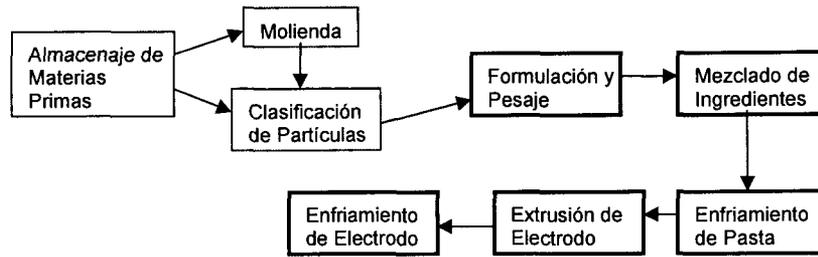
En esta sección se presenta el desarrollo de un diagrama de análisis funcional del proceso de MMF con las funciones útiles y funciones negativas en las cuales la breca participa.

Para esto es necesario presentar un bosquejo de las operaciones unitarias básicas de la operación de MMF, correspondiente al diagrama de flujo de MMF.



**Figura 23: Operaciones Unitarias básicas del proceso MMF.**

Ahora bien si consideramos solo las operaciones del proceso en las cuales interactúa la presencia de brea, obtendremos un bosquejo simplificado.

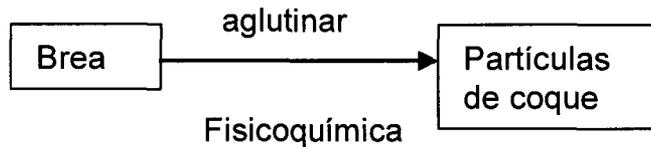


**Figura 24: Procesos que involucran la brea en MMF.**

Sobre este modelo se presentan algunos diagramas funcionales bajo operación teórica. Es decir, se presenta la cadena de funciones útiles bajo las cuales se manufactura un electrodo verde con las propiedades requeridas en la industria.

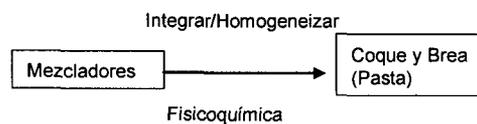
Los diagramas funcionales se presentan a manera de módulos para una fácil comprensión y un análisis desglosado.

### ***Funcional Brea Aglutinante***



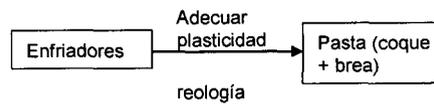
Aquí el diagrama básicamente muestra que la brea es una sustancia utilizada como medio aglutinante para las para las partículas de coque y que esto lo logra gracias a sus propiedades fisicoquímicas.

### ***Funcional Mezcladores***



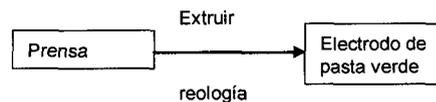
El diagrama ilustra que los Mezcladores son un equipo utilizado para dar consistencia homogénea a una pasta que está conformada de coque y brea. Tal acción involucra aspectos del campo de la física y de la química.

### ***Funcional Enfriadores***



Los enfriadores son equipos utilizados para dar una apropiada consistencia plástica para la pasta que se extruirá posteriormente. La plasticidad entra en el ámbito de la reología de fluidos.

### ***Funcional Prensa***



El diagrama muestra la prensa como un equipo utilizado para extruir la pasta y darle forma cilíndrica en un electrodo verde. La presión sobre un material plástico involucra aspectos de termoestabilidad y transporte de fluidos viscosos con partículas sólidas.

Si analizamos los fenómenos físicos que cada equipo aporta a la operación en cada diagrama funcional así como el comportamiento de la brea, cada operación unitaria se podrá desglosar a un nivel más básico.

Esto permite revelar comportamientos básicos del proceso actual de MMF y así ilustrar cuales son las funciones útiles básicas que podemos modificar.

### ***Funcional Brea Aglutinante***

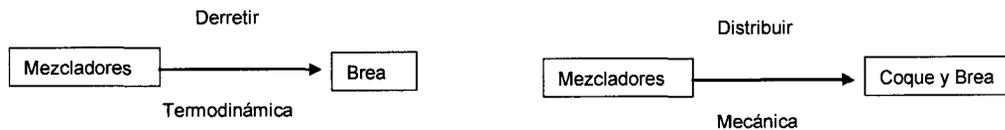


El desglose de las funciones de la brea da como resultado definir dos acciones básicas para el material aglutinante.

La primera consiste en tener la propiedad para adherirse a las partículas de coque, gracias a sus características reológicas como la humectabilidad y permeabilidad de cuerpos carbonáceos (compatibilidad de sistemas).

La segunda consiste en poder impregnar la porosidad presente en las partículas de coque gracias al grado de viscosidad que la brea tiene a altas temperaturas, de tal manera que se densifica el producto y se promueve la resistencia mecánica de la mezcla.

### ***Funcional Mezcladores***



La operación unitaria de mezclado se visualiza ahora bajo la óptica de dos funciones simultáneas.

La primera es derretir la brea (cuyo estado es sólido a temperatura ambiente) y esto engloba transferencia de calor entre sistemas de calentamiento y la mezcla.

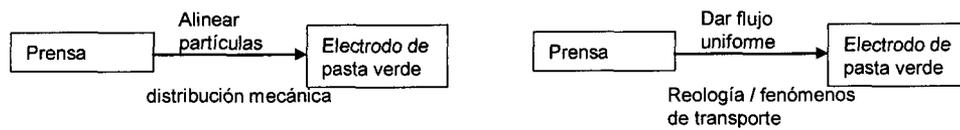
La segunda es distribuir mediante medios mecánicos (a través de una flecha y sus alaves), las partículas de coque y brea para que queden homogéneamente distribuidas en la pasta que ambos materiales y sus aditivos conformarán a partir de la terminación de esta operación.

### ***Funcional Enfriadores***



Los enfriadores tienen dos funciones básicas. La primera es enfriar mezcla a través de convección de aire, lo cual es un fenómeno termodinámico y con algunas características de transferencia de masa como lo es la difusión de gases volátiles. La segunda es rotar la mezcla para que la pasta este inicialmente conformada por un grupo de pelotitas de diámetros similares y tener un mayor control de la temperatura a través de sistemas esféricos con área superficial similar.

**Funcional Prensa**

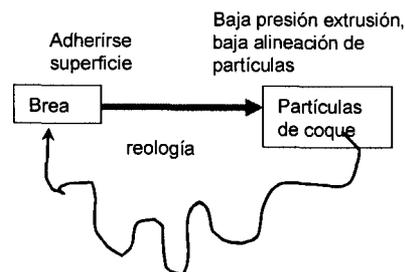


La prensa se utiliza para extruir. Aquí se desglosa el efecto de tal extrusión en dos partes. La primera es para alinear las partículas de coque en la mezcla hacia una orientación similar, ya que acorde a las teorías de Clark, Price, Fritz y Westman, quienes estudiaron flujo en sistemas cerámicos y carbonáceos, tal orientación permite una mayor resistencia mecánica así como homogeneidad en las propiedades del material grafitado como expansión térmica, resistencia mecánica y eléctrica. La extrusión a diferencia de otras operaciones de conformación de sólidos (como el moldeo) permite dar flujo uniforme al electrodo de tal manera que se puede diseñar el perfil de movimiento del flujo y mantener control de extrusión a extrusión. [Lewis, 1985]

**3.2.3 Obstáculos Técnicos del Proceso y el Producto Actual**

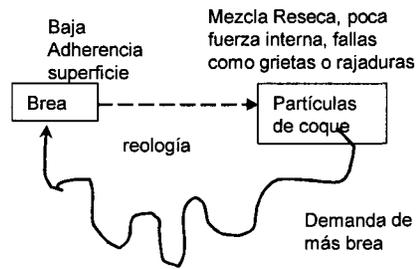
Ahora bien, el análisis de la operación de MMF que se ha discutido a lo largo de la tesis sobre las propiedades de la brea y su comportamiento en la operación nos dejan entrever ciertas funciones nocivas que se ilustran a continuación.

**Funcional Brea**



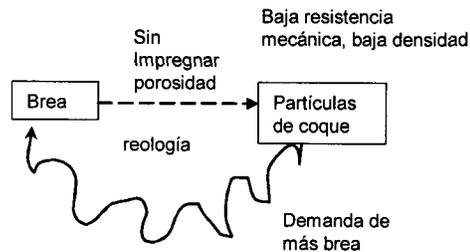
Cuando la brea aglutina en exceso, o bien recubre en exceso las partículas de coque se dan los siguientes fenómenos negativos a los cuales la función útil de adherir brea óptimamente se contrapone.

- Adherencia excesiva (Función útil excesiva): que tiene como resultado el extruir un material con baja presión de extrusión, lo cual indica una baja alineación de partículas de coque en el electrodo verde.



Por el otro lado, al utilizar brea como aglutinante a cierto nivel insuficiente se tienen las siguientes contradicciones:

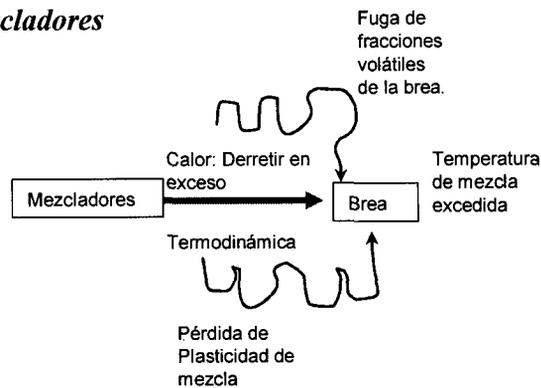
- Baja adherencia a la superficie entre partículas de coque.
- Mezcla resaca.
- Poca fuerza interna.
- Fallas como grietas o rajaduras.
- Demanda de más brea (contenido de brea en la formulación) para corregir parcialmente los puntos anteriores.



Si la reología (viscosidad, permeabilidad) de la brea es insuficiente o no es efectiva en impregnar la porosidad de las partículas de coque se presentan las siguientes contradicciones técnicas.

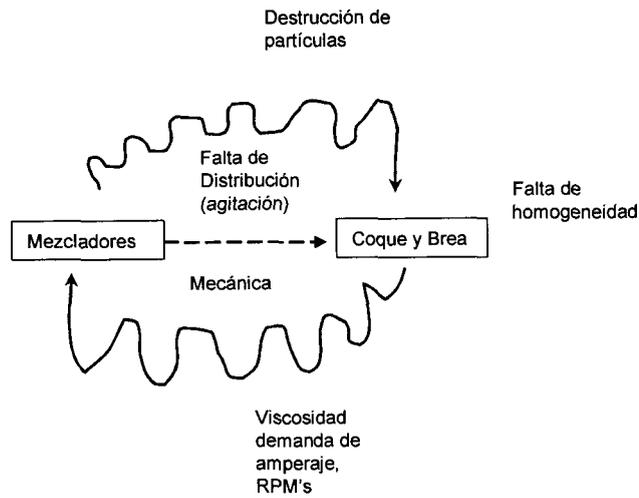
- Baja resistencia mecánica.
- Baja densidad.
- Demanda de más cantidad de brea en la formulación para corregir parcialmente los puntos anteriores.

### ***Funcional Mezcladores***



Los mezcladores aplican calor a la mezcla por medio de una chaqueta calentada por vapor sobrecalentado. Si este calor se aplica en exceso a la mezcla de coque y brea se darán las siguientes contradicciones técnicas.

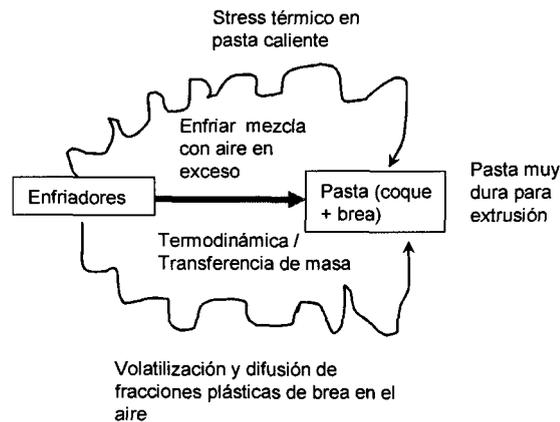
- La brea se derrite en exceso por lo cual la temperatura de pasta deseada es excedida.
- El calor da lugar a la fuga de las fracciones volátiles de la brea, que tienen propiedades requeridas del aglutinante como la adheribilidad.
- El calor reseca y resta plasticidad a la mezcla.



Los mezcladores proporcionan una agitación para homogeneizar el contenido de ingredientes en la pasta a formar. Una insuficiente agitación resulta en las siguientes contradicciones:

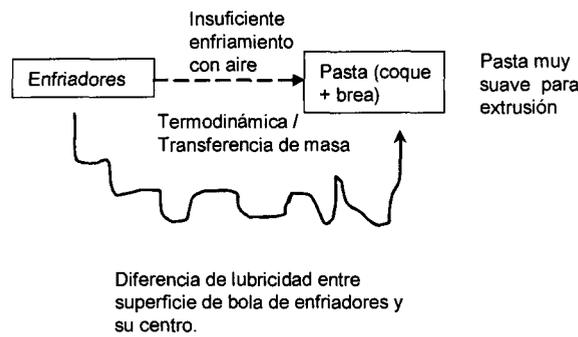
- Falta de distribución de partículas en la mezcla. Falta de homogeneidad.
- Destrucción (atrición) de partículas de coque en la mezcla. Degradación de granulometrías y la consecuente pérdida de balance de partículas del diseño de mezcla.
- La viscosidad de la brea resultante de un mal mezclado demanda mayor cantidad de amperaje por parte de los mezcladores.

### ***Funcional Enfriadores***



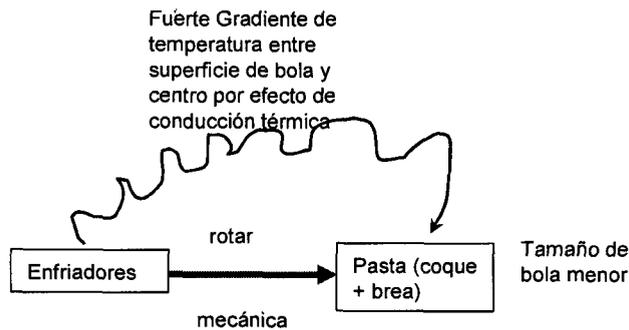
Los enfriadores de MMF disminuyen la temperatura de la mezcla por medio de convección forzada de aire. El enfriar la mezcla con un flujo de aire excesivo genera las siguientes contradicciones:

- Pasta a baja temperatura, de consistencia muy dura para su extrusión.
- Estrés o choque térmico en la pasta caliente por acción del aire excesivo a menor temperatura.
- Difusión de los volátiles de brea en el aire (saturación del aire con los componentes ligeros de la brea).



Por otro lado, si el flujo de aire es insuficiente, se generan las siguientes contradicciones:

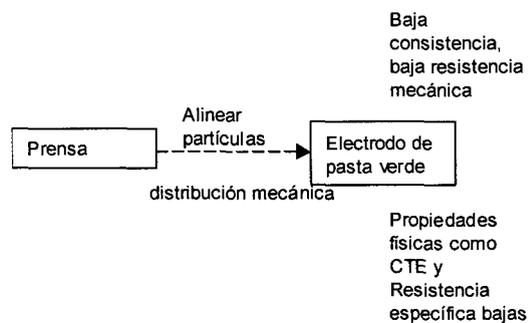
- Pasta a alta temperatura, muy suave para su extrusión.
- Diferencia de lubricidad entre el área superficial de las pelotas de mezcla enfriada y su centro de masa, dando lugar a diferencias en gradientes de temperatura y consistencia dentro de la mezcla.



Los enfriadores de MMF giran o rotan la mezcla a manera de tolvas giratorias en su eje central. Si la rotación sobre su eje es excesiva para la mezcla se presentan las siguientes contradicciones.

- Las pelotas resultantes de la acción giratoria tendrán un tamaño menor, dando lugar a mayor área superficial de contacto cuando estén en la mezcla. Esto no se desea ya que la adherabilidad en la superficie es menor pues el aire tomó más de los componentes ligeros de la brea en la superficie de la bola de mezcla que dentro de ella.
- Fuerte gradiente de temperaturas entre el centro de masa de la bola de mezcla y la superficie de la bola, por efecto de la conducción térmica a través del metal de la tolva giratoria.

### ***Funcional Prensa***

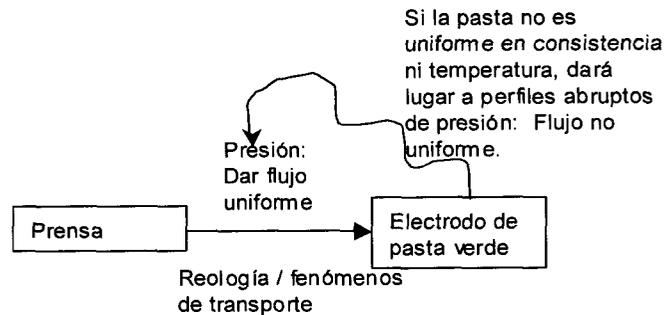


En el diagrama se presenta el caso de una insuficiente alineación de partículas. Recordemos que con la presión de extrusión se busca alinear las partículas de coque con brea hacia una misma dirección.

Para cada medida de electrodo hay una presión de extrusión óptima establecida. Si la presión que aplica la prensa no es efectiva se darán las siguientes contradicciones técnicas:

- Una baja consistencia u homogeneidad de la distribución mecánica de partículas de coque en el electrodo verde.

- Por lo tanto una baja resistencia mecánica, propensa a fallas como grietas o rajaduras afecta propiedades físicas deseadas en grafitación, tales como el Coeficiente de Expansión Térmica, y la Resistencia Eléctrica Específica. Las propiedades se optimizan cuando la orientación de partículas hacia una misma dirección tiene lugar.



Este diagrama muestra el comportamiento de la extrusión cuando la temperatura o la concentración de ingredientes no son homogéneos a través de la mezcla que se busca extruir. Es decir, la pasta tiene gradientes de temperatura y/o concentración debido a un mal mezclado, enfriado o propiedades de la brea como se ha ilustrado en los diagramas anteriores. Ahora bien esa falta de uniformidad térmica o de distribución de ingredientes tiene la siguiente contradicción técnica:

- Perfiles abruptos de presión de extrusión. Flujo de la pasta no uniforme al aplicar la misma presión en el pistón. Diferentes velocidades y razones de compresión en la pasta.

### 3.2.4 Soluciones en las operaciones unitarias

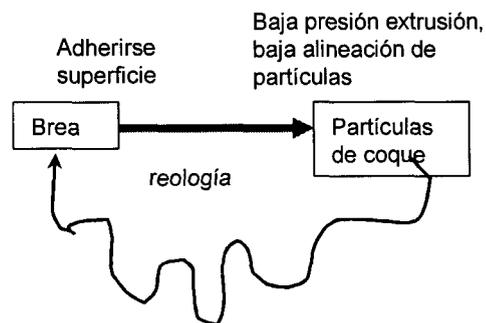
En la sección anterior se presentaron las contradicciones técnicas para cada operación unitaria que se analizó modularmente. En relación al uso de brea, estas operaciones presentaron contradicciones genéricas a las cuales podemos buscar una solución general que ayude a disminuir el efecto de la contradicción o su eliminación total.

A continuación se presentan los diagramas de las contradicciones y el análisis preliminar de solución para cada uno de ellos. El análisis consiste en identificar los

*parámetros* bajo los cuales cada problema de contradicción técnica opera. En cada apartado, se muestra también la serie de *principios* físicos y se propone una vía de solución.

La finalidad de esta sección es mostrar la serie de aproximaciones acorde a principios físicos que han sido empelados para solucionar los problemas en cada operación unitaria.

### ***Funcional Aglutinante***



*“Se desea optimizar la adherencia de las partículas de coque sin emplear exceso de aglutinante, ya que esto conlleva a problemas de baja presión de extrusión y baja alineación de partículas”.*

### ***Parámetros de diseño***

Función de mejora: Estabilidad de un objeto

Función nociva: Cantidad de sustancia

### ***Principios de solución***

Dinámica: Diseñar o permitir que las características de un objeto, proceso o ambiente cambien para operar a una condición óptima.

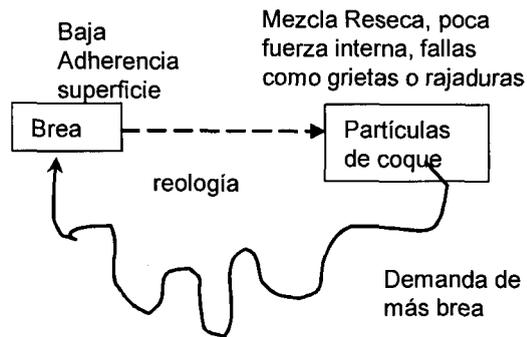
Cambio de Parámetros: Cambiar el estado físico de un objeto (ej. Sólido a Líquido). Cambiar la concentración o consistencia de una sustancia. Cambiar el grado de flexibilidad. Cambiar la temperatura.

### *Soluciones preliminares*

Para el caso de aglutinante las soluciones son solo bosquejos, ya que no atacan la operación unitaria básica, sino que solo son guía para dar pauta a la utilización de diferentes métodos o sustancias para lograr la función aglutinante.

Acorde al principio de dinámica, se puede rediseñar el proceso para que la demanda de brea disminuya, dentro de eso puede ser utilizar coque con otros niveles de porosidad o bien cuestionar a un nivel más profundo la utilización de brea como aglutinante, así como las especificaciones del material.

Acorde al principio de modificación de parámetros, se puede proponer utilizar brea líquida para que impregne más rápidamente el material y no tengamos que utilizar brea en exceso. También se pueden modificar los parámetros de operación de los equipos en los cuales opera la brea. Este principio sugiere también utilizar aglutinante con diferentes concentraciones de ingredientes que lo componen o bien proponer otro aglutinante en conjunto con cambios en parámetros. Dentro de los parámetros se cuestionarán principalmente aquellos que involucran la transformación de materia prima en pasta y posteriormente electrodo: temperaturas, presiones, mecánica y distribución de ingredientes así como concentraciones.



*“Se desea incrementar la fuerza de adherencia entre partículas de coque, sin la pérdida de propiedades físicas de coque-brea, las cuales llevan a tener una mezcla reseca y con fallas internas.”*

### *Parámetros*

Función de mejora: Fuerza (intensidad)

Función nociva: Pérdida de la sustancia

### *Principios de solución*

Cambio de Parámetros: Cambiar el estado físico de un objeto (ej. Sólido a Líquido). Cambiar la concentración o consistencia de una sustancia. Cambiar el grado de flexibilidad. Cambiar la temperatura.

Materiales compuestos: Cambiar de materiales uniformes a composición múltiple.

Unir: Acercar o juntar, unir materiales similares, objetos similares. Realizar operaciones de manera contigua o paralela. Hacer operaciones al mismo tiempo.

### *Soluciones preliminares*

En el caso de optimizar la fuerza de adherencia de las partículas de coque utilizando brea, se plantean las siguientes soluciones preliminares.

Cambiar parámetros como las temperaturas de mezclado y enfriamiento a las cuales la brea se suaviza y se coagula, ya sea en los equipos o por medio de modificaciones en los ingredientes de la sustancia. Un cambio en los componentes del aglutinante actual pudiera manifestar cambios en los puntos de suavización de la brea así como valores de impregnación y permeabilidad o recubrimiento de superficie.

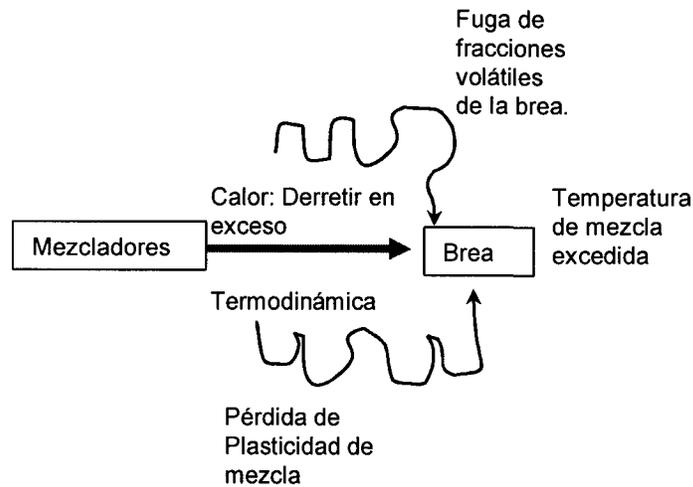
Cabe mencionar que cambios en la misma sustancia serían algo difícil de lograr y controlar ya que la brea es un producto cuyas propiedades físicas han sido difíciles de

estabilizar en la actualidad debido a las limitadas fuentes de abastecimiento de alquitrán y su calidad.

También se propone utilizar aglutinante alternos, sustancialmente compuestos. Esto se pudiera lograr mediante el uso de aglutinantes conformados por diferentes elementos con objetivos especialmente asignados, es decir, un componente se utiliza para maximizar el recubrimiento superficial, otro componente promueve un mayor valor de coquización, otro componente ayuda al curado.

También se puede de unir partes similares para lograr una mejor adherencia que mejore la estructura del electrodo y disminuya la demanda de brea. Actualmente la solución en la línea de este principio es la utilización de harinas y superfinos de coque para llenar la porosidad de las partículas mayores de coque a manera de auto empaque y disminuir la demanda de brea por la porosidad superficial. Quizá se pudiera premezclar paralelamente una porción de brea líquida con harinas para posteriormente añadirse a la mezcla y conformar una red más sólida entre partículas de coque.

### ***Funcional Mezcladores***



*“Se desea derretir el aglutinante sin que pierda sus propiedades (como plasticidad e ingredientes de adhesión)”*

### ***Parámetros***

Función de mejora: Temperatura

Función nociva: Estabilidad de un objeto

### *Principios de solución*

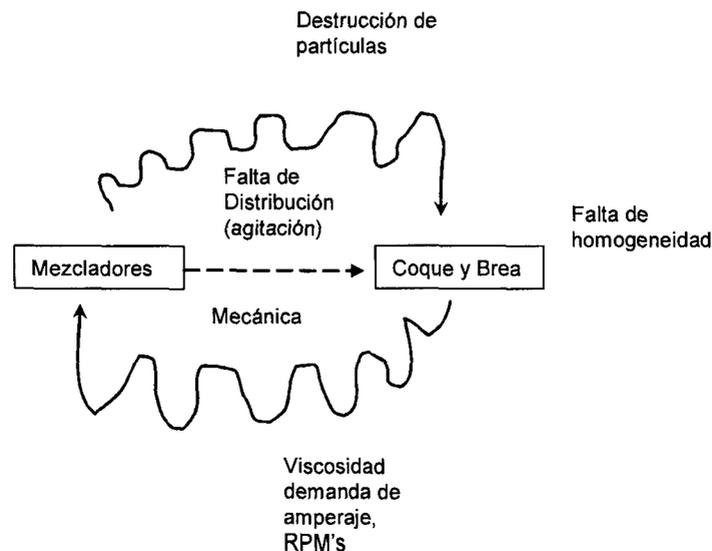
Segmentación: Incrementar el grado de fragmentación o segmentación de un objeto.

Cambio de Parámetros: Cambiar el estado físico de un objeto (ej. Sólido a Líquido).  
Cambiar la concentración o consistencia de una sustancia. Cambiar el grado de flexibilidad. Cambiar la temperatura.

### *Soluciones preliminares*

Acorde al principio de segmentación, se propone separar el calentamiento de la agitación en los mezcladores. Es decir, se puede calentar la brea previo al mezclado con el coque. De tal manera, se pudiera calentar el aglutinante a un punto cercano al de suavización y luego mezclar a una temperatura inferior a tal punto para minimizar la pérdida de ingredientes y propiedades como plasticidad.

Por otro lado se puede cambiar el aglutinante a estado líquido así como proponer cambios en los parámetros de operación (temperaturas y perfiles de calentamiento) para el aglutinante. Quizá para apoyar a la utilización de menos energía se pudiera cambiar la composición de la sustancia aglutinante.



*“Se desea distribuir las partículas uniformemente en la mezcla sin destruir las partículas y sin que demande mayor cantidad de energía durante el proceso”*

### *Principios*

Función de mejora: Cantidad de sustancia

Función nociva: Potencia

Función de mejora: Cantidad de sustancia

Función nociva: Fuerza (Intensidad)

### *Parámetros de diseño*

Cambio de Parámetros: Cambiar el estado físico de un objeto (ej. Sólido a Líquido). Cambiar la concentración o consistencia de una sustancia. Cambiar el grado de flexibilidad. Cambiar la temperatura.

Calidad local: Hacer cada parte de la función de un objeto adaptable para las condiciones de cada operación.

Esfera o curvatura: En lugar de utilizar superficies, formas o partes rectilíneas, utilizar curvas. Cambiar de formas cúbicas o paralelas a estructuras con forma de pelotas.

Cambio de Parámetros: Cambiar el estado físico de un objeto (ej. Sólido a Líquido). Cambiar la concentración o consistencia de una sustancia. Cambiar el grado de flexibilidad. Cambiar la temperatura.

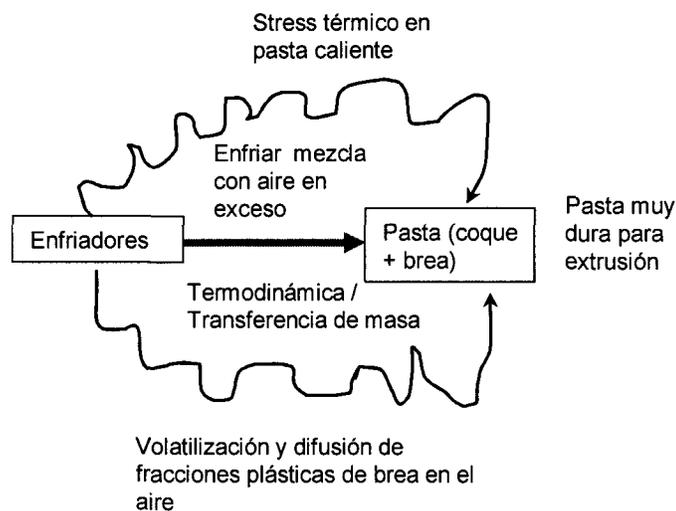
### *Soluciones preliminares*

El empleo de aglutinante líquido puede ayudar a emplear menos energía, sobre todo si se controla el régimen de flujo de la pasta mediante cambio de parámetros a diferentes tiempos. Por ejemplo, cambiando parámetros, emplear una cierta cantidad de potencia para mezclar las partículas de coque con el aglutinante y cuando se torne viscoso emplear otra velocidad (RPM ) y amperaje. Esto también puede prevenir la atrición de partículas de coque y ayudar a una mejor distribución.

También se puede configurar la flecha de los mezcladores desfasada. Un buen mezclador no tiene la flecha centrada, sino que va algo inclinada y fuera de centro, tal y como lo recomiendan los expertos en el área. La configuración actual de los mezcladores provoca defectos de un buen mezclado tal como la segregación por fuerza centrífuga y la formación de “eddies” o cúmulos masa estancada en zonas muertas (sin flujo) ocasionadas por vértice central.

Finalmente propone cambiar la curvatura de los alaves de la flecha para que su ángulo no ocasione la destrucción granulométrica de partículas y así respetar el diseño de mezcla hasta la extrusión.

### ***Funcional Enfriadores***



*“Se desea adecuar la consistencia de la pasta sin ocasionarle estrés térmico o mecánico”*

*“Se desea adecuar la consistencia de la pasta sin perder material o alguno de los componentes del material”*

### ***Principios de solución***

Función de mejora: Temperatura

Función nociva: Stress

Función de mejora: Temperatura

Función nociva: Pérdida de sustancia

### *Parámetros de diseño*

Cambio de Parámetros: Cambiar el estado físico de un objeto (ej. Sólido a Líquido). Cambiar la concentración o consistencia de una sustancia. Cambiar el grado de flexibilidad. Cambiar la temperatura.

Atmósfera inerte: Reemplazar el ambiente normal con un ambiente inerte. Agregar aditivos inertes a un objeto.

Acción periódica: En lugar de realizar una acción de manera continua, realizarla por pulsos. Hacer pausas antes de realizar una acción diferente.

Sacar: Separar una parte o propiedad de un objeto, ya que interfiere o es obstáculo o bien tomar o utilizar solo la parte necesaria de un objeto.

Saltar: Realizar un proceso o ciertas etapas del proceso a altas velocidades.

Transición de fases: Hacer uso de los fenómenos físicos que ocurren durante la transición de fase (cambios en volumen, absorción o liberación de calor, etc.)

### *Soluciones preliminares*

Para solucionar el problema del estrés térmico, se puede hacer uso de diferentes perfiles de enfriamiento así como condiciones de temperatura al utilizar un aglutinante que no necesite ser calentado tanto (170°C) sino a menor temperatura. El uso de principio de cambio de parámetros de operación (temperatura y concentración) se verían directamente relacionados por el cambio en los ingredientes del aglutinante. Incluso pudieran llevar al hecho de eliminar la necesidad de enfriamiento como proceso ideal.

El principio de atmósfera inerte en una operación nos lleva a cuestionar el ambiente (aire) que se emplea en el enfriamiento. Si el aire está a diferentes temperaturas que la mezcla, se dará una transferencia de calor por convección, y en parte es lo que se busca, pero evitando se dé un choque térmico ocasionando estrés a la pasta. Ahora bien, esto puede ser eliminado acondicionando la temperatura del aire que rodea a la mezcla. Por otro lado este mismo principio lleva a pensar en la adecuación del grado de saturación del aire (humedad) ya que un aire seco puede absorber más volátiles y ocasionar estrés por difusión de volátiles o bien pérdida de calor por absorción de masa.

Una opción es trabajar por pulsos intermitentes para que el enfriamiento de la mezcla se de por pasos intermitentes para no forzar tanto aire hacia la mezcla. Otra opción es que después del calentamiento, el mismo mezclador haga una pausa en dejar de calentar y posteriormente enfriar por etapas.

Como extremo, lo óptimo sería eliminar la operación de enfriamiento. Dejar que la pasta se enfríe gradualmente o bien que el calentamiento del mezclador llegue a un punto de temperatura a la cual se puede trabajar en la prensa.

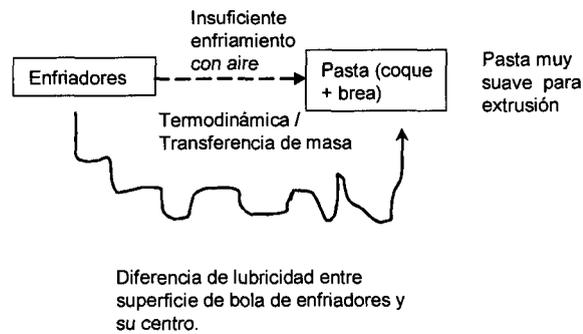
En cuanto al problema de la volatilización de las fracciones ligeras del aglutinante, un proceso en esta línea de pensamiento sería el calentar y mezclar a cierta velocidad y disminuir el calentamiento. Esto implicaría cambiar de un sistema de calentamiento pasivo a uno activo para moderar la temperatura deseada de salida. Y esto se puede lograr mediante la alimentación de aglutinante en estado líquido a una temperatura cercana a la de operación de mezclado.

Adicionalmente se puede hacer uso de los fenómenos físicos que ocurren durante la transferencia de masa. Si se satura el aire con vapor o con agua a una temperatura cercana al ambiente de la operación de mezclado o enfriado, podremos minimizar la transferencia de masa de volátiles, es decir eliminar la difusión de las fracciones ligeras y retener las propiedades plásticas que normalmente se encuentran en estas fases.

El hecho de impedir la volatilización conlleva de antemano retener el calor que se perdería por la absorción del gas en el aire. Esto eliminaría los picos abruptos de transferencia de calor latente que no pueden ser controlados actualmente por un

pirómetro, ya que los pirómetros solo miden el calor sensible, referido a cambios en el indicador de temperatura.

Esto implicaría un mejor control en el proceso de calentamiento y enfriamiento de la pasta.



*“Se desea adecuar térmicamente la pasta sin afectar sus propiedades fisicoquímicas”*

#### *Parámetros de diseño*

Función de mejora: Temperatura

Función nociva: Estabilidad de objeto

#### *Principios de solución*

Segmentación: Incrementar el grado de fragmentación o segmentación de un objeto.

Cambio de Parámetros: Cambiar el estado físico de un objeto (ej. Sólido a Líquido).

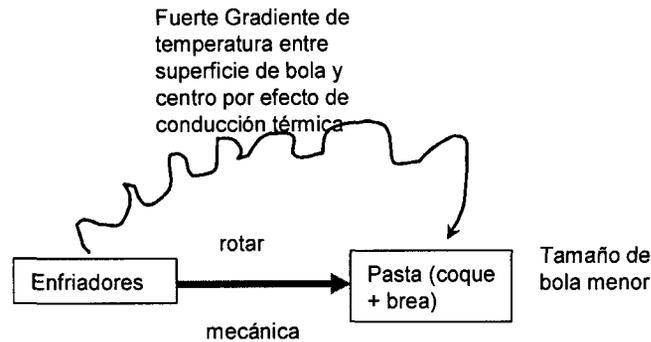
Cambiar la concentración o consistencia de una sustancia. Cambiar el grado de flexibilidad. Cambiar la temperatura.

#### *Soluciones preliminares*

El uso de un aglutinante que permita su derretimiento a temperaturas inferiores, pudiera cancelar la operación de enfriamiento, de tal manera que no se formarían las

pelotitas con diferencias entre propiedades en la superficie y su centro, lo cual da lugar a cambios en el grado de adhesividad que tienen en la extrusión.

La segmentación del proceso termodinámico se puede generar a partir de enfriar primero a través de la conducción de la placa del mezclador con una línea de agua algunos grados más fría, o terminar de agregar una solución acuosa del aglutinante, posteriormente agregar agua o humedad caliente a la mezcla, y enfriar con aire.



*“Se desea dar tamaño: masa y volumen óptimos, sin ocasionar gradientes abruptos de temperatura dentro de la mezcla.”*

### *Parámetros*

Función de mejora: Volumen de un objeto en movimiento

Función nociva: Temperatura

### *Principios de solución*

Atmósfera inerte: Remplazar el ambiente normal con un ambiente inerte. Agregar aditivos inertes a un objeto.

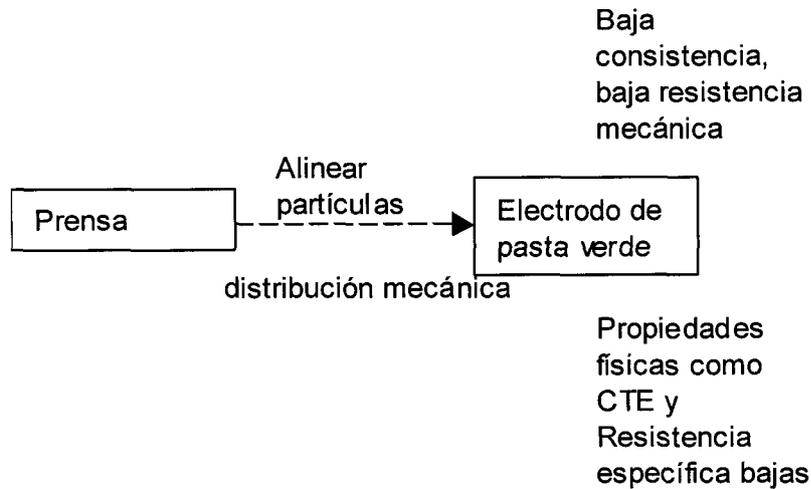
Descartar y recobrar: Hacer que las partes de un objeto que han cumplido su objetivo se vayan (por ejemplo, por medio de disolución o evaporación)

Acción preliminar: Realizar previamente al proceso, el cambio requerido en el objeto para tal proceso (ya sea parcial o totalmente)

### *Soluciones preliminares*

Adecuar la temperatura del aire de enfriamiento y/o saturar el aire con humedad para impedir la pérdida de masa (volátiles) y calor latente por la evaporación.

### *Funcional Prensa*



*“Se desea mejorar las propiedades del electrodo, propias de una buena alineación de partículas sin que la consistencia del producto afecte la presión con la cual se alinean las partículas en la mezcla”*

### *Parámetros*

Función de mejora: Estrés o Presión

Función nociva: Estabilidad de objeto

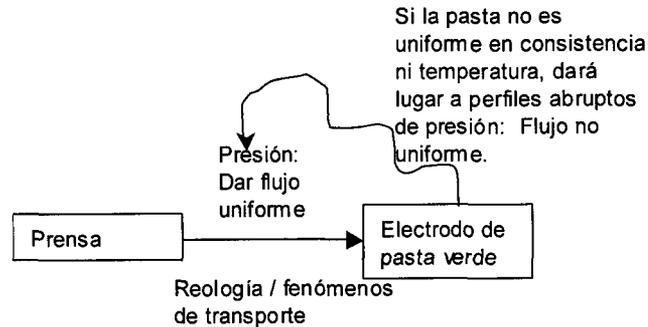
### *Principios de solución*

Cambio de Parámetros: Cambiar el estado físico de un objeto (ej. Sólido a Líquido).

Cambiar la concentración o consistencia de una sustancia. Cambiar el grado de flexibilidad. Cambiar la temperatura.

Materiales compuestos: Cambiar de materiales uniformes a composición múltiple.

Sacar: Separar una parte o propiedad de un objeto, ya que interfiere o es obstáculo o bien tomar o utilizar solo la parte necesaria de un objeto.



*“Se desea mejorar el flujo de la pasta sin que la consistencia térmica afecte los flujos o perfiles característicos de una homogénea presión de extrusión.”*

#### *Parámetros*

Función de mejora: Estrés o Presión

Función nociva: Temperatura

#### *Principios de solución*

Cambio de Parámetros: Cambiar el estado físico de un objeto (ej. Sólido a Líquido).

Cambiar la concentración o consistencia de una sustancia. Cambiar el grado de flexibilidad. Cambiar la temperatura.

Atmósfera inerte: Reemplazar el ambiente normal con un ambiente inerte. Agregar aditivos inertes a un objeto.

Acción periódica: En lugar de realizar una acción de manera continua, realizarla por pulsos. Hacer pausas antes de realizar una acción diferente.

Sacar: Separar una parte o propiedad de un objeto, ya que interfiere o es obstáculo o bien tomar o utilizar solo la parte necesaria de un objeto.

### 3.2.5 *Desarrollo de Idea de Solución*

Una vez realizado el análisis preliminar de cada una de las operaciones unitarias del proceso MMF, podemos obtener una serie de conclusiones relacionadas al proceso global.

Las contradicciones generales en cada operación unitaria se refieren a generar una mezcla homogénea en energía y concentración, mientras que los procesos de integración empleados en el proceso actual (mezclado, enfriado, extrusión, y uso de brea como aglutinante) para este objetivo, conllevan elementos nocivos a esta función debido secuencia de pasos y cantidad (excesiva o insuficiente) de cada proceso modular.

Los parámetros predominantes de diseño de proceso fueron la Temperatura y la estabilidad estructural del objeto.

Para lograr la función global útil de adherencia entre las partículas de coque, en cada operación relacionada al aglutinante se debe mantener un gradiente mínimo de calor así como un gradiente mínimo en transferencia de masa (perceptibles como temperatura de pasta y difusión de volátiles respectivamente).

Expresado de otro modo, las funciones nocivas, dentro de las cuales están la pérdida de plasticidad de mezcla, demanda excesiva de aglutinante, pérdida de adherencia o propiedades fisicoquímicas requeridas, exceso de energía o momentum sobre la mezcla, etc..., se ven afectadas primordialmente por los cambios de temperatura y consistencia (masa) de la pasta que se sufren a lo largo de la operación.

Esto permite redefinir el departamento de MMF. De ser considerado como un proceso donde existe una secuencia de operaciones unitarias para transformar una pasta se genera una visión de flujos de masa y energía, donde la minimización de gradientes de transferencia de calor y masa ocupa el papel primordial. En base a tal visión, se propusieron soluciones mediante modificaciones a equipos, sus parámetros y modos de

operación. Ahora bien, ninguna de estas soluciones por simples cambios en los equipos resultó ser óptima.

Sin embargo, la presente tesis propone que el uso de un aglutinante alternativo con mayor flexibilidad y mayor robustez a diferentes condiciones de operación así como la eliminación de pasos nocivos tales como el enfriamiento y la utilización de diferentes niveles en los parámetros de operación pueden maximizar las propiedades aglutinantes reduciendo a la vez los costos de proceso.

Desglosado, la idea incluye los siguientes principios de solución:

Emplear materiales compuestos: utilización de un sistema aglutinante alternativo donde los componentes del mismo individualmente ejerzan una función. En nuestro caso, el sustituto más adecuado es el azúcar de la melaza de caña, con un aditivo para lograr su curado y otro para aumentar el valor de coquización requerido en el cocimiento.

Eliminar un proceso, en este caso el enfriamiento.

- Cambio de Parámetros: Operar a niveles distintos de operación (Presión, temperatura o concentración de ingredientes para fomentar la función aglutinante.
- Transición de fases: Hacer uso de las propiedades del nuevo aglutinante y otros ingredientes para maximizar o minimizar la transferencia de calor cuando se requiere, como el agregar agua o vapor al mezclador.
- Trabajar a una atmósfera Inerte: Acondicionar el aire para que no extirpe los volátiles al aglutinante.

### 3.2.6 Nuevo Proceso Con Aglutinante Alterno

El nuevo proceso de MMF considera un nuevo diseño de mezcla, en base a los requerimientos del “Material Compuesto” y la experiencia adquirida a través de las patentes y demás fuentes consultadas así como los conocimientos de la industria.

#### ***Propiedades Físicas y Nuevo Diseño de Mezcla***

Primero es necesario mostrar las propiedades físicas de cada sistema aglutinante (brea vs. melaza) para mostrar como se llegó a la determinación de parámetros como la cantidad de aglutinante a utilizar, temperaturas, presiones de vapor entre otras.

**Tabla 4: Propiedades Físicas para los sistemas aglutinantes: Brea y Melaza**

<b>Propiedad</b>	<b>Unidad</b>	<b>Valor Brea</b>	<b>Valor Melaza- Azúcar</b>
Punto de Suavización	°C	110	N/A
Valor de Coquización	% peso	54	45
Densidad	gr/cm <sup>3</sup>	1.34	1.43
Capacidad Calorífica Pasta	cal/gr- °C	0.282	0.2722
Materia Seca	%	N/A	73
Contenido de sucrosa	%	N/A	50
Contenido BRIX	%	N/A	85
Viscosidad a 20° C	cP	N/A	3800
Viscosidad a 54° C	cP	N/A	1400
Viscosidad a 110-140° C (ponderado)	cP	7800	N/A
Viscosidad a 160° C	cP	1444	N/A

N/A: No aplica para el producto en el rango seleccionado.

La brea posee un punto de suavización gradual que comienza a los 110° C mientras que el azúcar de caña sin refinar tiene un derretimiento casi total a 54° C. Por otro lado, la melaza es líquida a los 20° C.

La densidad de los sistemas aglutinantes es similar, por lo cual se puede esperar un comportamiento similar en el llenado de la porosidad en las partículas de coque, salvo diferencias menores en la cantidad de aglutinante a utilizar.

Por capacidad calorífica de la pasta, se denota la capacidad que resulta de la mezcla coque-brea o bien coque-azúcares. De este factor dependen los cálculos de energía empleada para el calentamiento de la pasta. Los factores son muy similares y provienen de la ponderación por peso de aglutinante y coque.

La viscosidad de los aglutinantes define el comportamiento plástico y reológico de la pasta. Tanto la estabilidad del sistema aglutinante como los parámetros de mezclado dependen de esta variable. La breas es un fluido no-newtoniano mientras que la melaza si lo es. Esto significa que mientras la breas aumenta su temperatura y agitación, su viscosidad disminuye exponencialmente mientras que el sistema de melaza-azúcares disminuye linealmente.

En la tabla se muestra la viscosidad para la breas para la temperatura de operación convencional, desde 110° C el cual es su punto de suavización hasta 140° C cuando la pasta toma consistencia de flujo uniforme en su totalidad. El resultado está ponderado (integrado a través del tiempo) por la cantidad de minutos que la masa está en el régimen correspondiente a cada temperatura. De hecho para los 110° C la demanda de amperaje del mezclador es la máxima, y esto es comprensible ya que es cuando la formación de pasta comienza y por lo tanto la viscosidad es la máxima (45,000 cPois) También se incluye la viscosidad a la temperatura de 160° C. Esta es la temperatura final de la mezcla cuando cumple su ciclo convencional de mezclado con una duración de 70 minutos.

La viscosidad para el sistema aglutinante basado en melaza y azúcares es mucho menor, tan solo de 1444 cPois para la temperatura de operación, 54° C.

La relación de viscosidades puede dar una pauta para asignar valores de amperaje a la nueva mezcla con azúcar.

Para cuestiones de formulación y cálculos energéticos y económicos, se considera como base una carga de mezclador con un peso de 1800 kilogramos. El diseño de mezcla es el de un 24 X 110 SE, ya que como hemos mencionado anteriormente, es el producto de mayor comercialización en la industria y es apropiado para fines comparativos.

A continuación se ilustra el diseño de mezcla convencional con uso de brea y el diseño propuesto por la presente tesis para el aglutinante alternativo basado en azúcares.

**Tabla 5: Diseño para mezcla con brea.**

	Cantidad	%
<b>Ingrediente</b>		
Coque	1422	79.13%
Brea	347	19.31%
RGS	13.9	0.77%
Óxido de Hierro	14.22	0.79%
<b>Total</b>	<b>1797.12</b>	<b>100.00%</b>

Para la determinación del diseño para el nuevo sistema aglutinante, se consideró una relación entre el desempeño de la brea y la de la melaza para determinar el contenido de aglutinante necesario para adherir las partículas de coque. La relación establecida corresponde a la Ecuación de Conway-Jones. Tal ecuación incluye las densidades reales de los aglutinantes así como la porosidad del coque compactado y con esto se determina el porcentaje de aglutinante que se necesita por carga.

**Tabla 6: Ecuación de Conway-Jones para sistemas compactos.**

$X = 1 / [(1 + 1 - E) * (ps / (E * pt))]$ <p> X: Fracción peso del aglutinante  E: Porosidad del material firmemente compactado  Ps: densidad real de partícula de coque  Pt: densidad real del aglutinante </p>
--

**Tablas 7: Porcentaje de aglutinante en la mezcla.**

	SISTEMA AGLUTINANTE	
	BREA	MELAZA
X:	0.2	0.214
Ps:	2.142	2.142
Pt:	1.34	1.43
E:	0.29	0.29

**Tabla 8: Diseño de mezcla para sistema aglutinante con Melaza.**

	Cantidad	%
<b>Ingrediente</b>		
Coque	1400	77.52%
Melaza de Caña	344	19.02%
Azúcar sólida sin refinar	38	2.11%
Óxido de Hierro	14	0.78%
Complejo NH <sub>4</sub> Cl-ZnCl	10.31	0.57%
<b>Total</b>	<b>1806.06</b>	<b>100.00%</b>

La melaza que hará la función aglutinante corresponde al 90% del sistema aglutinante. El 10% lo conforma azúcar sólida sin refinar para promover la función de adherencia entre los poros de coque y la melaza. Otro componente es el complejo de cloruro de zinc y cloruro de amonio. Este complejo ayuda a incrementar el valor de coquización así como la densidad y resistencia del electrodo verde, acorde a los reportes presentados en el marco teórico referentes al azúcar como aglutinante potencial.

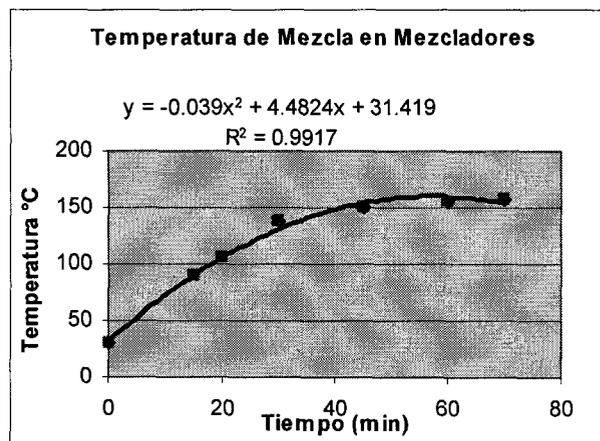
***Nuevas condiciones de proceso***

Para fines comparativos en energéticos y condiciones de proceso, se seleccionó la manufactura del electrodo 24X110SE. Se tomaron datos de 12 corridas de producción representativas del año 2006. Se consideró como base la carga de un mezclador, 1,800 kilogramos, para la evaluación. La finalidad de este apartado es tomar los datos energéticos para bosquejar los ahorros si se cambia de proceso y aglutinante.

El proceso de brea arroja los siguientes datos en los mezcladores:

**Tabla 9: Condiciones de operación de mezcladores para pasta coque-brea.**

Tiempo min	Tiempo seg	Giro de Flecha RPM	Presión de Vapor kg/cm2	Temperatura de Vapor °C	Temperatura de Mezcla °C	Amperaje amps
0	0	48	5	156	31	29
15	900	48	5.4	161	90	29
20	1200	48	5.4	160	105	65
30	1800	48	5.3	161	137	66
45	2700	48	5.4	160	150	63
60	3600	48	5.6	160	155	67
70	4200	48	5.6	161	158	64



**Figura 25: Curva de calentamiento para la mezcla coque-brea.**

En cuanto a la electricidad de los mezcladores podemos ver que los primeros 20 minutos se tiene un amperaje de 29 amperes, ya que la flecha de los mezcladores solo realiza el esfuerzo necesario para homogeneizar o agitar sólidos, tanto de coque como brea. A medida que el calentamiento con el vapor aumenta la temperatura de la mezcla y se acerca al punto de suavización de la brea (110° C), la formación de pasta comienza y por lo tanto la viscosidad del sistema se encuentra en su punto máximo, por lo que el requerimiento de amperaje aumenta hasta a un promedio de 65 amperes ya que la flecha requiere más esfuerzo para mantener las RPM's de operación.

Haciendo uso de los datos proporcionados así como de las fórmulas de electricidad, se tiene un consumo de KWH por carga de mezclador de **28 KWH**.

**Tabla 10: Fórmulas de Electricidad**

$P = V \cdot I$ $E = V \cdot I \cdot t$  P: Potencia (watts) V: Voltaje (volts) I: amperaje (amps) t: tiempo (segundos) E: Energía (Joules)
--

Los enfriadores operan con una carga doble de mezcladores, a la cual a partir de entonces se le denomina Jumbo. La siguiente tabla muestra los parámetros eléctricos para la operación.

**Tabla 11: Condiciones de operación de enfriadores para pasta coque-brea.**

Tiempo min	Tiempo seg	Amperaje amps
0	0	40
5	300	41
10	600	39
15	900	40
20	1200	41

La electricidad requerida por Jumbo de enfriadores es de 5.8KWH o bien **2.9 KWH** por carga de mezclador.

En cuanto a los consumos de gas natural bajo la operación convencional con brea se tienen los siguientes resultados, fruto de la recopilación de corridas representativas de las calderas y el suministro de vapor a los mezcladores.

**Tabla 12: Consumo de gas natural de la caldera que suministra calor al vapor de mezcladores.**

Hora	Lectura m3	Consumo m3	Consumo m3 por mezclador	Presión Vapor kg/cm2	Número de Mezcladores Trabajando
8:10	271809.70			8.00	13
8:20	271840.24	30.54	2.35	7.90	13
8:30	271855.56	15.32	1.18	7.90	13
8:40	271875.33	19.77	1.52	8.00	13
8:50	271897.45	22.12	1.70	7.60	13
9:00	271921.50	24.05	1.85	8.00	13
09:10	271947.44	25.94	2.00	7.60	13
09:20	271967.63	20.19	1.55	7.80	13
09:30	271992.70	25.07	1.93	8.00	13
Promedio 10 min	271900.84	22.88	1.76	7.87	13

Los datos muestran que para mantener una presión de vapor igual a  $5.4 \text{ kg/cm}^2$  en cada mezclador se requiere de  $7.87 \text{ kg/cm}^2$  en las calderas.

Si el consumo de cada mezclador equivale a  $1.76 \text{ m}^3$  cada 10 minutos, entonces para un ciclo convencional de 70 minutos se estará consumiendo  $12.32 \text{ m}^3$  de gas natural.

Ahora bien, para el uso de melaza, las propiedades físicas permiten operar con parámetros de operación diferentes que pudieran incluir beneficios operativos y económicos.

Debido a que la melaza es líquida a los  $20^\circ \text{ C}$  y el azúcar se licua completamente a los  $54^\circ \text{ C}$ , se establece una temperatura deseada de mezcla en los mezcladores de  $54^\circ \text{ C}$ . La curva de calentamiento debe diseñarse para cumplir este requisito en el tiempo estipulado para el nuevo ciclo.

Para determinar los consumos energéticos de electricidad y gas del proceso con el nuevo aglutinante, es necesario perfilar la termodinámica del nuevo sistema. La transferencia de calor arroja la duración del nuevo perfil de temperatura de mezcla y la nueva duración de ciclo.

$$Q_{pasta} = m_{pasta} * C_{ppasta} * \Delta T_{pasta}$$

$$Q_{vapor} = m_{vapor} * C_{pvapor} * \Delta T + \lambda_{condensado} + m_{condensado} * C_{pcondensado} * \Delta T_{condensado}$$

$$Q_{pasta} = \text{Calor requerido por pasta de coque - melaza}$$

$$C_{ppasta} = \text{Capacidad calorífica de la pasta}$$

$$\Delta T = \text{Temperatura final} - \text{Temperatura inicial}$$

$$Q_{vapor} = \text{Calor suministrado por el vapor}$$

$$C_{pvapor} = \text{Capacidad calorífica del vapor}$$

$$\lambda_{condensado} = \text{Entalpía de vaporización de agua}$$

Haciendo uso de las ecuaciones termodinámicas se encuentra que el calor requerido por la mezcla es de **46,660 BTU's** para cambiar su temperatura de 30° C a 54° C, la temperatura óptima de operación (86° F a 129° F)

Ahora bien, en base a la experiencia, con la brea se requieren 70 minutos de mezclado y eso es porque los primeros 20 minutos la brea está semisólida y se tiene que derretir. Solo a partir de los 20 minutos la brea toma su plasticidad de operación a la cual su amperaje trabaja. Por lo tanto para la melaza que es líquida comenzaremos con una aproximación de **50 minutos** para operación. (50 = 70-20)

Con esto encontramos que el flujo de calor necesario es de **933 BTU/min**. Este calor tiene que ser suministrado por el vapor. Debido a que la mayor contribución del valor es su calor latente de evaporización, podemos eliminar los términos de calor sensible por ser despreciables.

Mediante un cálculo iterativo, se designan las presiones de vapor de operación necesarias para alcanzar la transferencia de calor. Inicialmente se trata el cálculo con la temperatura de ebullición del agua 100 ° C y se encuentra que el calor proporcionado es suficiente sin embargo, la presión de vapor de 1 atmósfera no es operable ya que en la

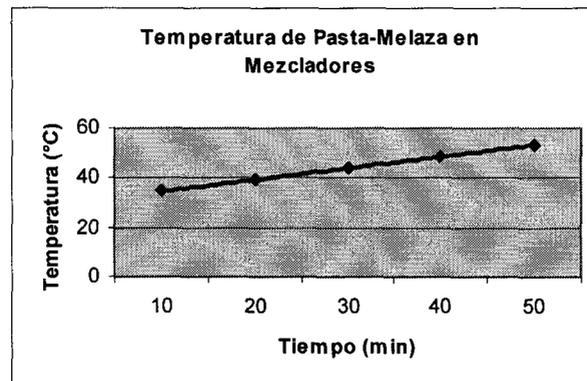
tubería de vapor y en la chaqueta de los mezcladores se condensaría fácilmente, llevando al consecuente aislamiento y mermando las transferencias de calor.

Por tal razón se propone operar con vapor sobrecalentado a 5.6kg/cm<sup>2</sup>. Con esta presión, la temperatura el vapor es de 155° C y la entalpía de evaporización es de 903 BTU/lb y un condensado aceptable de 1.03 lb/min.

Podemos apreciar que el sistema operará con temperaturas y presiones de vapor similares a las de la operación con breá, dentro del rango de caldera. Por lo tanto, sin modificar ni comprometer los niveles de operación mínimos de las calderas, es posible lograr una reducción de consumo energético mediante la disminución de tiempo de ciclo u operación de mezcladores.

**Tabla 13: Comportamiento termodinámico del sistema aglutinante coque-melaza.**

Tiempo (minutos transcurridos)	Q vapor BTU's totales	T vapor °C	T inicial de Mezcla		Tfinal de mezcla (+10 minutos)	
			°C	°F	°C	°F
0	9030	155°C	30	86	35	94
10	9030	155°C	35	94	39	103
20	9030	155°C	39	103	44	111
30	9030	155°C	44	111	49	119
40	9030	155°C	49	119	53	128
50	9030	155°C	53	128	n/a	n/a



**Figura 26: Perfil de Temperaturas para la pasta con aglutinante de melaza.**

Una vez considerada la termodinámica, delimitado el ciclo a 50 minutos, se procede a realizar los cálculos para las demandas energéticas.

En cuanto a la electricidad de los mezcladores, recuérdese que la relación entre viscosidades determina el amperaje teórico que se empleará en el nuevo aglutinante. La relación de brea a melaza es de 5.62. Es decir, para la brea el amperaje es de 65 amperes y para la melaza sería de 12 amperes.

Debido a que el simple movimiento de los sólidos en el mezclador requeriría de **29 amperes**, este número sería el de operación.

Haciendo uso de los datos proporcionados así como de las fórmulas de electricidad, se tiene un consumo de KWH por carga de mezclador de **10.63 KWH**.

Debido a que para la operación de melaza, sus propiedades físicas y su comportamiento reológico, no se requiere enfriamiento acorde a la solución propuesta. Por lo tanto la demanda eléctrica total corresponde a la de los mezcladores exclusivamente.

En cuanto al gas natural, debido a que las condiciones de operación son prácticamente idénticas (presión de vapor similar, mismo número de mezcladores operando), el único factor que disminuye el consumo energético es el tiempo de ciclo de los mezcladores, que se reduce de 70 a 50 minutos.

Si el consumo de cada mezclador equivale a  $1.76 \text{ m}^3$  cada 10 minutos, entonces para un ciclo convencional de 50 minutos se estará consumiendo  $8.8 \text{ m}^3$  de gas natural.

### *3.2.7 Problemas Potenciales*

Partiendo del principio que no hay solución perfecta, se procede a realizar un análisis sobre los problemas potenciales y desventajas que pudiera presentar la aplicación del nuevo sistema aglutinante basado en azúcares y melaza.

El propósito de este apartado es anticipar conceptualmente los obstáculos que conlleva el uso de melaza en la operación y posteriormente proponer algunos caminos de solución basados en la literatura de la tesis y en la experiencia de la industria.

El cambio de aglutinante implica un cambio en la consistencia del compuesto basado en coque. Como tal, los efectos negativos pudieran estar relacionados con las variables de desempeño de la operación de los electrodos, tanto en el proceso de la empresa como en su impacto en la aplicación en los hornos de fundición vía “arco eléctrico”.

Las variables relacionadas a la operación del electrodo son las siguientes:

- *Módulo de Ruptura (MOR)*: Representa la fuerza mecánica que tiene la pieza. Si el electrodo es débil, se manifestará con ruptura de columnas de electrodo, grietas.
- *Densidad*: La densidad está relacionada con el desgaste del electrodo en la operación de fundición. Además, el precio de venta está dado por tonelaje. Si el electrodo disminuye su densidad, la ganancia por pieza será menor.
- *Resistencia Específica*: Es la resistencia del electrodo al flujo de electricidad. Una alta resistencia específica implica poca conductividad, disminuye la eficiencia de la operación de fundición al disminuir el potencial de voltaje y la efectividad del arco eléctrico.
- *Presión de Extrusión*: Si el perfil de velocidad de la masa coque-aglutinante tiene otro comportamiento reológico diferente al convencional, tanto la ubicación del plano de la bala como la longitud de la misma cambian. Esto puede generar puntos débiles en las uniones con los conectores (“nipples”) y llevar a una ruptura de columna en la fundición.

Estos problemas se relacionan con las propiedades del nuevo sistema aglutinante de la siguiente manera.

## Estructura

Partiendo de las propiedades de la melaza y las posibles fallas o desventajas con el cliente, se colocaron las relaciones intermedias que producen los efectos nocivos en cuanto a la estructura del compuesto coque-aglutinante.

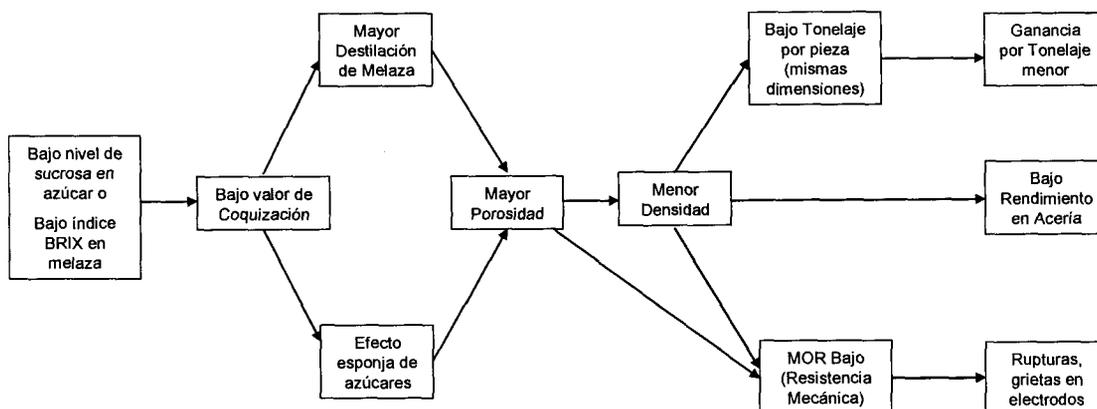


Figura 27: Relaciones físicas secuenciales entre las propiedades de melaza y efectos finales.

La melaza y los azúcares en general, cuentan con diferentes niveles de sucrosa, el cual es un carbohidrato pesado, contribuidor de carbono. En el caso de los azúcares, el nivel de carbohidrato pesado simplemente se denota por el contenido másico de sucrosa, mientras que en los líquidos como la melaza, el contenido de sucrosa está determinado por el índice de BRIX. Este índice proporciona una relación entre la refracción óptica del líquido y el contenido de carbohidratos que aportan carbono durante su coquización.

El bajo valor de coquización al quemar los azúcares se refleja con una mayor destilación de la melaza en el electrodo así como la reacción higroscópica de los azúcares que repercute en esponjar la estructura, con una especie de espuma dado el contenido de agua presente en las soluciones de azúcares y melaza.

Ambos efectos se manifiestan como una mayor porosidad en los electrodos cocidos. La porosidad implica una menor densidad así como una estructura no homogénea, lo cual se refleja en baja resistencia mecánica.

Cuando la resistencia mecánica es baja, la pieza está más propensa a fracturas durante el transporte (por montacargas) en el proceso de elaboración de electrodos, así como rupturas de columna de electrodos durante la fundición de acero.

Por otro lado, la baja densidad del producto repercute tanto en un mayor desgaste durante la fundición en los hornos de arco eléctrico, rindiendo menor número de coladas de acero por electrodo. También, la baja densidad implica menor peso a las mismas dimensiones volumétricas de especificación, por lo cual la ganancia, que está negociada por tonelaje, será menor.

Para ilustrar estos puntos, con los datos de 24X110 SE es posible extrapolar las relaciones entre propiedades físicas y aplicarlas en el pronóstico para el uso de melaza.

Considérese una densidad de electrodo verde de  $1.786 \text{ gr/cm}^3$ . Utilizando los datos recabados de las corridas seleccionadas de producción del 2006, la densidad del material cocido (carbonizado) es de  $1.667 \text{ gr/cm}^3$ . Es decir, existe una pérdida de peso de 6.7 % del electrodo. Asumiendo que el coque no se consume y la generación de cenizas es mínima, este porcentaje total, ponderado por la composición de brea en la formulación (20%) da una pérdida de brea del 33% de su peso. Esto está relacionado con el valor de coquización de la brea, donde el 54% se carboniza y se integra al coque durante el cocimiento, pero el resto se pierde ya sea mediante destilación o consumo por la pirólisis.

Ahora bien, si se emplea azúcar como aglutinante, partiendo de que las densidades en el departamento de Formado no cambian (ya que la densidad de la melaza es similar), y el valor de coquización es del 40% y el resto se destila o pierde por pirólisis, una relación lineal tiene como efecto una disminución de densidad del 8.74%, es decir, la densidad del cocido será de  $1.63 \text{ gr/cm}^3$ . Asumiendo que el coque no se consume y la generación de cenizas es mínima, este porcentaje total, ponderado por la composición de melaza en la formulación (20%) da una pérdida de melaza-azúcares del 43% de su peso. *La pérdida de aglutinante es mayor en el caso de la melaza.*

Por otro lado, es necesario ilustrar las implicaciones que tiene en la estructura del electrodo la mayor porosidad (menor densidad). Haciendo uso de los datos recabados

para el 24X110SE existe una relación entre densidades de cocido y el módulo de resistencia (MOR), el cual es un indicador directo de la resistencia mecánica.

$$\text{MOR} = 85.211D - 132.5$$

Donde:

MOR = Módulo de resistencia de material grafitado en MPa (megapascales)

D = Densidad de electrodo cocido en gr/cm<sup>3</sup>

Para una densidad de cocido, utilizando brea como aglutinante, de 1.667gr/cm<sup>3</sup>, el MOR es de 9.54 MPa. Para una densidad de 1.63gr/cm<sup>3</sup>, utilizando la melaza como aglutinante, el MOR sería de 6.4 MPa. *Esto representa una disminución del 33% en la resistencia mecánica del electrodo.*

### ***Soluciones tentativas***

Como se ha demostrado, algunas propiedades físicas de la melaza representan dificultad para su procesabilidad, razón por la cual la propuesta de la presente tesis debe considerar alternativas de solución y evaluar si estos costos son menores a los beneficios obtenidos por la sustitución de brea con melaza.

A continuación se presentan algunas alternativas de solución a los obstáculos iniciales que tiene la melaza. La aplicación de tales soluciones mediante la experimentación y análisis de datos es el criterio final para decidir la factibilidad de sustitución.

Se puede dividir las soluciones en dos tipos: *modificación de parámetros operativos* y *uso de aditivos* o catalizadores para mejorar propiedades físicas del sistema aglutinante.

En cuanto al uso de aditivos, en el cocimiento de electrodos hay dos comportamientos de la solución melaza-azúcares que se deben controlar para impedir la porosidad y sus consecuencias:

- *Destilación de melaza y consecuente baja carbonización:* Se debe polimerizar los componentes de azúcar mediante la aplicación de catalizadores promotores

de coquización. La polimerización ayuda a generar cadenas de carbohidratos más grandes y a generar enlaces dobles covalentes entre los carbonos para impedir su pirólisis y poder coquizarse en su cocimiento [Williamson, 1909]. Esto se puede realizar incrementando el uso del complejo de cloruro de zinc-amonio o bien adicionando una solución de resorcinol con agua. El resorcinol promueve la polimerización previa a la temperatura de destilación, por lo cual es más difícil que la melaza emigre del electrodo.

- *Generación de espuma:* El contenido de agua en la melaza es una variable crítica por lo cual la deshidratación de los carbohidratos mediante el uso de cloruro de amonio o incrementando el porcentaje del aditivo de 3 % a 6 % de complejo cloruro de zinc-cloruro de amonio ayuda a eliminar el problema de espuma y su consecuente efecto en tener una estructura espumosa (porosa) y débil. El complejo básicamente lo que hace es reaccionar con el agua antes que se den las reacciones de polimerización, por lo cual ya no hay agua para generar el efecto esponja.

En cuanto a la modificación de parámetros operativos, el principal se encuentra en modificar la curva de calentamiento en los hornos de cocimiento. Estos hornos, al operar con gas natural y oxígeno carbonizan o “queman” los electrodos verdes para transformarlos en un producto con grado de carbonización homogéneo.

Basados en la experiencia de la industria de electrodos así como las investigaciones de científicos como Clements [2005], el aplicar un ciclo más noble en cocimiento ayuda a minimizar la destilación de la melaza y aumentar el porcentaje de melaza que será carbonizado. Las recomendaciones incluyen alargar el ciclo en el periodo de “curado” del material para afianzar su estructura (Rango de 250° C a 410° C), mediante la disminución de velocidad de calentamiento en la rampa de los hornos, así como coquizar a una temperatura más elevada en dos fases (a dos temperaturas, 840° C y 950° C) para tratar parcialmente a los carbohidratos, previniendo la destilación y el “espumeo” de material que acompaña a las reacciones de polimerización en los azúcares.

Estas acciones pueden llevar a elevar el valor de coquización hasta un 45-55% dependiendo de las concentraciones y condiciones finales de los ciclos de calentamiento, aumentando la densidad y la resistencia mecánica en consecuencia.

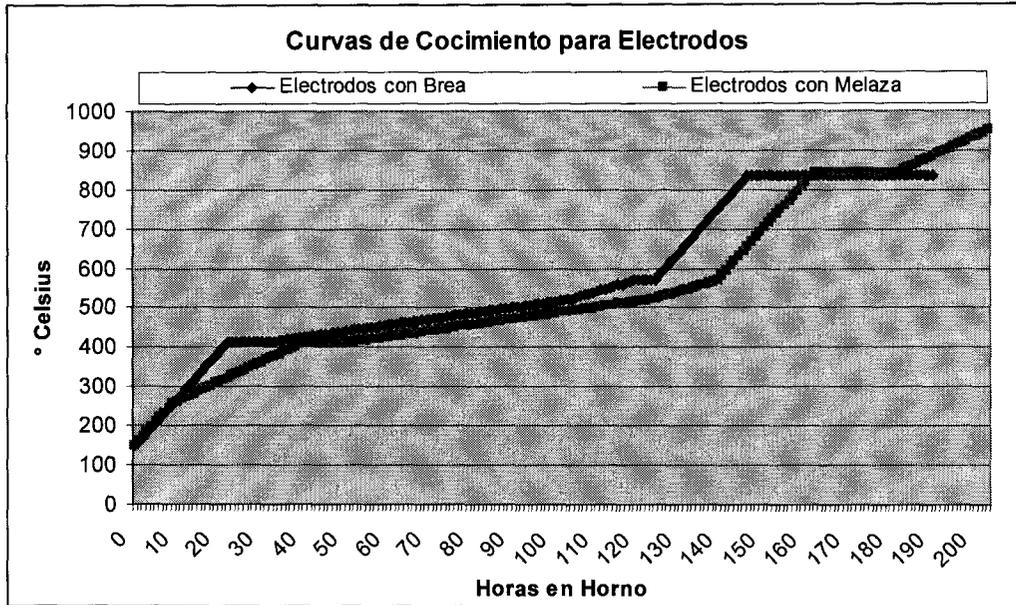


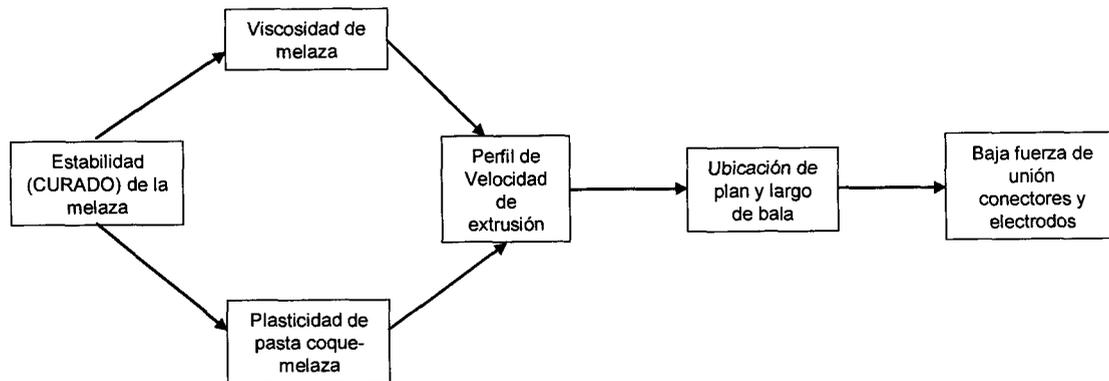
Figura 28. Curva de cocimiento convencional para electrodos con brea vs. curva propuesta para electrodos con melaza.

### *Presión de Extrusión*

Se ha mencionado que la melaza tiene una densidad similar, ligeramente superior a la brea. También se ha mostrado que su viscosidad es menor y que requiere de un catalizador para su curado.

Ahora bien, si las condiciones operativas en los mezcladores se mantienen óptimas para la extrusión cabe mencionar que por ser la pasta coque-melaza un compuesto con comportamiento reológico distinto al de la pasta coque-brea, es muy posible que cambien los perfiles de velocidad del fluido a través de la extrusión comparados con los de la brea. Esto tiene impacto tanto en la localización del plano, la longitud de la bala del perfil y puede impactar en la fuerza de unión entre los conectores y los electrodos durante la fundición. Por las propiedades de adherencia y capacidad calorífica, la melaza puede tener mayor adherencia al metal de la cámara así como cristalización, si la

temperatura del sistema de calentamiento de la prensa no es superior al de la mezcla además de homogéneo.



**Figura 29. Relaciones físicas secuenciales entre la melaza y fuerza de unión de electrodos en operación.**

La relación que guarda la viscosidad con la extrusión está dada por la siguiente fórmula atribuida a Benbow, citada por Wagner [1987]:

$$P=2(Y+av) \ln(D_0/D) + 4(L/D) (s+bv)$$

Donde:

P = presión de extrusión

A = coeficiente proporcional de deformación

B = coeficiente proporcional de fricción

D<sub>0</sub> = diámetro de entrada del dado reductor

D = diámetro de salida del dado reductor

V = velocidad media de la pasta en el dado

Y = rendimiento de flujo de la pasta

L = longitud de la extrusión en dado

S = esfuerzo de la pared cuando la velocidad es cero

El primer componente de la sumatoria representa la deformación plástica durante la extrusión y el segundo componente representa el factor de fricción de la pasta en contacto con las paredes del dado.

La viscosidad afecta el parámetro  $Y$ , el rendimiento de pasta, el cual es resultado de la cinemática del fluido. Habría que realizar estudios sobre como el azúcar promueve el deslizamiento de laminas concéntricas de pasta a través de la extrusión. Si el centro está más frío que las paredes y se cristaliza antes del resto de la masa, se pueden generar fisuras o daños en la estructura que repercutirían como grietas o debilitamiento de la pieza generada.

Por otro lado, en cuanto a la parte de fricción, el componente estático es muy superior al cinemático, por lo cual si hay diferencias en temperaturas o mucha adherencia entre la melaza y el interior de la cámara de extrusión, se pueden generar láminas múltiples en la superficie del electrodo, así como flujo laminar causado como por el esfuerzo cortante. El esfuerzo cortante es fruto del movimiento relativamente más rápido en el centro que en la superficie del electrodo y está directamente relacionado a la fricción entre materiales.

Una forma de solucionar este problema es mantener temperaturas ligeramente más altas en la prensa que en la mezcla, es decir aproximadamente  $20^{\circ}\text{C}$  y finalmente enfriar la pieza en la pila con una solución ácida acuosa para afianzar su curado.

Otra sería emplear dados con ángulos de reducción más agudos, pero con carreras de punta más largas, de tal manera que se inicialmente se fuerce la compresión del sistema coque-brea y posteriormente se enfríe gradualmente el material para obtener una consistencia rígida.

## CAPÍTULO IV. EVALUACIÓN ECONÓMICA

### 4.1 Costos de Materias Primas

A continuación se muestran los costos por carga de mezcladores (aproximadamente 1,800 kgs.) para los dos sistemas aglutinantes.

Para la formulación de la brea el costo por carga es de **\$1310 USD** y **\$196 USD** si solo se considera su sistema aglutinante compuesto de brea de alquitrán de hulla y RGS.

**Tabla 14: Costos desglosados por ingrediente en la formulación con brea.**

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad</b>	<b>%</b>	<b>Costo unitario USD/kg</b>	<b>Costo Total USD</b>
Coque	1422	79.13%	\$0.78	\$1,112.00
Brea	347	19.31%	\$0.53	\$183.56
RGS	13.9	0.77%	\$0.96	\$13.40
Óxido de Hierro	14.22	0.79%	\$0.12	\$1.64
<b>Total</b>	<b>1797.12</b>	<b>100.00%</b>	<b>\$2.39</b>	<b>\$1,310.61</b>

Para la formulación de melaza el costo por carga es de **\$1141 USD** y **\$45 USD** si solo se considera sus sistema aglutinante compuesto de melaza de caña de azúcar, azúcar sin refinar y complejo cloruro de amonio-zinc.

**Tabla 15: Costos desglosados por ingrediente en la formulación con melaza.**

<b>Ingrediente</b>	<b>Cantidad</b>	<b>%</b>	<b>Costo unitario USD/kg</b>	<b>Costo Total USD</b>
Coque	1400	77.52%	\$0.78	\$1,094.80
Melaza de Caña	343.579122	19.02%	\$0.08	\$25.77
Azúcar sólida sin refinar	38.175458	2.11%	\$0.49	\$18.75
Óxido de Hierro	14	0.78%	\$0.12	\$1.62
Complejo NH <sub>4</sub> Cl-ZnCl	10.3073737	0.57%	\$0.06	\$0.66
<b>Total</b>	<b>1806.06195</b>	<b>100.00%</b>	<b>\$1.53</b>	<b>\$1,141.60</b>

*Acorde a estos resultados, el ahorro en costos de materia prima por sistema aglutinante es de 77%, de 196 USD a 45 USD por carga de mezclador.*

#### **4.2 Costos Energéticos**

La operación con el nuevo aglutinante conlleva también ahorros energéticos.

En el caso de la carga con brea de alquitrán, la electricidad por carga de mezclado es de \$1.89 USD y por carga jumbo en enfriadores es de \$0.40, totalizando **\$2.09 USD** en base a carga de mezcladores.

En cuanto al uso de melaza, la electricidad por carga de mezcladores es de **\$0.71 USD**.

*Por concepto de electricidad el uso de melaza tiene un impacto de reducción de costos del 66%.*

Para el gas natural, la operación de mezcladores utilizando brea como aglutinante tiene un costo de **\$2.36 USD** por carga de mezcladores. Si se emplea melaza como sustituto de la brea, el costo se reduce a **\$1.88 USD** por carga de mezcladores, principalmente debido a la reducción de tiempo de ciclo.

*Por concepto de gas natural el uso de melaza tiene un impacto de reducción de costos del 20%.*

Finalmente, los tiempos de la operación total de MMF se reducen o bien la capacidad de producción aumenta, ya que para el proceso convencional con breá la operación dura 90 minutos para procesar una carga, mientras que para la melaza, es de solo 50 minutos.

*Considerando que por turno laborado se procesan en promedio 80 cargas de mezcladores, y el tiempo de ciclo cambia de 90 a 50 minutos, se tendría una capacidad por tiempo de proceso en exceso del 44% o bien una reducción de horas laboradas cercano a la mitad del tiempo empleado. Visto de otra manera se pudiera eliminar un turno de la operación.*

## CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

La brea es un producto de alto costo y escasez en el mercado que compromete a la operación tanto económicamente como tecnológicamente.

A través de esta tesis se propuso el indagar sobre la factibilidad de utilizar un sustituto en su lugar. Para este propósito se investigaron diversos autores que han tratado la problemática mediante estudios discretos, poco complementarios.

De los sustitutos posibles se escogió emplear un compuesto aglutinante basado en azúcares: melaza de caña y azúcar sin refinar con aditivos para mejorar su desempeño en la operación.

Se plantearon soluciones estructuradas a la problemática mediante el uso de parámetros físicos de diseño y los principios de solución así como la experiencia adquirida en los años laborados en UCAR.

El análisis permitió delimitar la solución del aglutinante y cuestionar las operaciones unitarias de MMF para replantear una nueva forma de procesar electrodos.

Tales soluciones tuvieron impacto en los costos de manufactura.

El objetivo de esta tesis era contestar la siguiente pregunta:

**¿Cuál es el efecto en costos de manufactura al desarrollar el proceso de electrodos de grafito implementando un sustituto como aglutinante en lugar de la brea de alquitrán?**

Y las hipótesis derivadas de tal pregunta inicialmente se definieron de la siguiente manera:

- **Primera hipótesis:** La utilización de azúcares como aglutinantes en la elaboración de electrodos de grafito cumple con los requerimientos funcionales de este proceso y tiene menores costos de operación que los correspondientes a la utilización de brea de alquitrán de hulla.
- **Segunda hipótesis:** La utilización de azúcares como aglutinantes en la elaboración de electrodos de grafito aporta, además, una simplificación del proceso en comparación con el proceso que utiliza brea.

Ahora bien, basados en los resultados de esta investigación conceptual, se afirman ambas hipótesis bajo los siguientes hechos:

- *La operación que cumple con los requerimientos funcionales al proveer estructura a un electrodo con densidades teóricas idénticas así como valores de coquización aceptables (1.78gr/cm<sup>3</sup> y 45%)*
- *Acorde a estos resultados, el ahorro en costos de materia prima por sistema aglutinante es de 77%, de 196 USD a 45 USD por carga de mezclador.*
- *Por concepto de electricidad el uso de melaza tiene un impacto de reducción de costos del 66%.*
- *Por concepto de gas natural el uso de melaza tiene un impacto de reducción de costos del 20%.*
- *Considerando que por turno laborado se procesan en promedio 80 cargas de mezcladores, y el tiempo de ciclo cambia de 90 a 50 minutos, se tendría una capacidad por tiempo de proceso en exceso del 44% o bien una reducción de horas laboradas cercano a la mitad del tiempo empleado Visto de otra manera se pudiera eliminar un turno de la operación.*

- *El proceso se simplifica ya que la operación minimiza los gradientes de transferencia de masa y calor al operar a condiciones de temperatura menores y al eliminar la operación de enfriamiento que promovía la fuga de volátiles.*

## **CAPÍTULO VI. RECOMENDACIONES**

- Se proponen algunas pruebas a escala piloto con fines de observación del comportamiento del proceso de sustitución.
- Estas pruebas piloto darán la pauta representativa de algunas condiciones de proceso con la finalidad de saber si la propuesta es tecnológicamente y económicamente factible.
- Las pruebas piloto son pruebas realizadas a nivel laboratorio. Incluyen tanto las pruebas físico-químicas de las materias primas así como pruebas con pequeños equipos que emulan la operación a nivel industrial.
- De tales pruebas, podremos esbozar el comportamiento a nivel industrial tanto de los parámetros de operación y por lo tanto de los costos de manufactura resultantes del proceso propuesto.

## REFERENCIAS

1. American Chemical Society. (1974). Literature Resources of Chemical Process Industry. 1, 100-203. American Chemical Society.
2. Best, Michael. (2002, August). Coal Tar from By-Product Cokemaking. Ironmaking Conference Proceedings.
3. Bleutge, John. (1988). U.S. Patent No. 848468. New York, NY: U.S. Patent and Trademark Office.
4. Boenigk, Winfried. (1990). U.S. Patent No. 4943365. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office
5. Boyer, Chris. (2002). U.S. Patent No. 6361591. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
6. Carbon Materials and Chemicals. (2005, August). Carbon Materials and Chemicals. Paper presented at the CONOCO Carbon Materials Industrial Meeting, London, U.K.
7. Chandramouili, Pitchayia. (1990). European Patent Application No. EP0367372. London, UK: European Patent Office.
8. Clements, Christopher J. (2005). U.S. Patent No. 02114519. New York, NY: U.S. Patent and Trademark Office.
9. Du Pasquier, Aurelien. (2000, October). Effect of Polymer Binders on High Temperature Performance of Plastic Li-On Batteries. Paper presented at 198th Meeting of the Electrochemical Society, Phoenix, AZ.
10. Economic Research Service: The economics of food, farming and natural resources in rural America. United States Department of Agriculture. Retrieved February 27, 2007 from <http://www.usda.gov>
11. Edstorm, T. (1950-1954) Monthly Reports. Union Carbide Corporation.
12. Fischer, Franz. (1925). The Conversion of Coal into Oils. London. Ernest Benn Limited.
13. Fukunaga, Hiroshi. (2005). Non-Foam-Type Nickel Electrodes using various binders for Ni-MH batteries. Journal of the Electrochemical Society, 152, 42-46.
14. Gartland, J.W. (1941, March). The Swelling of Green Carbon Electrodes.
15. Gerber, Arthur H. (2003). U.S. Patent No. 4994505. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

16. Greider, C.E. (1956, February). Binder Migration and Bakeability: The Effect of pitch-glucose mixtures. Technical Report presented at National Carbon Company Conference.
17. Kellar, A.A. (1950-1954) Monthly Reports. Union Carbide Corporation.
18. Kellar, A.A. (1970). Semi-Monthly Reports: 1963-1965. Union Carbide Corporation.
19. Kortovich, Jim. (1975, December). Varcum, Diethyl Sulfate, and Coal Tar Pitch as a Thermosetting binder System for Electrode Grade Mixes. Technical Report presented at Parma, Ohio.
20. Kortovich, J.W. (1977, April) Summary of Laboratory and Plant Trials on Green Swelling. Technical Report presented at Ucar Carbon Company, Parma, Ohio.
21. Kraynik, Charles E. (2005). Strategies for a declining North American coal tar supply. Paper presented at the National Coal Industrial Meeting, Ohio, U.S.
22. Lazau, W.R. (1973-1974). Monthly Reports. Union Carbide Corporation.
23. Lee, Sunegy. (2006). Encyclopedia of Chemical Processing. 1, 220-232. New York, USA. Taylor and Freising Group.
24. Lennartz, J.W. (1982, September). A survey of studies on the development and application of advanced pitch binder systems. Paper presented at Union Carbide Corporation, Parma, Ohio.
25. Lewis, Charles. (2002). W.O. Patent No. 0230481. Washington. DC: World Patent Office.
26. Lewis, Ronald A. (1985). U.S. Patent No. 790236. Cleveland, Ohio: U.S. Patent and Trademark Office.
27. Lutes-Petrescu Nicolae. Stanisteanu Veronica, Dinu Mariana, Iutes-Petrescu Teodora. (2005). The Structure of some fluids which contain asphaltenes and resins and their rheological behaviour.
28. Mann, Darrel. (1999, June-July). Axiomatic Design and TRIZ: Compatibility and Contradictions. TRIZ Journal.
29. Marsh, H. (2003) Primary QI and Particulates in Pitch-Influence on Carbonizations. Northern Carbon Research Laboratories, Paper presented at the School of Chemistry, University of Newcastle upon Tyne.
30. Matalon, Ralph. (1993). U.S. Patent No. 638954. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

31. Mitchell C.V. (1953, May) *Compilation of Materials Disclosed in the Patent Literature as Modifiers for Coal Tar Pitch Binders or as Binding Agents and Additives for Raw Petroleum Coke or Bituminous Coal*. National Carbon Company Reports.
32. Mitchell, C.V. (1953, November) *Attempts to Increase the Coking Value of Coal tar pitches by the Addition of Certain Polymerization Catalysts and Reactive Chemical Compounds*. Technical Report presented at National Carbon Meeting, Niagara Falls, Ohio.
33. Moyle, Maurice. (1977). U.S. Patent No. 4039423. Toronto, Canada: U.S. Patent and Trademark Office.
34. Nesbitt, Carl. (2002). U.S. Patent No. 6350520. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
35. Piper, E.L. (1962). *Semi-Monthly Reports: 1962*. Union Carbide Corporation.
36. Piper, E.L. (1972, May). *The Green Swelling Effect in Baking and its influence on Graphite Structure*. Cleveleand. Coal and Carbon Fund Limited.
37. Platon, Dumbrava. (2000). *Improved technology for manufacture of carbon electrodes*. *Procedures Indian Academy of Sciences (Chemical Science)*, 112, 19-26.
38. Randall, Whitney. (2003). *Sulfuric Acid Resistance of Multi-functional Epoxy Novolac resins utilizing different amine curing agent systems*. Technical Report from Henkel Surface Technologies. Corrosion Engineering.
39. Romovacek, G.R. (1980, June). *The Influence of Quinoline Insolubles on the Performance of Industrial Pitches*. Paper presented at the Carbon 80: Third International Carbon Conference, Baden Baden.
40. Roskill Reports on Minerals and Metals. Roskill Information Services Ltd. (2003). *The Economics of Petroleum Coke*. New York. E & OE Limited.
41. Seung, Han. (1998). *Cure Kinetics of Biphenyl Epoxy-Phenol Novolac Resin System using Triphenylphosphine as Catalyst*. *Journal of Polymer Science*, 37, 713-720.
42. Stansberry Peter G. Zondlo John W. H. Stiller Alfred. (1973) *Production and Screening of Carbon Product Precursors from Coal*. Paper presented at the West Virginia University, West Virginia, U.S.
43. *Triz 40 principles*. *Triz Journal 2004*. Retrieved October 13, 2006 from <http://www.triz40.com>

44. Ullman, Fritz. (1985). Enciclopedia de química industrial. 2, 19-40. Barcelona, España. Editorial Gili.
45. Ullman, Fritz. (2003). Naphtalene derivatives and Tar. Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 21, 409-450. Deerfield Beach, FL, USA. Wiley-VCH.
46. Wombles, Robert. (2006, September). Pitch Supply and Quality Trends. Paper presented at the 8th GLC Carbon Conference, Woodlands, Texas.
47. World Crude Steel Production 2006: Yearly Geographical Breakdown. European Confederation of Iron and Steel Industries. Retrieved January 2, 2007 from <http://www.eurofer.org>
48. Yang, Kai. El-Haiik Basem. (2003). Design for Six Sigma: A roadmap for product development. New York. McGraw Hill.

