



# Comportamiento térmico de carbones de santander y cundinamarca y sus mezclas en la producción de coque metalúrgico

Germán García C.<sup>1</sup>, Ariel Cadena S.<sup>1</sup>, Yazmín Agámez P<sup>1</sup>, José de J. Díaz V.<sup>1</sup>

**Recibido:** 23 de febrero de 2015 **Aprobado:** 25 de mayo de 2015

## **Resumen**

En Carbones de Santander y Cundinamarca y sus mezclas se caracterizaron, carbonizaron y evaluaron los índices de calidad de los coques por reactividad a alta temperatura con CO<sub>2</sub> (CRI) y resistencia mecánica después de reacción con CO<sub>2</sub> (CSR). Los resultados muestran que los índices de reactividad y resistencia mecánica de los coques presentan una relación con la organización estructural y la estabilidad térmica de los carbones individuales.

## **Palabras claves**

Carbón, coque, mezclas de carbones, DRIFTS, TGA.

## I. INTRODUCCIÓN

El coque metalúrgico es la materia prima más importante en la producción de acero. Se obtiene a partir de carbón o mezclas de carbones, de cuyas propiedades fisicoquímicas dependerán las del coque. Cumple diversas funciones en el alto horno, es el combustible que proporciona calor para los requerimientos endotérmicos de las reacciones químicas y para la fusión de la escoria y del metal; produce y regenera los gases para la reducción de los óxidos de hierro (Menéndez, 1994), es el soporte de la carga (Bertling, 1999) y el responsable de la permeabilidad.

La calidad del coque producido a partir de mezclas de carbones se puede determinar asumiendo la aditividad de los índices CRI y CSR a partir de los valores obtenidos experimentalmente para los carbones individuales (Álvarez, 2007). Aunque otros autores han contribuido a mejorar la predicción de la calidad del coque teniendo en cuenta otras propiedades de los carbones y mezclas de carbones (Díez, 2002), la aditividad del CRI y el CSR es la base para establecer la composición preliminar de mezclas de carbones, especialmente cuando no se conocen todas las características del material. En los últimos años, técnicas como TGA y DRIFTS han contribuido significativamente al estudio de los carbones y de sus mezclas minimizando tiempos de análisis y ampliando el conocimiento acerca del comportamiento de estos materiales en el proceso de coquización. En el presente trabajo se estudia el comportamiento térmico de tres carbones de Cundinamarca, dos de Santander, y sus mezclas, para la producción de coque con propiedades metalúrgicas.

<sup>1</sup> Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía - LICE, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá.

## II. Experimental

En este estudio se seleccionaron dos (2) carbones bituminosos de Santander y tres (3) de Cundinamarca, se caracterizaron por análisis próximo (ASTM D 5142-09) en un analizador termogravimétrico TGA-2000 Navas Instruments, análisis último (ASTM D 3178-09 y D 5373-08) en un equipo Leco CHN-600), determinación de azufre (ASTM D 4239-08) en un analizador Leco SC-132, análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo Mettler Toledo TGA DSC-1 y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFTS) en espectrómetro Shimadzu IR PRESTIGE-21 con un detector DLATGS y utilizando una cámara de reflectancia difusa en el intervalo 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , con una resolución de 4,0 y 100 barridos. Estos carbones se carbonizaron en un horno con calentamiento eléctrico de paredes cerámicas, dotado con un controlador de temperatura Watlow®, en retortas con capacidad de 3 kg, y los coques obtenidos se caracterizaron por CRI y CSR. Se realizaron cinco mezclas binarias usando como base un carbón de Cundinamarca. Las mezclas se carbonizaron y evaluaron en las mismas condiciones que los carbones individuales.

## III. Resultados y discusión

Los análisis próximo y elemental de las muestras se presentan en la tabla 1. Se observa que los carbones de Cundinamarca (S-7, S-9 y S-16) presentan mayor contenido porcentual de carbono fijo que las muestras de Santander (SL-2 y SL-510). Además, se encuentra que el contenido de cenizas está por debajo del 10 %, excepto para la muestra S-16, y altos contenidos de materia volátil para los carbones SL-2 y SL-510. Los carbones presentan bajos contenidos de azufre, inferiores al 1 %, excepto las muestras S-16 y SL-2. La figura 1 muestra el diagrama de Van Krevelen (Speight, 1994), en el que se observa que los carbones de la región de Cundinamarca y Santander presentan valores similares e inferiores a 0,06 en la relación atómica O/C, mientras que la relación atómica H/C es mayor en las muestras de Santander. Los resultados sugieren que los carbones estudiados atravesaron por procesos y condiciones de formación similares entre sí, e indican su potencial viabilidad para usarlos en mezclas de carbones destinados a la producción de coque con propiedades metalúrgicas.

Tabla 1. Principales características fisicoquímicas de las muestras.

	CENIZAS (%M, BS)	MV (%M, BSLCZ)	CF (%M, BSLCZ)	C (%M, BSLCZ)	H (%M, BSLCZ)	N (%M, BSLCZ)	S (%M, BSLCZ)	% O*	O/C	H/C
S-7	4,16	15,56	84,44	87,95	4,58	2,15	0,52	4,80	0,04	0,62
S-9	5,47	17,56	82,44	90,52	4,74	1,78	0,60	2,36	0,02	0,62
S-16	12,91	22,02	77,98	90,47	4,92	1,93	1,02	1,66	0,01	0,65
SL-2	6,06	36,96	63,04	87,56	5,96	1,63	1,87	2,98	0,03	0,81
SL-510	3,29	33,99	66,01	89,52	5,73	1,66	0,83	2,26	0,02	0,76

\* Calculado por diferencia; bslcz, base seca libre de cenizas; bs, base seca; MV, Materia volátil; CF, carbono fijo.

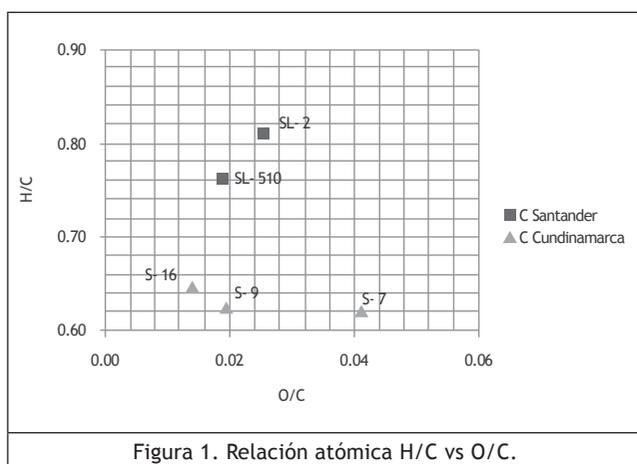


Figura 1. Relación atómica H/C vs O/C.

región de Cundinamarca se caracterizan por una mayor proporción de sistemas aromáticos conjugados debido a las bajas relaciones atómicas O/C y H/C que presentan y que aumentan en los carbones de Santander.

La asignación de las bandas correspondientes a los diversos grupos funcionales en los diferentes espectros de infrarrojo de las muestras se realizó según lo reportado por otros autores (Fuller, 1990; Koch, 1998; Guo, 1998; Díaz, 2001). La banda correspondiente a la región en el espectro de 3200-3000  $\text{cm}^{-1}$  asociada con el enlace carbono-hidrógeno aromático, se muestra más pronunciada en los carbones de la región de Cundinamarca (figura 2) disminuyendo considerablemente en los carbones de Santander (figura 3).

La relación atómica H/C se encuentra asociada con la presencia de grupos alquílicos. De acuerdo con estas relaciones atómicas, se infiere que los carbones de la

La aromaticidad de los carbones estudiados se puede confirmar con bandas que se encuentran en la región del espectro entre 900 y 700  $\text{cm}^{-1}$  que indican las flexiones

fuera del plano para el enlace carbono-hidrógeno aromático y se encuentran asociados con el grado de sustitución/condensación que poseen los sistemas aromáticos presentes en los carbones estudiados. Los DRIFTS para los carbones de la región de Cundinamarca (figura 2) muestran tres bandas bien definidas en esta región; los carbones S-7 y S-9 presentan bandas más pronunciadas por lo que se espera que sean los que presentan mayor aromaticidad mientras que la muestra S-16 tiene la menor absorción dentro de las muestras de Cundinamarca. Los carbones de la región de Santander (figura 3) presentan bandas menos definidas y pronunciados debido a que la condensación de estructuras aromáticas es relativamente baja.

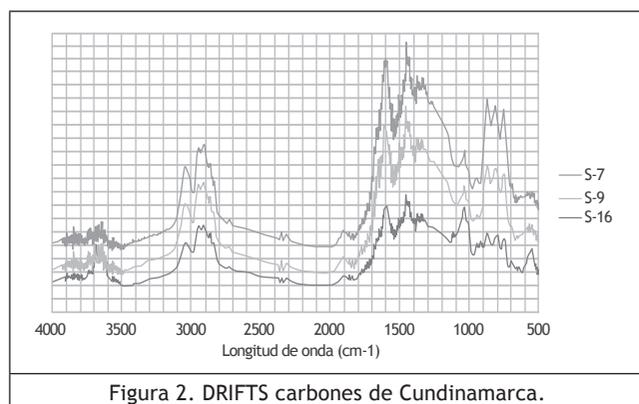


Figura 2. DRIFTS carbones de Cundinamarca.

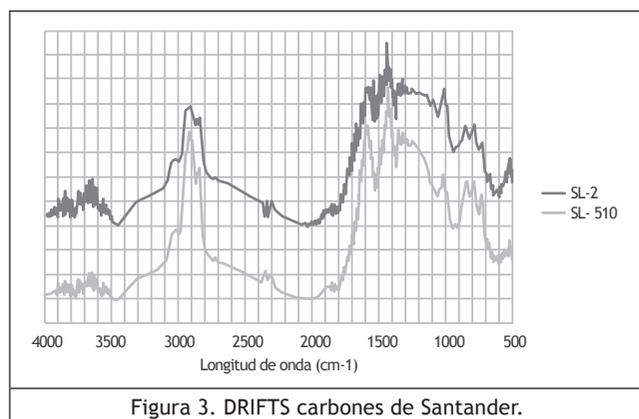


Figura 3. DRIFTS carbones de Santander.

La región correspondiente a 1600 cm<sup>-1</sup> esta asignada a las vibraciones de tensión del enlace C=C del anillo aromático. En los carbones de la región de Cundinamarca esta banda registra una fuerte intensidad que disminuye considerablemente en los carbones de la región de Santander. La banda correspondiente a la región del espectro entre 3000 y 2800 cm<sup>-1</sup> asociada con el enlace carbono-hidrógeno alifático, se encuentra en todas las muestras de carbones estudiados. En esta región se observan tres bandas asignadas en 2950 cm<sup>-1</sup> y 2850 cm<sup>-1</sup> a las vibraciones asimétricas de los grupos -CH<sub>3</sub> y -CH<sub>2</sub>, respectivamente, y a 2850 cm<sup>-1</sup> a las vibraciones simétricas de los grupos -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub>. Además, se observa que los carbones de Santander con mayor

contenido de hidrógeno son los que presentan una mayor absorción en estas bandas, a diferencia de los de la región de Cundinamarca (García CG, 2011).

En la región del espectro entre 1470 y 1400 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a las flexiones H-C-H (Solomon, 1982; Solomon, 1988), se observa una banda intensa en los carbones de Santander, que disminuye ligeramente en los de Cundinamarca y confirma que todos los carbones estudiados presentan unidades alquílicas. Estos resultados indican que los carbones de Santander tienen menor rango que los de Cundinamarca, lo cual se confirma teniendo en cuenta el diagrama de Van Krevelen discutido previamente, en el que se observan relaciones atómicas O/C similares con menores relaciones atómicas H/C para los carbones de Cundinamarca.

En la tabla 2 se observa que las muestras de Santander, que tienen altos contenidos de materia volátil (tabla 1) presentan temperaturas de máxima evolución de materia volátil menores que la de los carbones con contenidos bajos, como los carbones de Cundinamarca; debido a que los carbones de menor rango muestran mayor reactividad por la presencia de cadenas alquílicas, grupos funcionales y menor aromaticidad en su estructura, lo que favorece su actividad térmica a temperaturas más bajas.

En la tabla 3 figuran los resultados obtenidos en la carbonización de las muestras y la evaluación de los productos obtenidos por CRI y CSR. Se observa que los carbones de Cundinamarca (más maduros) tienen las conversiones más altas a carbonizados, los menores índices CRI y los mayores CSR.

	T MÁX (°C)	V MÁX (%/S)
S-7	515,86	0,01
S-9	507,90	0,01
S-16	503,07	0,02
SL-2	472,66	0,05
SL-510	477,13	0,05

	S-7	S-9	S-16	SL-2	SL-510
CRI	13,00	9,07	10,43	35,28	23,88
CSR	67,90	77,18	70,12	31,85	53,87
CONVERSIÓN, %	73	80	79	63	67

Para las mezclas propuestas se asume la aditividad que pueden presentar algunas características fisicoquímicas de los carbones y coques (Koszorek, 2009) como el índice de reactividad con CO<sub>2</sub> (CRI), la resistencia mecánica después de reacción con CO<sub>2</sub> (CSR), y el contenido de

cenizas y de azufre. El comportamiento aditivo de un parámetro cuantificable es útil en la predicción del comportamiento de una mezcla de acuerdo con su composición (Koszorek, 2009). En general, se supone que existe un comportamiento aditivo cuando la variación de una propiedad en función del contenido de uno de sus componentes es lineal, aunque existen pocas reglas para predecir con certeza si una propiedad es aditiva o no y en que extensión (Abril, 1998). Se propone como carbón base la muestra S-9 base, carbón coquizante, bajo volátil y cuyo comportamiento en el proceso de coquización produjo materiales con índices de calidad CRI y CSR excelentes.

Las mezclas con carbones de Cundinamarca C-1.1 (S-9 y S-7) y C-2.1 (S-9 y S-16), presentan en la banda correspondiente a la región en el espectro de 3200-3000 cm<sup>-1</sup> un pico bien definido y con mayor intensidad en comparación con las mezclas C-3.1 (S-9 y SL-510) y C-4.1 (S-9 y SL-2). Este pico se encuentra asociado con el enlace carbono-hidrógeno aromático, por lo que se puede afirmar que en las mezclas entre carbones de Cundinamarca la aromaticidad se debe a que las muestras precursoras son de mayor rango y por ende su organización estructural también lo es, como ya se discutió.

El análisis térmico de las mezclas se realizó teniendo en cuenta las condiciones establecidas para las muestras individuales. En las figuras 4 y 5 se muestran los termogramas y las curvas de velocidad de pérdida de volátiles y en la tabla 4 se presentan los parámetros derivados del análisis termogravimétrico para las mezclas, y se encuentra que la temperatura de máxima evolución de materia volátil en las mezclas C-1.1 y C-2.1 están por debajo de los 500 °C, dado que se utilizan carbones de Santander más reactivos por su alto contenido de materia volátil, baja aromaticidad y mayor cantidad de cadenas alquílicas en comparación con las mezclas C-3.1 y C-4.1, cuyas temperaturas de máxima evolución se encuentran por encima de 500 °C. Las mezclas que presentan alta aromaticidad exhiben una estabilidad térmica mayor, lo que promueve temperaturas de máxima evolución de materia volátil mayores con respecto a las mezclas C-1.1 y C-2.1.

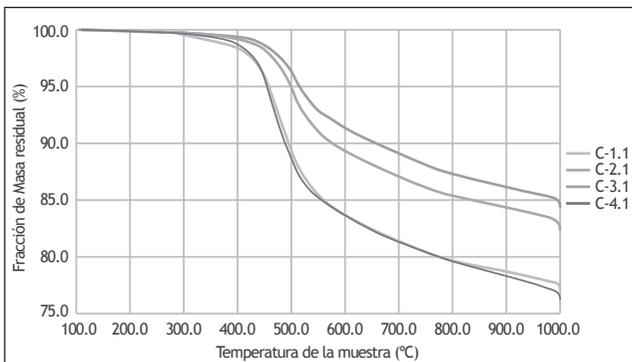


Figura 4. Termogramas mezclas carbones.

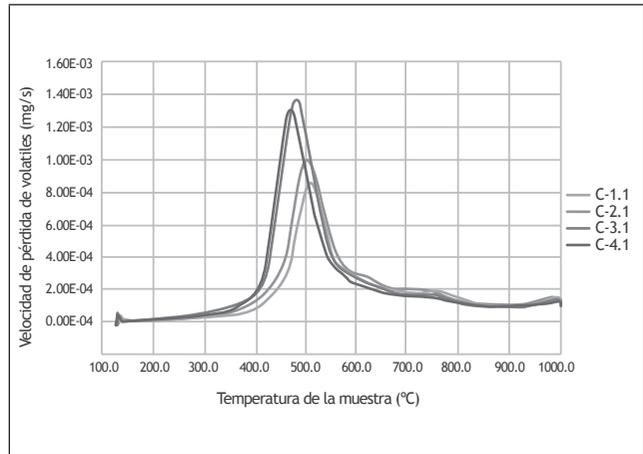


Figura 5. Curvas de velocidad de pérdida de masa mezclas.

Tabla 4. Características termogravimétricas de las mezclas.

	TMAX (°C)	VMAX (%/S)
C 1.1	479,47	0,02
C 2.1	470,36	0,02
C 3.1	510,34	0,01
C 4.1	503,01	0,02

En la tabla 5 se presentan los resultados de conversión a coque y los índices de calidad CRI y CSR para los productos, y se observa que los coques son de buena calidad. En la mezcla C-2.1, el índice de resistencia mecánica después de reacción con CO<sub>2</sub> evidencia la mayor disminución, debido a la incorporación del carbón SL-2, que tiene el mayor contenido de cenizas y materia volátil y menor aromaticidad. Esta mayor disminución indica una menor interacción entre los componentes de la mezcla.

Tabla 5. Evaluación de coques a partir de mezclas.

	C-1.1	C-2.1	C-3.1	C-4.1
CRI, %	16,37	21,85	11,57	11,18
CSR, %	70,56	60,53	71,68	75,58
CONVERSIÓN, %	77	81	73	81

La estructura aromática que muestra el carbón base (S-9) induce una alta aromaticidad en las mezclas que aumenta con el rango de los carbones complementarios utilizados (SL-2, SL-510, S-16 y S-7), lo que indica que las mezclas C-1.1 y C-2.1 que contienen carbones de Santander con menor aromaticidad (menor rango) presentan índices CRI entre 15 y 30 %, algo especial ya que las muestras SL-510 y SL-2 individualmente superaban el 35 % para este parámetro.

#### IV. CONCLUSIONES

Las muestras de Cundinamarca son carbones bituminosos bajo volátil, que se caracterizan por presentar alta aromaticidad, mayor rango y temperaturas más altas para la evolución de materia volátil. Los carbonizados obtenidos se caracterizan por su alto rendimiento en el proceso de coquización, baja reactividad con CO<sub>2</sub> y alta resistencia mecánica para lograr coque de muy alta calidad, por lo cual se sugiere aprovechar sus propiedades en mezclas con carbones coquizables, lo cual le da un valor agregado a estos excelentes carbones. Los carbones de Santander son bituminosos alto volátil que se caracterizan por presentar aromaticidad media y altas velocidades de evolución de materia volátil con un contenido de azufre mayor al 1 %; sus carbonizados, aunque no presentan buenos índices CRI y CSR, producen coque de buena calidad en mezclas con carbones de Cundinamarca.

El análisis termogravimétrico permitió identificar una tendencia general en la que la temperatura de máxima evolución de materia volátil y la aromaticidad de los productos obtenidos aumentaron al disminuir el contenido de materia volátil en las mezclas. El comportamiento térmico de las mezclas se encuentra estrechamente relacionado con el rango de los carbones precursores y se observa que los productos obtenidos cumplen con la mayor parte de los parámetros requeridos para la producción de coque metalúrgico.

#### V. REFERENCIAS

1. Álvarez, R., et al. (2007). An approach to blast furnace coke quality prediction. *Fuel*, 86(14), pp. 2159-2166.
2. Abril C., D. M. (1998). Obtención a nivel de laboratorio de coque formado para uso metalúrgico a partir de algunos carbones colombianos de tipo coquizable y no coquizable. Tesis. Universidad Nacional de Colombia.
3. Bertling, H., (1999). Coal and coke for blast furnaces. *ISIJ International (Japan)*, 39(7), pp. 617-624.
4. Díaz, J.d.J. et al. (2001). Estudio por DRIFTS de la oxidación en óxido nitroso de un carbón activado. *Revista Colombiana de Química*, 30(2).
5. Díez, M.A., Álvarez, R. & Barriocanal, C. (2002). Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *International Journal of Coal Geology*, 50(1-4), pp. 389-412.
6. Fuller, E.L. & N. Smyrl, R. (1990). Chemistry and structure of coals: hydrogen bonding structures evaluated by diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 44(3), pp. 10.
7. García, C.G. (2011). Estudio del comportamiento térmico del coque de petróleo y de sus mezclas con carbones bituminosos colombianos. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química. Sede Bogotá.
8. Guo, Y. & Bustin, R.M. (1998). Micro-FTIR spectroscopy of liptinite macerals in coal. *International Journal of Coal Geology*, 36(3-4), pp. 259-275.
9. Koch, A. et al. (1998). A study of carbonaceous char oxidation in air by semi-quantitative FTIR spectroscopy. *Fuel*, 77(6), pp. 563-569.
10. Koszorek, A. et al. (2009). Relationship between the technical parameters of cokes produced from blends of three Polish coals of different coking ability. *International Journal of Coal Geology*, 77(3-4), pp. 363-371.
11. Menéndez Díaz, J.Á. (1994). El coque de petróleo como aditivo en la producción de coques metalúrgicos. Instituto Nacional del Carbón (Incar).
12. Solomon, P.R. & Carangelo, R.M. (1982). FTIR analysis of coal: techniques and determination of hydroxyl concentrations. *Fuel*, 61(7), pp. 663-669.
13. Solomon, P.R. & Carangelo, R.M. (1988). FTIR analysis of coal: aliphatic and aromatic hydrogen concentration. *Fuel*, 67(7), pp. 949-959.
14. Speight, J.G. (1994) *The chemistry and technology of coal*. 270 Madison Avenue, New York. Marcel Dekker, Inc.