

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado en Ingeniería Energética

COMPORTAMIENTO TERMOPLÁSTICO DE LOS
MACERALES DE CARBONES COQUIZABLES Y SU
IMPLICACIÓN EN LAS PROPIEDADES DEL COQUE

TESIS DOCTORAL

Adrià Guerrero Costa

Abril 2017



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Comportamiento termoplástico de los macerales de carbones coquizables y su implicación en las propiedades del coque	Inglés: Thermoplastic behavior of coking coals macerals and their involvement in the coke properties.
2.- Autor	
Nombre: ADRIÀ GUERRERO COSTA	DNI/Pasaporte/NIE:
Programa de Doctorado: Ingeniería Energética	
Órgano responsable: Centro Internacional de Postgrado	

RESUMEN (en español)

El coque siderúrgico es una materia prima indispensable para la producción de hierro y acero. La disponibilidad y el alto precio de carbones de propiedades óptimas para la producción de coque de calidad, así como el desarrollo tecnológico para sustituir al coque por otros combustibles y agentes reductores en el horno alto, y el compromiso adoptado por la sociedad para reducir la emisión de gases de efecto invernadero, han obligado a la búsqueda de tecnologías alternativas que permitan obtener un coque de calidad reduciendo sus costes y las emisiones al medio ambiente.

Estos nuevos métodos pasan por una modificación de la mezcla de carbones y la incorporación, como materias primas secundarias, de residuos industriales orgánicos y biomasa, clasificada como *cero-emisor* de CO₂. La biomasa y el carbón vegetal suscitan un gran interés, dedicando a este último parte de la investigación de este trabajo. En este contexto se explora la adición de carbón vegetal a mezclas de carbones para la producción de coque siderúrgico y la preparación de briquetas Fe-Coque con materiales más económicos como finos de mineral de hierro y carbones poco coquizables.

Con el fin de profundizar en las modificaciones que sufre el carbón en su transformación a coque, esta tesis doctoral utiliza la microscopía óptica y otras técnicas adicionales para el seguimiento de las transformaciones de los macerales del carbón durante el proceso de carbonización, y su relación con el comportamiento termoplástico; haciendo hincapié en los componentes orgánicos, tradicionalmente considerados como inertes.

Para alcanzar este propósito se caracterizan carbones de diferente rango, composición maceral, propiedades químicas y termoplásticas, y procedencia geográfica, típicamente utilizados en la producción de coque metalúrgico mediante la técnica del Análisis *Scan* a nivel maceral. Se ha determinado un umbral de reflectancia de la inertinita que varía con el rango del carbón y determina su fusibilidad. Este umbral alcanza el mínimo para carbones con una reflectancia de la vitrinita en torno a 1,3%. A partir de este umbral se deduce que además de los macerales considerados tradicionalmente como semireactivos, también una parte significativa de la fusinita sufre transformaciones durante el proceso de coquización.

Se ha seleccionado una sub-serie de carbones para un estudio más exhaustivo de las transformaciones de los macerales durante la carbonización en las etapas críticas, pre-plástica, plástica y post-plástica; así como de la influencia de la incorporación de carbón



vegetal de granulometría controlada en el desarrollo de las propiedades termoplásticas del carbón y en las propiedades mecánicas y texturales de los coques resultantes.

La adición de carbón vegetal fino de granulometría controlada hasta un 15% provoca un deterioro en la fluidez y en la textura óptica de la matriz del coque, siendo mayor cuanto menor es el tamaño de partícula del carbón vegetal. Además del rango y las propiedades plásticas de la vitrinita, el balance entre el volumen de componentes reactivos e inertes es un factor determinante en la cantidad de aditivo aceptado. El carbón vegetal impide el crecimiento de las estructuras grafiticas, provoca discontinuidades que se propagan a través de la interfase inerte-matriz y produce un aumento de la reactividad a CO_2 y un deterioro de la resistencia mecánica.

Se han producido con éxito briquetas autorreductoras de Fe-Coque utilizando como fuente de carbono carbones de granulometría fina con propiedades coquizables pobres y carbón vegetal, consiguiendo una conversión completa de los óxidos de hierro a hierro metálico en el interior de la briqueta tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. La incorporación de este tipo de briquetas en el horno alto permite utilizar biomasa y reciclar finos de carbón, reduciendo las emisiones de CO_2 y aportando un valor añadido a su utilización en una siderurgia integral.

RESUMEN (en Inglés)

Metallurgical coke is an irreplaceable raw material used for the production of iron and steel. The shortage and high price of premium coals for the production of high quality coke, technological developments for the replacement of coke in the blast furnace by other fuels and reducing agents, and commitment of the society to reduce greenhouse gas emissions have redirected the focus of research towards alternative technologies that allow the production of high quality coke while reducing its costs and gas emissions to the environment.

These new methods involve the modification of coal blends and the incorporation, as secondary raw materials, of organic industrial waste and biomass, classified as zero-emissions of CO_2 . Biomass and charcoal are products of great interest, the latter form a significant part of this work. Accordingly this work explores the addition of charcoal to coal blends for the production of coke and the production of Fe-Coque briquettes with unexpensive materials such as iron ore fines and coals with poor coking properties.

In order to follow the modifications that coal undergoes during its transformation to coke, this doctoral thesis uses optical microscopy and other additional techniques to trace the transformations of coal macerals during the carbonization process, and to define their relation to their thermoplastic behavior with special emphasis on organic components, traditionally considered as inert.

In order to achieve this goal, coals typically used in the production of metallurgical coke of different rank, maceral composition, chemical and thermoplastic properties, and geographic origin, are characterized by scan analysis at maceral level. As a result a threshold of inertinite reflectance was established. This determines inertinite fusibility and varies with coal rank, reaching the minimum value for coals with a vitrinite reflectance of around 1.3%. From this determination it is concluded that in addition to the macerals traditionally considered as semi-reactive, a significant part of the fusinite also undergoes transformations during the coking process.

A sub-series of coals has been selected for a more detailed study of the transformations



of the macerals in stages critical for the carbonization process i.e., the pre-plastic, plastic and post-plastic stages and of the influence of the incorporation of controlled grain-sized charcoal on the development of coal thermoplastic behavior, and on the mechanical and textural properties of the resulting cokes.

It was observed that the addition of up to 15% of fine-sized charcoal causes a suppression of fluidity and a decrease in the optical texture size of the coke matrix, and that the smaller the particle size of the charcoal, the greater this effect. In addition to the coal rank and plastic properties of vitrinite, the balance between the volume of reactive and inert components is a determining factor in the amount of the charcoal accepted by a blend. Charcoal prevents the growth of graphite structures and produces discontinuities that propagate at the inert-matrix interface, causing an increase in CO₂ reactivity and a deterioration of mechanical strength.

In this study Fe-Coke self-reducing briquettes were successfully produced using fine-grained coals with poor coking properties and charcoal as carbon source. The briquettes treated at 1000 °C achieved the complete conversion of the iron oxides to metallic iron. The incorporation of this type of Fe-Coke briquettes in the blast furnace allows the use of biomass and recycled coal fines, thereby contributing to a reduction of CO₂ emissions and giving added value to their use in a sustainable integrated steel-making industry.

**SR. DIRECTOR DE DEPARTAMENTO DE ENERGIA
SR. PRESIDENTE DE LA COMISIÓN ACADÉMICA DEL PROGRAMA DE DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÉTICA**

***How are you so burnt
when you're barely on fire?***

Hole - Malibu

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento, en primer lugar, a mis directoras de tesis, las doctoras Ángeles Gómez Borrego y María Antonia Díez Díaz-Estébanez, por todo lo que me han enseñado, la ayuda, la paciencia que han tenido conmigo y el no darme por un caso perdido durante todo este tiempo.

Al Dr. Jorge Parrondo Gayo, profesor del Departamento de Energía de la Universidad de Oviedo, por la tutoría de esta memoria de investigación.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitir la realización de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón, y especialmente al director del centro durante mi estancia en éste, Juan Manuel Díez Tascón.

Al Dr. Carlos Abanades por el apoyo recibido durante el último año en el INCAR.

También quiero expresar mi gratitud a RFCS (Research Funds for Coal and Steel) y al Ministerio de Economía y Competitividad en colaboración con el CNPq de Brasil por la financiación de este trabajo a través de los proyectos RFC-PR-09024 y PIB2010BZ-00418, respectivamente.

A los doctores Eduardo Osório y Antonio Vilela, y a todo el equipo del LaSid – especialmente a Bruno, Daniel e Ismael - de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul por permitirme realizar una estancia en su departamento y tratarme como si fuese uno más del equipo.

También quiero agradecer a Pedro y toda la familia Orellana – Regón por acogerme en su casa y hacerme sentir uno más de la familia.

A todo el personal del Instituto Nacional del Carbón y a mis compañeros del laboratorio de petrografía, José Ramón y Dionisio, y a la doctora Isabel Suárez-Ruiz por enseñarme, atenderme y ayudarme siempre que he tenido la más mínima duda delante del microscopio.

A mis compañeros de despacho, a los del grupo del desayuno y a los que han sido más que compañeros de trabajo durante todos estos años y ahora son amigos de por vida.

Escribir esta tesis no sólo ha sido una cuestión científica, han sido años de aprendizaje dentro y fuera del laboratorio, ha sido experiencias buenas y malas, que me han hecho evolucionar y crecer.

Por todo ello también quería agradecer lo vivido y lo aprendido fuera del laboratorio a la Dra. Paula Yagüe por ser una persona excepcional y demostrarme que el *Rock n Roll* y la ciencia no están reñidos. A las grandes personas que he conocido en Asturias y que tengo el honor de llamar amigos, y a los que dejé en casa y me esperaban a la vuelta. Gracias a vosotros ahora tengo dos sitios a los que llama hogar.

A Rebeca, por aparecer en el momento más inesperado y lanzarse conmigo a vivir todas las aventuras que se nos pongan por delante. Te quiero y te admiro.

Por último, quería agradecer a mis padres y a mi hermana por el amor, el cariño y la paciencia infinita que tienen conmigo. Espero que estéis orgullosos.

Sin todos y cada uno de vosotros estas páginas estarían en blanco.

RESUMEN

El coque siderúrgico es una materia prima indispensable para la producción de hierro y acero. La disponibilidad y el alto precio de carbones de propiedades óptimas para la producción de coque de calidad, así como el desarrollo tecnológico para sustituir al coque por otros combustibles y agentes reductores en el horno alto, y el compromiso adoptado por la sociedad para reducir la emisión de gases de efecto invernadero, han obligado a la búsqueda de tecnologías alternativas que permitan obtener un coque de calidad reduciendo sus costes y las emisiones al medio ambiente.

Estos nuevos métodos pasan por una modificación de la mezcla de carbones y la incorporación, como materias primas secundarias, de residuos industriales orgánicos y biomasa, clasificada como *cero-emisor* de CO₂. La biomasa y el carbón vegetal suscitan un gran interés, dedicando a este último parte de la investigación de este trabajo. En este contexto se explora la adición de carbón vegetal a mezclas de carbones para la producción de coque siderúrgico y la preparación de briquetas Fe-Coque con materiales más económicos como finos de mineral de hierro y carbones poco coquizables.

Con el fin de profundizar en las modificaciones que sufre el carbón en su transformación a coque, esta tesis doctoral utiliza la microscopía óptica y otras técnicas adicionales para el seguimiento de las transformaciones de los macerales del carbón durante el proceso de carbonización, y su relación con el comportamiento termoplástico; haciendo hincapié en los componentes orgánicos, tradicionalmente considerados como inertes.

Para alcanzar este propósito se caracterizan carbones de diferente rango, composición maceral, propiedades químicas y termoplásticas, y procedencia geográfica, típicamente utilizados en la producción de coque metalúrgico

mediante la técnica del Análisis *Scan* a nivel maceral. Se ha determinado un umbral de reflectancia de la inertinita que varía con el rango del carbón y determina su fusibilidad. Este umbral alcanza el mínimo para carbones con una reflectancia de la vitrinita en torno a 1,3%. A partir de este umbral se deduce que además de los macerales considerados tradicionalmente como semireactivos, también una parte significativa de la fusinita sufre transformaciones durante el proceso de coquización.

Se ha seleccionado una sub-serie de carbones para un estudio más exhaustivo de las transformaciones de los macerales durante la carbonización en las etapas críticas, pre-plástica, plástica y post-plástica; así como de la influencia de la incorporación de carbón vegetal de granulometría controlada en el desarrollo de las propiedades termoplásticas del carbón y en las propiedades mecánicas y texturales de los coques resultantes.

La adición de carbón vegetal fino de granulometría controlada hasta un 15% provoca un deterioro en la fluidez y en la textura óptica de la matriz del coque, siendo mayor cuanto menor es el tamaño de partícula del carbón vegetal. Además del rango y las propiedades plásticas de la vitrinita, el balance entre el volumen de componentes reactivos e inertes es un factor determinante en la cantidad de aditivo aceptado. El carbón vegetal impide el crecimiento de las estructuras grafíticas, provoca discontinuidades que se propagan a través de la interfase inerte-matriz y produce un aumento de la reactividad a CO₂ y un deterioro de la resistencia mecánica.

Se han producido con éxito briquetas autorreductoras de Fe-Coque utilizando como fuente de carbono carbones de granulometría fina con propiedades coquizables pobres y carbón vegetal, consiguiendo una conversión completa de los óxidos de hierro a hierro metálico en el interior de la briqueta tratada a 1000 °C. La incorporación de este tipo de briquetas en el horno alto permite utilizar biomasa y reciclar finos de carbón, reduciendo las emisiones de CO₂ y aportando un valor añadido a su utilización en una siderurgia integral.

ABSTRACT

Metallurgical coke is an irreplaceable raw material used for the production of iron and steel. The shortage and high price of premium coals for the production of high quality coke, technological developments for the replacement of coke in the blast furnace by other fuels and reducing agents, and commitment of the society to reduce greenhouse gas emissions have redirected the focus of research towards alternative technologies that allow the production of high quality coke while reducing its costs and gas emissions to the environment.

These new methods involve the modification of coal blends and the incorporation, as secondary raw materials, of organic industrial waste and biomass, classified as zero-emissions of CO₂. Biomass and charcoal are products of great interest, the latter form a significant part of this work. Accordingly this work explores the addition of charcoal to coal blends for the production of coke and the production of Fe-Coque briquettes with unexpensive materials such as iron ore fines and coals with poor coking properties.

In order to follow the modifications that coal undergoes during its transformation to coke, this doctoral thesis uses optical microscopy and other additional techniques to trace the transformations of coal macerals during the carbonization process, and to define their relation to their thermoplastic behavior with special emphasis on organic components, traditionally considered as inert.

In order to achieve this goal, coals typically used in the production of metallurgical coke of different rank, maceral composition, chemical and thermoplastic properties, and geographic origin, are characterized by scan analysis at maceral level. As a result a threshold of inertinite reflectance was established. This determines inertinite fusibility and varies with coal rank,

reaching the minimum value for coals with a vitrinite reflectance of around 1.3%. From this determination it is concluded that in addition to the macerals traditionally considered as semi-reactive, a significant part of the fusinite also undergoes transformations during the coking process.

A sub-series of coals has been selected for a more detailed study of the transformations of the macerals in stages critical for the carbonization process i.e., the pre-plastic, plastic and post-plastic stages and of the influence of the incorporation of controlled grain-sized charcoal on the development of coal thermoplastic behavior, and on the mechanical and textural properties of the resulting cokes.

It was observed that the addition of up to 15% of fine-sized charcoal causes a suppression of fluidity and a decrease in the optical texture size of the coke matrix, and that the smaller the particle size of the charcoal, the greater this effect. In addition to the coal rank and plastic properties of vitrinite, the balance between the volume of reactive and inert components is a determining factor in the amount of the charcoal accepted by a blend. Charcoal prevents the growth of graphite structures and produces discontinuities that propagate at the inert-matrix interface, causing an increase in CO₂ reactivity and a deterioration of mechanical strength.

In this study Fe-Coke self-reducing briquettes were successfully produced using fine-grained coals with poor coking properties and charcoal as carbon source. The briquettes treated at 1000 °C achieved the complete conversion of the iron oxides to metallic iron. The incorporation of this type of Fe-Coke briquettes in the blast furnace allows the use of biomass and recycled coal fines, thereby contributing to a reduction of CO₂ emissions and giving added value to their use in a sustainable integrated steel-making industry.

ÍNDICE

	<u>Pag</u>
1. ESTRUCTURA DE LA TESIS	3
2. INTRODUCCIÓN.....	7
2.1 Carbón: definición, composición y clasificación.....	10
2.1.1 Composición microscópica del carbón	14
2.1.1.1 Descripción de los grupos macerales	15
2.2 La petrografía como herramienta en la industria del carbón	18
2.3 Carbón coquizable.....	19
2.4 Proceso de coquización.....	22
2.4.1 Reactividad de los macerales durante el proceso de carbonización.....	25
2.5 Coque siderúrgico: características y funciones en el horno alto	27
2.6 Retos asociados a la industria siderúrgica en la producción de coque: aditivos de coquización y procesos alternativos	31
2.6.1 Incorporación de biomasa en briquetas auto-reductoras de Ferro-Coque para procesos siderúrgicos alternativos en el horno alto.....	34
3.OBJETIVOS	39
4.EXPERIMENTAL.....	41
4.1 Materiales	41
4.1.1 Carbón	41
4.1.2 Carbón Vegetal.....	42
4.1.3 Coques y semicoques	43
4.1.4 Cal y melaza	43
4.2 Caracterización Química del Carbón	43
4.2.1 Análisis Inmediato	43
4.2.2 Análisis Elemental.....	44
4.3 Caracterización petrográfica de los carbones	45
4.3.1 Análisis Scan	45

4.4	Plastometría Gieseler.....	47
4.5	Análisis termogravimétrico (TG).....	49
4.6	Preparación y carbonización a escala de laboratorio de carbones y mezclas	50
4.6.1	Preparación de mezclas carbón-biomasa	50
4.6.1.1	Molienda y Tamizado	50
4.6.1.2	Filtrado de la fracción fina	52
4.6.2	Carbonizaciones en horno tubular	53
4.6.3	Cálculo del volumen de “inclusiones inertes” en las mezclas	53
4.6.4	Densidad real	54
4.7	Propiedades y estructura del coque.....	54
4.7.1	Microresistencia mecánica.....	55
4.7.2	Reactividad en atmosfera de CO2	55
4.7.3	Análisis de textura óptica de coques y semicoques.....	58
4.7.4	Ordenamiento estructural mediante espectroscopía Raman	64
4.8	Preparación, caracterización y comportamiento térmico de briquetas autorreductoras y de hierro-coque	65
4.8.1	Materiales y fabricación	65
4.8.2	Carbonización de las briquetas	67
4.8.3	Resistencia mecánica de las briquetas.....	68
4.8.4	Determinación de las especies de hierro presentes en las briquetas.....	69
4.8.4.1	Espectrometría Mössbauer.....	70
4.8.4.2	Análisis químico por vía húmeda	70
5.	CARACTERIZACIÓN DE LOS MACERALES DE CARBONES COQUIZABLES PARA EL SEGUIMIENTO DE SUS TRANSFORMACIONES DURANTE EL PROCESO DE CARBONIZACIÓN	71
5.1	Origen y distribución de los carbones	72
5.2	Características de los carbones	72
5.3	Análisis Scan a nivel maceral.....	75
5.3.1	Aplicación del análisis Scan a nivel maceral y comparación con los métodos petrográficos clásicos.....	75
5.3.2	Análisis Scan a nivel maceral de los carbones estudiados	80
5.3.3	Identificación de mezclas.....	91
5.4	Características de los carbones en relación a su procedencia	97
5.5	Conclusiones.....	103
6.	SEGUIMIENTO DE LAS TRANSFORMACIONES MACERALES DURANTE EL PROCESO DE CARBONIZACIÓN	105
6.1	Características de los carbones	105
6.2	Desvolatilización de los carbones a temperatura programada.....	113
6.3	Transformación de la textura óptica durante la pirólisis	116
6.4	Análisis Scan y textural de los coques.	121

	Pag
6.5 Orden estructural de los componentes de la textura óptica determinado mediante espectroscopía Raman	123
6.6 Determinación de la cantidad de inertinita no reactiva a partir de parámetros petrográficos.....	126
6.7 Extensión del modelo a otros carbones y coques.....	134
6.8 Conclusiones.....	144
7. INFLUENCIA DE LOS INERTES FINOS ORGÁNICOS EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS, TERMOPLÁSTICAS Y MECÁNICAS DE LOS CARBONES DE COQUE.....	147
7.1 Características de los componentes de las mezclas	148
7.1.1 Características de los carbones.....	148
7.1.2 Características del carbón vegetal	151
7.2 Influencia de la adición de carbón vegetal en la fluidez del carbón	155
7.2.1 Relación entre la fluidez y la cantidad de inertes.....	162
7.3 Diferenciación entre carbón vegetal y la inertinita del carbón en los semicoques.....	170
7.3.1 Variación de las inclusiones inertes en los semicoques	173
7.4 Influencia de la adición de carbón vegetal en la textura óptica de los semicoques.....	175
7.4.1 Relación entre fluidez y textura óptica del semicoque	188
7.4.2 Influencia de la adición de carbón vegetal en la textura óptica del coque. Otros ejemplos.	189
7.5 Influencia de la adición de carbón vegetal en la micro-resistencia mecánica del coque	195
7.6 Influencia de la adición de carbón vegetal en la reactividad en atmosfera de CO ₂	207
8. BRIQUETAS DE Fe-COQUE PARA LA SUBSTITUCIÓN PARCIAL DEL COQUE METALÚRGICO EN EL HORNO ALTO	219
8.1 Características de los componentes de las briquetas	220
8.2 Elaboración de las mezclas y composición de las briquetas.....	223
8.3 Carbonización de las briquetas	225
8.4 Evolución de las especies de hierro durante la carbonización (transformación de briquetas autorreductoras a briquetas de Ferro-Coque).....	230
8.5 Morfología y textura de las briquetas.....	232
8.5.1 Textura óptica de las briquetas.....	233
8.6 Resistencia Mecánica de las Briquetas.....	241
8.7 Conclusiones.....	246
8.8 Bibliografía	249

	Pag
9. CONCLUSIONES.....	247
BIBLIOGRAFÍA.....	251
Normas para la caracterización de carbones y coques.....	266
ANEXO I: Lista de figuras y tablas.....	269
Lista de figuras.....	269
Lista de tablas.....	282
ANEXO II: Resultados del análisis <i>Scan</i> de las muestras estudiadas	287
ANEXO III: Publicaciones.....	309

1. ESTRUCTURA DE LA TESIS

La presente tesis doctoral describe el comportamiento termoplástico y las transformaciones que sufren los componentes individuales de carbones coquizables, utilizados en mezclas industriales, durante el proceso de carbonización y su implicación en las propiedades del coque. En esta tesis se presentan los resultados más relevantes obtenidos durante todo el periodo de investigación, estructurados tal y como se muestra en la Figura 1.1. La validez y relevancia de estos resultados se apoya en la publicación de estos resultados en diferentes artículos científicos (4) de revistas internacionales, así como en comunicaciones a congresos tanto de ámbito nacional como internacional. El listado de comunicaciones a congresos y una copia de los artículos producidos se recogen en el *Anexo II*.

En el capítulo introductorio (*Capítulo 2*) se presenta un resumen del contexto, las aplicaciones y los nuevos retos que se presentan en el estudio de las propiedades termoplásticas de los macerales y su importancia en la producción de coque, así como la predicción del comportamiento de las mezclas de carbones y de nuevas materias primas secundarias utilizadas en la industria siderúrgica, especialmente el carbón vegetal. En este contexto se destaca la importancia del desarrollo de nuevos métodos analíticos dentro del campo de la petrografía y de nuevos parámetros que nos permitan predecir el comportamiento del coque.

A continuación se detallan los objetivos (*Capítulo 3*), así como una descripción de los materiales y equipos utilizados durante el desarrollo experimental de la tesis (*Capítulo 4*).

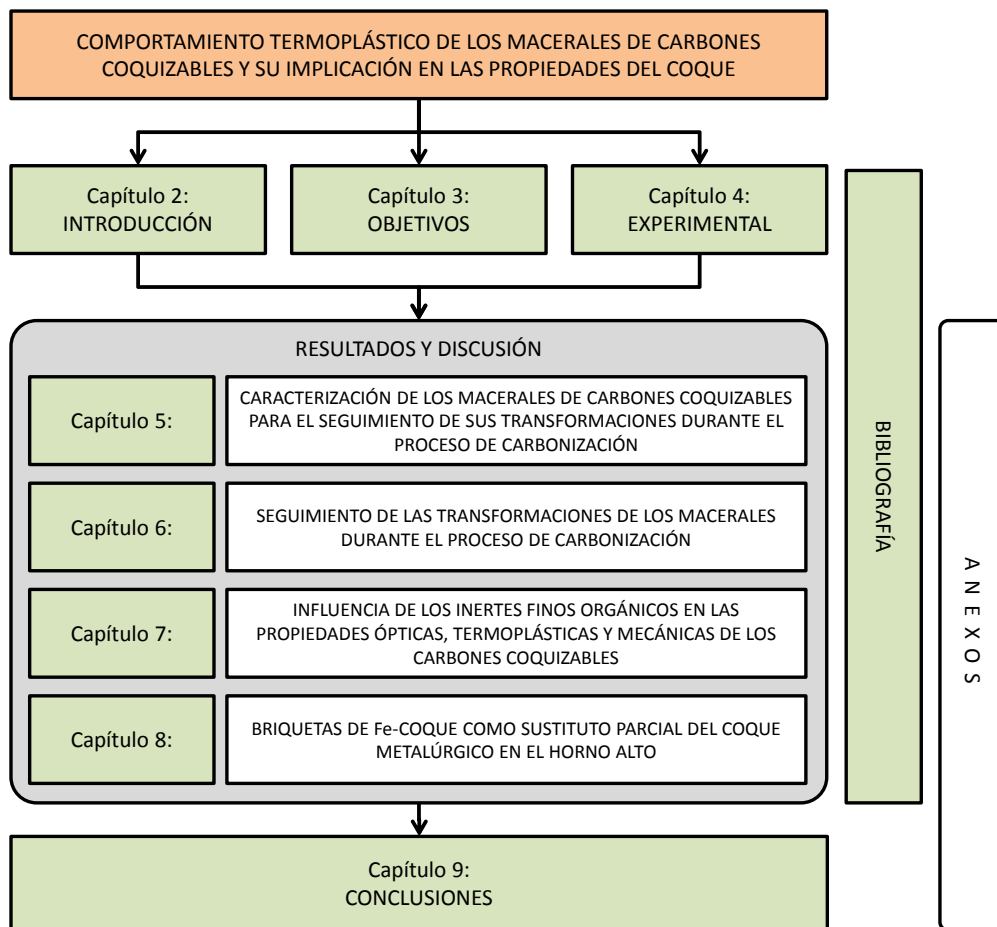


Figura 1.1.- Estructura de la tesis doctoral.

Los resultados y su discusión se presentan en 4 capítulos, que contienen los resultados más relevantes de la investigación y las principales conclusiones extraídas. El *Capítulo 5* contiene la descripción y caracterización petrográfica exhaustiva mediante la técnica del análisis *Scan* a nivel maceral de un amplio abanico de carbones de diferentes propiedades y procedencias. A partir de los

resultados de estos análisis se discute la eficiencia del método en factores como la identificación de mezclas y se definen nuevos parámetros útiles en la descripción de carbones y la predicción del comportamiento de los coques.

El *Capítulo 6* se centra en la relevancia de la fluidez de una selección de carbones, así como de los análisis petrográficos de composición y textura óptica de las muestras obtenidas en diferentes etapas críticas del proceso de coquización (semicoques), relacionando los parámetros que definen la fluidez y la composición maceral de los carbones, el desarrollo de la textura óptica de los semicoques y la relación entre las partículas inertes y la matriz de los coques.

En el *Capítulo 7* se presenta la influencia de la adición de partículas de carbón vegetal en las características de los coques, describiendo el efecto que tienen tanto la cantidad como el tamaño de las partículas añadidas en la fluidez del carbón, la resistencia mecánica o la reactividad química de los coques en función de las propiedades del carbón de partida y del análisis detallado de la textura óptica de los coques.

En el *Capítulo 8* se elaboran y analizan briquetas autorreductoras de Fe-Coque aditivadas con carbón vegetal en diversas proporciones. Mediante la carbonización a diferentes temperaturas programadas se analiza y describe el proceso de transformación de los macerales, la reducción de los minerales de hierro y parámetros como la reactividad química y la resistencia mecánica, así como el efecto que tiene el carbón vegetal sobre el comportamiento de las briquetas.

Finalmente, en el *Capítulo 9* se resumen las principales conclusiones que se derivan de este trabajo de tesis y a continuación se recogen todas las referencias bibliográficas citadas en los capítulos anteriores.

En el anexo, se incluye material suplementario a la tesis como son los resultados detallados del análisis *Scan* a nivel maceral de todas las muestras analizadas en el *Capítulo 4*, así como las publicaciones y un listado de las comunicaciones a congresos antes mencionadas.

2. INTRODUCCIÓN

El comportamiento de los macerales del carbón durante el proceso de coquización ha sido motivo de investigación desde principios del siglo XX, cuando se constató que el carbón estaba constituido por diferentes componentes orgánicos a nivel microscópico –macerales- (*Stopes, 1935*), los cuales tienen un comportamiento diferenciado durante este proceso, que definirá las propiedades del coque metalúrgico (*Ammosov et al., 1959; Schapiro et al., 1964*). A grandes rasgos, las propiedades del coque vienen determinadas por una de las propiedades más importantes y exclusiva de los carbones bituminosos o hullas, su capacidad de fundir, reorganizar su estructura carbonosa en estructuras grafiticas y resolidificar en un semicoque. Esta propiedad se la confieren el rango y los diferentes constituyentes orgánicos de este tipo de carbones. Así, los componentes que pasen por esta etapa fluida contribuyen a la formación de la matriz del coque (componentes o macerales reactivos), y aquellos que no desarrollen fluidez permanecerán como inertes, y quedarán inmersos en la matriz del coque. A razón de este comportamiento, uno de los principales objetivos, que se mantiene a día de hoy, es el de calificar y cuantificar la reactividad termoquímica de los macerales y de los diferentes aditivos que se pueden utilizar en las mezclas de coque, ya que, tanto la relación entre inclusiones inertes y matriz como la textura óptica de la matriz están relacionadas con parámetros que determinan las propiedades del coque, tales como la reactividad química o la resistencia mecánica (*Díez, 2016; Díez et al., 2002; Mackowsky, 1977; Marsh y Clarke, 1986*).

Al aspecto anterior hay que añadir, que los intereses de la industria siderúrgica están relacionados con factores medioambientales y económicos. Así,

en las últimas décadas, se le ha sumado el compromiso que han adoptado los países del primer mundo, especialmente a partir de la firma del protocolo de Kioto en 2005, reforzado con el acuerdo de París en 2016, de reducir la emisión de gases de efecto invernadero. En este apartado, la industria siderúrgica integral, a través de la producción de acero por la ruta del horno alto y convertidor con oxígeno, juega un papel importante, ya que es una de las mayores responsables en la emisión de CO₂ a la atmósfera en fuentes fijas. Se estima que la contribución de la industria del acero a las emisiones de gases de efecto invernadero está en un 4-5% del *total* (Birat, 2002; Kundak et al., 2009). La producción mundial de acero en 2015 fue de 1621 Mt y las emisiones de CO₂ derivadas de su producción de 3013 Mt por año (Wolrdsteel, 2016; 2015). De esta producción de acero, aproximadamente un 71% proviene del hierro fundido por la ruta del horno alto y del cubilote, siendo el consumo de coque metalúrgico de unos 709 Mt y necesitando coquizar 1071 Mt de carbón coquizable a nivel mundial (IEA, 2015).

El factor económico está motivado por la cada vez mayor escasez de carbones aptos para la producción de coque siderúrgico de calidad que alimente el horno alto, lo que incrementa el coste de fabricación de coque. Este hecho hace que se hayan implantado tecnologías para la sustitución parcial del coque en el horno alto por otros combustibles y agentes reductores y, así, potenciar las funciones que este material desempeña como soporte de la carga y agente permeable de los gases, de la escoria y del hierro líquido. La sustitución parcial del coque implica una reducción de la cantidad necesaria y una demanda de un coque de mejor calidad; estando esta calidad indudablemente relacionada con su estructura y porosidad. Todos estos factores han obligado al desarrollo de métodos alternativos que permitan obtener un coque de calidad, reduciendo sus costes y las emisiones de CO₂, e incrementando el rendimiento del horno alto. De forma general, se estima que el coste de la producción de coque supone un 40% del coste de fabricación de arrabio (Casagrande et al., 2011) y un 70% del coste de las materias primas (Prasad et al., 2010).

Estos métodos en el proceso de coquización convencional van desde la mezcla de carbones con diferentes propiedades y capacidad de coquización a la incorporación en la mezcla de subproductos y residuos diversos en estado sólido, semisólido y líquido (breas, alquitranes, aceites, finos de coque, plásticos, etc.) y

otros materiales de origen biológico, no fósil y “neutros” desde el punto de vista del ciclo del carbono, como la biomasa o el carbón vegetal, que sustituyen parcialmente a los combustibles fósiles (Ariyama et al., 2005; Matsumura et al., 2008), permitiendo el ahorro de carbón coquizable y la reducción del impacto ambiental. De estos aditivos, en los últimos años, tanto la biomasa como el carbón vegetal ha suscitado un gran interés para su utilización en el proceso de coquización y en el horno alto (Hanrot et al., 2009; MacPhee et al., 2009; Pohlmann et al., 2010), ya que se considera que las emisiones generadas tienen un balance neutro de CO₂ (Junginder et al., 2011). El CO₂ liberado en los procesos de conversión de la biomasa y de los productos derivados de ella forma parte de la atmósfera actual (CO₂ absorbido y liberado continuamente por plantas y árboles durante su crecimiento), a diferencia del CO₂ emitido por la utilización de los combustibles fósiles, que ha estado capturado en el subsuelo durante millones de años y es liberado en un corto periodo de tiempo. Otro método para incorporar subproductos y residuos industriales, materiales económicos (finos de hierro y carbones con pobres propiedades coquizables) y materiales neutros (biomasa, carbón vegetal) en el horno alto, es la preparación de materiales compuestos para la producción de briquetas auto-reductoras, aumentando así la eficiencia del horno alto, reutilizando desechos y reduciendo las emisiones de gases de efecto invernadero.

No obstante, cualquier tipo de pre-tratamiento o incorporación de aditivos al carbón, que alteren los procesos físicos y químicos, modificará el desarrollo de la fluidez del carbón (Clemens and Matheson, 1995; Díez et al., 2012, 1998; Díez et al., 2009; Fernández et al., 2009; Gayo et al., 2016; Menéndez et al., 1996; Sakurovs, 2000). Por este motivo, el estudio del comportamiento de la biomasa y más concretamente del carbón vegetal durante el proceso de coquización, es de gran importancia, para poder establecer su uso en la industria siderúrgica.

A nivel microscópico, el proceso mediante el cual la biomasa se transforma en carbón vegetal se asemeja, de algún modo, a los procesos de formación de la inertinita en el carbón (Diessel, 1992), a pesar de que el carbón vegetal no ha estado sometido a un proceso de carbonificación, y de que las partículas de carbones vegetales industriales presentan una menor variabilidad que las formadas en la naturaleza durante incendios forestales (Scott and Glasspool, 2007) o después de una gran exposición a procesos oxidantes en las turberas de

climas fríos (*Taylor et al., 1989*). Esta similitud es de gran utilidad para establecer el comportamiento del carbón vegetal en las mezclas con carbones coquizables.

Esta memoria se centra en un estudio detallado del comportamiento que tienen los diferentes macerales durante el proceso de carbonización. Se utiliza carbón vegetal de propiedades controladas para explorar la incorporación de biomasa en el proceso de coquización sin deterioro del producto final. En este aspecto la utilización de carbón vegetal no se ha considerado solamente por sus beneficios medioambientales y económicos, sino como material equivalente a la inertinita, permitiéndonos observar el papel que juega este maceral en la producción de coque. En esta tesis también se dedica un capítulo a la incorporación de carbón vegetal en la producción de briquetas auto-reductoras, utilizadas en procesos siderúrgicos alternativos, con el fin de reducir materiales de alto coste. Para todo ello se han utilizado diversas técnicas de análisis químico y físico de los materiales, destacando el importante papel que juega la petrografía del carbón y de sus productos derivados en la caracterización e interrelación de las diferentes propiedades de estos materiales.

Para poder tener una mejor comprensión de los resultados y del análisis de los mismos que se presenta en esta tesis, a continuación describiremos brevemente conceptos básicos en cuanto a origen, terminología y clasificación de carbones, el proceso de coquización, propiedades y características principales del coque, de la biomasa y del carbón vegetal, y sus aplicaciones en la industria siderúrgica.

2.1 Carbón: definición, composición y clasificación

La Asociación Española de Normalización (AENOR) define el carbón como “una roca sedimentaria combustible, formada a partir de restos fósiles de plantas descompuestas y consolidadas bajo terrenos de cobertura (*UNE 32101, 1990*).

La acumulación y transformación de restos vegetales en un ambiente pobre en oxígeno y su posterior enterramiento, que somete a la materia orgánica a presiones y temperaturas crecientes establece diferencias entre unos carbones y otros. Debido a este incremento de presión y temperatura la materia orgánica

desprende agua, gases (H_2 , O_2 , CO , CO_2) e hidrocarburos ligeros, mientras el producto sólido va quedando enriquecido en carbono. Del tipo de materia orgánica de partida y la intensidad de las transformaciones posteriores dependerán sus características y propiedades.

Las tres características fundamentales de un carbón son:

- El grado, que indica la relación entre materia orgánica y materia mineral que presenta la roca y está relacionado con las condiciones de sedimentación.
- El tipo, que viene determinado por la composición maceral, distinguiéndose dos grandes tipos: húmico – donde dominan los procesos de humificación (*degradación en ambientes pobres en oxígeno*)- y sapropélico –formado por procesos de putrefacción-.
- El rango, que es la característica que nos da información sobre el grado de evolución alcanzado y es función del enterramiento y la temperatura. El rango determina la clase.

El grado, tipo y clase de un carbón no son aspectos independientes entre sí, pero el conocimiento de los tres nos permite una correcta caracterización del carbón y una predicción de su comportamiento en un determinado uso industrial

Históricamente, las clasificaciones se desarrollaron generalmente para carbones del hemisferio norte y no son de aplicación universal. Por este motivo Naciones Unidas, a través de la Comisión Económica para Europa (ECE-UN) trabajó en el diseño de una clasificación de las rocas carbonosas que tuviera en cuenta los tres aspectos antes mencionados (grado, tipo y clase) y que pudiera aplicarse a cualquier roca carbonosa o carbón (*United Nations Economic Commission for Europe -UNECE-, 1998;Figura 2.1*). Esta clasificación establece que un carbón, para ser considerado como tal, ha de tener menos de 50% en cenizas, y, además, tiene en cuenta la composición maceral para determinar si los carbones son ricos en vitrinita, inertinita o liptinita (sapropélicos). Las clases se establecen en función del poder calorífico a bajos rangos y de la reflectancia de la vitrinita, siendo precisamente la inclusión de este parámetro óptico lo que permite clasificar carbones de diferente procedencia y diferente tipo, ya que es independiente de la composición maceral. Un sistema similar aunque algo más

simplicado es el que se establece en la norma *ISO 11760:2005*. En este caso se habla de carbones de muy bajo, bajo, medio y alto contenido en cenizas, en lugar de hablar de grado, y de contenido en vitrinita alto medio y bajo, asumiendo que en la mayoría de los casos lo que no es vitrinita en un carbón, es inertinita, y las clases se establecen en función de la reflectancia de la vitrinita.

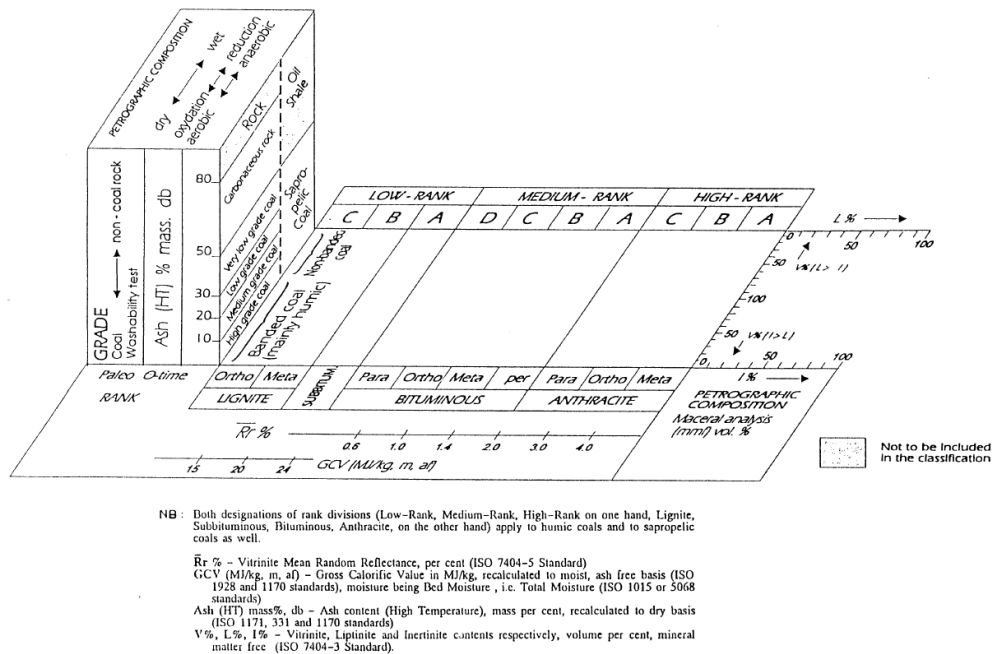


Figura 2.1.- Clasificación internacional de los carbones de capa (UNECE, 1998 en Alpern y Lemos de Sousa, 2002).

El rango, quizá sea el aspecto más importante a tener en cuenta en la caracterización de carbones. Con el aumento de la presión y la temperatura el carbón va cambiando su composición química, principalmente a través de la pérdida de H₂O, CO₂ e hidrocarburos ligeros; lo que lleva aparejado una reducción del contenido en H y O y un aumento del C en la estructura. Estas transformaciones conducen a una pérdida de compuestos volátiles, un aumento del poder calorífico y un aumento de la reflectancia de este material. Por lo que estos parámetros junto con el contenido en C, H y O se consideran parámetros de

rango (Taylor et al., 1998; Teichmüller, 1982; Van Krevelen, 1993). De hecho, la mayoría de las clasificaciones de carbones hacen uso del contenido en volátiles y, a veces, también del poder calorífico dependiendo del intervalo, para establecer las distintas clases de carbones (Alpern and Lemos de Sousa, 2002; ASTM D388, 2015; Teichmüller, 1987). Todos estos parámetros siguen una evolución más o menos regular y más o menos acusada con el rango, que hace que todos ellos puedan usarse, pero con distintos intervalos de aplicabilidad óptima (Figura 2.2).

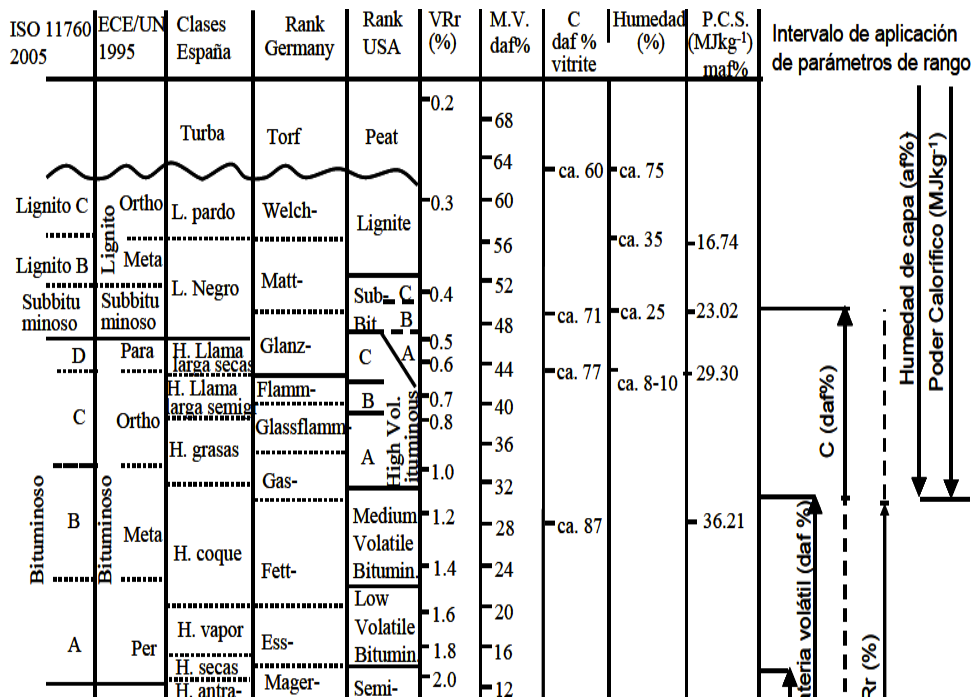


Figura 2.2.- Equivalencia entre clasificaciones basada en Teichmüller 1987 para la equivalencia entre la americana y la alemana, añadida la española según Hevia Rodríguez 1971 y las normas ISO 11760:2005 y UN-ECE 1998. VRr= Reflectancia de la vitrinita, daf = base seca y libre de cenizas, maf = base húmeda y libre de cenizas, C = contenido en carbono, Humedad se refiere a la humedad de capa.

Los parámetros químicos pueden aplicarse siempre que la composición maceral de los carbones sea similar. Si este no es el caso, a las diferencias de rango se superponen las diferencias en composición maceral, ya que los diversos macerales difieren tanto en su composición elemental, como en su contenido en volátiles (*Borrego et al., 2000*), aunque las diferencias disminuyen con el rango. La reflectancia de la vitrinita está considerada como el parámetro de rango más fiable en los carbones, ya que se mide sobre un maceral individual y, por lo tanto no está afectada por diferencias en la composición maceral.

2.1.1 Composición microscópica del carbón

El uso de la petrografía dentro de la industria del carbón dio comienzo aproximadamente en el primer tercio del siglo XIX, cuando Hutton examinó una lámina delgada de carbón y concluyó que estaba formada por materia vegetal.

A nivel microscópico, el carbón está constituido por entidades discretas denominadas macerales. Estos se distinguen por sus propiedades ópticas, que son el reflejo de diferencias en su estructura y composición química. Las características ópticas de cada grupo maceral se definen de forma relativa y con carácter comparativo, debido a que el carbón cambia de características y de composición al variar de rango. Los macerales de carbón se distribuyen en tres grupos macerales (Liptinita, Vitrinita e Inertinita), la clasificación y subdivisión de los cuales se muestra en la (Tabla 2.1). De modo muy resumido se puede decir que para un determinado carbón, el grupo liptinita es el más oscuro, el huminita/vitrinita es de color gris intermedio y la inertinita es de color más claro (gris claro/blanco/amarillo).

La clasificación que se utiliza en este trabajo es la revisión de 1994 (*ICCP, 2001, 1998, 2017*) del sistema creado por el ICCP en 1957, a partir de la clasificación de (*Stopes, 1935*) y conocida como sistema Stopes-Heerlen. A la clasificación se ha añadido el origen de los macerales basado en Stach (*Stach et al., 1982*) y Taylor (*Taylor et al., 1998*).

2.1.1.1 Descripción de los grupos macerales

El grupo de la Liptinita, deriva de organismos acuáticos como algas, bacterias, o partes de plantas superiores constituidas por sustancias no humificables y ricas en H alifático (órganos de protección, reproducción –esporas-, secreciones). Se incluyen en el grupo de productos de degradación metabólica o bacteriana, y productos generados durante la carbonificación.

En microscopía este grupo se caracteriza por tener un color gris oscuro a negro. Puede ser transparente y, por tanto, indistinguible en luz blanca, posee reflexiones internas a bajos rangos y reflectancia menor que la de la vitrinita del mismo carbón, que puede llegar a ser inmedible. La reflectancia aumenta con el rango y converge con la de la vitrinita a Rr 1,10-1,40% dependiendo del origen del carbón. Para carbones Paleozoicos del hemisferio norte la convergencia se sitúa en 1,40 mientras que en algunos carbones Terciarios se adelanta a 1,1% (*Pickel y Borrego, 2016*) La liptinita es generalmente isótropa, retiene la forma del componente original y es el grupo maceral que experimenta una variación más rápida de sus propiedades ópticas con el rango. La dureza es menor que la de la vitrinita y la densidad 1,18-1,35 g cm⁻³ aumenta con el rango. Presenta fluorescencia de intensidad variable cuando se ilumina con luz ultravioleta o azul-violeta, variando del verde al pardo al aumentar el grado de evolución. La fluorescencia desaparece a distintos grados de evolución según el maceral, pero raramente se mantiene más allá del segundo salto en la carbonificación (*Teichmüller and Durand, 1983*).

El grupo Huminita/Vitrinita es el grupo mayoritario, cuantitativamente, en la mayoría de los carbones. La clasificación de estos componentes como huminita o vitrinita depende del rango; clasificándolos como huminita para lignitos y vitrinita a partir de carbones bituminosos. Este grupo deriva de sustancias húmicas originadas a partir de la celulosa y lignina presentes en los tejidos de las plantas superiores (ramas, brotes, raíces, tallos, hojas) y algunos rellenos celulares (taninos y flobafenos). Tiene, comparativamente, el contenido más elevado en oxígeno y su estructura química se encuentra formada por compuestos aromáticos e hidroaromáticos a bajos rangos. Al aumentar el rango aumenta la aromaticidad, la condensación y el ordenamiento de las unidades poliaromáticas. Dentro del grupo de la vitrinita se distinguen subgrupos

macerales que hacen referencia al nivel de preservación de los tejidos celulares. Dentro de cada subgrupo los macerales se establecen en función de su nivel de homogeneización.

Las características ópticas del grupo vitrinita son: color gris, intermedio entre la liptinita e inertinita del mismo carbón, reflectancia intermedia, desarrolla anisotropía a reflectancias (Rr) mayores a 1,3%, puede tener o no estructura celular, su dureza es intermedia y el relieve de pulido bajo. Su densidad (1,2-1,8 g cm⁻³) aumenta con el rango, llegando a superar la de la inertinita. Cuando la vitrinita se ilumina con luz ultravioleta o azul-violeta, presenta fluorescencia, que es apreciable para rangos muy bajos, alcanza un mínimo a Rr=0,5%, y llega a su máximo a Rr 1,1%, para luego volver a decrecer.

Tabla 2.1.- Clasificación, origen y características generales de los macerales del carbón Sistema ICCP 1994, (ICCP 2017, 2001, 1998)

GRUPO MACERAL	MACERALES	SUBMACERALES	ORIGEN	COMPOSICIÓN QUÍMICA	COMPORTAMIENTO CARBONIZACIÓN
Liptinita	Esporinita		Esporas y pólenes	Mayor contenido de hidrógeno y volátiles	Reactivo. Alto rendimiento en alquitrán
	Cutininita		Cutículas		
	Resinita	Fluorinita Colloresinita	Secreciones de resinas, ceras y aceites esenciales		
	Suberinita		Tejidos suberosos de protección		
	Clorofilinita		Clorofila		
	Liptodetrinita		Fragmentos de liptinita		
	Algininita	Telalgininita Lamalgininita	Algas y bacterias		
	Bitumininita Exudatinita		Retrabajamiento de material algal/bacteriano Exudados de origen secundario		
Vitrinita	Telovitrinita	Telinita Collotelinita	Tejidos lignocelulósicos en diversos estados de preservación	Contenido intermedio de hidrógeno y volátiles. Relativamente rico en oxígeno	Principal reactivo en la constitución del coque. Se oxida con facilidad
	Detrovitrinita	Vitrodetrinita Collodetrinita			
	Gelovitrinita	Corpogelinita	Rellenos celulares gelificados		
		Gelinita	Geles húmicos		
Inertinita	Fusinita Semifusinita Inertodetrinita		Tejidos lignocelulósicos carbonizados o fuertemente deshidratados y alterados antes del enterramiento	Menor contenido en hidrógeno y volátiles. Mayor contenido en carbono	Inerte o semi-reactivo
	Funginita		Tejidos y esporas de hongos		
	Macrinita		Substancias húmicas alteradas		
	Micrinita		Residuo carbonoso granular de origen secundario		
	Secretinita		Secreciones de las plantas		

En el grupo de la Inertinita se incluyen materiales de diverso origen, que como denominador común han sido alterados por procesos redox o bioquímicos: tejidos de plantas superiores y de hongos en varios estados de compactación o fractura, fragmentos de material amorfo gelificado, material granular fino formado durante la carbonificación y secreciones celulares. Dentro del grupo inertinita se pueden separar también aquellos macerales que derivan de tejidos de plantas superiores a través de diversos procesos de alteración. Esta alteración consiste fundamentalmente en procesos de desvolatilización rápida (pirólisis y combustión parcial en incendios forestales), alteración bioquímica por microorganismos, o por deshidratación y meteorización atmosférica debida a oscilaciones en el nivel freático. El resultado de esta alteración es una temprana pérdida de volátiles y un aumento de la aromaticidad, lo que conlleva un aumento en la reflectancia. Es el grupo con un mayor contenido en carbono, formado por compuestos fundamentalmente aromáticos con elevado nivel de entrecruzamiento. Los macerales del grupo inertinita se clasifican en función de la preservación de los tejidos previamente al proceso de alteración (Figura 2.3). Además, también se consideran dentro de este grupo los macerales derivados de diversos tejidos de hongos (funginita) y de secreciones celulares (secretinita), además de la micrinita, que se considera de origen secundario.

Las características ópticas del grupo inertinita son: color gris claro a blanco amarillento, mayor reflectancia que la vitrinita, generalmente isótropa, puede presentar estructura celular o no. Las propiedades ópticas varían menos en función del rango en comparación con la vitrinita y liptinita. La dureza es mayor que la de la vitrinita, provocando generalmente un relieve de pulido que varía de de intermedio a muy alto. La densidad $1,35 - 1,36 \text{ g cm}^{-3}$ es mayor que la de la vitrinita a rangos moderados. Generalmente, no es fluorescente cuando se ilumina con luz ultravioleta o azul-violeta, aunque las propiedades plásticas de la inertinita se han ligado a su fluorescencia débil y residual (*Diessel, 1985; Diessel y Wolff-Fischer, 1987a; Steller y Kalkreuth, 1990*). Las inertinitas de menor reflectancia fluorescen con mayor intensidad cuando se iluminan con longitudes de onda relativamente largas (verde).

Sobre el origen, propiedades ópticas y aplicaciones industriales de los macerales del carbón se encuentran numerosas referencias como el manual de petrografía del carbón editado por el ICCP (*1963, 1971, 1975, 1993*), las

clasificaciones de la vitrinita e inertinita (ICCP 2017, 2001, 1998) y diversos artículos y libros como Diessel (1992), Stach et al., (1982) y Taylor et al., (1998).

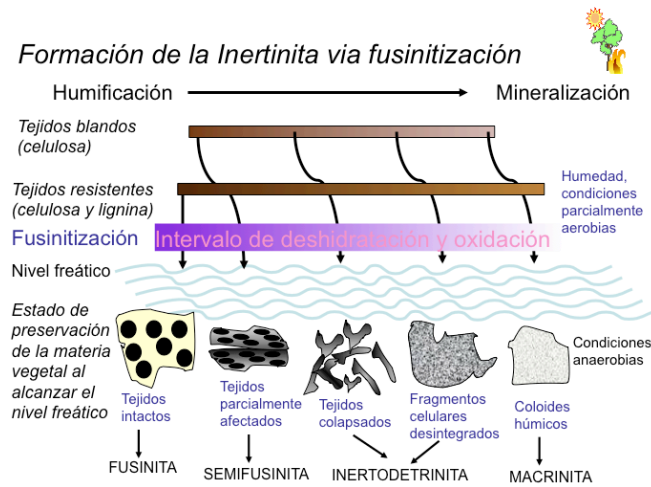


Figura 2.3.- Esquema formación de algunos macerales del grupo inertinita vía fusinitización (Pickel y Borrego, 2016 a partir de Diessel, 1992).

2.2 La petrografía como herramienta en la industria del carbón

La petrografía es una de las herramientas más utilizada en la caracterización de carbones y sus materiales sólidos derivados, ya que nos aporta una información muy específica de su composición y su estructura. La contribución de la petrografía a la ciencia del carbón se concentra principalmente en dos tipos de análisis petrográficos: el análisis maceral y el de reflectancia de la vitrinita. Aunque mucho menos utilizado, el análisis de microlitotipos (asociaciones macerales a nivel microscópico 50 μm) nos informa sobre el grado de asociación de los macerales (ISO 7404-4:1994), que a su vez guarda relación con las condiciones del medio de depósito (Calder et al., 1991; Smyth, 1984) siendo afectados por procesos tales como el grado de alteración de los tejidos, intensidad de procesos de oxidación y retrabajamiento. El grado de asociación de los macerales también afecta a su fusibilidad, principalmente cuando los

macerales son de pequeño tamaño y están íntimamente asociados (*Mackowsky, 1982, 1977*).

El análisis de reflectancia de la vitrinita, aparte de utilizarse para determinar el rango del carbón, nos permite detectar mezclas de carbones – imposible con técnicas de análisis químico de roca total-. En geología este análisis también es utilizado en estudios estructurales y para determinar la historia geotérmica de las cuencas sedimentarias (*Bustin et al., 1986; Fowler and Gayer, 1999; Han et al., 2016*).

Otra de las aplicaciones de la petrografía del carbón, muy importante en la industria, es la de poder predecir el comportamiento del carbón durante los procesos de conversión (análisis maceral y de reflectancia) y el seguimiento de las transformaciones estructurales en los residuos. Una de las más importantes, la petrografía del coque siderúrgico, mediante la cual podemos explicar, al menos parcialmente, parámetros como la reactividad a gases oxidantes o la resistencia mecánica, a partir del desarrollo de su textura óptica y la distribución de la porosidad (*Diessel, 1983; Gray, 1991; Mackowsky, 1977*).

Otra técnica petrográfica, complementaria a las anteriores, es la microscopía de fluorescencia. Esta técnica nos proporciona también una serie de parámetros de rango que guardan estrecha relación con la reflectancia de la vitrinita (*Diessel and Wolff-Fischer, 1987b; Ottenjann et al., 1974*).

2.3 Carbón coquizable

Como se puede observar en la Figura 2.4 no todos los carbones son aptos para la obtención de coque de calidad. Sólo un grupo específico de los carbones bituminosos son adecuados, ya que por su composición son capaces de producir un material rico en carbono, resistente y moderadamente reactivo en atmósfera reductora, apto para su uso en la producción de hierro y acero en el horno alto. Las características óptimas de los carbones coquizables se muestran en la Figura 2.5

En general, un carbón coquizable óptimo es aquel que por su rango tiene una reflectancia de la vitrinita entre 1,1 y 1,3%, que corresponde con un contenido en

materia volátil entre 23-28% en base seca y libre de cenizas (combustible puro – cp) si son ricos en vitrinita. La validez del carbón como coquizable también está determinada por el contenido en cenizas y en azufre. El contenido en cenizas del carbón influye en el poder calorífico del coque y modifica el índice de basicidad, y por lo tanto, el volumen y composición de la escoria del horno alto (*Babich et al., 2009*). El contenido en azufre debe ser bajo (<1%), ya que este elemento se incorpora tanto en la escoria como en el arrabio, disminuyendo su calidad (*Loison et al., 1989*).

Para que el proceso de conversión de carbón a coque sea efectivo, el carbón debe experimentar una serie de cambios físicos y químicos durante su tratamiento térmico. En estos cambios es importante la composición maceral de los carbones, ya que determinará la proporción de macerales reactivos e inertes y, por consiguiente, la cantidad de componentes del carbón que serán capaces de desarrollar una fase fluida. Para los carbones del periodo Carbonífero los intervalos de composición aceptables se estiman en: 65-85% de vitrinita, 5-20% de liptinita y 5-20% de inertinita.

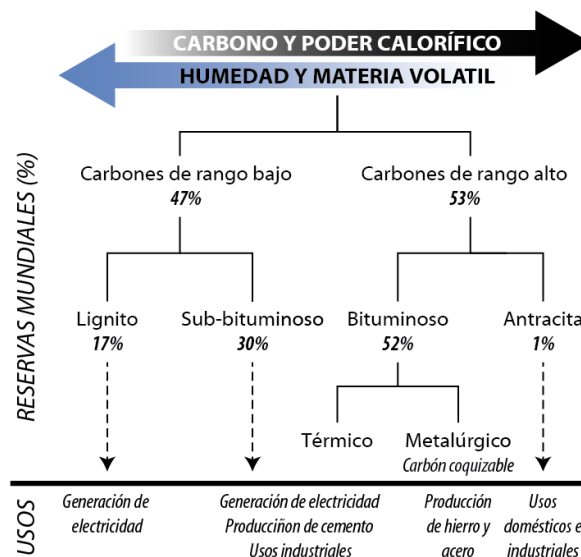


Figura 2.4.- Usos y reservas del carbón según su rango (*Díez, datos del INCAR*).

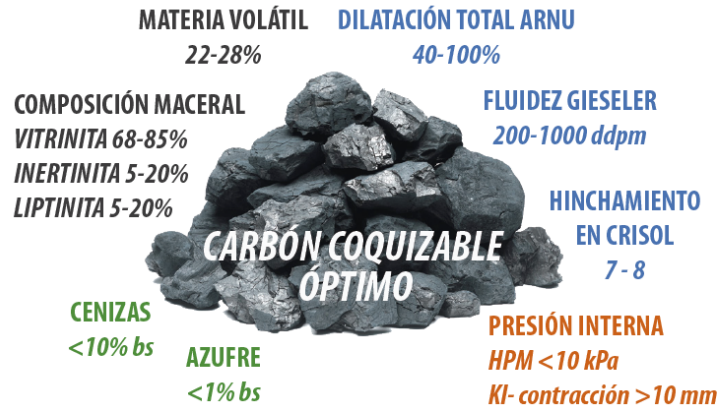


Figura 2.5.- Características de un carbón coquizable óptimo para la producción de coque siderúrgico (Díez, 1996)

Otras características a tener en cuenta, junto con el rango, la composición química y la composición petrográfica (maceral), son las que reflejan el comportamiento térmico en ausencia de oxígeno (hinchamiento, plasticidad y fluidez, dilatación y aglomeración) y el tipo de material carbonoso obtenido a temperatura relativamente baja. Los ensayos desarrollados para determinar estas propiedades y que han alcanzado su aceptación por instituciones de normalización son: hinchamiento en crisol, dilatometría Audibert-Arnu, dilatometría Ruhr, ensayo Roga, ensayo Gray-King y plastometría Gieseler. Todos estos ensayos están basados en una pirólisis de carbón molido a un determinado tamaño, compactado o no, a una temperatura y velocidad de calentamiento determinadas. Una descripción de estos ensayos con sus normativas estandarizadas y su comparación entre ellos se recoge en Pajares y Díez (2005, 2014). De todos ellos, los más utilizados son la plastometría Gieseler y la dilatometría. El rango de fluidez óptimo, determinado mediante plastometría Gieseler, para los carbones del Carbonífero es de 200-1000 ddpm; según el modelo de Miyazu-Okuyama-Fukuyama – modelo MOF – (Miyazu, 1974).

2.4 Proceso de coquización

La carbonización es el proceso de destilación destructiva o tratamiento térmico (pirólisis) a velocidad de calentamiento lenta en ausencia de oxígeno al que se someten sustancias de naturaleza orgánica para obtener un producto sólido de elevado contenido en carbono (material carbonoso), junto con subproductos líquidos y gaseosos. La coquización es el proceso de carbonización a nivel industrial para obtener coque como producto principal. La coquización del carbón se lleva a cabo en una batería de hornos de coque o batería de coque.

Una batería de coque es un conjunto de diversas instalaciones, entre las que destacan los hornos de alta temperatura en los que se lleva a cabo el proceso de coquización (Figura 2.6). Debido a que el carbón es un mal conductor térmico, la coquización en un horno vertical con calentamiento por las paredes se inicia en las partículas de carbón molido en contacto con las paredes del horno y desde ellas avanza progresivamente hacia el interior. Cuando las zonas junto a la pared ya están coquizadas, las del centro de la cámara están en otras etapas del proceso, pudiendo permanecer inalteradas si la anchura de la cámara es lo suficientemente grande. Por eso, para evitar un producto muy heterogéneo se limita el ancho de las cámaras. Las medidas de los hornos que se utilizan actualmente están entre 12 y 18 m de longitud, 4 y 7 m de altura y una anchura de 400 a 600 mm.

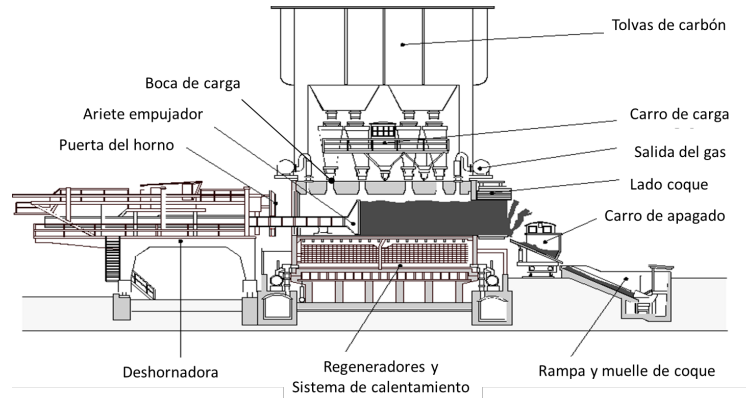


Figura 2.6.- Esquema de una batería de coque.

El proceso de carbonización es un proceso complejo en el que concurren diferentes reacciones químicas (desalquilación, deshidrogenación, condensación aromática, transferencia de hidrógeno e isomerización), junto con cambios físicos. Cuando el precursor de naturaleza orgánica pasa, al menos parcialmente, por un estado fluido o plástico, el material carbonoso que se obtiene es del tipo grafitizable, como ocurre con los carbones de coque. La producción de coque viene acompañada de diferentes subproductos gaseosos condensables y no condensables (gas, alquitrán, benzol, amoniaco), que son separados y depurados, y pueden ser reutilizados tanto para la generación de energía (gases permanentes) como para la obtención de productos químicos.

El rendimiento en coque y subproductos asociados varía con la naturaleza del carbón o mezcla, la temperatura del proceso y la velocidad de calentamiento. En la Figura 2.7 se representa un ejemplo del balance de los diferentes subproductos obtenidos durante el proceso de coquización.

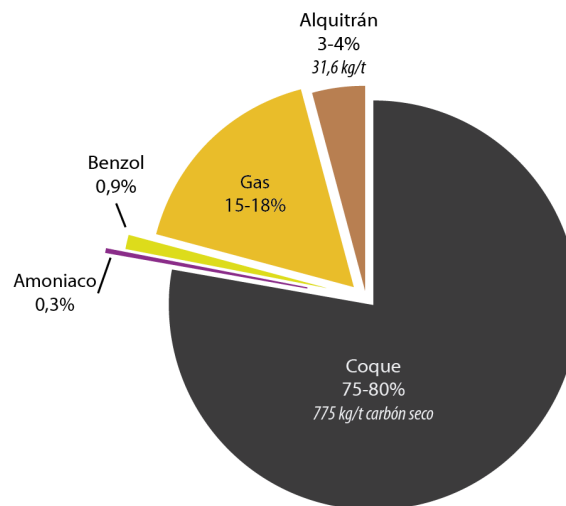


Figura 2.7.- Distribución de los productos obtenidos en el proceso de coquización, referidos a 1t de carbón seco extraído de (Melendi Espina, 2011).

Cuando un carbón coquizable se somete a tratamiento térmico en ausencia de oxígeno, pasa por las siguientes etapas (Figura 2.8):

- Etapa inicial: durante el calentamiento hasta 120-150 °C y extendiéndose hasta 200 °C, el carbón pierde la humedad libre o externa (etapa de secado) y aquella que se encuentra adsorbida en el interior de los poros, junto con pequeñas cantidades de gases ocluidos en la estructura porosa, como metano, nitrógeno y monóxido de carbono.
- Etapa pre-plástica: a partir de 200 °C continua la pérdida de sustancias atrapadas en la red tridimensional del carbón y comienzan las reacciones de ruptura de enlaces cruzados con el desprendimiento de hidrocarburos parafínicos y aromáticos de alto contenido en carbono, aceites ligeros y pesados y una pequeña cantidad de SH₂. Comienza la formación de poros.

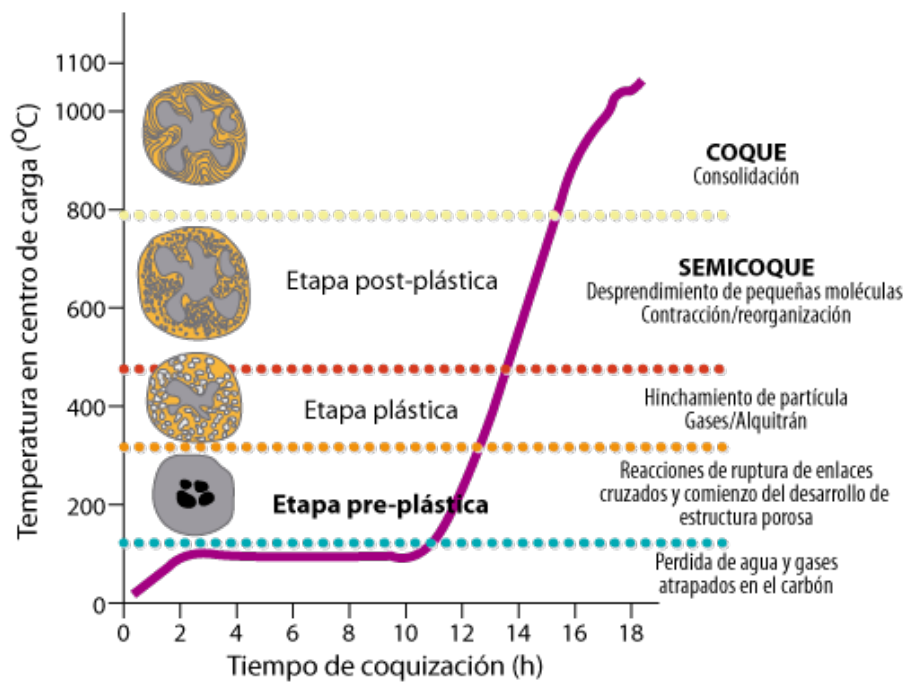


Figura 2.8.- Evolución de la temperatura en el centro del horno y transformación del carbón a coque (Díez, 2016, 1996).

- Etapa plástica: a 350 °C el carbón comienza a reblandecer y se funde; pasando por un estado plástico transitorio en el que los componentes reactivos funden e interaccionan para dar lugar a una masa fluida. A una temperatura alrededor de 450 °C, la fluidez del carbón pasa por un máximo, permitiendo la movilidad de las moléculas y facilitando las reacciones intermoleculares de condensación aromática y el ordenamiento molecular. De esta interacción surge una fase intermedia anisótropa denominada mesofase (*Brooks and Taylor, 1965; Taylor, 1961*). A partir de este momento la fluidez disminuye progresivamente y comienza a formarse un producto sólido intermedio denominado semicoque, quedando completamente formado en torno a 500-550 °C. Esta etapa es clave en la formación del coque de alta temperatura, ya que condiciona la formación de la estructura cristalina y la porosidad del coque. En esta etapa, también se da el desprendimiento de compuestos aromáticos que constituirán el alquitrán, junto con gases combustibles ricos en hidrocarburos, y pequeñas cantidades de CO₂.
- Etapa post-plástica: por encima de la temperatura de resolidificación de la masa fluida. Esta etapa post-plástica o post-fluida está dominada por reacciones de condensación aromática, que se refleja en un aumento de la cantidad de hidrógeno generado, por el acomodo de las unidades pregrafíticas del semicoque y por una contracción del coque formado.
- Etapa de consolidación: a partir de los 750-800 °C hasta 1000-1100 °C continua la compactación del material carbonoso mediante un proceso de reordenamiento de las láminas de átomos de carbono, donde las estructuras aromáticas se alinean tendiendo a una estructura grafitica, obteniendo un sólido anisótropo, poroso y heterogéneo denominado coque.

2.4.1 Reactividad de los macerales durante el proceso de carbonización

Los componentes orgánicos de los carbones coquizables se pueden clasificar en dos grupos, en base a su actividad química y física durante la etapa plástica en el proceso de carbonización: inertes y reactivos. Se denominan inertes a aquellos macerales que permanecen inalterados durante la etapa plástica del carbón,

tanto física (no funden) como químicamente, debido a que no participan en reacciones químicas de transferencia de hidrógeno.

La vitrinita y la liptinita se consideran macerales reactivos, aunque en el caso de la vitrinita este aspecto puede verse afectado cuando el carbón ha sido expuesto a procesos de meteorización u oxidación. Hasta la década de los sesenta se consideró que los macerales del grupo inertinita se mantenían inertes durante el proceso de carbonización. Sin embargo, mediante el análisis petrográfico se descubrió que aunque la fusinita se reconocía fácilmente en la matriz del coque y no experimentaba ninguna transformación importante durante la carbonización, una parte de la inertinita debía de haber reaccionado ya que la cantidad de componentes inertes era menor de la esperada, indicando que una parte de la inertinita se comporta como los macerales reactivos (*Kröger and Pohl, 1957*).

Para poder determinar la cantidad de inertinita reactiva se han intentado establecer numerosos procedimientos. Uno de los primeros criterios fue el propuesto por *Ammosov et al. (1959)*, en el que se asumía que 1/3 de la semifusinita era reactiva, mientras que el resto de los macerales del grupo inertinita se consideraban inertes. Desde entonces, este criterio sencillo, definido para los carbones del hemisferio norte, se ha utilizado en numerosos estudios (*Furimsky et al., 1990; Schapiro et al., 1964*). No obstante, esta estimación resultaba ineficaz cuando se aplicaba a carbones de yacimientos de otras edades geológicas del hemisferio norte y del hemisferio sur, formados en condiciones climáticas y tectónicas diferentes, en los cuales la inertinita es más reactiva que en los carbones del hemisferio norte (*Diessel, 1983; Falcon y Snyman, 1986; Taylor y Mackowsky, 1967*). Esta mayor fusibilidad no solo se observó en la semifusinita, sino también en la macrinita (*Nandi et al., 1977*) y en la inertodetrinita (*Falcon y Snyman, 1986*). También se observó que las partículas de inertinita con mayor reflectancia eran las menos reactivas, y que el umbral de reflectancia que separa a la inertinita no reactiva de la semireactiva aumenta con el rango del carbón, aunque con dispersión significativa en los valores (*Diessel, 1983; Diessel y Wolff-Fischer, 1989; Jones et al., 1985; Taylor et al., 1998; Thomas et al., 1993*).

Otro aspecto que se ha detectado que puede tener influencia en la fusibilidad de la inertinita es el tamaño de los componentes y su asociación maceral. Por ejemplo, partículas pequeñas como las de la inertodetrinita, que pueden estar

asociadas a componentes con mayor reactividad como la detrovitrinita, presentan una mayor reactividad (*Rentel, 1987*).

A día de hoy la reactividad de los macerales sigue siendo un motivo de discusión y se continúan estudiando diferentes aspectos que puedan tener relación, como por ejemplo, la fluorescencia de la vitrinita y de la inertinita para explicar diferencias en la fusibilidad entre componentes con reflectancia similar (*Diessel, 1985; Pearson, 1998*). Las observaciones apuntan a que para macerales con la misma reflectancia, los que presentan una mayor fluorescencia, tienen un mayor contenido en radicales alifáticos y por lo tanto una mayor fluidez. Sin embargo, la fluorescencia de la vitrinita y especialmente la de la inertinita son muy débiles, y requieren complejos sistemas de captación.

2.5 Coque siderúrgico: características y funciones en el horno alto

El coque se puede definir como un sólido con alto contenido en carbono de tipo grafitico, poroso y heterogéneo. Proviene de la pirólisis de materiales orgánicos que han pasado, al menos en parte, por un estado plástico o fluido durante el proceso de carbonización y que puede contener materia mineral en cantidades variables. Para que un coque pueda ser clasificado como siderúrgico o de fundición es preciso que reúna un conjunto de propiedades físicas y químicas como son su porosidad, resistencia a la abrasión (resistencia a la formación de finos), resistencia a la fragmentación y su reactividad química frente a gases oxidantes, principalmente CO₂, presentes en el horno alto.

La optimización de estas características es fundamental para el uso del coque en la producción de hierro, pues a partir de éstas depende que el coque desempeñe las funciones que tiene en el alto horno.

- **Función térmica:** El coque actúa como combustible, proporcionando la energía necesaria para que tengan lugar las reacciones endotérmicas que se dan en los procesos de reducción y fusión del mineral de hierro, provocadas por la interacción del mineral con los agentes reductores que ascienden hacia la salida. Esta función ha ido perdiendo importancia al ir incorporándose otros combustibles inyectados por toberas, como gas,

aceite, alquitrán, plásticos, y carbón pulverizado o granulado, siendo la inyección de carbón pulverizado (PCI) la tecnología más utilizada para reducir el consumo de coque en el horno alto.

- **Función química:** El coque suministra el carbono necesario para reaccionar con oxígeno y vapor de agua en el horno y producir gases reductores tales como CO y H₂, para la reducción indirecta de los óxidos de hierro del mineral en la parte superior-media del horno. También regenera los gases reductores procedentes de la gasificación con CO₂, actúa como un reductor para la reducción directa de óxidos de hierro y la aleación de elementos minoritarios, y carbura el metal caliente, de modo que tenga las propiedades requeridas.
- **Función física:** Las capas de coque, alternadas entre las capas de mineral de hierro, proporcionan un soporte físico permeable. El coque, como único material sólido en su descenso hacia la zona de toberas, es el responsable de soportar el peso de la carga del horno y, además, de permitir la salida de los gases ascendentes y el drenaje de la escoria y del metal fundido hacia la parte inferior del horno (crisol). Por lo tanto, para cumplir con su papel de soporte, el coque debe poseer suficiente resistencia mecánica y mantener una distribución en tamaño adecuada.

Actualmente, el coque puede ser sustituido en sus dos primeras funciones por otros combustibles como aceites minerales, alquitrán, gas y plásticos (*Asanuma et al., 2000; Carpenter, 2010; Janz and Weiss, 1996; McMullan and Romey, 2000; Wakimoto, 2001*) y carbón (*Babich et al., 2016; Negro et al., 1996*) mediante la inyección por las toberas. Esto provoca una reducción del consumo específico de coque en el horno alto, produciendo la misma cantidad de arrabio. En este nuevo entorno el papel del coque como soporte permeable de la carga en el horno alto ha llegado a ser el de mayor importancia, trayendo como consecuencia la necesidad de mejorar la calidad del mismo, ya que es el único material sólido a la temperatura de reacción en el horno (*Díez et al., 2002; Pajares and Díez, 2005; 2014*).

La composición química del coque (S e impurezas inorgánicas) está condicionada por la composición del carbón o mezcla de partida, el contenido en humedad por el proceso de apagado del coque y la materia volátil por el grado de carbonización alcanzado en el proceso. Todas estas características químicas

influyen en la productividad del horno alto. A modo de ejemplo, en la Tabla 2.2 se resumen las propiedades químicas más importantes y los rangos óptimos utilizados por la siderurgia europea en la década de los 90, los cuales no han variado de forma significativa en los últimos años.

Un contenido en humedad alto afecta tanto al consumo de coque como al balance térmico en el horno alto, mientras que valores demasiado bajos producirán emisiones de polvo elevadas durante su transporte. Por otra parte, si el contenido de materia volátil es elevado, debido a una carbonización incompleta, puede ocasionar problemas de operación en el sistema de lavado de gases. Esta materia volátil residual en el coque <1% se considera que, fundamentalmente, se debe a gases ocluidos en la red porosa de carbono. El contenido en cenizas del coque debe de ser bajo (8-9%), aunque debido a las diferentes procedencias de los carbones utilizados, en la siderurgia europea se consideran satisfactorio un contenido alrededor del 10-12%, siempre que su composición química sea aceptable. La cantidad de cenizas y su composición, especialmente el contenido en álcalis, afecta a la producción del arrabio; ya que se sabe que las cenizas pueden llegar a formar una costra en las paredes del horno, atacan el material refractario y reducen de manera significativa la dureza y el tamaño del coque, ya que catalizan la reacción de Boudouard (gasificación del carbono del coque con CO₂).

Tabla 2.2.- Propiedades químicas del coque siderúrgico requeridas en Europa (*Leonard et al., 1997*). m% = porcentaje en masa, bs = base seca.

Humedad (%)	1-6
Materia volátil (m% bs)	< 1,0
Cenizas (m% bs)	8-12
Azufre (m% bs)	<1,0
Fósforo (m% bs)	0,02-0,06
Álcalis (m% bs)	<0,3

Las propiedades físicas del coque son las que indudablemente ejercen mayor influencia en la valoración del coque como un material de carbono para la

industria del acero, ya que están estrechamente relacionadas con la capacidad de soporte y permeabilidad del coque. Así como los valores de los parámetros químicos no han variado sustancialmente, los valores óptimos de los parámetros físicos son los que más variación han experimentado en los últimos años. De todas formas, es preciso mencionar que los valores óptimos son los demandados por cada horno alto en función de su tamaño y marcha de operación. El coque, debido a la carga que soporta dentro del horno alto y a su interacción con gases oxidantes, se degrada rompiéndose en fragmentos (fragilidad o fisuración) y produciendo polvo por rozamiento (abrasividad o abrasión). Los índices que reflejan la respuesta del coque a tratamientos mecánicos a temperatura ambiente son claves, ya que determinarán su calidad durante su transporte y en las partes superiores de un horno alto. Diferentes ensayos se han desarrollado para este fin, MICUM, IRSID, JIS, ASTM, todos ellos han sido aceptados internacionalmente y normalizados por distintas instituciones. Todos tienen en común, un tratamiento mecánico a temperatura ambiente en tambores rotatorios pero de diferentes tamaños de tambor, tiempos de tratamiento, tamaños del coque inicial, cantidad de muestra y tamaños definidos para evaluar la degradación de tamaño. De estos ensayos, MICUM e IRSID son los más utilizados en Europa y en las normativas *ISO 556:80* y *UNE 32018-12*-versión revisada y ampliada de *ISO 556 (2012)*- se recogen los detalles del dispositivo a utilizar, el protocolo experimental y los índices adecuados para definir la calidad de coques metalúrgicos.

Los ensayos de la reactividad del coque con CO₂ a alta temperatura (1100 °C) y la resistencia mecánica del coque parcialmente gasificado se han convertido en las propiedades que reflejan un comportamiento más próximo al que tendrá el coque en el horno alto. Un coque considerado de calidad debe poseer una resistencia mecánica alta antes y después de reaccionar con CO₂ y una reactividad moderada (*Álvarez and Díez Díaz-Estébanez, 2000; Loison et al., 1989; Patrick and Wilkinson, 1978; Ragan and Marsh, 1981*). Si el coque es excesivamente reactivo a los gases oxidantes presentes en el horno alto se irá perdiendo resistencia mecánica durante su descenso por el horno alto, facilitando su degradación en partículas de menor tamaño. Una degradación excesiva del coque produce una reducción de la permeabilidad y aumenta la producción de finos que obstruyen las toberas del horno, reduciendo su eficiencia.

Los diferentes métodos utilizados para la evaluación de las propiedades mecánicas del coque y de su reactividad en atmósfera de CO₂, así como la comparación entre ellos ha sido publicada en diferentes trabajos (*Álvarez and Díez Díaz-Estébanez, 2000; Couch, 2002; Díez et al., 2002; Loison et al., 1989; Pajares and Díez, 2005; 2014; Patrick et al., 1972; Patrick and Wilkinson, 1981*).

2.6 Retos asociados a la industria siderúrgica en la producción de coque: aditivos de coquización y procesos alternativos

Debido a las especificaciones tan restringidas que ha de cumplir un carbón para poder ser transformado en coque de calidad, las reservas de carbón que cumplen estos requisitos cada vez son más escasas, con el consiguiente aumento de precio de estos carbones. Los objetivos principales de la innovación en la industria siderúrgica han estado y están relacionados desde su implantación con el ahorro energético, el aumento de la productividad y la disminución del consumo de carbones coquizables como medida de ahorro de este material cada vez más escaso (*Gonzalez-Cimas et al., 1987; Loison et al., 1989; Lowry, 1963; Marsh, 1992; Marsh and Clarke, 1986; Valia, 1992; Valia y Hooper, 1994; Van Krevelen, 1993*).

Ya, en la década de los 70 se consiguió reducir la cantidad específica de agente reductor y el aumento de la productividad mediante la inyección de aceites derivados del petróleo. La implantación de la tecnología de inyección de carbón térmico pulverizado (PCI) a partir de la segunda mitad de la década de los 80, ha proporcionado una disminución importante del consumo de coque, que ha ido en progresión. En 2013, el consumo de carbón de inyección alcanzó 48,2 Mt (*IEA, 2015*), que implica una reducción del uso de carbón coquizable de 1,4 t por cada tonelada de PCI inyectado. A mediados de la década de los 90 comienza el uso de residuos plásticos y de gas natural en la inyección, permitiendo de esta manera reducir las emisiones de CO₂.

A las cuestiones de reducción de costes y de ahorro de carbones coquizables, en las últimas décadas se ha añadido la reducción de la emisión de gases de efecto invernadero, principalmente CO₂, en el proceso siderúrgico, la ampliación de la vida útil de las baterías de coque y la necesidad de producir un coque de

altas prestaciones cuando se utiliza PCI. En el momento actual, gran parte de la investigación continúa centrándose en la incorporación de otras fuentes de carbono, que permitan sustituir parcialmente carbones coquizables en las mezclas destinadas a la producción de coque por otros materiales más económicos y de menor impacto ambiental. Entre estos aditivos se encuentran los carbones no coquizables (carbones de bajo rango, semiantracitas y antracitas), finos de coque procedentes del reciclado de coque siderúrgico, sustancias derivadas del carbón y del petróleo, como alquitranes (*Chatterjee and Prasad, 1983; Lahaye et al., 1977*), residuos plásticos (*Melendi et al., 2011; Nomura and Kato, 2005*) y principalmente coque de petróleo (*Alvarez et al., 1998; Barriocanal et al., 1995; Menéndez et al., 1997, 1996; Ruiz et al., 1990; Valia, 1992; Valia and Hooper, 1994*). Todos ellos son susceptibles de ser incorporados en las mezclas coquizables como materias primas secundarias por adición directa o en forma de briquetas (*Alvarez et al., 2004; Díez, 2015; Díez and Cimadevilla, 2016; Díez et al., 2013; Elliot, 1981; Nomura, 2016*). Recientemente también va creciendo el interés por la adición de biomasa y sus derivados como forma de sustituir parcialmente a los carbones fósiles en la producción de coque (*Das et al., 2002; Hanrot et al., 2009*).

Al igual que los componentes propios del carbón, los aditivos utilizados en el proceso de coquización, se clasifican en reactivos e inertes. Entre los aditivos considerados reactivos, con capacidad aglomerante, se encuentran diferentes derivados del petróleo y del carbón como alquitranes, breas, aceites procedentes del sector carboquímico o polímeros. Las propiedades de estos aditivos son muy similares a la materia orgánica reactiva propia de los carbones coquizables. En general, este tipo de aditivos aportan fluidez, mejorando la capacidad aglomerante y la resistencia a la abrasión del coque (*Loison et al., 1989; Valia, 1992*).

En los aditivos considerados inertes o semireactivos, como la antracita, carbón vegetal, coque de petróleo calcinado, finos de coque o polímeros oxigenados tienen un efecto negativo en la fluidez (*Barriocanal et al., 1998; Díez et al., 2012, 2005; Menéndez et al., 1996; Valia, 2005; Valia y Hooper, 1994*). En este tipo de aditivos, el tamaño de partícula utilizado es un factor determinante en la mejora, constancia o empeoramiento de las propiedades mecánicas del coque; ya que, como por ejemplo, la falta de contracción de estos aditivos

durante la etapa post-plástica pueden provocar la generación de fisuras en la matriz del coque (Menéndez *et al.*, 1997; Ruiz *et al.*, 1990; Valia, 1992). Adición de carbón vegetal a las mezclas de coque

Según Ariyama *et al.* (2005) y Chunbao y Cang (2010), el 60-70% de las emisiones de CO₂ en los hornos altos son generadas en la etapa de reducción. La introducción de biomasa en el horno alto, tanto como sustituto parcial del PCI o como aditivo para la producción de coque tiene la ventaja de que la biomasa, al ser una fuente renovable de energía, se considera neutra desde el punto de vista de las emisiones de CO₂; ya que las plantas fijan a lo largo de su vida el mismo CO₂ que emiten.

De forma general, los estudios realizados en relación a la incorporación de biomasa en las mezclas de carbones para la coquización apuntan hacia un aumento de la reactividad del coque al CO₂, que puede resultar positivo por el descenso de la temperatura en la zona de reserva del horno alto (Babich *et al.*, 2009; Hanrot *et al.*, 2009; Naito *et al.*, 2006; Nomura *et al.*, 2007). Diez y Borrego (2013), MacPhee *et al.* (2009), Ng *et al.* (2011) y Nomura *et al.* (2007) observaron que esta reactividad más elevada de los biocoques (coques con adición de biomasa) está relacionada con la presencia de elementos catalizadores de la reacción de Boudouard, como el carbonato de calcio, presentes en la materia mineral de la biomasa. Diez y Borrego (2013) apuntan a que el uso de biomasa introduce en el coque una mayor cantidad de partículas isótropas, con una elevada microporosidad; ambos, factores que pueden contribuir hacia el aumento de la reactividad al CO₂ del coque y la disminución de la resistencia mecánica; así como un descenso de la temperatura umbral de la gasificación del coque. Otro factor que puede provocar variaciones en la resistencia mecánica es el tamaño de partícula de la biomasa añadida (MacPhee *et al.*, 2009; Ng *et al.*, 2012, 2011).

Puesto que las aportaciones realizadas hasta el momento son muy relevantes, incluso teniendo en cuenta que la biomasa, original o procesada para la obtención de carbón vegetal, tiene un efecto negativo en las propiedades del coque, -reactividad a CO₂ y resistencia mecánica antes y después de la gasificación parcial con CO₂-, surge la necesidad de realizar estudios sistemáticos que determinen y cuantifiquen los efectos, tanto químicos como a nivel

estructural que tiene la biomasa cuando es añadida al carbón, para poder predecir las propiedades de los coques resultantes a partir de la cantidad, los diferentes tipos de biomasa y de los diferentes pretratamientos que se le apliquen.

2.6.1 Incorporación de biomasa en briquetas auto-reductoras de Ferro-Coque para procesos siderúrgicos alternativos en el horno alto

Una nueva vía de desarrollo para mejorar el rendimiento de la industria siderúrgica está en la exploración de la utilización de materiales compuestos (auto-reductores) dentro de las rutas de producción de arrabio.

Existen antecedentes de trabajos con briquetas auto-reductoras para la obtención de hierro desde la década de los 60 (*Hauffe, 1968*). En origen, la elaboración de estos compuestos era para la obtención directa de acero en procesos externos al horno alto como hornos de inducción eléctrica, Finex/Corex (*Knepper et al., 2012; Rodríguez et al., 1984*), en los cuales no es necesaria la utilización de coque para la obtención del acero y pueden utilizarse agentes reductores de menor coste como materiales carbonosos de elevada reactividad (carbones no coquizables, finos de coque y diversos residuos de la industria siderúrgica - *El-Hussiny and Shalabi, 2011; Godinskii et al., 2003*) y óxidos de hierro de baja reductibilidad (*Carpenter, 2004*) junto con un fundente (principalmente, cal).

En las briquetas auto-reductoras las partículas de óxido de hierro están íntimamente asociadas a las partículas del agente reductor (carbones no coquizables), lo que proporciona una alta velocidad de reducción de los óxidos metálicos. Cuanto mayor es la reactividad del reductor, mayor es la velocidad de reducción de los óxidos de hierro (*Bagatini et al., 2010*). El punto de controversia con el uso de estos compuestos es que con el uso de materiales reductores con alto contenido en volátiles, elevada reactividad y baja fluidez, el *poder aglomerante* del carbón no es suficiente para desarrollar una buena cohesión entre los componentes. Por lo tanto, puede ocasionar la pérdida de resistencia mecánica de la briqueta, por lo que es indispensable controlar las características y las transformaciones de estos materiales. Una manera de solucionar esto es utilizando aglomerantes (*ligante*), entre los cuales se encuentran la bentonita

(Konishi et al., 2010), alquitrán y residuos aceitosos y bituminosos (Díez, 2015; Díez and Cimadevilla, 2016; Díez et al., 2013) o el *Hyper Coal* (Uchida et al., 2013).

Los últimos avances en este campo se centran en la sustitución del carbón no coquizable y del aglomerante por materiales neutros como la biomasa y la melaza. Debido a la mejora en la reducción de emisiones de CO₂ que suponen estos materiales se les llama pellets verdes (*Green Pellets*). Recientemente, se ha propuesto la incorporación de este tipo de pellets en el horno alto (Flores et al., 2013; Konishi et al., 2010; Usui et al., 2012).

La incorporación de estos materiales auto-reductores dentro del horno alto puede aportar mejoras en su rendimiento, ya que al igual que con la adición de biomasa en las mezclas de coque, el uso de estos nuevos materiales permite reducir la temperatura a la que se produce la reducción del hierro (temperatura de la zona de reserva). Tanto la elevada reactividad de los materiales de carbono utilizados, como la mejora en reactividad inducida por los efectos catalíticos del Fe-FeO en la reacción de Boudouard (Higuchi et al., 2011) llevarían a un ahorro energético. Otro de los beneficios de sustituir parte del coque por compuestos auto-reductores es reducir la carga de agente reductor (*Reductor Agent Ratio – RAR*), ya que al tener una cantidad significativa de hierro contribuye a disminuir la relación O/Fe en el horno alto.

Otro tipo de briquetas auto-reductoras que también se están introduciendo en los hornos altos son las llamadas briquetas de Ferro-Coque. La utilización de este tipo de briquetas supone la posibilidad de la utilización de carbones de bajo poder coquizante, junto con finos de mineral de hierro poco reductibles para obtener, a través de un proceso de carbonización, un producto final compuesto por hierro metálico y coque. Estas briquetas son introducidas en el horno alto reemplazando una parte del coque (Figura 2.9).

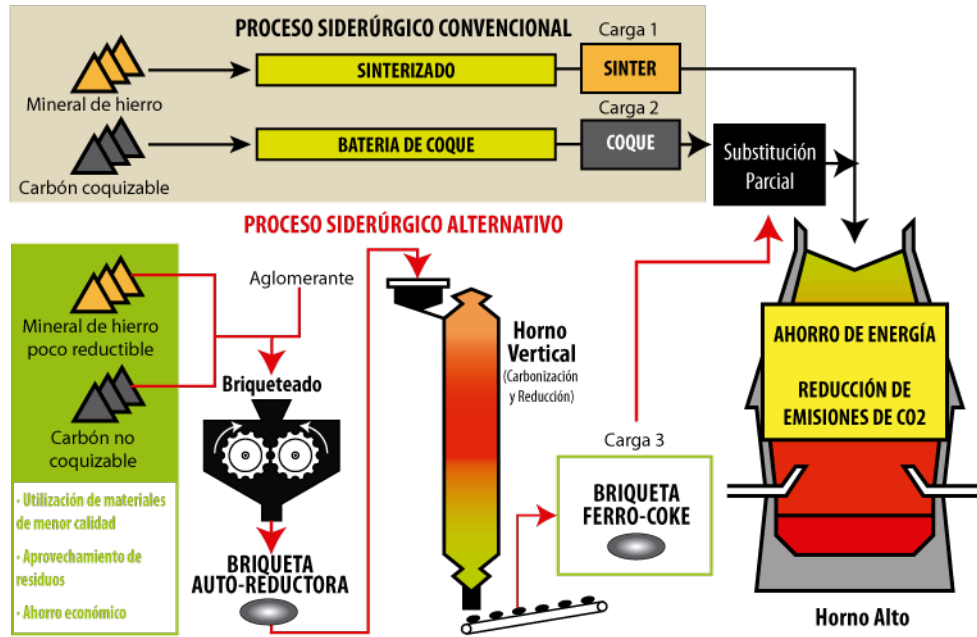


Figura 2.9.- Concepto del proceso de incorporación de briquetas de Ferro-Coque en el horno alto (Takeda et al., 2012).

Para producir las briquetas de Ferro-Coque, las briquetas fabricadas a partir de carbón y óxidos de hierro tienen que ser sometidas a un proceso de coquización. Durante este proceso, al aumentar la temperatura, el mineral de hierro en contacto directo con el carbón será reducido consumiendo parte del carbón. Este contacto directo entre los materiales también favorece la reducción de la magnetita (poco reductible) al estar en contacto con la hematita (muy reductible). La parte de carbón no consumida durante el proceso de reducción formará coque, que tendrá que poseer unas ciertas propiedades mecánicas que garanticen la integridad de la briqueta durante su transporte y uso en el horno alto. La Figura 2.10 muestra este tipo de material antes y después del proceso de coquización.

En las briquetas de Ferro-Coque el aspecto principal a tener en cuenta es que la cantidad de coque generado sea suficiente para dar a la briqueta una resistencia adecuada para su incorporación en el horno alto. En este trabajo se abordará el estudio de los efectos de la inclusión de una pequeña adición de

carbón vegetal en la mezcla para producir las briquetas de Ferro-Coque, aumentando así la reducción de emisiones de CO₂.

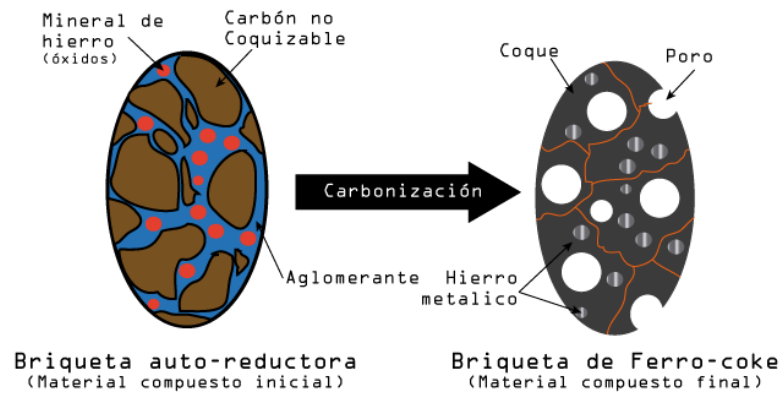


Figura 2.10.- Composición de las briquetas de Ferro-Coque antes y después del proceso de carbonización.

3. OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis se basa en determinar el comportamiento termoplástico y las transformaciones que sufren los componentes individuales de carbones coquizables utilizados en mezclas industriales durante el proceso de carbonización, con el fin de establecer las relaciones existentes entre ellos que se reflejan en las propiedades del coque. Por otra parte, también se estudiará la influencia de la incorporación de carbón vegetal en el comportamiento de los carbones de coque. Este aspecto se ha considerado ya que, paralelamente a los beneficios medioambientales y económicos que conlleva, permite observar el papel que juega la inertinita en la transformación termoquímica del carbón a coque, considerándose que el carbón vegetal es equivalente a la inertinita.

Para la consecución de este objetivo general, se plantean diferentes objetivos específicos que se encuentran desarrollados en los diferentes capítulos de este manuscrito.

Los objetivos específicos son:

- Definir nuevos parámetros ópticos que complementen a los convencionales (*reflectancia de la vitrinita y composición maceral*), mediante el desarrollo de un método de análisis petrográfico avanzado (Análisis *Scan* a nivel maceral), que permitan una mejor predicción de la plasticidad de los macerales. En este orden también se intenta establecer una relación de estos parámetros con parámetros de análisis de espectroscopía Raman para establecer

relaciones entre las propiedades ópticas y el orden estructural de los diferentes componentes del coque.

- Relacionar las propiedades coquizantes con el comportamiento plástico de los macerales, realizando el seguimiento de las transformaciones de los macerales durante la carbonización programada a temperaturas críticas durante el proceso de coquización. Para ello se establecerán relaciones entre los parámetros obtenidos mediante análisis de fluidez Gieseler y los parámetros ópticos que se establezcan como óptimos.
- Determinar la influencia de la cantidad y tamaño de los componentes orgánicos inertes del carbón en el desarrollo de las propiedades termoplásticas del carbón y en las propiedades mecánicas y texturales de los coques resultantes, mediante relaciones con las características ópticas y composicionales de los carbones de partida y con las propiedades ópticas de los coques, especialmente con la variación en el tamaño de la textura óptica de la matriz.
- Determinar las transformaciones de los componentes del carbón y de la efectividad en la reducción del mineral de hierro durante la producción de briquetas autorreductoras de Ferro-Coque, así como la evaluación de los efectos de la adición de materia orgánica inerte (carbón vegetal) en las propiedades plásticas, mecánicas y de reactividad química de las briquetas. Se persigue determinar la viabilidad del uso de las briquetas en el horno alto como sustituto parcial del coque, haciendo uso de la metodología y los parámetros relevantes que se hayan establecido de la resolución de los objetivos anteriores.

4. EXPERIMENTAL

Para el desarrollo de esta tesis doctoral se ha trabajado principalmente con tres materiales distintos: carbón, carbón vegetal y coque. Para la fabricación de briquetas autorreductoras, además de éstos, también se han utilizado: mineral de hierro (hematita), cal y melaza. Las técnicas, dispositivos y métodos utilizados para la caracterización, transformación de las materias primas y preparación de materiales se describen en los diferentes apartados de este capítulo.

En la Figura 4.1 se muestra un esquema general de los procesos de caracterización y transformación que se han aplicado a las muestras de carbón de este trabajo.

4.1 Materiales

4.1.1 Carbón

Se han utilizado un total de 35 muestras de carbón procedentes de Europa, América del Norte y Australia. Estas muestras pertenecen a carbones comerciales que se utilizan habitualmente en la preparación de mezclas para la producción de coque y que cubren un amplio abanico de rangos, composición maceral y propiedades termoplásticas. A partir de la caracterización de estos carbones se seleccionó un número más reducido de muestras para la producción de sus respectivos coques y semicoques, preparación de mezclas y producción de briquetas.

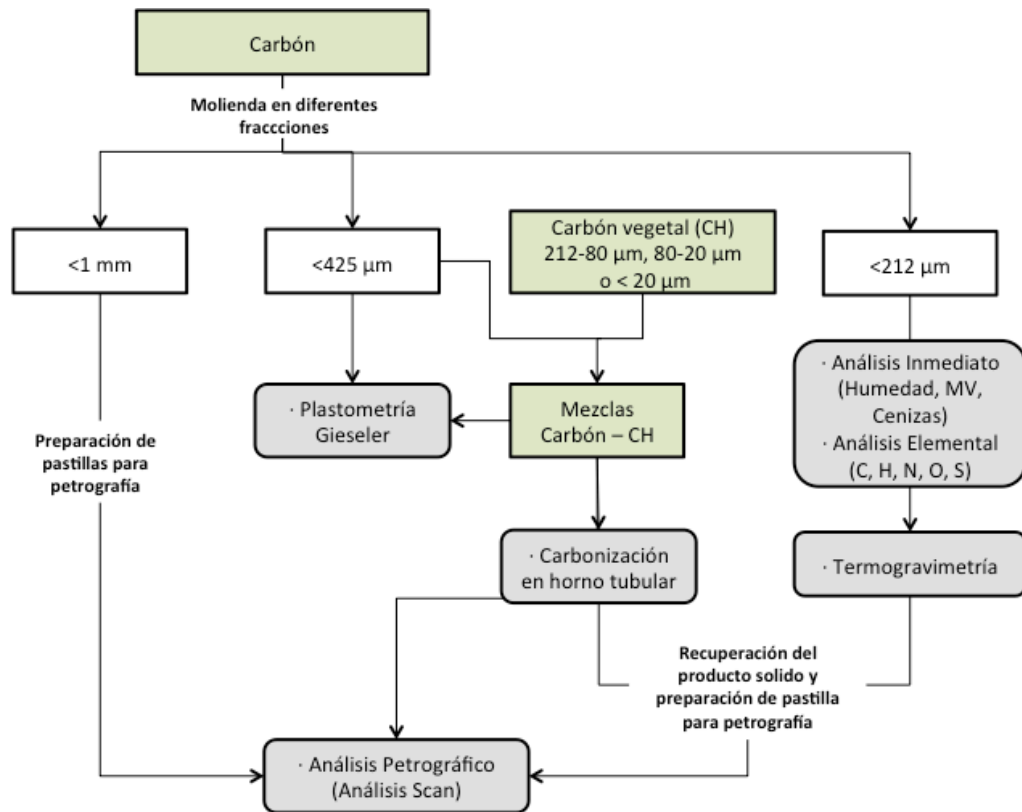


Figura 4.1.- Esquema de la preparación y caracterización de las muestras de carbón y su transformación a coques y semicoques.

4.1.2 Carbón Vegetal

El carbón vegetal (CH) proviene de la carbonización de madera de Eucalipto de Brasil y se ha utilizado para la realización de mezclas de carbón-carbón vegetal y briquetas autorreductoras.

4.1.3 Coques y semicoques

Los coques se han elaborado a partir de una selección de carbones y las mezclas de carbón-carbón vegetal, mediante la carbonización en horno tubular o la recuperación de los productos sólidos de los ensayos de termogravimetría y plastometría Gieseler.

También se han analizado coques producidos en caja a escala industrial a partir de los mismos carbones seleccionados.

4.1.4 Cal y melaza

La cal y la melaza en disolución acuosa se han utilizado para la preparación del ligante utilizado en la elaboración de las briquetas. Tanto de la cal como de la melaza se han utilizado variantes comerciales.

4.2 Caracterización Química del Carbón

4.2.1 Análisis Inmediato

El análisis inmediato de un carbón o mezcla de carbones incluye las determinaciones de humedad, materia volátil y cenizas. Estas determinaciones se llevaron a cabo siguiendo los procedimientos basados en las normas *UNE 32002 (1995)*, *UNE 32004 (1984)*, *UNE 32019 (1984)*, que tienen correspondencia con las elaboradas por ISO.

4. Humedad (*UNE 32002 - ISO 589; ISO 687*): Se determina a partir de la pérdida de masa que sufre la muestra tras ser sometida a un tratamiento térmico a 105 °C, manteniendo esta temperatura hasta conseguir una estabilización en la masa de la muestra.
5. Materia volátil (*UNE 32019 - ISO 562*): Se lleva a cabo un tratamiento térmico a 900 °C durante 7 minutos en atmósfera inerte (N₂). El contenido de materia volátil se calcula a partir de la diferencia de masa antes y después del tratamiento térmico y se expresa en tanto por ciento referido a base seca (bs).
6. Cenizas (*UNE 32004 - ISO 1171*): las cenizas son el residuo sólido procedente de los compuestos inorgánicos presentes en la muestra resultantes de la

incineración en corriente de aire. Para ello se realiza una combustión de la muestra en atmósfera de aire mediante una rampa de calentamiento suave que comienza a 500 °C y aumenta hasta alcanzar 815 °C. Esta temperatura se mantiene hasta alcanzar una masa constante. En estas condiciones se produce una oxidación de la materia orgánica y de los componentes minerales para dar lugar a los correspondientes óxidos.

4.2.2 Análisis Elemental

Este análisis determina la proporción de los elementos mayoritarios que constituyen la materia orgánica de los carbones y el carbón vegetal utilizados. Para ello se utilizaron analizadores elementales automáticos, basados en la descomposición térmica de las sustancias orgánicas en condiciones específicas. El contenido en carbono, hidrógeno y nitrógeno se determina mediante la combustión a 1050 °C de 100 mg de muestra en un analizador LECO CHN-2000 Macro (*ASTM D5373-02*). En estas condiciones el carbono se transforma en CO₂ y el hidrógeno en H₂O. Estos dos compuestos se detectan y valoran por su absorción en el infrarrojo. En estas condiciones el nitrógeno no da un único compuesto, sino que se obtiene una mezcla de óxidos, expresados como NO_x. Estos óxidos se reducen con cobre elemental, dando lugar a N₂ que se cuantifica mediante un detector de conductividad térmica (TCD).

La determinación del azufre total se llevó a cabo en un analizador LECO S-114DR (*ASTM D4239-05*) utilizando las mismas condiciones mencionadas anteriormente transformando el azufre de la muestra en SO₂ que se cuantifica por su absorción en el infrarrojo.

El oxígeno se calcula como la diferencia a cien de la suma de los contenidos en carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y cenizas en base seca. A pesar de que en este método se acumulan los errores de las determinaciones de los cuatro elementos anteriores y de las cenizas, no es determinante para este estudio.

4.3 Caracterización petrográfica de los carbones

4.3.1 Análisis Scan

Los métodos más comunes para la caracterización petrográfica de los carbones son:

- ·Análisis de Reflectancia de la Vitrinita, que indica el rango del carbón.
- ·Análisis de Grupos Macerales, que cuantifica los componentes orgánicos que forman el carbón.

Los protocolos para la realización de estos análisis están recogidos en la normativa *ISO 7404-2:2009* (preparación de muestras), *ISO 7404-3:2009* (análisis de grupos macerales) e *ISO 7404-5:2009* (medida de la reflectancia de la vitrinita).

La implementación del análisis Scan a nivel maceral combina el análisis maceral y el de reflectancia, permitiendo conocer las proporciones y la reflectancia de cada maceral, además de la dispersión de estos valores. Esto da la posibilidad de obtener un perfil del carbón con una representación de sus diferentes componentes, sin la necesidad de aplicar aproximaciones estadísticas ni métodos indirectos para ello.

Este tipo de análisis es un derivado del descrito por *Kruszewska (1989)*, en el cual se realiza el análisis de modo automatizado utilizando una platina automática, que realiza el barrido de la muestra, y un analizador de imágenes, que toma imágenes simultáneamente al barrido y realiza un análisis densitométrico de éstas. De esta manera se obtiene un perfil de reflectancias, a partir del cual mediante aproximaciones estadísticas se asocian los valores de reflectancia a los diferentes grupos macerales.

En el análisis Scan a nivel maceral se utiliza un microscopio óptico de luz reflejada equipado con un fotómetro, extendiendo las recomendaciones que se especifican en la norma *ISO 7404-5:2009* para las medidas de reflectancia de la vitrinita a cualquier maceral. Para cada muestra de carbón, se realiza la medida de reflectancia sobre 500 puntos, seleccionados siguiendo las recomendaciones *ISO 7404-3:2009* para el análisis de grupos macerales. A la vez que se registra la

lectura de reflectancia, se identifica el maceral sobre el que se ha realizado la medida. De esta manera, el análisis proporciona de manera detallada los resultados de la composición maceral en % en volumen (libre de materia mineral) junto con la distribución de la reflectancia de los macerales, permitiendo el cálculo de la media de la reflectancia y dispersión de los diferentes macerales en el carbón o mezcla.

Para la clasificación de los macerales se ha utilizado la nomenclatura descrita en las clasificaciones del *International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP) (ICCP, 2017, 2001, 1998, 1963)*. La identificación de la Vitrinita se ha realizado a nivel de subgrupo maceral, distinguiendo entre tejidos que mantienen su integridad (telovitrinita), material vitrínico que actúa como matriz de otros componentes (detrovitrinita) y vitrinita gelificada (gelovitrinita). La contribución relativa de los dos primeros subgrupos macerales determina como se asocian los otros macerales y tiene una gran influencia en el comportamiento plástico del carbón.

La identificación del grupo de la Inertinita se ha realizado a nivel maceral con especial atención en la distinción entre macerales que preservan o no su estructura.

La identificación de la Liptinita se realizó a nivel maceral pero se reporta a nivel de grupo, debido a que en general los carbones coquizables tienen un contenido bajo en liptinita y a que, en las muestras analizadas, la mayoría de los macerales identificados se corresponden con esporinita.

A causa de las transformaciones que sufren los macerales, las muestras obtenidas del proceso de pirólisis en termobalanza no han podido ser descritas con tanto detalle. En estos casos se registraron entre 200-250 medidas de reflectancia junto a su correspondiente maceral o textura derivada (ver apartado 4.7.3).

4.4 Plastometría Gieseler

La fluidez de los carbones y de las mezclas de carbón-carbón vegetal se ha determinado en un plastómetro Gieseler, que es un viscosímetro especialmente diseñado para la medida de la fluidez en carbones bituminosos, de la firma R.B. Automazione y modelo PL2000 (Figura 4.2). El diseño del equipo y las condiciones utilizadas cumple las especificaciones detalladas en las normas *ASTM D2639-08* e *ISO 10329:2009*

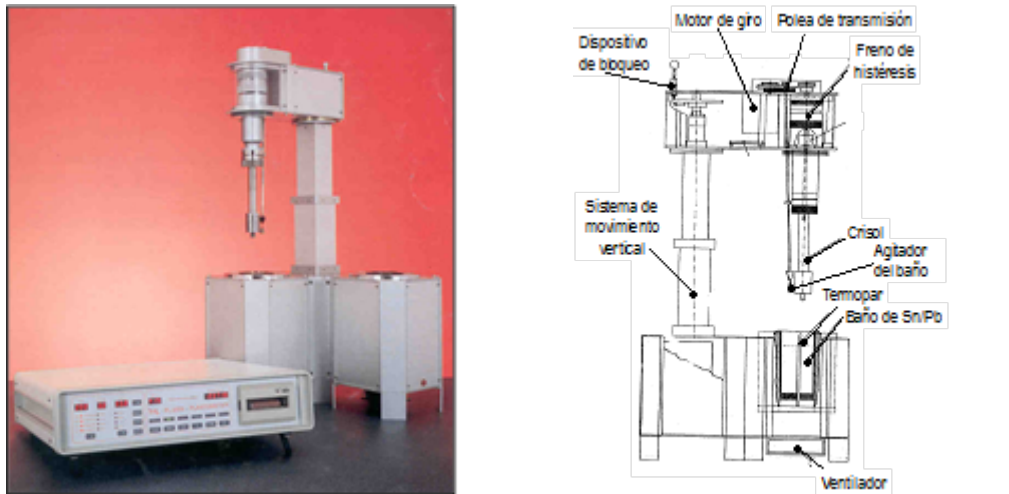


Figura 4.2.- Plastómetro Gieseler (RB Automazione, modelo PL2000)

En este método se introducen 5 g de muestra compactada con un tamaño de partícula $<425 \mu\text{m}$ en un crisol cerrado que se sumerge en un baño de metal fundido (aleación de 50% plomo-50% estaño). El crisol va acoplado a una varilla giratoria sometida a un par de fuerzas, que dependiendo de la resistencia al giro pondera la fluidez durante el tratamiento térmico. El crisol se sumerge en el baño metálico cuando éste alcanza una temperatura de $340 \text{ }^\circ\text{C}$ y se calienta a una velocidad de $3 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta que el rotor cesa en su movimiento de rotación. Durante el desarrollo del experimento los datos son registrados automáticamente a intervalos de tiempo de 1 minuto como una media ponderada de los valores obtenidos durante dicho intervalo. Estos datos de fluidez se

expresan en divisiones del dial por minuto (ddpm) junto con la temperatura a la que se han obtenido (Figura 4.3).

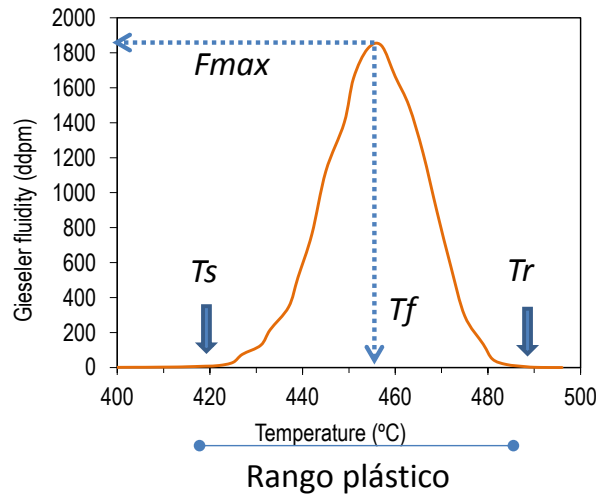


Figura 4.3.- Representación gráfica de los datos obtenidos en un ensayo de plastometría Gieseler para una muestra de carbón, donde se indican los diferentes parámetros utilizados para definir el comportamiento plástico del carbón.

Los parámetros específicos que definen el comportamiento fluido/plástico de un carbón y que tienen un gran impacto en la preparación de mezclas y en la calidad del coque son:

- Temperatura de reblandecimiento (Ts): temperatura a la cual la velocidad de giro es de 1 división del dial por minuto (1 ddpm), es decir, la temperatura a la cual el carbón comienza a reblandecer.
- Temperatura de máxima fluidez (Tf): temperatura a la cual se alcanza la máxima velocidad de giro.
- Temperatura de resolidificación (Tr): temperatura a la cual la varilla cesa su movimiento de rotación, es decir, la temperatura a la cual toda la masa fluida se ha transformado en semicoque.

- Fluidez máxima (Fmax): fluidez registrada cuando se alcanza la máxima velocidad de giro.
- Intervalo de fluidez o rango plástico (ΔT): intervalo de temperatura entre el reblandecimiento del carbón y la total solidificación de la masa fluida, definido como la diferencia entre las correspondientes temperaturas (T_r y T_s).

4.5 Análisis termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico de los carbones seleccionados se ha llevado a cabo a cabo en una termobalanza Mettler Toledo TGA/DSC1. En cada crisol de platino se introducen aproximadamente 90 mg de muestra con un tamaño de partícula menor de 212 μm . El proceso de pirólisis se realiza en atmósfera inerte de nitrógeno con un flujo de 50 ml min^{-1} , desde temperatura ambiente hasta alcanzar temperaturas de 400, 450, 500, 550, 750 y 1000 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. A partir del termograma, curva de pérdida de masa en función del tiempo o de la temperatura (TG), y de su primera derivada (DTG), se obtienen los parámetros termogravimétricos que definen la evolución de la materia volátil:

- Cantidad de materia volátil emitida hasta una determinada temperatura (MVT) o en intervalos de temperatura definidos (MVT1-T2).
- CY: rendimiento en producto sólido (semicoque o coque, dependiendo de la temperatura final).
- DTG_{max} : velocidad de máxima evolución de la materia volátil.
- T_{max} : temperatura a la cual tiene lugar el valor de DTG_{max} .

Los productos sólidos obtenidos tras la pirólisis fueron recuperados para ser analizados petrográficamente, tal y como se indica en los apartados 4.3.1 y 4.7.3.

4.6 Preparación y carbonización a escala de laboratorio de carbones y mezclas

4.6.1 Preparación de mezclas carbón-biomasa

Para la preparación de mezclas carbón – biomasa se seleccionaron 3 carbones diferentes y un carbón vegetal de Eucalipto (CH) a partir del cual se prepararon 3 fracciones granulométricas: CH212 (212-80 μm), CH80 (80-20 μm) y CH20 (20-2 μm). Para cada uno de los carbones se preparó una serie de mezclas con cada fracción de carbón vegetal, con adiciones de 2, 5, 10 y 15% de carbón vegetal, obteniendo un total de 36 mezclas (12 para cada carbón).

El procedimiento que se llevó a cabo para la preparación de las mezclas y su caracterización se presenta en el esquema de la Figura 4.4

4.6.1.1 Molienda y Tamizado

El carbón vegetal, que inicialmente se encuentra a un tamaño de partícula >3 mm se muele en un molino ultracentrífugo Retsch ZM 200 a un tamaño de partícula <400 μm . Posteriormente se tamiza mediante un proceso de vía húmeda (Figura 4.5). El dispositivo para el tamizado por vía húmeda consta de un tanque alimentador colocado sobre un agitador magnético, donde se encuentra el carbón vegetal en dispersión coloidal con agua, que drena hacia una tamizadora automática con una torre de tamices de 212, 80 y 20 μm de luz de malla y una cubeta recolectora.

La materia retenida en los tamices se seca a 35 °C durante 24 horas, obteniendo de este modo las fracciones denominadas CH212 (212-80 μm) y CH80 (80-20 μm). El residuo líquido, que contiene las partículas finas se almacena para su posterior filtrado, como se explica en el siguiente apartado.

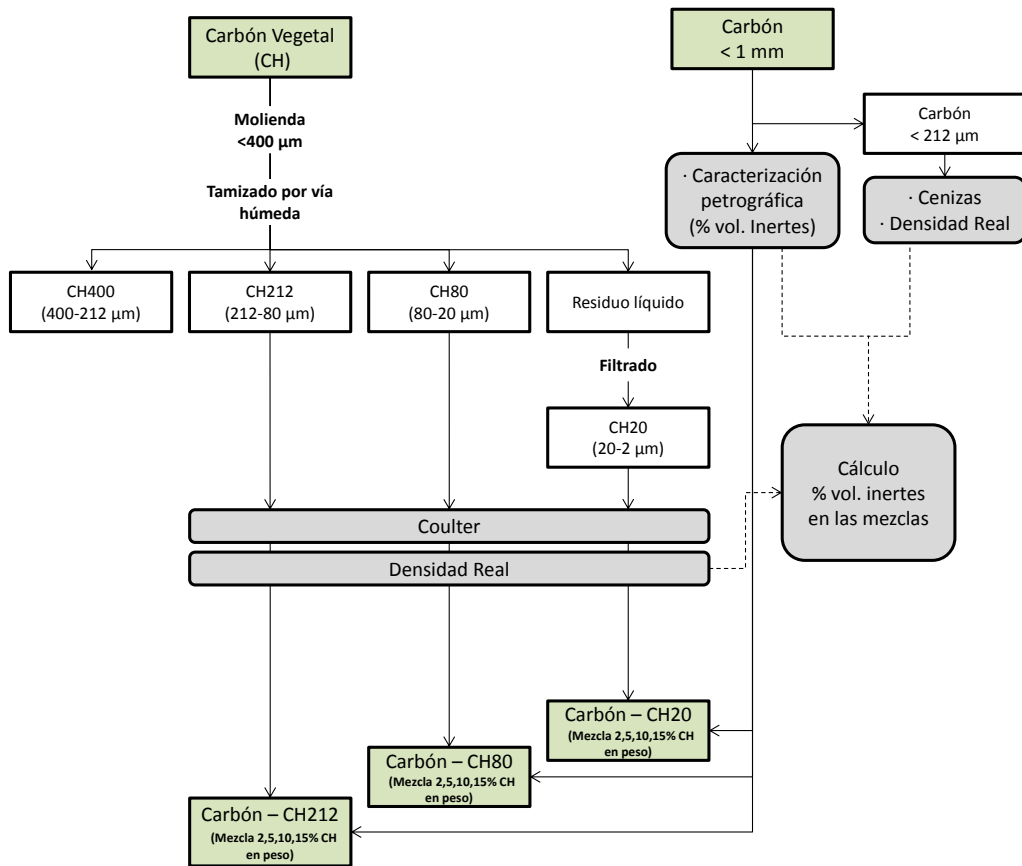


Figura 4.4.- Esquema de la obtención de las fracciones de carbón vegetal y preparación de las mezclas carbón-carbón vegetal.

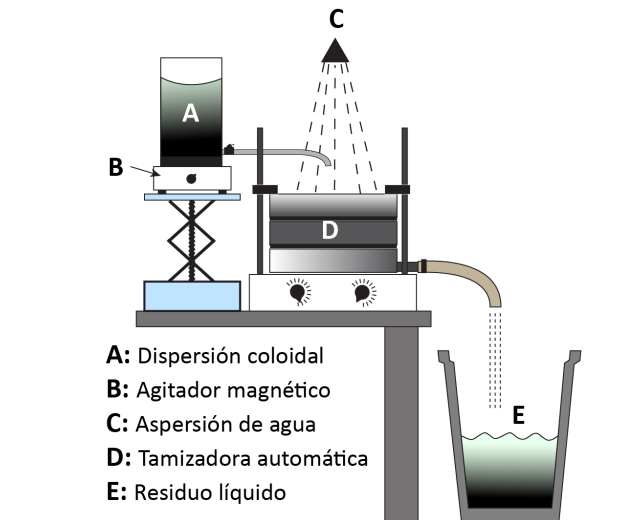


Figura 4.5.- Esquema del sistema de tamizado por vía húmeda.

4.6.1.2 Filtrado de la fracción fina

El filtrado de la fracción inferior a $20\ \mu\text{m}$ (CH20) se realiza mediante un sistema de vacío compuesto por un filtro montado sobre un embudo Buchner y un matraz Kitasato o de filtración conectado a una bomba de vacío. Se ha utilizado un filtro de fibra de vidrio Millipore con un tamaño de poro de $2\ \mu\text{m}$ para descartar los tamaños de partículas finos no distinguibles en el microscopio óptico. El carbón vegetal retenido en el filtro se seca a $38\ ^\circ\text{C}$ durante 24 horas para obtener la fracción denominada CH20 ($20-2\ \mu\text{m}$).

Para validar la eficacia de este dispositivo, la distribución de tamaños de partícula dentro de cada fracción se analizó con un contador coulter Beckman Coulter LS 13, utilizando etanol como dispersante, y mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

4.6.2 Carbonizaciones en horno tubular

Las mezclas de carbón-carbón vegetal se han carbonizado en un horno horizontal tubular Carbolite, provisto de un tubo cerámico de 900 mm de largo y un diámetro interno de 100 mm. Para cada ensayo se introducen en el horno dos navcillas de alúmina (dimensiones 100 x 30 x 50 mm) con aproximadamente 15 gramos de mezcla cada una. A continuación y tras un tiempo de purga para inertización, se aumenta la temperatura del horno desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una rampa de calentamiento de 5 °C min⁻¹, y un flujo de N₂ de 500 ml min⁻¹. El tiempo de estabilización a la temperatura final fue de 20 min. Durante el periodo de enfriamiento se mantiene el flujo de N₂ hasta que la muestra alcanza temperatura ambiente.

4.6.3 Cálculo del volumen de “inclusiones inertes” en las mezclas

Debido a que las proporciones de las mezclas se han realizado en peso, el volumen total de inertes en las mezclas de carbón se ha calculado siguiendo las expresiones:

$$V \text{ Inertes (\%)} = \frac{(V \text{ Car} - V \text{ MM}) \cdot IT + V \text{ CV}}{V \text{ Car} + V \text{ CV}} \cdot 100$$

$$V \text{ Car} = \frac{m \text{ Car}}{\rho \text{ Car}}$$

$$V \text{ MM} = \frac{m \text{ MM}}{\rho \text{ Cz}}$$

$$V \text{ CV} = \frac{m \text{ CV}}{\rho \text{ CV}}$$

Donde: *V Inertes* es la cantidad, expresada en %, de inclusiones inertes (inertinita + carbón vegetal); *Car* es el carbón empleado en la mezcla; *MM* es el contenido en materia mineral y *Cz* es el contenido en cenizas del carbón utilizado; *IT* es el contenido de inertinita en % libre de materia mineral, obtenido a partir de los análisis petrográficos; y *CV* es la fracción de carbón vegetal utilizada; ρ es la densidad.

El contenido de materia mineral se ha estimado a partir de la cantidad de cenizas y de azufre mediante la fórmula de Parr ($MM= 1.08 Cz + 0.55 S$) (Parr, 1928).

4.6.4 Densidad real

La determinación de la densidad real de los carbones, del carbón vegetal y de las cenizas se ha realizado en un picnómetro Micrométrics AccuPyc1330T, utilizando helio como gas que puede penetrar en la porosidad abierta. Previamente, las muestras con tamaño de partícula $<212 \mu\text{m}$ se desgasificaron a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 90 minutos.

4.7 Propiedades y estructura del coque

Los procesos de preparación de las muestras de coques y semicoques y los análisis realizados para su caracterización se resumen en la Figura 4.6.

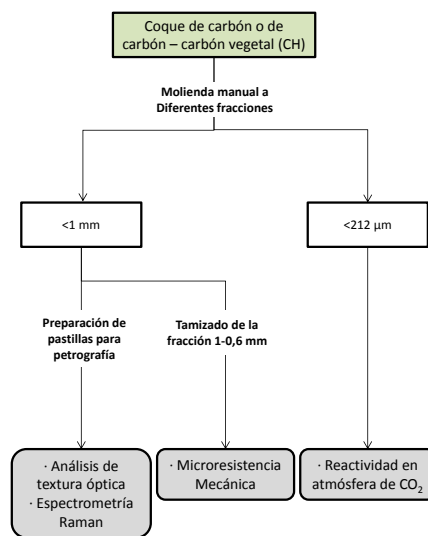


Figura 4.6.- Esquema de la preparación y caracterización de las muestras de coque.

4.7.1 Microresistencia mecánica

La microresistencia mecánica de los coques obtenidos a partir de las mezclas de carbón-carbón vegetal se ha determinado en un dispositivo a escala de laboratorio como el diseñado por *Riley* en 1940 para determinar la microresistencia de diferentes precursores y materiales de carbono, y que es, ampliamente utilizado para evaluar coques obtenidos a esta escala a partir de carbones, breas y mezclas (*Ragan y Marsh, 1981*).

El aparato utilizado en este ensayo consiste en dos tubos de acero inoxidable de 305 mm de longitud y un diámetro interior de 25,4 mm, con la cara interna bruñida (Figura 4.7). Cada tubo va sellado en sus extremos por dos tapones de rosca. Los dos tubos van montados en unos soportes conectados a un motor eléctrico que hacen rotar a los tubos por su eje transversal a una velocidad constante.

En cada tubo se introducen 2 g de muestra previamente molida y tamizada entre 1,2 y 0,6 mm junto con 10 bolas de acero (*Ragan and Marsh, 1981; Riley, 1940*) de 8 mm de diámetro. Una vez que los tubos se han cargado y montado en los soportes se hacen girar un número determinado de revoluciones, que en este trabajo han sido 400 y 800, a una velocidad de 25 rpm. Posteriormente las bolas de acero se retiran y el coque fracturado se tamiza mecánicamente durante tres minutos utilizando tamices de 600 y 212 μm . Cada fracción granulométrica es recuperada, pesada y expresada en función de la masa inicial mediante los índices R_1 (% , 1200 – 600 μm), R_2 (% , 600 – 212 μm) y R_3 (% , < 212 μm).

4.7.2 Reactividad en atmosfera de CO₂

Los ensayos de reactividad de los coques y del carbón vegetal se han realizado en una termobalanza TA Instruments Q5000 utilizando un programa de calentamiento en dos etapas: una primera etapa dinámica y una segunda isotérmica (*Díez and Borrego, 2013*). Para cada ensayo se utilizan 7 mg de muestra representativa con un tamaño de partícula <212 μm , en crisoles de platino abiertos de aproximadamente 110 μl de capacidad (3.65 mm alto x 6.15 mm de diámetro).

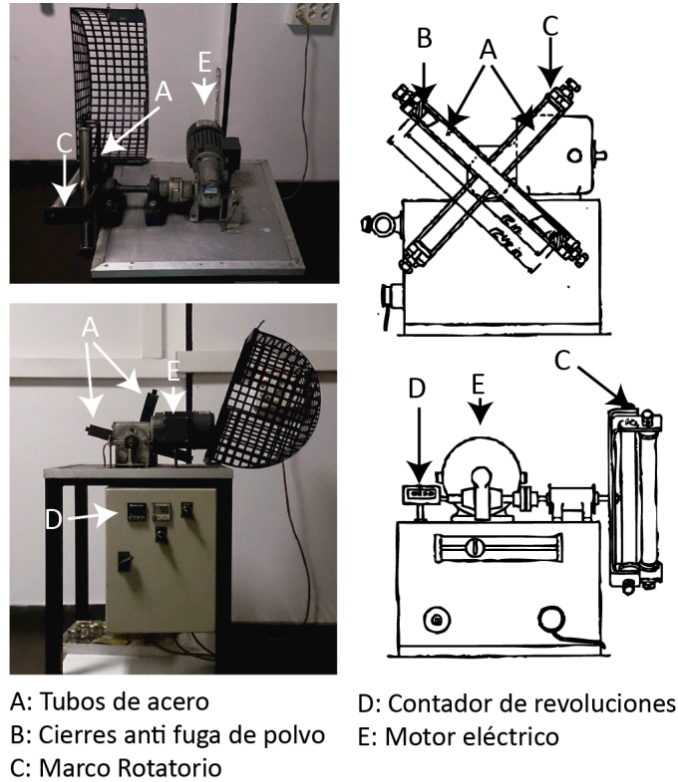


Figura 4.7.- Fotografías y esquema del dispositivo para la determinación de la microresistencia mecánica.

Antes de la gasificación con CO_2 , se programa una pirólisis desde temperatura ambiente hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en una atmósfera de N_2 con un flujo de 100 ml min^{-1} para eliminar la humedad y los volátiles residuales de los coques (Figura 4.8). A continuación la muestra se enfría en atmósfera inerte hasta $750\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantiene a esa temperatura hasta conseguir la estabilización térmica de la balanza. En el siguiente paso se cambia a una atmósfera oxidante introduciendo CO_2 con un flujo de 90 ml min^{-1} y se calienta la muestra hasta $1000\text{ }^\circ\text{C}$ con una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (etapa dinámica). Una vez que se alcanza esta temperatura la muestra se mantiene a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas (etapa isotérmica).

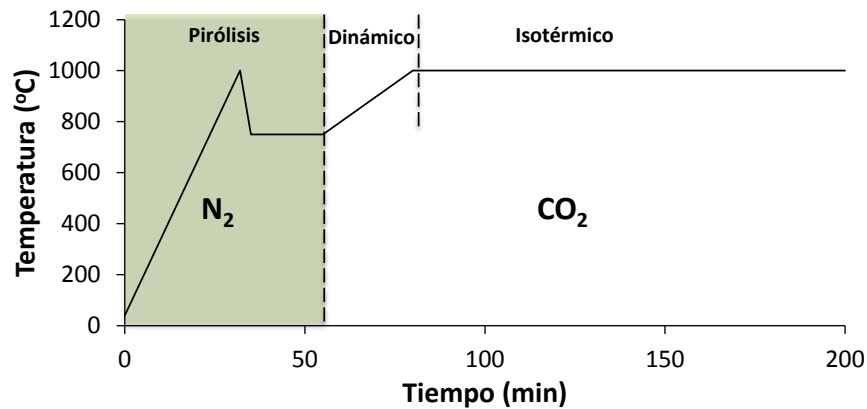


Figura 4.8.- Curva de temperatura-tiempo del programa utilizado para determinar la reactividad en atmósfera oxidante de los coques.

A partir de los datos de temperatura, tiempo y pérdida de masa, se calcula la reactividad al CO₂ (R) y el factor de conversión (X) utilizando las siguientes expresiones:

$$X = \frac{(m_o - m_t)}{m_o} \cdot 100$$

$$R = -\frac{1}{m_o} \cdot \frac{dm}{dt} = \frac{dX}{dt}$$

Donde R se expresa en % min⁻¹ y X en %; m_o es la masa inicial de muestra en mg después de eliminar la humedad y los volátiles residuales y cambiar la atmósfera de N₂ a CO₂; m_t es la masa en un momento o temperatura determinada; dm/dt es la velocidad de pérdida de masa por unidad de tiempo expresado en mg min⁻¹.

4.7.3 Análisis de textura óptica de coques y semicoques

La textura óptica se ha descrito utilizando la metodología descrita en la norma ASTM D5061 - 07. Este tipo de análisis proporciona una descripción cuantitativa de los componentes del coque que, principalmente, se dividen en dos grandes grupos:

- Matriz (*binder*): Es el componente más abundante en el coque y está compuesto por una masa sólida y continua de carbono formada durante la etapa plástica de la carbonización por aquellos macerales denominados reactivos, dando lugar al desarrollo de diferentes texturas ópticas. Durante esta etapa las inclusiones orgánicas e inorgánicas son incorporadas parcial o totalmente a la matriz. También es donde se localiza la mayor parte de la porosidad de los coques.
- Inclusiones (*filler*): Son masas sólidas discontinuas formadas a partir de aquellos macerales (Inertinita) y minerales que no sufrieron transformación termoplástica durante la carbonización. También se consideran inclusiones aquellas formadas por macerales normalmente reactivos, pero que han sufrido procesos que inhiben su reactividad (oxidación térmica, meteorización, etc.). Las inclusiones inertes, normalmente, mantienen su morfología original, pero su reflectancia y propiedades químicas se ven modificadas durante la carbonización.

La nomenclatura utilizada para la clasificación de las texturas ópticas es la descrita por Gray en 1991 en la Tabla 4.1, utilizada por la US Steel Corporation, y recogida en la misma norma ASTM D5061 - 07 que define los parámetros del análisis. Resumidamente, esta clasificación divide las texturas de la matriz en: isótropa, incipiente, mosaico, fibroso y lenticular; estas tres últimas categorías subdivididas según su tamaño (fino, medio y grueso) (Figura 4.9 y Figura 4.10). Las inclusiones se dividen en: inertes orgánicos, inertes diversos (por ej. carbón pirolítico), e inertes inorgánicos, principalmente materia mineral (Figura 4.11).

En el caso de coques y semicoques producidos a partir de las mezclas de carbón-carbón vegetal la clasificación se ha modificado para poder diferenciar los inertes provenientes del carbón y los del carbón vegetal. De este modo se han añadido subclases a los inertes orgánicos, dividiéndolos en: inertes de bajo

relieve e inertes orgánicos de alto relieve de diferentes tamaños (gruesos: 212-80 μm ; medios: 80-20 μm y finos: <20 μm).

Al igual que para los análisis de carbones, se ha utilizado un microscopio de luz reflejada Leica DM4500P utilizando luz polarizada, un analizador (polarizador secundario) y una platina que permite hacer un barrido mecánico de la superficie de la muestra. Previamente al análisis se determinan los límites del área y la cantidad de celdas que va a tener la cuadrícula sobre la cual se va a realizar el conteo de puntos. Para cada muestra de coque o semicoque se realiza un conteo de 500 puntos, en los cuales se determina y se registra la textura óptica presente.

Tabla 4.1.- Clasificación microtextural de los coques modificada de Gray (1991)

Matriz			
Tipo	Ancho (µm)	Largo (L) en relación al Ancho (A)	Tipo de vitrinoide del carbón precursor
Isótropa	0,0		6, 7
Incipiente (anisótropa)	0,5	L = A	8
Mosaico (anisótropa)			
Mosaico fino	0,5-0,1	L = A	9
Mosaico medio	1,0-1,5	L = A	10
Mosaico grueso	1,5-2,0	L = 2A	11
Lenticular (anisótropa)			
Lenticular fina	1,0-3,0	L ≥ 2A, L < 4A	12
Lenticular media	3,0-8,0	L > 2A, L < 4A	13
Lenticular gruesa	8,0-12,0	L > 2A, L ≤ 4A	14
Fibrosa (anisótropa)			
Fibrosa fina	2,0-12,0	L > 4A	15
Fibrosa media	12,0-25,0	L > 4A	16
Fibrosa gruesa	>25,0	L > 4A	17, 18
Inclusiones			
Tipo	Tamaño (µm)	Precursor	
Inertes Orgánicos			
Finos	<10	Inertodetrinita	
Gruesos	<10	Fusinita, semifusinita, macrinita	
Inertes Orgánicos de alto relieve			
Finos	<20	Carbón vegetal, Inertinita de alto relieve	
Medios	80-20		
Gruesos	>212, 212-80		
Inertes Diversos*			
Carbón oxidado		Carbón oxidado	
Carbón pirolítico		Descomposición de hidrocarburos	
Vitrinita no coquizada		Vitrinita de rango muy elevado o muy bajo	
Inertes inorgánicos		Materia mineral	

* La categoría "Inertes Diversos" puede albergar más subcategorías pertenecientes a diferentes aditivos orgánicos del carbón.

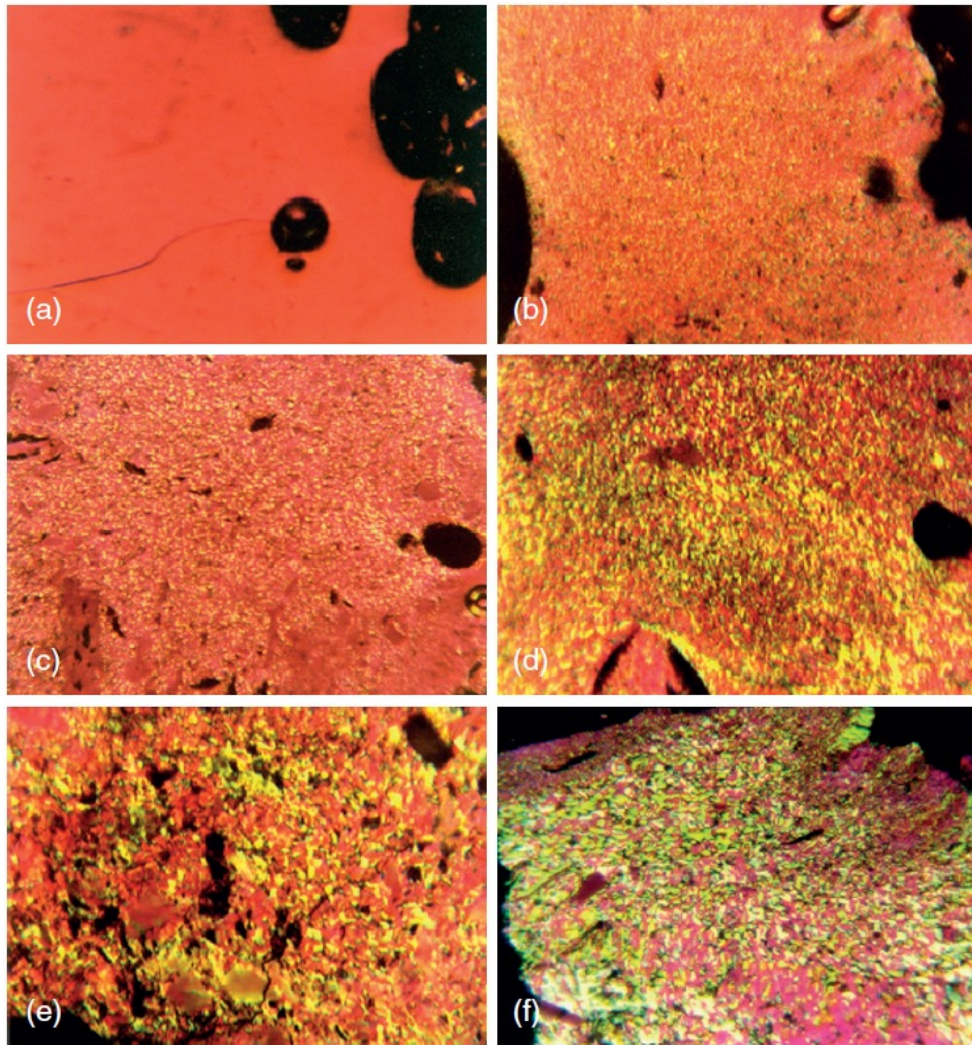


Figura 4.9.- Microfotografías de las diversas texturas del coque, obtenidas con luz polarizada reflejada con analizador y placa de retardo en objetivo 50x de inmersión de aceite. a) matriz isótropa. b) anisotropía incipiente. c) mosaico fino. d) mosaico medio e) mosaico grueso. f) lenticular fino. La longitud de las fotografías es de 215 μm . Todas las imágenes están extraídas de *Suárez-Ruiz and Crelling (2008)* y realizadas por Ralph Gray.

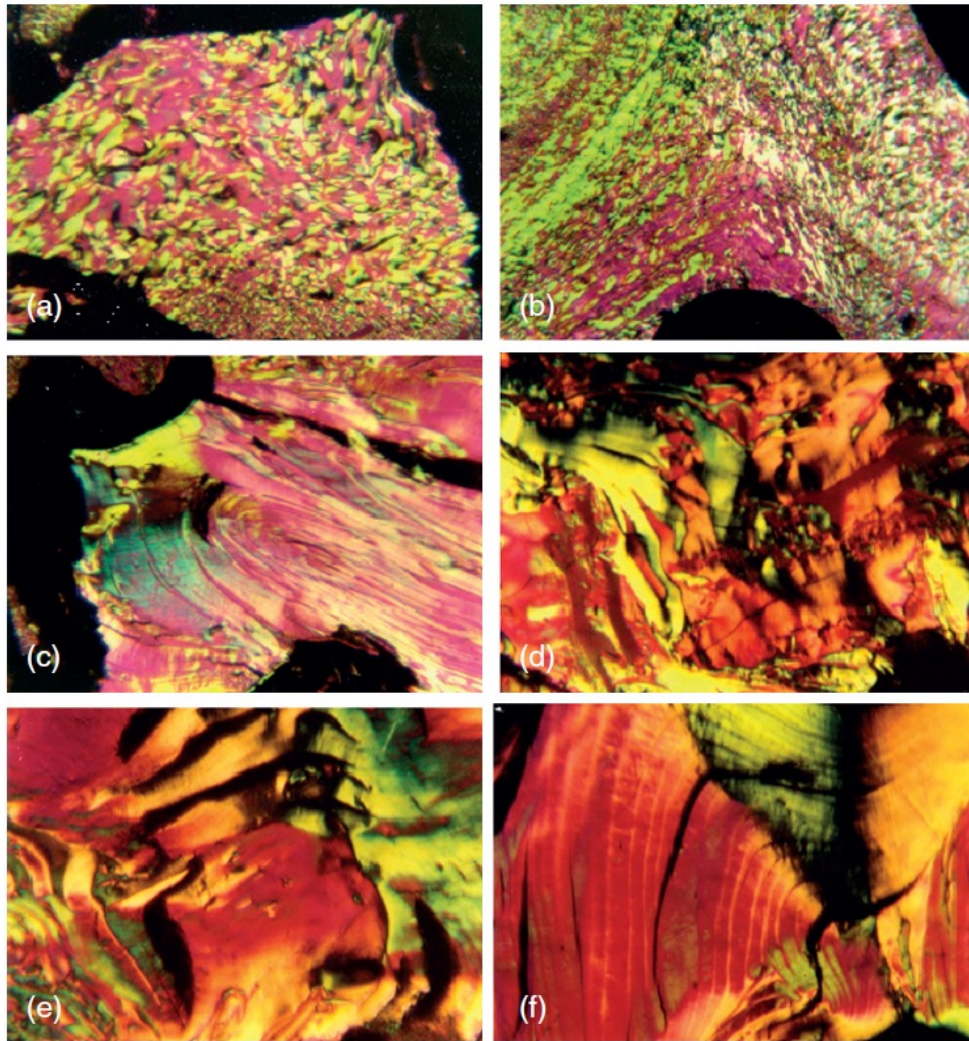


Figura 4.10.- Microfotografías de las diversas texturas del coque, obtenidas con luz polarizada reflejada con analizador y placa de retardo en objetivo 50x de inmersión de aceite. a) lenticular media. b) lenticular gruesa. c) fibrosa fina. d) fibrosa media. e) fibrosa media. f) fibrosa muy gruesa. La longitud de las fotografías es de 215 μm . Todas las imágenes están extraídas de *Suárez-Ruiz and Crelling (2008)* y realizadas por Ralph Gray.

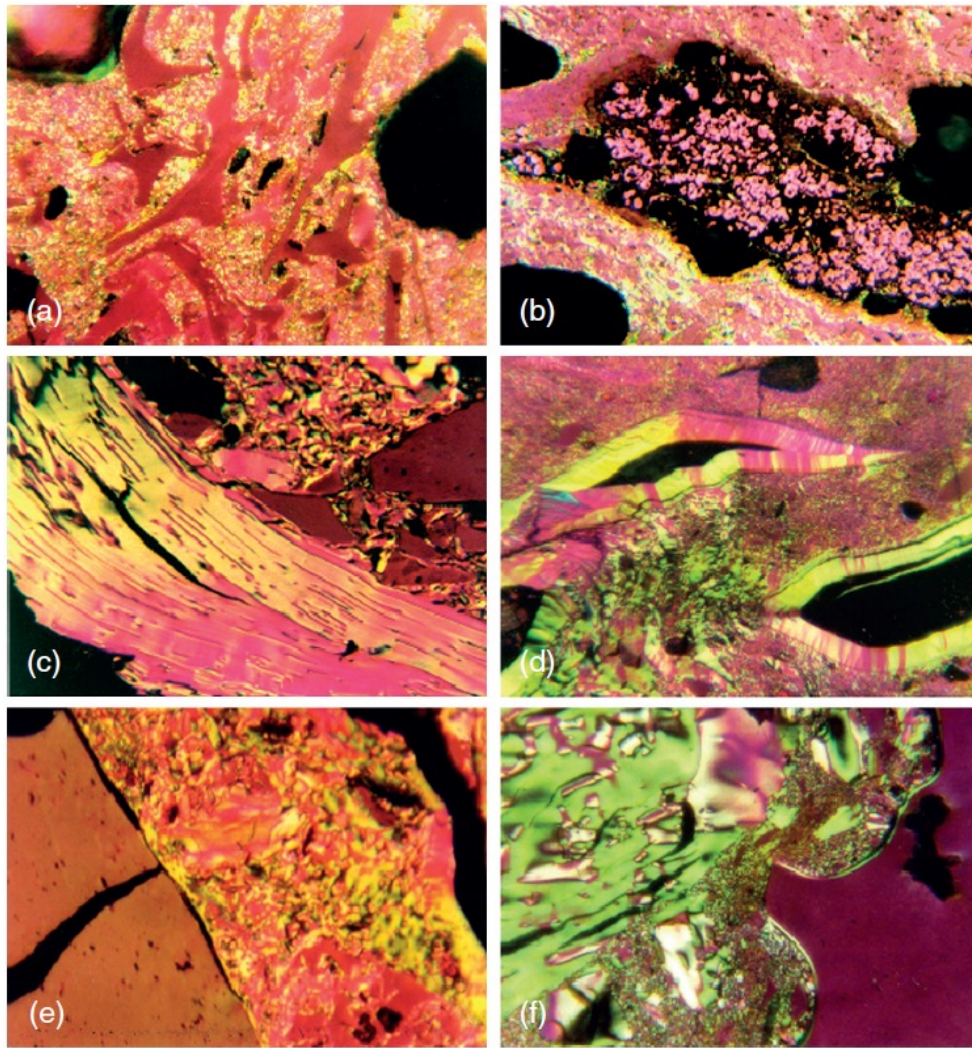


Figura 4.11.- Microfotografías de las inclusiones del coque, obtenidas con luz polarizada reflejada con analizador y placa de retardo en objetivo 50x de inmersión de aceite. a) Inertes orgánicos infiltrados en la matriz. b) Inclusión de pirita. c) partícula de coque de petróleo en el lado izquierdo de la imagen. d) carbón pirolítico depositado en los poros del coque. e) vitrinita no coquizada (antracita) en la parte izquierda de la imagen. f) finos de coque (*coque breeze*) en la parte derecha de la imagen. La longitud de las fotografías es de 215 μm . Todas las imágenes están extraídas de *Suárez-Ruiz and Crelling (2008)* y realizadas por Ralph Gray.

4.7.4 Ordenamiento estructural mediante espectroscopía Raman

El grado de ordenamiento de los diferentes componentes y texturas presentes en el coque se ha medido en un espectrómetro JYV-Jobin modelo LabRam HR UV 800 acoplado a un microscopio confocal Olympus BXFm-ILHS, utilizando un láser de argón DPSS modelo CDPS532M ($\lambda = 532 \text{ nm}$) con una potencia de salida de 24,3 mW y un detector CCD. Las condiciones de trabajo fueron: grating 950 l/mm; objetivo x100dry; hole 200; intervalo espectral analizado 800-3500 cm^{-1} ; dos acumulaciones de 12 segundos cada una. Calibración con plancha de silicio a 520,80 cm^{-1} .

Para la deconvolución de los espectros se ha utilizado el software Labspec v.4.08. En la deconvolución de los espectros se discriminan cuatro bandas principales a 1600 cm^{-1} (G), 1520 cm^{-1} (D2), 1350 cm^{-1} (D) y alrededor de 1200 cm^{-1} (I) (Figura 4.12), cuya intensidad se ha utilizado junto a la anchura de las bandas D y G (W_D y W_G , respectivamente) para estimar el grado de orden estructural (Cuesta *et al.*, 1994).

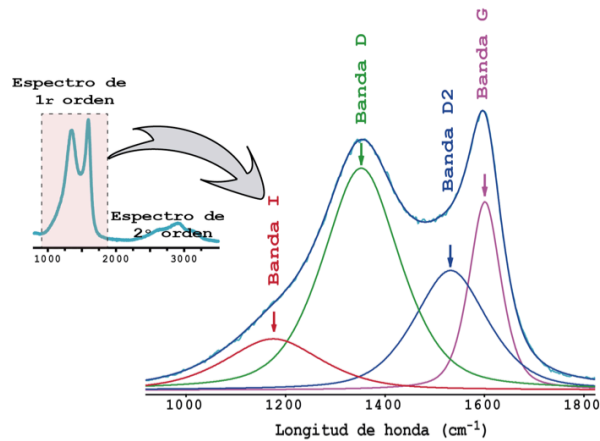


Figura 4.12.- Ejemplo de un espectro Raman y de la deconvolución de las bandas realizada en su espectro de primer orden.

4.8 Preparación, caracterización y comportamiento térmico de briquetas autorreductoras y de hierro-coque

En la Figura 4.13 se muestra un esquema que resume los diferentes procesos seguidos durante la elaboración de las briquetas autorreductoras, de hierro-coque y su caracterización mediante diferentes técnicas.

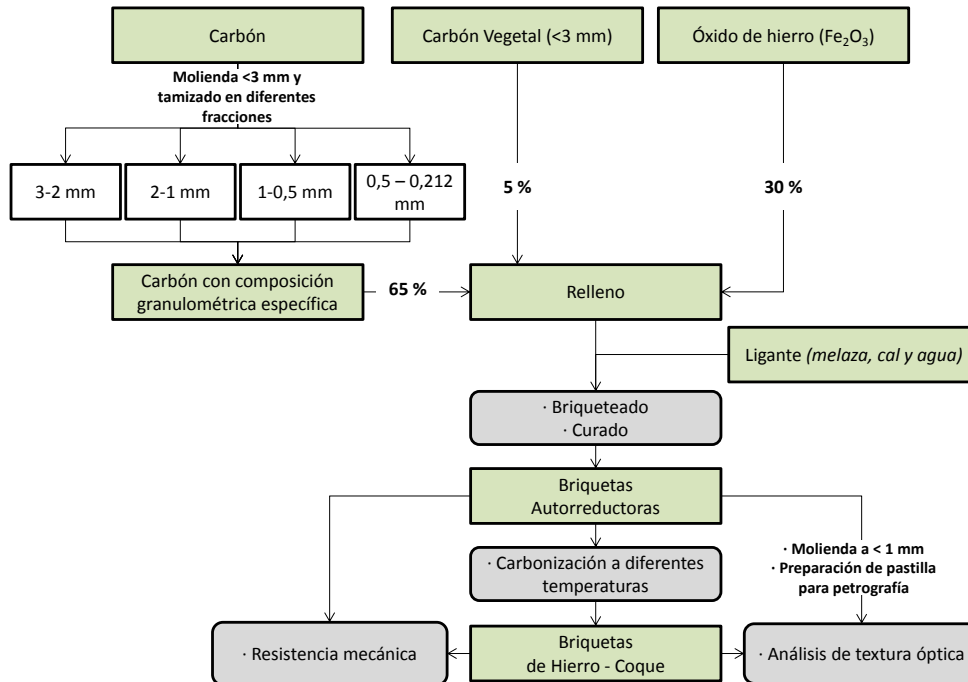


Figura 4.13.- Esquema de la preparación y caracterización de las briquetas autorreductoras.

4.8.1 Materiales y fabricación

Las materias primas utilizadas para la fabricación de las briquetas han sido: 3 carbones de diferentes características; carbón vegetal; mineral de óxido de hierro (hematites, Fe₂O₃); cal y melaza.

El proceso de fabricación de briquetas consta de las siguientes etapas:

- Preparación de las materias primas. Molienda y tamizado de las materias sólidas (carbón, carbón vegetal y mineral de hierro) que actuarán como relleno en la briqueta y disolución de la cal y melaza en agua, los cuales actuarán como ligantes de tipo matriz durante la fabricación.
- Mezclado de todos los rellenos con los ligantes (cal y melaza) que darán cohesión a la briqueta en la tolva de alimentación con un mezclador de velocidad variable.
- Briqueteado en continuo
- Curado y acondicionamiento

Las series de briquetas se han fabricado a partir de una mezcla de 1,8 kg de los tres rellenos (65% carbón, 5% carbón vegetal y 30% en peso de mineral de hierro). A la mezcla se le añade posteriormente el ligante en las siguientes cantidades, 100 g de melaza, 40 g de cal y 50 g de agua. Estas proporciones se optimizaron para que la briqueta tenga un exceso de carbón que aporte el carbono necesario para la reducción de los óxidos de hierro y, además, genere la suficiente cantidad de coque para que le dé a la briqueta una resistencia adecuada para su uso en el horno alto.

A partir de las diferentes fracciones obtenidas del molido y tamizado de las muestras de carbón (>3 mm, 3-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm, 0,5-0,212 mm y <0,212 mm) se ha determinado una composición granulométrica específica para cada tipo de carbón, en función de la disponibilidad de cada clase granulométrica; tratando que fuese lo más homogénea posible y procurando minimizar el contenido en partículas finas (<212 μm).

La cantidad de aglomerante se ha calculado para establecer unas condiciones “plásticas” de la mezcla que faciliten el proceso de briqueteado y mantengan unas propiedades mecánicas, que garanticen un almacenamiento y transporte de las mismas con el mínimo deterioro.

La briqueteadora Komarek B050 de tipo rodillo utilizada se muestra en la Figura 4.14. En esta briqueteadora, las briquetas se obtienen al hacer pasar la mezcla entre dos rodillos que giran en sentido contrario, alimentados por un

tornillo sin fin desde la tolva. Al aplicar presión a las partículas, éstas se comprimen en las cavidades de los dos rodillos y se moldean las briquetas. La distancia entre los rodillos se estableció en 1,5 mm y el par motor de éstos en 35 kN.

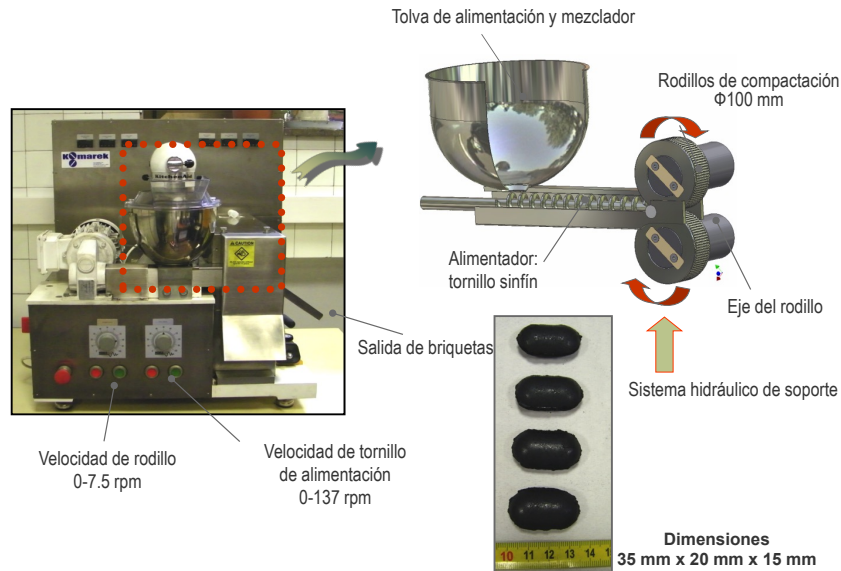


Figura 4.14.- Esquema de la briqueteadora de rodillos utilizada para la fabricación de las briquetas de Fe-Coque.

Mediante este proceso se han obtenido briquetas con forma de ovoides regulares de 35 x 20 x 15 mm. A continuación, las briquetas se sometieron a un proceso de curado en estufa a 35 °C durante 24 horas.

4.8.2 Carbonización de las briquetas

La carbonización de las briquetas se llevó a cabo en un horno eléctrico tipo retorta metálica (Figura 4.15). En cada ensayo se carbonizaron 19 briquetas

(aproximadamente 150 g) bajo una atmósfera de N_2 con un flujo de 1 l min^{-1} y una rampa de calentamiento de $6,5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($\pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$), a partir de una temperatura inicial de $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Una vez alcanzada la temperatura objetivo la muestra se mantiene a esa temperatura durante 30 minutos. Finalizado el ensayo se mantiene el flujo de N_2 hasta que las muestras alcanzaron temperatura ambiente. Para cada serie de briquetas se realizaron carbonizaciones a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (etapa pre-plástica), $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (semicoque) y $1010 \text{ }^\circ\text{C}$ (coque), para evaluar el proceso de reducción del hierro y de carbonización de los diversos carbones.

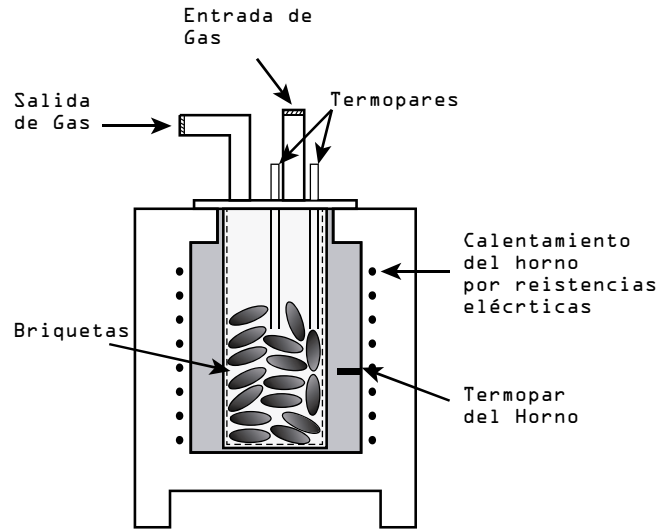


Figura 4.15.- Esquema del horno eléctrico tipo retorta utilizado para la carbonización de las briquetas.

4.8.3 Resistencia mecánica de las briquetas

La resistencia mecánica de las briquetas se ha determinado mediante el método desarrollado y optimizado en el INCAR-CSIC para evaluar la abrasividad de coques (Díez *et al.*, 2002) y de briquetas de carbón (Diez *et al.*, 2013). Este método utiliza el dispositivo desarrollado por la *Nippon Steel Corporation* (NSC) para determinar la resistencia mecánica del coque parcialmente gasificado (índice CSR -*Coke Strength after Reaction*-), estandarizado en las normas *ASTM*

D5341 / D5341M-14 e ISO 18894:06 y utilizado habitualmente por la industria siderúrgica en la evaluación de la calidad de coques producidos en sus instalaciones.

Diez briquetas con una masa aproximadamente de 50 g se someten a un tratamiento mecánico en un tambor cilíndrico de 700 mm de longitud interna y un diámetro interno de 130 mm (Figura 4.16), el cual gira alrededor de su eje longitudinal mediante un motor eléctrico a una velocidad de 20 rpm hasta completar el número de vueltas definidas, en este caso desde 100 a 600 vueltas.

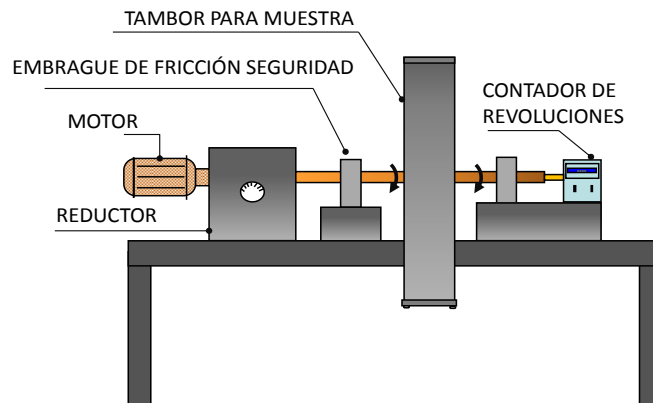


Figura 4.16.- Esquema del equipo NSC utilizado para la determinación de la resistencia mecánica en frío de las briquetas

Una vez terminado el tratamiento, se descarga el tambor, se tamiza la muestra en un tamiz de malla cuadrada de 9,5 mm de abertura y se pesa cada fracción. El índice de resistencia mecánica se define como la cantidad de la fracción >9.5 mm respecto a la masa inicial de muestra y expresada en porcentaje.

4.8.4 Determinación de las especies de hierro presentes en las briquetas

Tanto para la determinación mediante espectrometría Mössbauer como para el análisis por vía húmeda las muestras fueron molidas a un tamaño de partícula $<44 \mu\text{m}$.

4.8.4.1 Espectrometría Mössbauer

La espectrometría Mössbauer se realizó a temperatura ambiente utilizando un *constant acceleration electromechanical drive system* con analizador multicanal. Se utilizó una fuente de ^{57}Co en Rodio, con una actividad nominal de 10 mCi.

4.8.4.2 Análisis químico por vía húmeda

Para identificar la cantidad total de hierro metálico en las briquetas se realizó el análisis químico por vía húmeda de acuerdo al método descrito por *Hughes et al (1976)*. El método permite determinar el grado de metalización a partir de una única muestra inicial. El hierro metálico se disuelve selectivamente en una solución de sulfato de cobre y los óxidos residuales se filtran. A continuación el filtrado se valora con una solución de dicromato potásico proporcionando la cantidad de hierro metálico. Los óxidos residuales se disuelven en ácido sulfúrico en presencia de exceso de polvo de cobre y tras filtrarlo y titrarlo con dicromato potásico se obtiene el contenido en hierro de los óxidos. A partir del hierro metálico y el hierro oxidado se calcula el grado de metalización.

5. CARACTERIZACIÓN DE LOS MACERALES DE CARBONES COQUIZABLES PARA EL SEGUIMIENTO DE SUS TRANSFORMACIONES DURANTE EL PROCESO DE CARBONIZACIÓN

La predicción del comportamiento plástico del carbón durante el proceso de carbonización y, especialmente, la reactividad de la inertinita ha sido un tema de discusión desde el momento en que se empezó a utilizar el carbón para la producción de coque. A pesar de la gran cantidad de estudios hechos al respecto todavía no existen resultados concluyentes. Sin embargo, se han determinado ciertas tendencias que se pueden considerar para establecer de qué manera y en qué proporción se transforma la inertinita durante el proceso de carbonización. Éstas se pueden resumir en:

- A mayor reflectancia y rango del carbón, menor fusibilidad (*Bailey et al., 1990; Diessel and Wolff-Fischer, 1987; Falcon and Snyman, 1986; Jones et al., 1985; Skorupska et al., 1987; Taylor et al., 1967*).
- Los diferentes macerales del grupo inertinita presentan diferente reactividad bien por el maceral en sí mismo (*Furimsky et al., 1990; Nandi et al., 1977; Schapiro et al., 1964*), bien por la reflectancia del maceral (*Diessel, 1983; Schapiro and Gray, 1960; Thomas et al., 1993*) La fusibilidad de la inertinita dependerá de los macerales que la acompañen (*Kruszewska, 1989*).

Los métodos petrográficos utilizados habitualmente para el análisis del carbón coquizable han sido: el análisis de reflectancia de la vitrinita (rango); y el análisis maceral. A partir de los cuales, a lo largo de la segunda mitad del siglo XX, se han desarrollado nuevos métodos para cuantificar los componentes reactivos e inertes. Éstos, aunque son rápidos y relativamente fáciles de realizar, no aportan la

suficiente información como para realizar un análisis detallado de los factores que intervienen en la reactividad del carbón durante el proceso de carbonización.

El objetivo de este capítulo es explorar diferentes procedimientos que permitan una mejora significativa del conocimiento del carbón para comprender el comportamiento plástico de los macerales en un horno de coque. Concretamente, se estudia el “Análisis *Scan* en modo manual con diferenciación maceral (análisis *Scan* a nivel maceral; ASM)”, que permite conocer las proporciones y reflectancia de cada uno de sus componentes, haciendo énfasis en la evaluación del valor añadido que aporta este tipo de análisis respecto a los convencionales. Para ello se han analizado una serie de muestras de diferentes carbones que cubren el espectro de los carbones coquizables.

5.1 Origen y distribución de los carbones

Se han analizado 35 muestras de carbones que se utilizan en la preparación de mezclas para la producción industrial de coque y que cubren un amplio abanico de propiedades termoplásticas. Los carbones proceden de Polonia (12), República Checa (4), Australia (4), Estados Unidos (11) y Canadá (1) y, en algunos casos, se han incluido en este estudio un determinado carbón de diferentes partidas. En esta serie de carbones se incluyeron tres mezclas de carbones. Para la nomenclatura de las muestras se ha utilizado un código de dos o, ocasionalmente, tres o cuatro letras, que hace referencia a su procedencia (mina o lugar de origen; detallado en el *Anexo II*. En el caso de que exista más de una muestra con la misma procedencia a las dos letras le seguirá su numeración en números romanos, como por ejemplo el caso de QLI y QLII.

5.2 Características de los carbones

El contenido en volátiles varía entre 19 y 39%, el contenido en cenizas varía desde 3,30 hasta 11,61%, y el contenido en azufre es relativamente bajo, situándose su máximo en 3,64% y el promedio en 0,85%. Estas características están recogidas en la Tabla 5.1, así como la reflectancia de la vitrinita y composición maceral. A falta de información que especifique lo contrario la “*reflectancia de la vitrinita*” como

parámetro de rango se refiere a la reflectancia aleatoria (Rr) de la telovitrinita, tal y como se estipula en la norma *ISO 7404-02:2009*. Los carbones en la Tabla 5.1 están clasificados en diferentes grupos por su origen y en orden creciente del rango, tomado como referencia el contenido en materia volátil, dentro de cada grupo de carbones.

La reflectancia de la vitrinita indica que, el rango de los carbones varía entre bituminoso tipo C y bituminoso tipo A (*ISO 11760:2005*) y según la clasificación americana (*ASTM D388-2015*), los carbones se sitúan entre el límite de los bituminosos de altos volátiles tipo A y B, y la parte inferior de los carbones bituminosos de bajos volátiles.

El intervalo de rango de los carbones es similar, tanto si se determina a partir de los valores de reflectancia de la vitrinita (clasificación internacional; *ISO 11760:2005*), como por el contenido en materia volátil -MV- (*ASTM D388-2015*). En la Figura 5.1 se observa la correlación entre la materia volátil y la reflectancia de la vitrinita. Como es de esperar, el contenido en MV decrece a medida que la reflectancia aumenta. Tal y como indica la dispersión de los puntos en el gráfico, la correlación entre estos dos parámetros de rango aumenta progresivamente al aumentar el rango de las muestras (menor contenido en volátiles y mayor reflectancia), ya que la composición química y las propiedades ópticas de los diversos macerales se aproximan al aumentar el rango del carbón (*Taylor et al., 1998; Van Krevelen, 1993*).

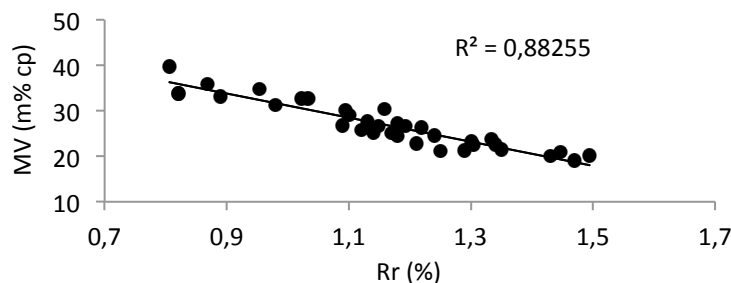


Figura 5.1.- Relación entre materia volátil (MV) en base seca y libre de cenizas (cp), y reflectancia de la vitrinita (Rr).

Tabla 5.1.- Análisis inmediato, de reflectancia y composición maceral de los carbones coquizables estudiados.

	Origen	MV (m% cp)	Cenizas (m% bs)	S _T	Rr Tv (%)	Vitrinita	Inertinita (vo% cp)	Liptinita
AMI*	AUS	30,5	8,4	0,95	1,16	75,2	21,4	3,4
AMII*	AUS	30,2	8,2	0,86	1,19	78,2	18,6	3,0
ON	AUS	27,2	9,1	0,62	1,18	81,1	17,6	0,0
QLII	AUS	22,8	7,8	3,64	1,21	59,0	40,0	0,0
QLI	AUS	21,4	11,6	2,35	1,35	70,0	29,2	0,0
PT	AUS	20,1	5,7	0,85	1,49	80,8	19,0	0,0
MT**	CAN	34,8	7,5	0,76	0,95	75,0	20,8	4,0
SC	EEUU	32,7	9,1	0,63	1,03	78,2	19,0	2,8
KL**	EEUU	32,6	8,7	0,68	1,02	74,2	23,2	2,2
KS	EEUU	26,7	6,6	1,10	1,19	84,0	14,8	0,8
WV	EEUU	26,4	9,5	2,86	1,22	82,8	14,8	1,8
BK	EEUU	23,8	8,6	0,59	1,33	78,4	20,4	0,8
AL	EEUU	23,2	8,3	2,59	1,30	75,6	22,2	0,8
PA	EEUU	22,6	7,0	0,68	1,34	80,0	17,0	1,8
OG	EEUU	21,2	9,0	0,58	1,25	76,8	22,2	0,8
RF**	EEUU	20,9	6,1	0,78	1,45	82,0	16,2	1,0
MCI	EEUU	20,0	5,3	0,70	1,43	81,6	18,0	0,0
MCI	EEUU	19,0	5,1	0,56	1,47	71,8	27,8	0,0
KP	PO	39,7	8,0	0,65	0,81	77,0	15,4	7,0
KW	PO	36,0	6,3	0,50	0,87	71,2	23,0	5,0
MR	PO	33,8	3,3	0,57	0,82	68,6	27,4	3,6
BD	PO	33,8	8,4	0,59	0,82	61,8	26,6	11,6
SZ	PO	33,1	7,1	0,71	0,89	68,4	28,2	3,2
BL	PO	31,2	4,0	0,35	0,98	47,0	44,4	8,6
PW**	PO	25,9	7,0	0,55	1,12	65,4	33,0	1,2
ZF**	PO	25,2	7,3	0,52	1,14	62,6	32,0	2,4
BY	PO	25,0	6,4	0,52	1,17	66,4	31,6	2,0
ZFII	PO	24,5	8,1	0,70	1,24	63,2	34,6	2,2
JT	PO	22,4	5,5	0,43	1,30	53,4	43,4	2,6
JS	PO	21,3	7,2	0,46	1,29	50,4	48,4	1,0
CSA**	RC	27,6	5,3	0,37	1,13	48,4	45,4	5,8
CSM	RC	26,7	8,2	0,49	1,15	53,6	44,4	2,0
DKII	RC	26,7	4,6	0,00	1,09	78,2	18,6	3,0
DKI	RC	26,2	5,5	0,45	1,18	51,6	38,8	9,6
CBMP*	RC/PO/EEUU?	29,0	7,6	0,55	1,10	70,4	24,8	4,2
Max		39,7	11,6	3,64	1,49	84,0	48,4	11,6
Min		19,0	3,3	0,00	0,81	47,0	14,8	0,0
Promedio		27,0	7,3	0,85	1,16	70,1	26,7	2,7

MV = contenido en materia volátil, m = masa, S_T = azufre total, bs= base seca, cp = combustible puro (base seca libre de cenizas), Rr Tv = Reflectancia de la telovitrinita. (*) Mezcla de carbones conocida, (**) mezcla de carbones detectada.

5.3 Análisis Scan a nivel maceral

5.3.1 Aplicación del análisis Scan a nivel maceral y comparación con los métodos petrográficos clásicos

El análisis *Scan* es un procedimiento que combina las dos técnicas clásicas de caracterización petrográfica, el análisis de reflectancia de la vitrinita (Rr) y el análisis maceral (% en volumen de los diferentes macerales), permitiendo obtener una gran cantidad de datos durante la realización de un único análisis. Los análisis clásicos, pese a ofrecer una información bastante completa de la composición del carbón, no permiten conocer la heterogeneidad de cada uno de los macerales. El análisis *Scan* a nivel maceral permite fusionar ambos métodos proporcionando un valor de reflectancia para cada maceral. Esto da la posibilidad de obtener tanto el rango del carbón (Rr) como el porcentaje de los diversos macerales, y a la vez una descripción de la distribución de reflectancias de cada maceral y/o grupo maceral.

Ya que la identificación de macerales requiere una formación técnica específica y resulta relativamente tediosa, se ideó una variante del análisis *Scan* para ser realizado de manera automatizada, utilizando una platina automática que realiza el barrido de muestra junto a un analizador de imágenes, que toma imágenes simultáneamente al barrido y realiza un análisis densitométrico de éstas. Este análisis se conoce como “Análisis *Scan* automático (ASA)”. El análisis *Scan* automático proporciona una distribución de los niveles de reflectancia del carbón sin asignarlos a ningún grupo maceral. Posteriormente, seleccionando diferentes umbrales puede realizarse una separación de grupos macerales y obtener un equivalente de reflectancia de dichos grupos, o bien adoptar soluciones estadísticas más o menos elegantes, para ajustar distribuciones gaussianas a las diferentes poblaciones identificadas (*Prado, resultados sin publicar, (Cloke et al., 1995; England et al., 1979; Gupta et al., 2012; O’Brien et al., 2003; Pearson et al., 2005; Unsworth y Gough, 1989)*). No obstante, los resultados obtenidos hasta el momento tienen una menor precisión que el analista humano.

En la Figura 5.2 se muestran las diferencias en la obtención de resultados entre la realización del análisis *Scan* de modo automático (ASA) y con identificación manual (ASM) de los macerales. En el primer perfil (Figura 5.2a) observamos el perfil resultante del *Scan* automático. En este primer estado únicamente podemos distinguir la presencia de tres poblaciones: una de menor tamaño formada por las

clases alrededor de 0,5% Rr, otra de mayor tamaño y con una frecuencia más elevada que comprende las clases de alrededor del 1% Rr y una tercera también de gran tamaño, pero con una forma más suave y extendida que englobaría los valores de reflectancia más elevados. A partir de la discriminación de las tres poblaciones descritas, se extrae una composición estimada de los grupos macerales (Figura 5.2b), asumiendo que la población de menor tamaño y menor reflectancia se corresponde con la liptinita, la población intermedia, con la vitrinita y la población que contiene las clases de reflectancia más altas con la inertinita. A partir de estas asunciones, se pueden extraer los valores de composición, reflectancia media y desviación estándar para cada uno de los grupos macerales (Tabla 5.2).

Al observar el perfil obtenido del análisis *Scan* manual (Figura 5.2c), se aprecia cómo la distribución de los valores de reflectancia de los grupos macerales no se corresponde con la obtenida mediante la división sobre el reflectograma (ASA; Figura 5.2b). Estas variaciones en la composición del carbón y la reflectancia de los componentes tendrían consecuencias muy importantes en la predicción del comportamiento del carbón en el proceso de coquización. En este caso concreto, con el *Scan* manual se detecta que lo que en principio parecía ser un carbón unitario, en realidad es una mezcla de carbones, en la cual la reflectancia de la vitrinita de mayor rango se superpone con la de la inertinita del carbón de menor rango. En el análisis automático no sólo no se detecta la mezcla sino que también se comete un error al cuantificar la composición maceral, sobreestimando la cantidad de inertinita en detrimento de la de vitrinita.

Tal y como se muestra en la Tabla 5.2, a partir de la realización del *Scan* de modo manual (ASM) se obtiene información detallada de la muestra, de la cual se puede extraer el rango del carbón mediante la reflectancia media de la telovitrinita, con una precisión más elevada que en el análisis de reflectancia convencional, al basarse en un número más elevado de puntos. Además proporciona información complementaria muy útil para el proceso de coquización, como la distribución de reflectancias de la detrovitrinita y la telovitrinita, ya que se considera que la detrovitrinita es más reactiva que la telovitrinita (ICCP, 1998). En este caso concreto también se observa, por ejemplo, que la reflectancia de la inertodetrinita es ligeramente menor que la de la semifusinita y tiene una menor dispersión de los valores, con lo que podría esperarse una reactividad igual o mayor que la de la semifusinita para este componente.

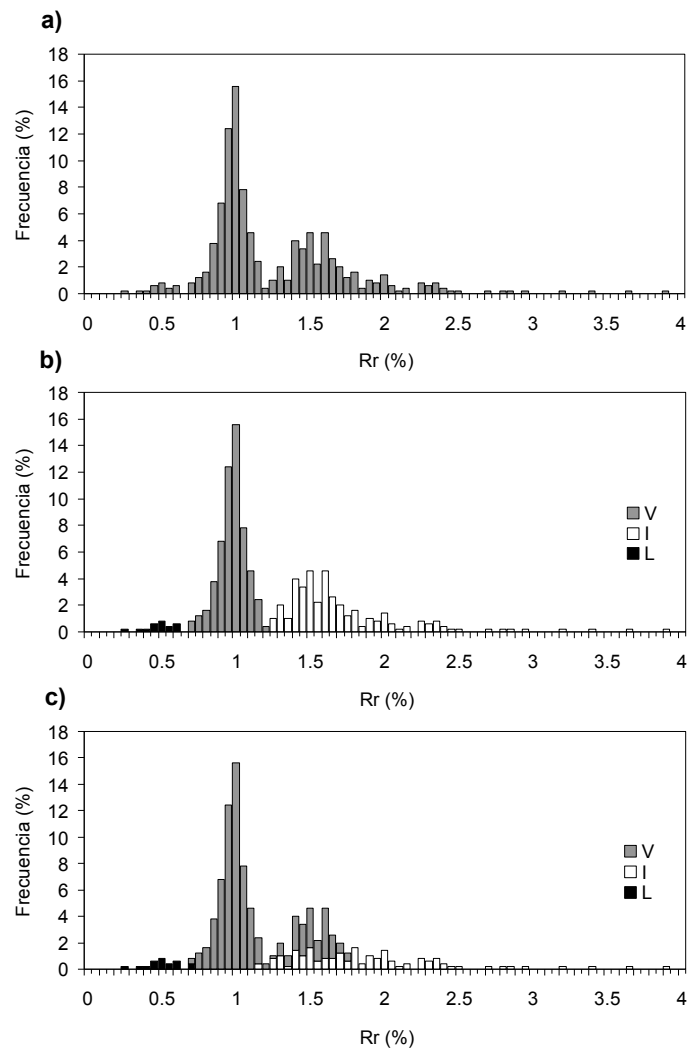


Figura 5.2.- Ejemplo del perfil de reflectancias (reflectograma) de la muestra del carbón australiano AMI, representado en tres modos: a) sin identificación de macerales o componentes; b) con discriminación visual de los grupos macerales basada en la distribución de las clases de reflectancia; c) con identificación de los grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita.

El mismo proceso se ha realizado para una serie más amplia de muestras. La Figura 5.3 muestra la comparación de la composición maceral extraída del análisis

Scan manual y del automático, separando las clases de reflectancia de manera estadística para las muestras DKI, DKII, BD, ZFII y BZ. A excepción de algunos casos, como en las muestras DKII y BZ, las diferencias entre la aplicación de un método u otro son significativas.

Tabla 5.2.- Análisis Scan de la muestra del carbón australiano AMI, mostrando el porcentaje en volumen libre de materia mineral (Imm), la reflectancia del componente (Rr) y su desviación estándar (σ). Comparación con el resultado de establecer las separaciones posteriormente al análisis.

Análisis Scan manual a nivel maceral (ASM)			
	(vol% Imm)	Rr (%)	σ
Vitrinita	75,2	1,14	0,25
Telovitrinita	60,8	1,16	0,25
Detrovitrinita	14,0	1,04	0,22
Gelovitrinita	0,4	1,26	0,22
Inertinita	21,4	1,89	0,51
Fusinita	3,8	2,36	0,72
Semifusinita	6,8	1,85	0,45
Macrinita	0,2	1,70	-
Micrinita	1,0	1,49	0,12
Inertodetrinita	9,2	1,76	0,37
Secretinita	0,4	2,16	0,29
Liptinita	3,4	0,53	0,11
Esporinita	3,2	0,53	0,12
Resinita	0,0	-	-
Cutininita	0,2	0,55	-
Análisis Scan automático (ASA)			
	(vol% Imm)	Rr (%)	σ
Vitrinita	57,4	1,00	0,09
Inertinita	39,6	1,73	0,42
Liptinita	3,0	0,51	0,10
Scan total	100,0	1,28	-

En general, en el caso de los carbones unitarios, al asumir la composición a partir del histograma de reflectancias se tiende a sobreestimar la cantidad de vitrinita (DKI, BD, y ZFII; Figura 5.3). Esto es debido al solapamiento de reflectancias entre las vitrinitas de mayor reflectancia y la inertinita de menor reflectancia, que se da generalmente a partir de la mitad o tercio superior del rango de reflectancias cubierto por la vitrinita. Por lo que el exceso en la estimación de la cantidad de

vitritina será mayor cuanto mayor sea el grado de solapamiento entre las reflectancias de los diferentes grupos macerales. Por otra parte, como ya hemos explicado en el ejemplo de la muestra del carbón australiano AMI, en las mezclas de carbones puede darse el caso contrario, donde se tiende a subestimar la cantidad de vitritina debido al solapamiento de la reflectancia de la vitritina del carbón o carbones de mayor rango con la inertinita de los carbones de menor rango.

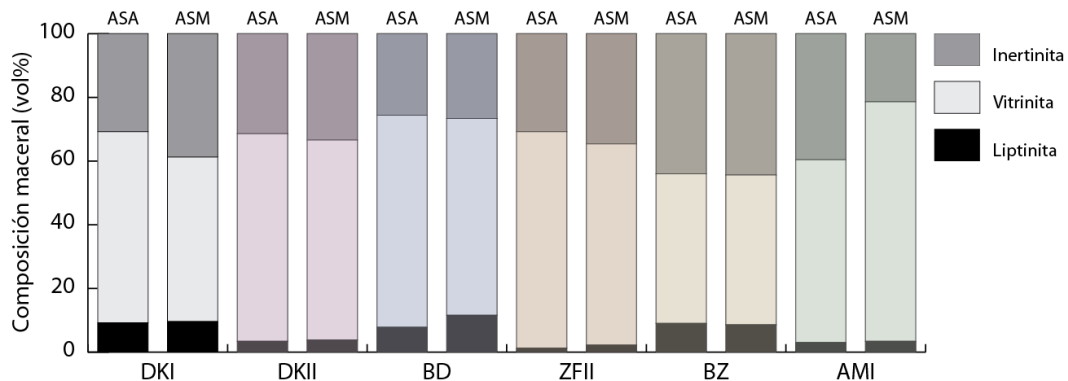


Figura 5.3.- Comparación de la composición maceral de las muestras DKI, DKII, BD, ZFII, BZ y AMI a partir de los resultados obtenidos del ASM y de la interpretación del histograma de reflectancias (resultados indirectos) obtenido del ASA.

La reflectancia *Scan* (R_r *Scan*), que corresponde al promedio de las reflectancias de todos los macerales medidas durante el análisis, está afectada tanto por la composición maceral como por el rango del carbón, por lo que para carbones con una composición maceral similar, se espera que estos dos parámetros sigan una tendencia lineal. La curva de ajuste de la Figura 5.4, en donde se representa la relación de estos dos parámetros para todas las muestras analizadas, tiene un elevado coeficiente de determinación ($R^2 = 0.9119$) y se aproxima a una tendencia lineal incluso habiendo un abanico de composiciones relativamente heterogéneo, que incluye diversas mezclas de carbones. En la buena correlación de estos dos parámetros se basa el método de Kruszewska (1989) para determinar los macerales reactivos y no reactivos a partir del *Scan* de un carbón, seleccionando el valor

promedio del *Scan* como aquel que determina la reflectancia a partir de la cual los macerales dejan de ser reactivos.

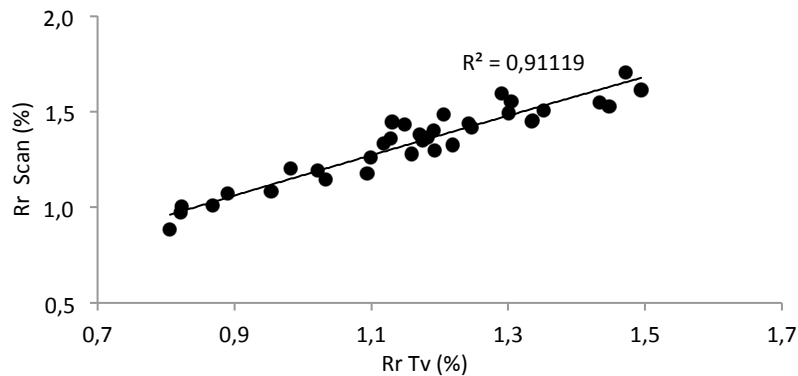


Figura 5.4 - Variación de la reflectancia *Scan* en función del rango (Rr Tv).

5.3.2 Análisis *Scan* a nivel maceral de los carbones estudiados

Debido a la gran cantidad de datos e histogramas obtenida a partir del análisis *Scan* de cada una de las muestras, éstos se recogen en el *Anexo II*. En este apartado solamente se mostrarán gráficos o tablas con datos resumidos o ejemplos individuales de las muestras analizadas.

El análisis maceral extraído a partir del *Scan* manual indica un contenido moderado-alto de vitrinita para la mayoría de estos carbones, con un contenido medio del 69%. En las muestras con menor contenido en vitrinita, éste es relativamente alto, cercano al 50%, mientras que en las muestras más ricas en vitrinita alcanza el 84%. El contenido en inertinita, generalmente, se sitúa entre un 20 y un 30%, aunque existe una cierta cantidad de muestras con un contenido mayor, entre el 30 y el 50% (Figura 5.5). Estas muestras tienen un rango de entre 0,98 y 1,30% Rr Tv, ocupando la zona intermedia del espectro de rango que cubre la colección de muestras estudiadas. La liptinita aparece en menor proporción que los otros dos grupos, con un volumen promedio del 2,8%, aunque puede llegar a máximos cercanos al 12%. Se observa una tendencia decreciente del contenido de

liptinita en función del rango, siendo, a partir del 1,2% Rr Tv prácticamente inexistente (Figura 5.5). El coque natural generalmente aparece como trazas (<0,5%), aunque puede alcanzar puntualmente cantidades de hasta el 3%.

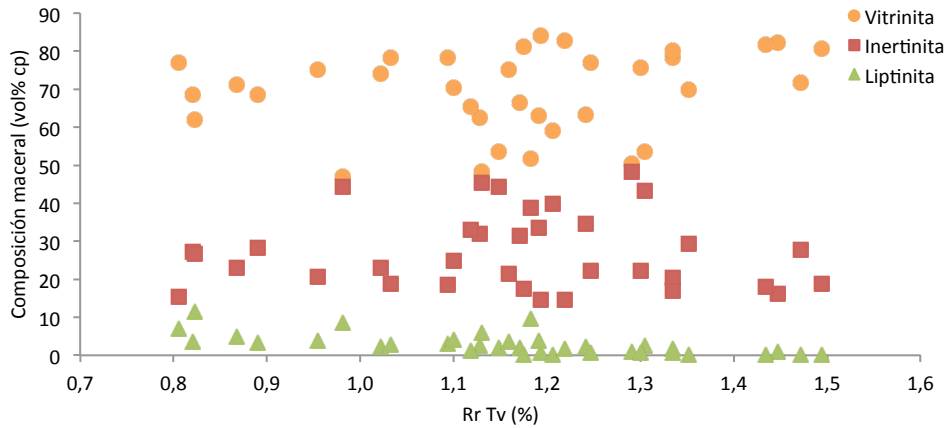


Figura 5.5.- Composición maceral (vol% cp) en función del rango (Rr Tv %).

La imagen de la Figura 5.6 muestra en forma de histograma (clase = 0,05% Rr) los valores medios de reflectancia obtenidos para cada grupo maceral en la serie de carbones estudiados. La distribución de reflectancias de la vitrinita indica que los carbones incluidos en este trabajo cubren los carbones bituminosos C-A (0,79 - 1,50% Rr) con un número más elevado de muestras en la clase bituminoso B donde se situarían los carbones oquizables de mejor calidad. Los promedios de reflectancia de la inertinita de estos carbones (1,47 - 2,31% Rr) tienen un intervalo considerable de variación, estando los valores modales de reflectancia en torno a 1,8-1,9 %. Considerando idealmente distribuciones gaussianas de reflectancias para cada carbón y que según los diversos autores los límites de fusibilidad de la inertinita oscilaría entre 1.4 y 2.2% (Diessel, 1983; Schapiro and Gray, 1960; Thomas et al., 1993) estos valores indicarían que una parte significativa de la inertinita que tienen los carbones de este estudio se transformaría significativamente durante el proceso de carbonización. La liptinita en estos carbones muestra un intervalo de reflectancias medias muy amplio, que va desde los valores de 0,18% en los carbones

de menor rango hasta 1,15% en los carbones en que aún es distinguible, antes de que se produzca la confluencia de sus propiedades ópticas con las de la vitrinita.

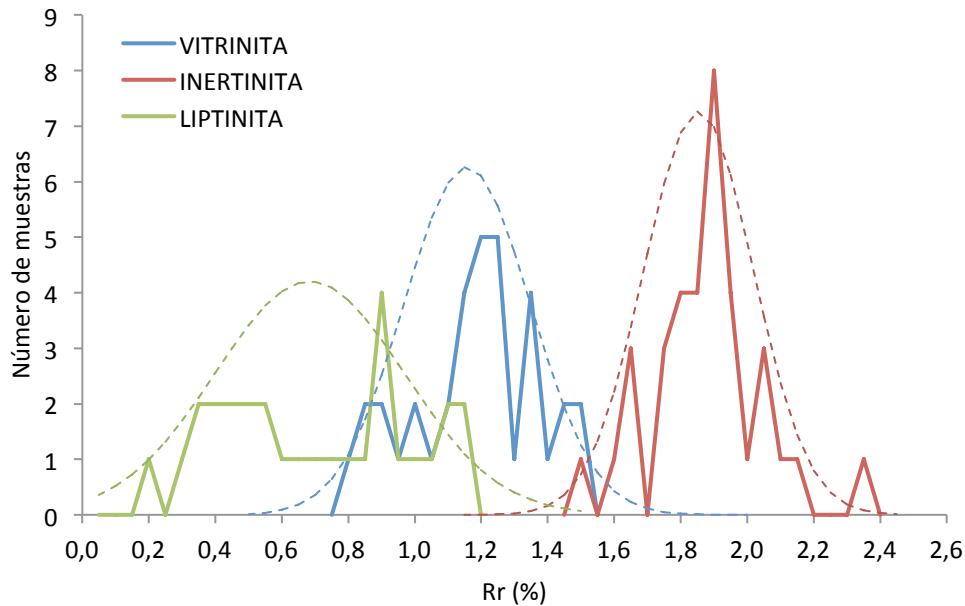


Figura 5.6.- Histograma de reflectancias medias de los diferentes grupos macerales divididas en clases de reflectancia (0,05% = 1 clase) y sus distribuciones normales (líneas punteadas) calculadas a partir del valor promedio y la desviación estándar.

La reflectancia de la inertinita también guarda una relación lineal directa con el rango del carbón para el intervalo de rango de los carbones estudiados, aunque el crecimiento, comparado con el de la vitrinita es menor ($R_r = 0,771 R_r Tv + 0,9579$) y la dispersión de los valores es mayor. Las reflectancias de los grupos vitrinita e inertinita convergen a medida que el rango del carbón aumenta. Si se comparan las rampas de crecimiento de la reflectancia de estos grupos macerales, la convergencia debería producirse alrededor de 3,90 % Rr, valor próximo al establecido por Smith y Cook (1980) para la convergencia de las propiedades ópticas de vitrinita e inertinita en carbones (paso antracita a meta-antracita). Cabe destacar la buena correlación

que hay entre la media de la reflectancia total del análisis *Scan* con la de la vitrinita (*Kruszewska, 1989*), relación que se mantendrá siempre que la variación de la composición maceral de los carbones sea moderada.

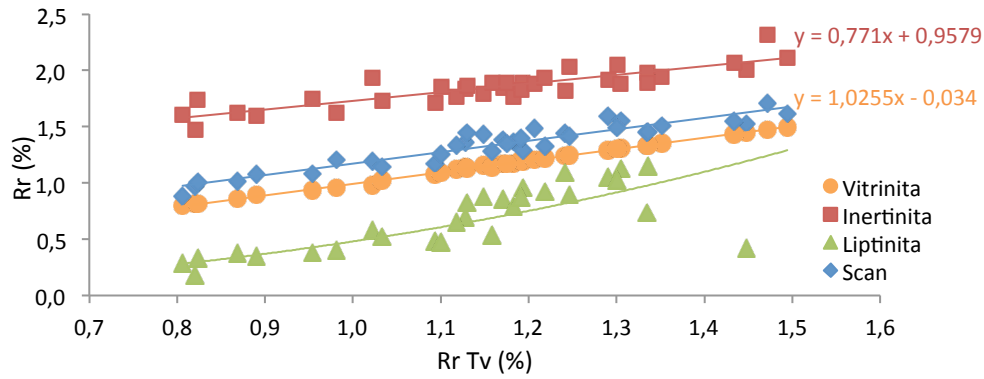


Figura 5.7.- Variación de la reflectancia media de los grupos macerales del carbón y del *Scan* con el rango (Rr Tv).

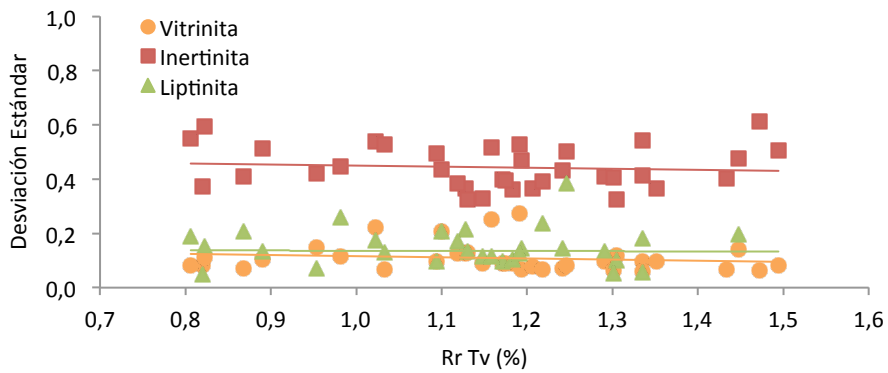


Figura 5.8.- Variación de la desviación estándar de la reflectancia de los grupos macerales del carbón en función del rango.

Un análisis más detallado dentro del grupo de la vitrinita muestra cómo, de modo general, el componente principal dentro de este grupo es la telovitrinita, por lo que los carbones analizados muestran un nivel alto de preservación de los tejidos. Sin embargo, existen diferencias significativas entre los diferentes carbones. Un buen parámetro para evaluar el grado de preservación de los tejidos es el cociente entre la telovitrinita (Tv) y la detrovitrinita (Dv). El valor medio del cociente Tv/Dv se sitúa alrededor de 6, alcanzando un valor máximo de 13. Esto indica que la vitrinita se encuentra, principalmente, como un componente puro, libre de inclusiones de otros macerales. No obstante, existe un número determinado de muestras con una relación Tv/Dv cercana o inferior a 3, con el mínimo en 1,5. En estas muestras el grado de asociación de los macerales es mayor y una parte importante de la vitrinita aparece como matriz que aglutina componentes de los otros dos grupos. (Figura 5.9). Excepcionalmente, se encuentran dos muestras con una relación Tv/Dv extrema. En el caso de la muestra del carbón polaco BL la presencia de detrovitrinita es ligeramente mayor que la de la telovitrinita (Tv/Dv = 0,9); el caso contrario se puede observar en la muestra del carbón australiano ON, en la que la relación Tv/Dv es de 27, debido a que la detrovitrinita es prácticamente inexistente en este carbón, por lo que la vitrinita no se asocia con los demás grupos macerales. La presencia de gelovitrinita es muy escasa y no supera el 1,8% en los carbones estudiados.

En la figura Figura 5.10 se puede observar cómo los valores de reflectancia de los tres sub-grupos de la vitrinita son muy similares, especialmente entre la telovitrinita y la detrovitrinita. Se observa sin embargo que para valores de reflectancia de la telovitrinita <1,1%, la reflectancia de la detrovitrinita tiende a ser menor que la de la telovitrinita, mientras que por encima de este valor la reflectancia de ambos sub-grupos se iguala. La menor reflectancia de la detrovitrinita en carbones de bajo a medio rango se ha atribuido a incorporación de sustancias ricas en hidrógeno durante la fase de destrucción de los tejidos lignocelulósicos y a una menor brillantez de la superficie de pulido cuando se produce un agregado de partículas muy pequeñas de características no necesariamente idénticas (ICCP, 1998; Sýkorová et al., 2005).

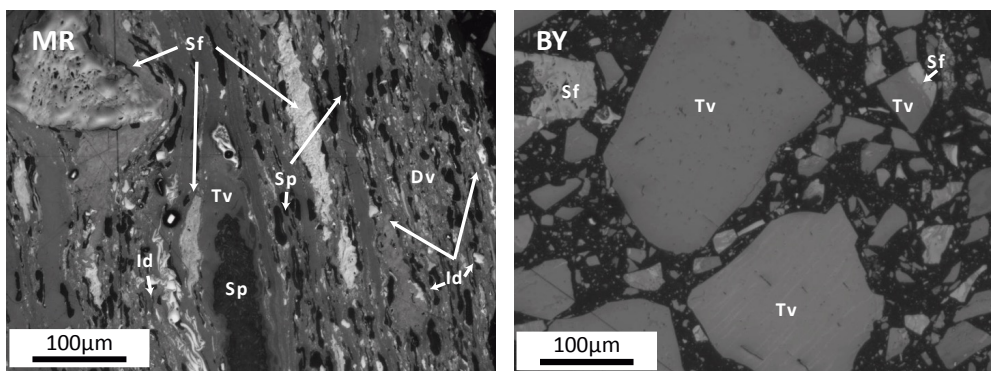


Figura 5.9 - Microfotografías realizadas con luz reflejada y objetivo de inmersión de aceite, de los carbones polacos MR y BY. En las imágenes se presenta un ejemplo de un carbón con una relación Tv/Dv baja (MR), con mucha presencia de detrovitrinita, esporinita y semifusinita; y un carbón con una relación TV/Dv elevada (BY), donde se muestran grandes partículas de telovitrinita sin inclusiones de otros macerales. Tv = telovitrinita, Dv = detrovitrinita, Sf = semifusinita, Id = inertodetrinita, Sp = esporinita.

La homogeneidad en la reflectancia de los sub-grupos de la vitrinita es reflejo de una homogeneidad en cuanto a las propiedades químicas y plásticas (ICCP, 1998, 1963; Stach et al., 1982) y las diferencias se reducen al aumentar el rango del carbón. La desviación estándar de la reflectancia dentro del grupo de la vitrinita también es muy similar entre el subgrupo telovitrinita y detrovitrinita, mientras que la del subgrupo gelovitrinita, basada en un número mucho menor de valores, es a menudo mayor (Figura 5.11). Los carbones con mayores desviaciones estándar (CBMP, AMI, AMII, KL - $\sigma > 0,20\%$; RF - $\sigma = 0,13-0,20\%$;) son aquellos que se corresponden con mezclas de carbones, ya que no se observa un aumento de la desviación estándar con el rango del carbón como cabría esperar. En el caso concreto de la muestra RF el aumento de la desviación estándar de la Gv en comparación con la Tv viene dado por la gran diferencia en la proporción de ambos macerales en la mezcla. Es posible que las diferencias de rango que hay entre los carbones de este estudio no sean suficientemente significativas como para que se aprecie un aumento de desviación estándar con el rango, siendo las diferencias de heterogeneidad entre los carbones mayores que el aumento en la desviación estándar asociado al aumento de la reflectancia.

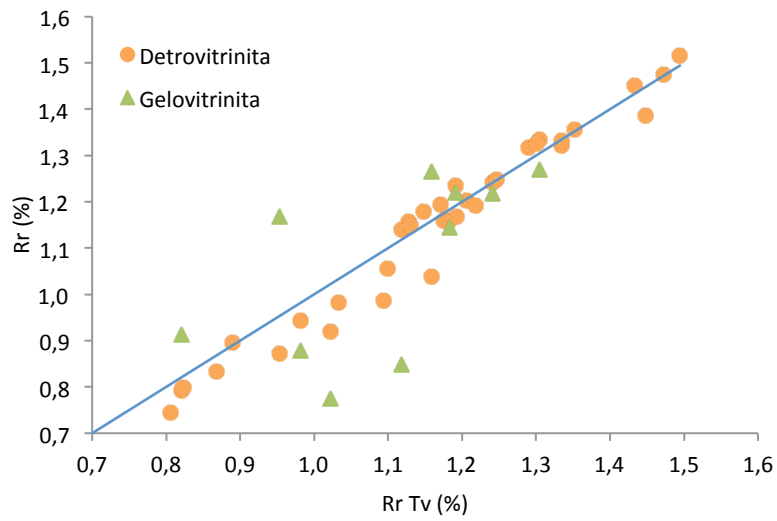


Figura 5.10.- Variación de la reflectancia de los macerales del grupo vitrinita con el rango del carbón.

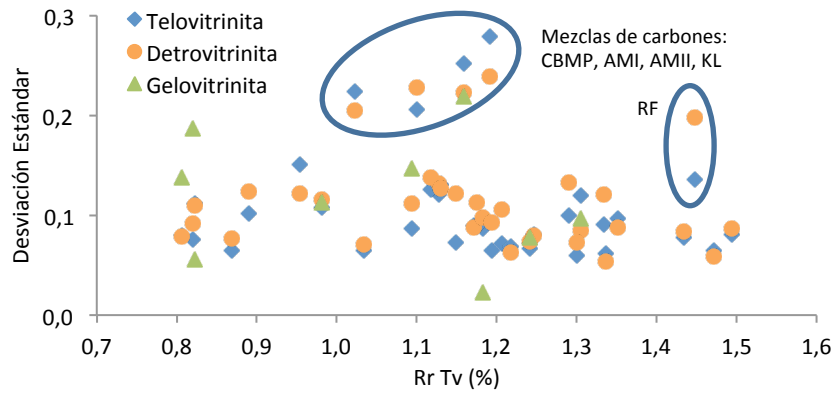


Figura 5.11.- Variación de la desviación estándar de la reflectancia de los macerales del grupo vitrinita con el rango del carbón.

Dentro del grupo de la liptinita, el componente mayoritario es la esporinita, siendo a menudo el único representante de este grupo. La esporinita, generalmente, se encuentra dispersa entre masas de detrovitrinita e intercalada con partículas de inertodetrinita. Ocasionalmente, la esporinita también aparece en forma de componentes milimétricos (megaesporas). También se han observado partículas de cutinita y resinita. La presencia de estos dos macerales es muy escasa y nunca sobrepasa una tercera parte del contenido total de liptinita. A pesar de la poca representación que tienen estos macerales en el conjunto total de las muestras analizadas y el error que esto conlleva, en el gráfico representado en la Figura 5.12 podemos observar determinadas tendencias en su comportamiento. Tanto la esporinita como la cutinita muestran un comportamiento similar, mientras que la resinita tiende a presentar valores de reflectancia menores y una elevada dispersión de reflectancia (*Khorasani and Murchison, 1988*)

La inertinita está dominada por los macerales que preservan la estructura celular (fusinita y semifusinita) e inertodetrinita (partículas menores a 10 μm). El conjunto de estos tres macerales representa, de media, el 90% del volumen de la inertinita. De estos tres, la semifusinita es el maceral más abundante, con un promedio del 43% de la inertinita. La fusinita es el menos abundante, con un promedio del 18% (Figura 5.13). La relación entre estos dos macerales indica un claro predominio de la semifusinita, moviéndose generalmente entre proporciones de 1:1 a 4,5:1, aunque en algunas muestras puede alcanzar relaciones de 8:1 ó 10:1. La inertodetrinita, es el maceral que tiene una proporción más variable, situándose normalmente como el segundo maceral más abundante del grupo, con proporciones entre el 20 y el 40% del total de inertinita. Ocasionalmente, puede aparecer como el más abundante, representando hasta un 50% de inertinita, mientras que en otras muestras no está presente (Figura 5.13).

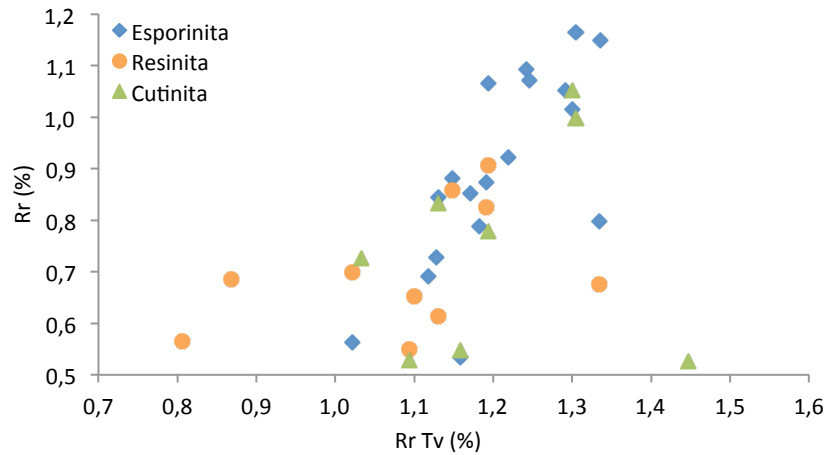


Figura 5.12.- Reflectancia de los macerales del grupo lignitina en función del rango del carbón.

Como componentes minoritarios del grupo de la inertinita se encuentran la macrinita, la micrinita y la secretinita. La micrinita y la macrinita aparecen en la mayoría de muestras, con un volumen medio del 5% respecto al total de inertinita. No obstante en muestras puntuales este maceral puede superar el 20% del volumen de inertinita. La secretinita se ha observado en la mitad de las muestras, con un volumen promedio de 1,70% y nunca superior al 4% del contenido total de inertinita.

Las variaciones de la reflectancia frente al rango del grupo inertinita y sus macerales más abundantes se representan en la Figura 5.14. Como cabe esperar, la reflectancia de todos los macerales aumenta de manera lineal con el rango, aunque con diferente grado de dispersión en los valores. La fusinita es el maceral de reflectancia más elevada y el que presenta mayor dispersión en los valores. La reflectancia de la fusinita refleja intensos procesos de deshidratación y desvolatilización antes de su incorporación a la cuenca (Scott y Glasspool, 2007; Taylor et al., 1989) y, por tanto, la dependencia de su reflectancia con el rango del carbón muestra coeficientes de determinación bajos ($R^2= 0,5284$). La semifusinita, que deriva de procesos de alteración más moderados, aún retiene capacidad de transformación durante los procesos de carbonificación, presentando coeficientes de determinación con el rango más elevados ($R^2= 0,7390$). Respecto a la

inertodetrinita, se aprecia una similitud de reflectancias con la semifusinita, aunque con una dispersión ligeramente superior. La similitud en el comportamiento de estos dos macerales indica que la primera deriva fundamentalmente de fragmentos de semifusinita, siendo la contribución del resto de macerales, principalmente fusinita, la causante del aumento en la dispersión de su reflectancia.

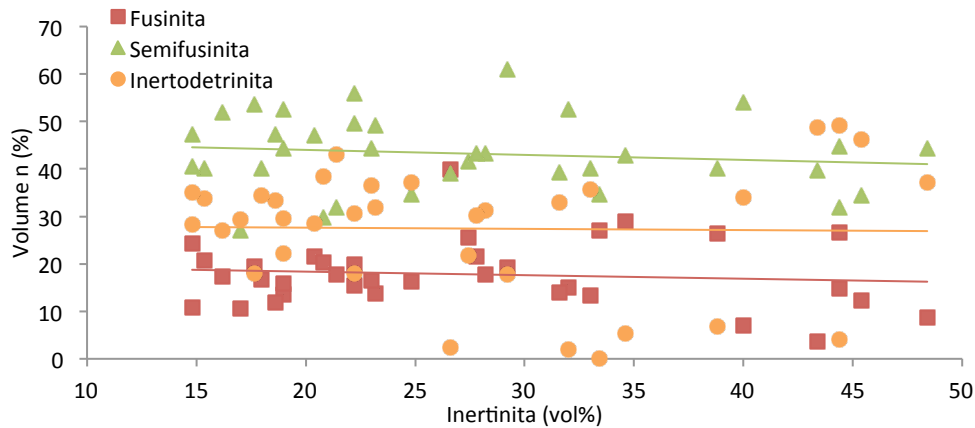


Figura 5.13.- Proporción de los principales macerales del grupo inertinita en relación a la cantidad total de inertinita de la muestra de carbón.

Dada la similitud de propiedades ópticas entre semifusinita e inertodetrinita se espera que ambas posean una capacidad de transformación similar durante el proceso de coquización (*Diessel y Wolff-Fischer, 1986*). Esta capacidad de transformación sería incluso mayor en la inertodetrinita, considerando que está compuesta por fragmentos de tamaño inferior a $10 \mu\text{m}$ y tiende a asociarse con macerales reactivos como la vitrinita y la liptinita (*Mackowsky, 1982*).

En cuanto a los macerales con menor presencia (macrinita, micrinita y secretinita) presentan una dispersión mayor que la de los macerales más abundantes. En el caso de la macrinita y la secretinita, las reflectancias se mueven en un intervalo similar a la de la fusinita, pero no se observa una tendencia clara en relación con el rango del carbón. La reflectancia de la micrinita muestra una

tendencia similar a la de la inertodetrinita, aunque con una mayor dispersión, seguramente debido a su apariencia granular dispersa. Las medidas de reflectancia de la micrinita se ven afectadas por el grado de empaquetamiento de los granos por lo que su reflectancia sólo puede cuantificarse de manera fiable cuando forma agregados grandes. La secretinita muestra una variación de reflectancias mayor que la macrinita y la micrinita.

Las variaciones de reflectancia del conjunto de la inertinita también se ajustan a una regresión lineal con una pendiente y un coeficiente de determinación similares a los de la semifusinita ($R^2 = 0,75889$), aunque los valores de reflectancia son ligeramente superiores a los de la semifusinita.

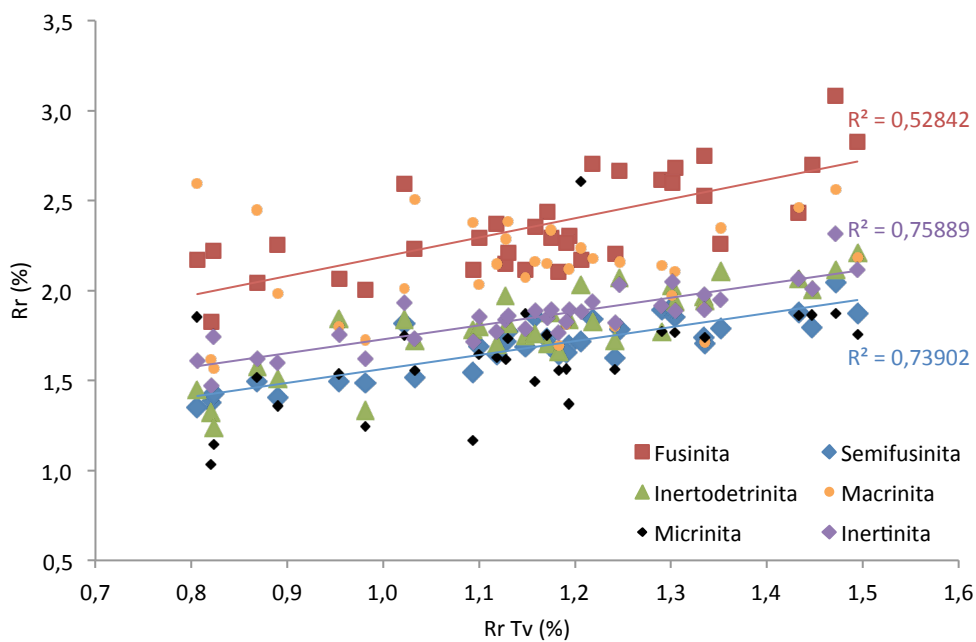


Figura 5.14.- Variación de la reflectancia del grupo inertinita y sus principales macerales en función del rango (Rr Tv).

La desviación estándar de los macerales de la inertinita más frecuentes (Figura 5.15), no varía de forma sistemática y no tiende a aumentar con el aumento de la reflectancia como cabría esperar. De modo general, la reflectancia de los macerales del grupo de la inertinita presenta una dispersión considerablemente mayor que la de los macerales de la vitrinita en el intervalo de rango que se considera en este trabajo, en el que la vitrinita es isótropa o incipientemente anisótropa. De todos ellos, la fusinita es el que presenta valores de dispersión mayores, mientras que la semifusinita y la inertodetrinita presentan valores de desviación estándar similares. La similitud en los valores de reflectancia y de dispersión de la semifusinita y la inertodetrinita refuerzan la posibilidad de que el origen de las partículas de inertodetrinita provenga principalmente de fragmentos de semifusinita.

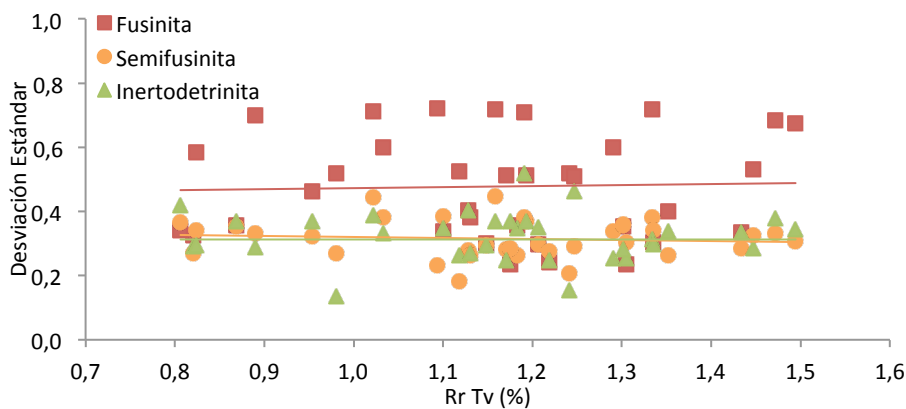


Figura 5.15.- Variación de la desviación estándar de la reflectancia de los principales macerales del grupo inertinita con el rango del carbón.

5.3.3 Identificación de mezclas

Además de las muestras CBMP, AMI y AMII, de las cuales se tenía constancia de ser una mezcla de carbones diferentes, se han identificado seis muestras (carbones polacos ZF y PW, carbón checo CSA, carbones americanos KL y RF y carbón canadiense MT) las cuales presentan evidencias de ser mezclas también.

Como se indica en el apartado 5.3.1, mediante el análisis del reflectograma extraído del análisis *Scan* a nivel maceral, se puede identificar fácilmente si una muestra está compuesta por uno o más carbones. Para la identificación de mezclas principalmente nos centramos en el grupo de la vitrinita y en la distribución de sus clases de reflectancia, ya que como hemos visto anteriormente es el grupo que tiene un comportamiento más homogéneo, por lo que es más fácil detectar desviaciones respecto a la norma. Los elementos del reflectograma que nos indican que una muestra de carbón está compuesta por una mezcla de carbones son:

- Un elevado número de clases de reflectancia de la vitrinita, que generalmente también se ve reflejado en la liptinita.
- El alejamiento de la distribución de clases de reflectancia de una distribución normal con forma de campana de Gauss, que se manifiesta en un sesgo hacia clases de mayor o menor reflectancia respecto a la moda. Este sesgo generalmente provoca un solapamiento de las clases de reflectancia bajas de la vitrinita y las altas de la liptinita, y un mayor solapamiento entre las clases altas de la vitrinita y las bajas de la inertinita.
- La presencia de distribuciones multimodales.

Un parámetro numérico que es reflejo de todas estas características es la desviación estándar (σ), ya que nos dice cuanto tienden a desviarse los datos concretos de una distribución respecto a su media aritmética. Por lo que la aparición de los elementos citados anteriormente en un reflectograma provocarán el aumento en los valores de la desviación estándar de la vitrinita.

La desviación estándar de la vitrinita en las muestras analizadas varía entre 0,06 y 0,27%. Se ha observado que en función de este parámetro los reflectogramas presentan características comunes, por lo que las muestras se han dividido en 4 grupos ($\sigma < 0,10\%$; $\sigma = 0,10-0,13\%$; $\sigma = 0,13-0,20\%$; $\sigma > 0,20\%$).

Desviación estándar mayor a 0,20%: En este grupo se encuentran las muestras AMI, AMII y CBMP, de las cuales ya se tenía constancia de ser mezclas junto con la muestra del carbón americano KL (Figura 5.11, Figura 5.16). En los reflectogramas de estas muestras se pueden apreciar claramente distribuciones multimodales, con las diferentes modas muy separadas entre si, generando un amplio rango de

reflectancias y un gran solapamiento entre los diferentes grupos macerales. Estas distribuciones indican la presencia de al menos tantos carbones como modas hay en el reflectograma de la vitrinita. En esas muestras la diferencia entre los valores máximos y mínimos de la reflectancia de la vitrinita es de más de un 1% (Figura 5.2.c y Figura 5.16). Se trata de mezclas de carbones de rangos muy diferentes entre si.

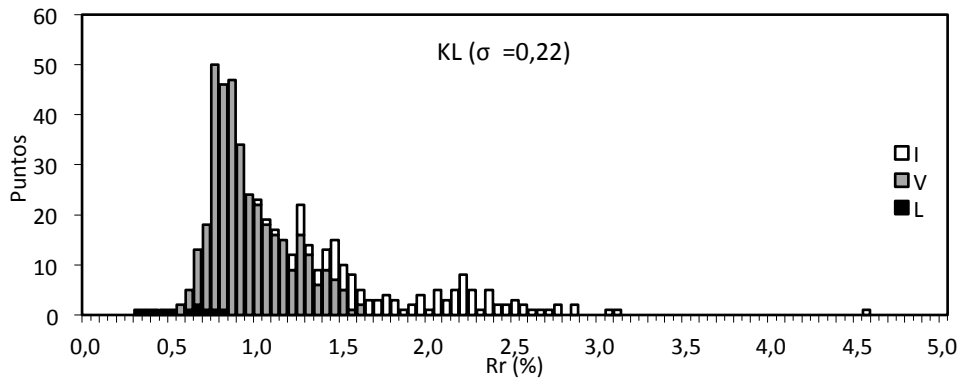


Figura 5.16.- Reflectograma de la muestra del carbón americano KL obtenido a partir del Análisis Scan con identificación de los grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita; σ = desviación estándar de la vitrinita.

Desviación estándar entre 0,20 y 0,13%: En estas muestras se continúa apreciando el carácter multimodal, generalmente bimodal, de las distribuciones, aunque el intervalo de reflectancias que abarca la vitrinita es menor a la unidad. El solapamiento de reflectancias entre grupos macerales también disminuye. Se trata de mezclas de dos carbones en las que hay un carbón mayoritario (Figura 5.17; carbón canadiense MT) o mezclas de dos carbones de rango próximo (Figura 5.17; carbón polaco PW y carbón americano RF).

Desviación estándar entre 0,10 y 0,13%: Entre estos valores de dispersión es donde se encuentra el límite entre las mezclas y los carbones unitarios. En este rango encontramos muestras que claramente están formadas por mezclas (carbones polacos ZF y BD) junto a muestras que no podrían clasificarse típicamente como

mezclas, pero que sí presentan ciertas características que no corresponden a un carbón unitario.

En el caso de las muestras ZF y BD el intervalo de reflectancias que ocupa la vitrinita es relativamente estrecho (0,5% aprox.), el cual es normal para un carbón unitario, pero se observa una distribución bimodal, lo que indica que son una mezcla de dos carbones diferentes con un rango cercano (Figura 5.18). Por ejemplo, en la muestra BD los valores modales están situados en 0,78 y 0,93%. Además la presencia de dos poblaciones bien diferenciadas de liptinita confirma la presencia de más de un carbón de rango próximo.

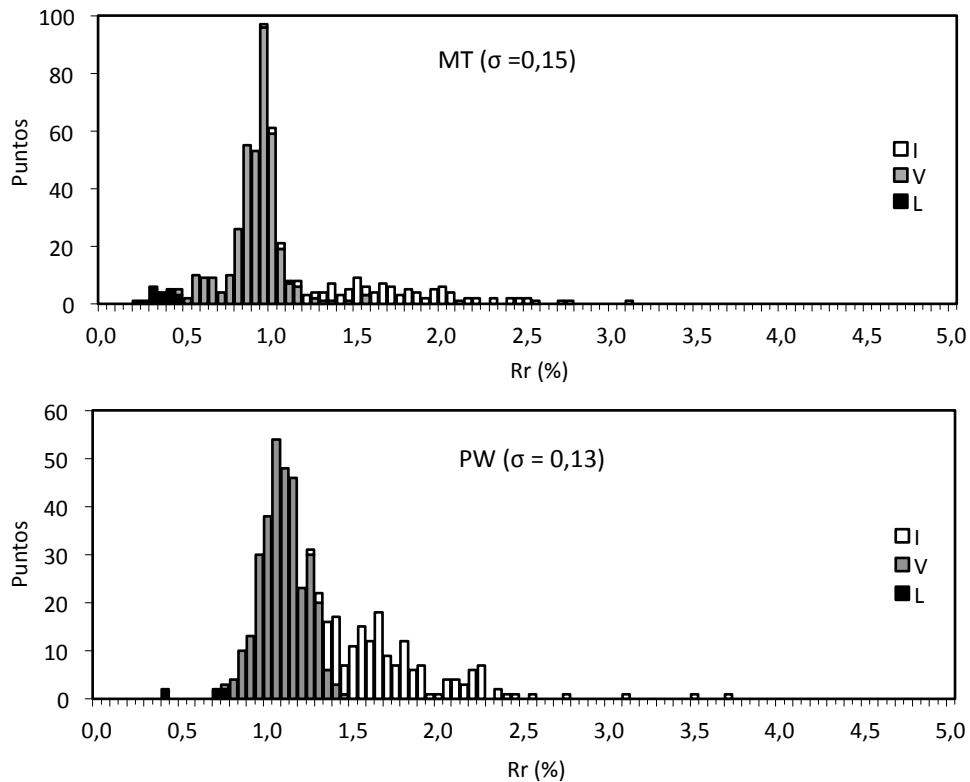


Figura 5.17.- Reflectograma de las muestras de los carbones MT y PW obtenidos a partir del Análisis *Scan* con identificación de los grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita; σ = desviación estándar de la vitrinita.

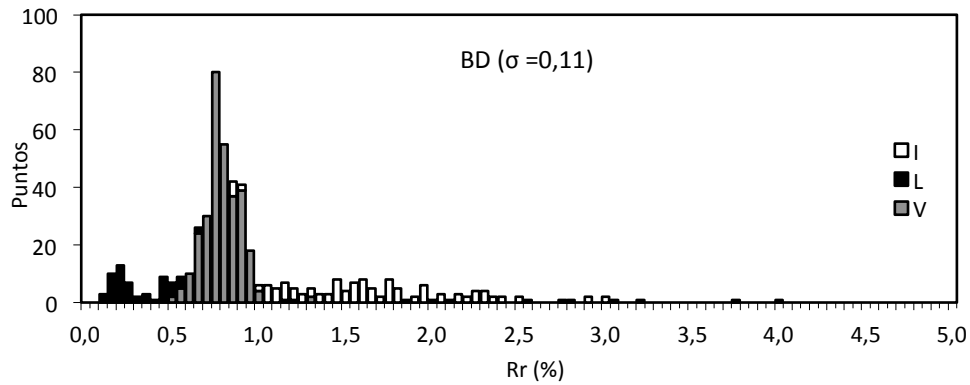


Figura 5.18.- Reflectograma de la muestra BD obtenido a partir del Análisis *Scan* con identificación de grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita; σ = desviación estándar de la vitrinita.

En el resto de muestras, aunque se trate de distribuciones normales, estos valores de desviación estándar están provocados por un alargamiento de las colas de las distribuciones, que producen un sesgo hacia clases mayores o menores, ampliando el rango de reflectancias de la vitrinita (Figura 5.19). Estas colas representan una parte muy pequeña de la composición del carbón, por lo que no son particularmente relevantes para su comportamiento. La presencia de estas pequeñas anomalías podría tener un origen muy diverso, como por ejemplo pequeñas contaminaciones producidas durante el transporte y almacenamiento del carbón.

Desviación estándar inferiores a 0,10%: en este grupo la desviación estándar de la vitrinita de los histogramas muestran una distribución de clases normal con forma de campana con un rango de reflectancias que no supera el 0,5% (Figura 5.20), por lo que se consideran carbones unitarios.

En resumen, no solo la media, sino también la desviación estándar de la reflectancia de la vitrinita es un valor a tener en cuenta para determinar si una muestra está compuesta por uno o más carbones de modo rápido y sencillo, aunque no es tan fiable como la interpretación del reflectograma de grupos macerales, que

muestra una gran sensibilidad, permitiendo identificar carbones añadidos en cantidades muy pequeñas.

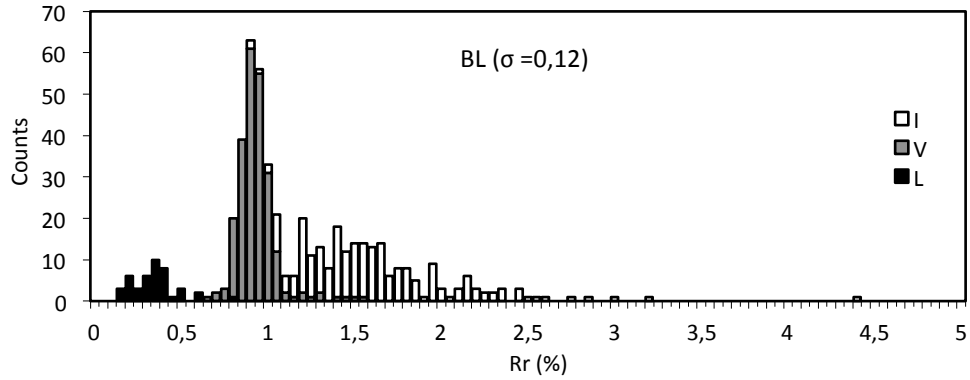


Figura 5.19.- Reflectograma de la muestra BL obtenido a partir del Análisis *Scan* con identificación de grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita; σ = desviación estándar de la vitrinita.

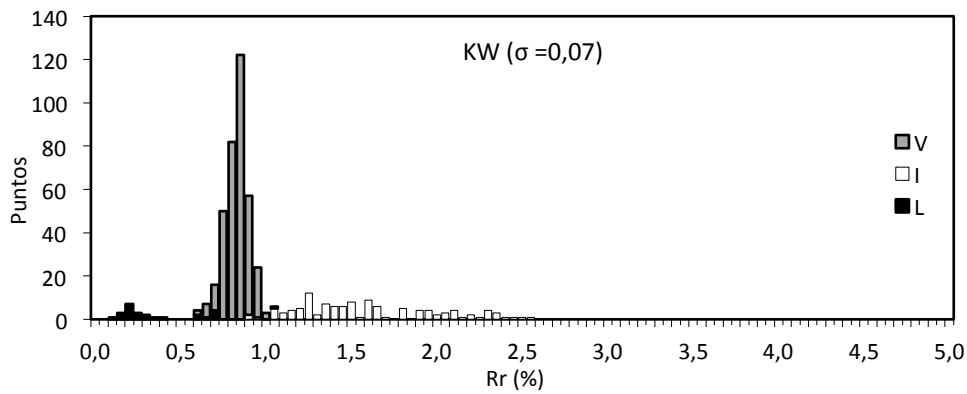


Figura 5.20.- Reflectograma de la muestra KW obtenido a partir del Análisis *Scan* con identificación de grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita; σ = desviación estándar de la vitrinita.

5.4 Características de los carbones en relación a su procedencia

Este apartado se centra en las posibles similitudes y diferencias en las tendencias observadas en los carbones en función del rango y en relación a su origen, estableciendo como tal Australia, Norte América, Polonia y la República Checa. La distinción entre Polonia y la República Checa radica en que la mayoría de los carbones procedentes de ésta última son mezclas ya que desde un punto de vista geológico las cuencas carboneras de Polonia y la República Checa son una sola, que corresponde a la Alta Silesia.

Las desviaciones de la tendencia general a disminuir el rendimiento en volátiles con el rango se observan en la Figura 5.21, donde se aprecia que los carbones australianos se desvían más de la recta de ajuste general, mientras que los carbones americanos tienden a quedar por encima. Estas mínimas desviaciones se explican por la composición maceral de los carbones ya que la inertinita tiene un contenido en materias volátiles menor que la vitrinita del mismo carbón (Borrego et al., 2000).

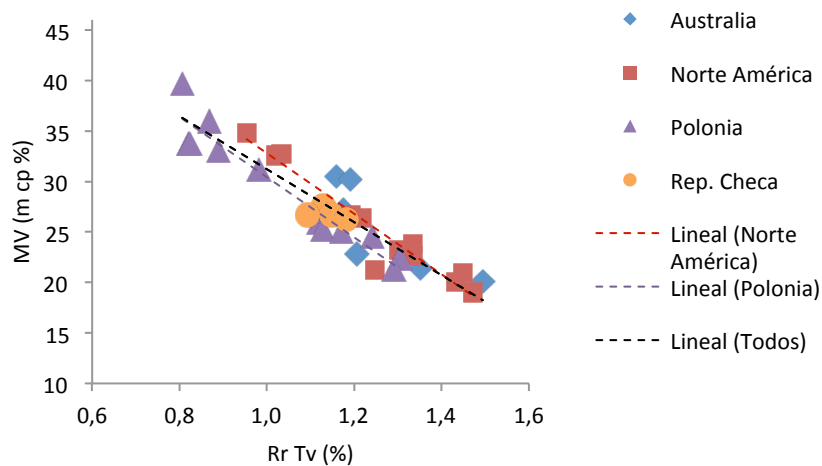


Figura 5.21.- Variación del contenido en inertinita de los carbones con el rango en relación con su procedencia.

Como se observa en la Figura 5.22, que muestra la variación del contenido en inertinita con el rango del carbón para los carbones de la Tabla 5.1, los carbones americanos mantienen un contenido moderadamente bajo en inertinita independientemente del rango y los procedentes de Australia tienen una variación muy importante del contenido en inertinita independientemente del rango del carbón. Esto explica las mayores desviaciones observadas en la Figura 5.21 en los carbones australianos y también que la recta de ajuste del contenido en volátiles de frente al rango de los carbones americanos se sitúe por encima de la general, ya que tienen en su mayoría un bajo contenido en inertinita. La Figura 5.22 muestra también que los carbones polacos presentan una tendencia a enriquecerse en inertinita al aumentar el rango del carbón. Aunque este no es un efecto que pueda atribuirse al aumento del grado de evolución, si puede tener relación con las características de la cuenca de Silesia, donde los carbones con un mayor contenido en inertinita en origen han estado sometidos a un gradiente térmico más intenso como consecuencia de la geología regional.

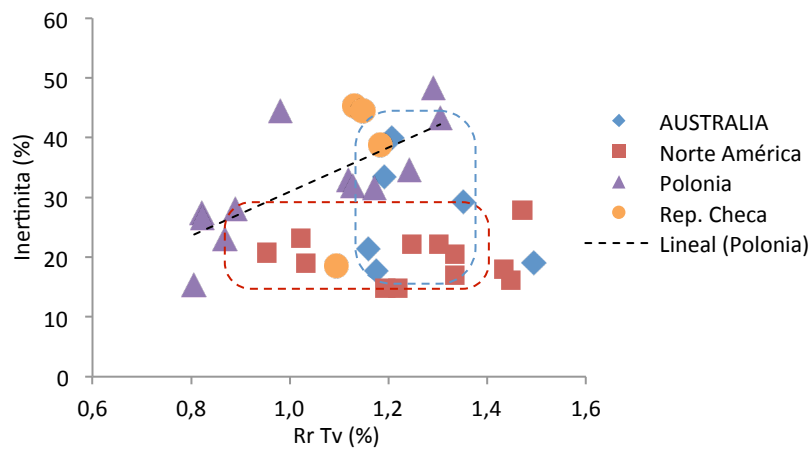


Figura 5.22.- Variación del contenido en inertinita de los carbones con el rango en relación con su procedencia.

Otras posibles diferencias en cuanto al tipo de inertinita de los carbones ligados a su procedencia tales como diferencias en la cantidad relativa de inertinitas de pequeño tamaño (Índice de inertodetrinita = vol. inertodetrinita/ vol. inertinita) o la relación fusinita/semifusinita ($F/(F+Sf)$) no han mostrado tendencias claras (Figura 5.23)

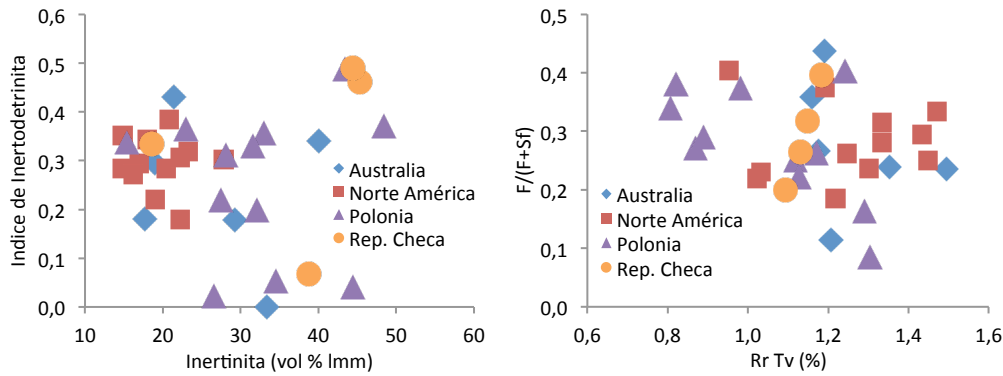


Figura 5.23.- Variación del índice de inertodetrinita (I_d/I) y la relación fusinita/semifusinita ($F/F+Sf$) en relación con la procedencia del carbón.

Se observan pequeñas diferencias en la tendencia a aumentar la reflectancia de la inertinita con el rango del carbón en función del origen (Figura 5.24). Aunque la totalidad de los datos se ajusta bien a una tendencia lineal, la reflectancia de los carbones americanos queda ligeramente por encima de la tendencia general mientras que la de los carbones polacos queda por debajo. Un desglose por macerales del grupo inertinita permite analizar más en detalle la contribución de los diversos macerales a esa tendencia.

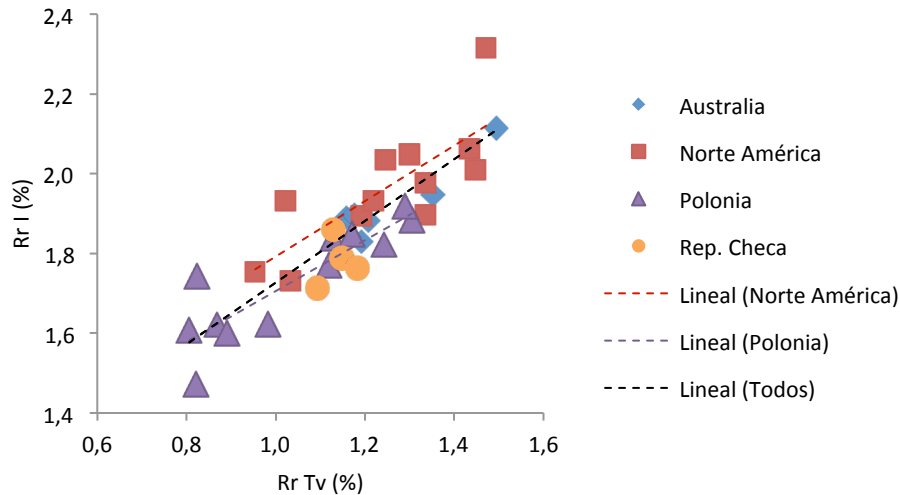


Figura 5.24.- Variación de la reflectancia de la inertinita con la procedencia del carbón.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra una mayor dependencia de la reflectancia de la semifusinita con el rango del carbón y rectas de ajuste muy similares independientemente del origen, mientras que la reflectancia de la fusinita se ajusta a rectas con menor pendiente. Además la recta de ajuste de los carbones americanos se sitúa por encima de la de todos los carbones indicando que la fusinita en estos carbones tiende a reflectancias más altas como cabría esperar de pirofusinitas generadas en incendios forestales. La recta de ajuste de la reflectancia de la inertodetrinita en los carbones americanos tiene una pendiente menor que la general y se sitúa por encima de la recta de ajuste general, lo que sugiere que se aproxima más en sus características a las tendencias observadas en la fusinita.

Del análisis detallado de la desviación estándar de los macerales del grupo inertinita (Figura 5.25) no se saca información adicional a la ya comentada en el apartado 5.3.2 (Figura 5.15). Se confirma la mayor desviación estándar de la fusinita comparada con la semifusinita y la inertodetrinita y se observa una cierta tendencia en los carbones americanos a tener reflectancias más altas de los macerales del grupo inertinita. Esto encajaría con un origen derivado preferentemente de

incendios forestales frente a la alternativa de procesos de deshidratación intensa (Stach et al., 1982; Taylor et al., 1989).

La Figura 5.15 mostró que la reflectancia de la inertodetrinita se asemeja bastante a la de la semifusinita. En la Figura 5.26 se compara la reflectancia de la inertodetrinita con la de la semifusinita y con la que resultaría de suponer que a las partículas de la inertodetrinita contribuyen fusinita y semifusinita según en las proporciones que se encuentren en el carbón. La comparación de ambas gráficas sugiere que la reflectancia de la semifusinita se asemeja más a la de la inertodetrinita que la calculada de las proporciones de los macerales de los que ésta deriva y por lo tanto es esperable que se comporte de manera similar a la semifusinita en los procesos de transformación. No se han observado desviaciones de la tendencia general como consecuencia del origen diverso de los carbones.

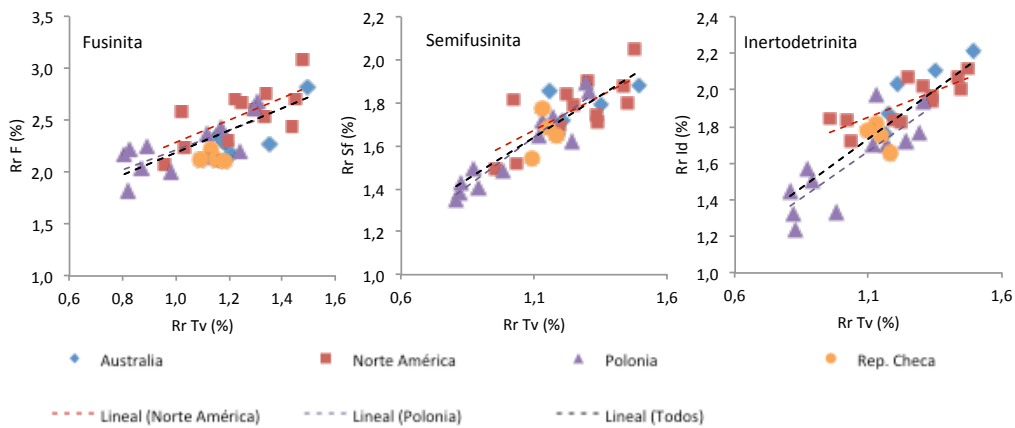


Figura 5.25.- Variación de la reflectancia de los principales macerales del grupo inertinita con el rango en relación con la procedencia del carbón.

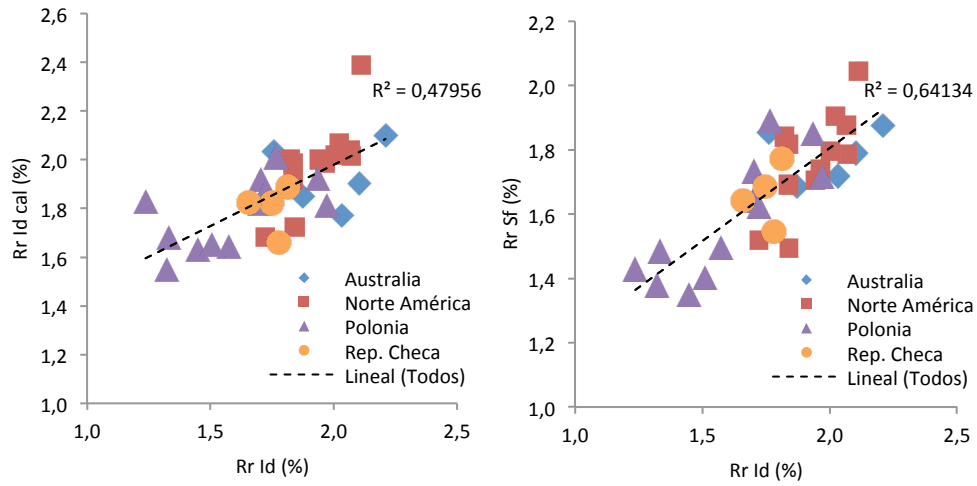


Figura 5.26.- Relación entre la reflectancia de la inertodetrinita medida y calculada en función de las proporciones de semifusinita y fusinita y entre la reflectancia de la inertodetrinita y la semifusinita en relación con la procedencia del carbón.

5.5 Conclusiones

Todas las muestras analizadas tienen un contenido moderado-alto de vitrinita (70% de promedio). El contenido en inertinita, generalmente, se sitúa entre un 48 y un 15%. La liptinita aparece en menor proporción que los otros dos grupos (2,7% de promedio), aunque puede llegar a máximos cercanos al 12%. Se observa una tendencia decreciente del contenido de liptinita en función del rango, siendo, a partir del 1,2% Rr Tv prácticamente inexistente.

El rango (Rr Tv) de los carbones analizados varía entre 0,81 y 1,49% Rr y se observa una buena correlación con el contenido en materia volátil. Tanto la reflectancia de la vitrinita como la de la inertinita aumentan de manera lineal con el rango del carbón. Por otra parte, la reflectancia media del grupo liptinita aumenta de forma exponencial, convergiendo con la reflectancia de la vitrinita para valores próximos a 1,34% Rr Tv.

Las reflectancias de los grupos vitrinita e inertinita convergen a medida que el rango del carbón aumenta. A partir de las rampas de crecimiento de los dos grupos macerales se calcula que la convergencia entre estos dos grupos se produce alrededor de 3,90 % Rr, valor próximo al establecido por Smith y Cook (1980) para la convergencia de las propiedades ópticas de vitrinita e inertinita en carbones (paso antracita a meta-antracita).

En la serie de carbones analizados, las propiedades ópticas de los macerales se homogeneizan a medida que aumenta el rango del carbón, siendo este efecto mayor en los grupos macerales de mayor reflectancia.

La reflectancia de la telovitrinita y la detrovitrinita son muy similares como corresponde a carbones del rango estudiado. La inertodetrinita y la semifusinita presentan valores similares en reflectancia y en dispersión, indicando que la inertodetrinita deriva mayoritariamente de fragmentos de semifusinita. En ambos casos la reflectancia del maceral derivado de tejidos que mantienen su integridad y su equivalente detrítico es similar, siendo la diferencia entre ellos principalmente morfológica, por lo que cabría esperar una homogeneidad en cuanto a las propiedades químicas y plásticas, y una capacidad de transformación similar durante el proceso de coquización.

El Análisis *Scan* manual a nivel maceral (ASM) proporciona información detallada acerca de los carbones analizados. Esta información puede ser aplicada posteriormente para la elaboración de índices y métodos para predecir el comportamiento plástico durante el proceso de coquización, con una precisión más elevada que con los métodos tradicionales. Por ejemplo, se puede obtener la distribución de reflectancias y volumen de macerales como la detrovitrinita o la inertodetrinita, claves para determinar con precisión la reactividad del carbón.

Mediante el reflectograma que se obtiene con análisis *Scan* a nivel maceral (ASM) de carbones con potencial para formar parte de mezclas industriales y, utilizando la desviación estándar de la reflectancia de la vitrinita, se han establecido indicadores que permiten identificar el cumplimiento de las especificaciones de calidad de un determinado carbón impuestas por el consumidor para ser incluido en mezclas industriales en función de los requerimientos de cada planta:

- desviación estándar $>0,20\%$ indicativo de mezclas de carbones de rangos muy diferentes entre sí;
- desviación estándar en el intervalo $0,13-0,20\%$ atribuida a mezclas de dos carbones de rango próximo o en las que hay un carbón muy mayoritario con respecto al otro;
- desviación estándar en el intervalo $0,10-0,13\%$ para carbones en la interfase entre mezclas y carbones unitarios, incluyendo los carbones de rango más alto o carbones en los que se ha detectado presencia de contaminaciones;
- Desviación estándar $<0,10\%$: indicador de carbones unitarios.

6. SEGUIMIENTO DE LAS TRANSFORMACIONES MACERALES DURANTE EL PROCESO DE CARBONIZACIÓN

6.1 Características de los carbones

Para este estudio se han seleccionado carbones utilizados en la producción de coque metalúrgico, con contenido de moderado a alto en inertinita y que cubren el intervalo de rango habitual en las mezclas para la preparación de coque (bituminoso de altos a medios volátiles). Todos ellos provienen de la cuenca carbonífera de la Alta Silesia en Polonia (MR, SZ, PW, ZF, BY, JS) y el lugar de explotación se localiza en la Figura 6.1. Aunque la caracterización química y petrográfica de estos carbones se ha tenido en cuenta en el capítulo anterior, las características específicas de los carbones seleccionados para este estudio se comentarán de forma detallada a continuación, ya que son muy importantes en la interpretación de resultados sobre el comportamiento plástico de los macerales.

El contenido en volátiles varía entre 21,3 y 33,8%, el contenido en cenizas varía desde 3 hasta casi un 7% y el contenido en azufre se sitúa entre 0,46 y 0,71%. Estas características están recogidas en la Tabla 6.1. Las características petrográficas principales se resumen en las Tabla 6.2 y Tabla 6.3. La variación de composición en función del rango sigue los patrones esperados, con un decrecimiento regular del contenido en volátiles, hidrógeno y oxígeno, así como un aumento del contenido en carbono y la reflectancia de la vitrinita al aumentar el rango. A falta de información que especifique lo contrario la “*reflectancia de la vitrinita*” como parámetro de rango se refiere a la reflectancia de la telovitrinita, tal y como se estipula en el standard (ISO 7404-2:2009).



Figura 6.1.- Mapa esquemático de la cuenca carbonífera de Silesia. Los puntos rojos indican la localización de las minas correspondientes a cada una de las muestras.

Tabla 6.1.- Análisis inmediato y elemental de los carbones estudiados.

	Cenizas (m% bs)	MV (m% cp)	C	H	N	O _{dif}	S _T (m% bs)
MR	3,3	33,8	85,34	5,09	1,40	8,18	0,57
SZ	7,1	33,1	86,35	5,16	1,55	6,95	0,71
PW	7,0	25,9	89,03	4,81	1,44	4,72	0,55
ZF	7,3	25,2	89,11	4,73	1,41	4,75	0,52
BR	6,4	25,0	89,21	4,84	1,59	4,36	0,52
JS	7,2	21,3	90,39	4,60	1,29	3,72	0,46

MV = contenido en materia volátil, m = masa, dif = calculado mediante diferencia, S_T = azufre total, bs= base seca, cp = combustible puro (base seca libre de cenizas).

El análisis maceral de los carbones (Tabla 6.2) indica un contenido moderado-alto de vitrinita para la mayoría de estos carbones (alrededor del 65 vol%) y un contenido en inertinita alrededor del 30%, excepto para la muestra JS (la de mayor rango) que tiene un contenido similar de vitrinita e inertinita. La liptinita aparece en menor proporción (<4 vol%) y el coque natural aparece como trazas (<0,4 vol%), excepto en la muestra ZF donde alcanza el 3%. Todos los carbones muestran un nivel alto de preservación de los tejidos tal y como se deduce del predominio de la telovitrinita (Tv) sobre la detrovitrinita (Dv), sin embargo, las diferencias entre los carbones son significativas. Por un lado, los carbones SZ, PW y BY tienen una relación Tv/Dv próxima o superior a seis, mientras que en las muestras MR, ZF y JS la relación Tv/Dv está por debajo del 3,5. Por consiguiente, en el primer grupo la vitrinita se encuentra con más frecuencia como un componente puro, libre de inclusiones; mientras que en el segundo se observa un mayor grado de asociación entre macerales (Figura 6.2).

Tabla 6.2.- Resultados del análisis maceral de los carbones estudiados.

	MR	SZ	PW	ZF	BY	JS
Rr Tv (%)	0,81	0,89	1,12	1,14	1,17	1,29
Vitrinita; V (vol% cp)	68,6	68,4	65,4	62,6	66,4	50,4
Telovitrinita; Tv (vol% cp)	48,0	58,4	57,0	44,8	58,0	39,0
Detrovitrinita; Dv (vol% cp)	20,0	10,0	8,2	17,8	8,4	11,4
Gelovitrinita; Gv (vol% cp)	0,6	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
Inertinita; I (vol% cp)	27,4	28,2	33,0	32,0	31,6	48,4
Fusinita; Fu (vol% cp)	7,0	5,0	4,4	4,8	4,4	4,2
Semifusinita; Sf (vol% cp)	11,4	12,2	13,2	16,8	12,4	21,4
Macrinita; Mc (vol% cp)	1,4	0,6	1,2	0,8	1,6	2,0
Micrinita; Mi (vol% cp)	1,6	1,0	2,2	3,0	1,8	1,0
Inertodetrinita; Id (vol% cp)	6,0	8,8	11,8	6,4	10,4	18,0
Secretinita; Se (vol% cp)	-	0,6	0,2	0,2	1,0	1,8
Liptinita; L (vol% cp)	3,6	3,2	1,2	2,4	2,0	1,0
Coque Natural (vol% cp)	0,4	0,2	0,4	3,0	-	0,2
Tv/Dv	2,40	5,84	6,95	2,52	6,90	3,42
Fu/In	0,26	0,18	0,13	0,15	0,14	0,09
Sf/In	0,42	0,43	0,40	0,53	0,39	0,44
Id/In	0,22	0,31	0,36	0,20	0,33	0,37
Sf/Id	1,90	1,39	1,12	2,63	1,19	1,19
Fu/Sf	0,61	0,41	0,33	0,29	0,35	0,20

Rr Tv= Reflectancia de la vitrinita (rango); vol = volumen; cp = combustible puro (base seca libre de cenizas).

El grupo de la liptinita representa menos del 4% de la composición maceral de las muestras. Está compuesto principalmente por esporinita de pequeño tamaño que se presenta intercalada con inertodetrinita y dispersa en masas de detrovitrinita. Ocasionalmente, la esporinita también aparece en forma de componentes milimétricos (megaesporas). La presencia de cutinita y resinita es generalmente muy escasa.

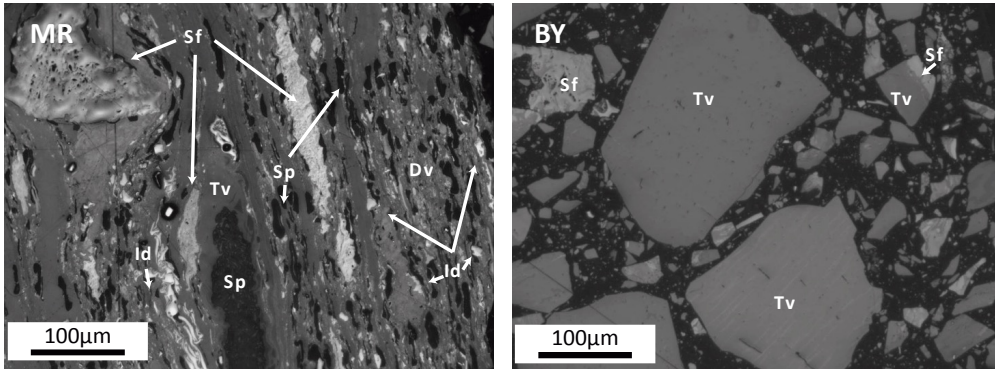


Figura 6.2.- Microfotografías realizadas con luz reflejada y objetivo de inmersión de aceite, de los carbonos MR y BY. En las imágenes se presenta un ejemplo de un carbón con una relación Tv/Dv baja (MR), con mucha presencia de detrovitrinita, esporinita y semifusinita; y un carbón con una relación Tv/Dv elevada (BY), donde se muestra que incluso partículas grandes están constituidas por Telovitrinita sin inclusiones de otros macerales. Tv = telovitrinita, Dv = detrovitrinita, Sf = semifusinita, Id = inertodetrinita, Sp = esporinita.

El contenido en inertinita de las muestras está dominado por los macerales que preservan la estructura celular (fusinita y semifusinita) e inertodetrinita (partículas inferiores a 10 μm). La semifusinita es el maceral de la inertinita más abundante en todos los carbonos (en torno al 40% de los macerales de la inertinita) y la relación fusinita/semifusinita varía entre 0,1 y 0,2 indicando un claro predominio de la segunda. En general, cuanto mayor es el contenido en inertinita, menor es la relación Fu/Sf, ya que la presencia de importantes procesos de oxidación suele causar el aumento de macerales de reflectancia intermedia como la semifusinita (Diessel, 1992). La proporción de

Inertodetrinita varía entre el 20 y el 40% de la inertinita total y es particularmente baja en el carbón ZF, que tiene la relación Sf/Id más elevada. La micrinita aparece en todas las muestras, sin embargo, como se comenta en el capítulo anterior es difícil de cuantificar con exactitud debido a su apariencia. El resto de macerales de este grupo solo aparece como componentes menores.

Tabla 6.3.- Resultados de los análisis Scan de los carbones estudiados. Los análisis individuales completos para cada muestra se presentan en el *Anexo II*

	MR		SZ		PW		ZF		BY		JS	
	Rr (%)	σ	Rr (%)	σ	Rr (%)	σ	Rr (%)	σ	Rr (%)	σ	Rr (%)	σ
Vitrinita	0,81	0,08	0,89	0,11	1,12	0,13	1,14	0,12	1,17	0,09	1,29	0,10
Telovitrinita	0,82	0,08	0,89	0,10	1,12	0,13	1,13	0,12	1,17	0,09	1,29	0,10
Detrovitrinita	0,79	0,09	0,90	0,12	1,14	0,14	1,16	0,13	1,19	0,09	1,32	0,13
Gelovitrinita	0,91	0,19	-	-	0,85	-	-	-	-	-	-	-
Inertinita	1,47	0,37	1,60	0,51	1,77	0,38	1,84	0,37	1,85	0,40	1,92	0,41
Fusinita	1,82	0,33	2,26	0,70	2,37	0,53	2,15	0,40	2,44	0,51	2,62	0,60
Semifusinita	1,38	0,27	1,40	0,33	1,64	0,18	1,72	0,28	1,73	0,28	1,89	0,34
Macrinita	1,62	0,36	1,98	0,19	2,15	0,32	2,29	0,21	2,15	0,28	2,14	0,35
Micrinita	1,04	0,27	1,36	0,23	1,63	0,22	1,62	0,19	1,75	0,11	1,77	0,21
Inertodetrinita	1,32	0,29	1,51	0,29	1,70	0,26	1,97	0,40	1,70	0,25	1,77	0,26
Secretinita			1,48	0,46	1,74		2,00		1,91	0,40	1,94	0,36
Liptinita	0,18	0,05	0,34	0,13	0,65	0,17	0,69	0,21	0,85	0,10	1,05	0,13
Coque Natural	6,62	1,29	13,09	-	4,33	0,55	6,69	1,41	-	-	4,14	-
Rr Scan	0,97		1,07		1,34		1,36		1,38		1,59	

Rr = Reflectancia aleatoria (*random reflectance*); σ = Desviación estándar.

Las variaciones de la reflectancia de la inertinita y sus macerales más abundantes (fusinita, semifusinita e inertodetrinita), frente al rango se representan en la Figura 6.5. comparados con la totalidad de los carbones caracterizados en el *capítulo 5*. Como cabe esperar, la reflectancia de todos los macerales aumenta con el rango, y los datos se integran bien dentro de la dispersión observada para el conjunto de los carbones, siendo la fusinita la que presenta las mayores dispersiones de reflectancia y la semifusinita las menores.

También en esta selección de carbones se confirma una similitud importante entre las reflectancias de la semifusinita y la inertodetrinita, excepto en el carbón ZF, donde la reflectancia de la inertodetrinita es considerablemente más

elevada que la de la semifusinita. La similitud en la reflectancia de inertodetrinita y semifusinita indica que la primera deriva fundamentalmente de fragmentos de semifusinita, aunque en el caso de ZF la contribución de fusinita a la inertodetrinita sería más importante. Como se comentó anteriormente, dada la similitud de propiedades ópticas de semifusinita e inertodetrinita se espera que ambas posean una capacidad de transformación similar durante el proceso de coquización. Esta capacidad será mayor o menor dependiendo del tamaño de las partículas y de si están asociadas o no a otros macerales reactivos como la vitrinita y la liptinita.

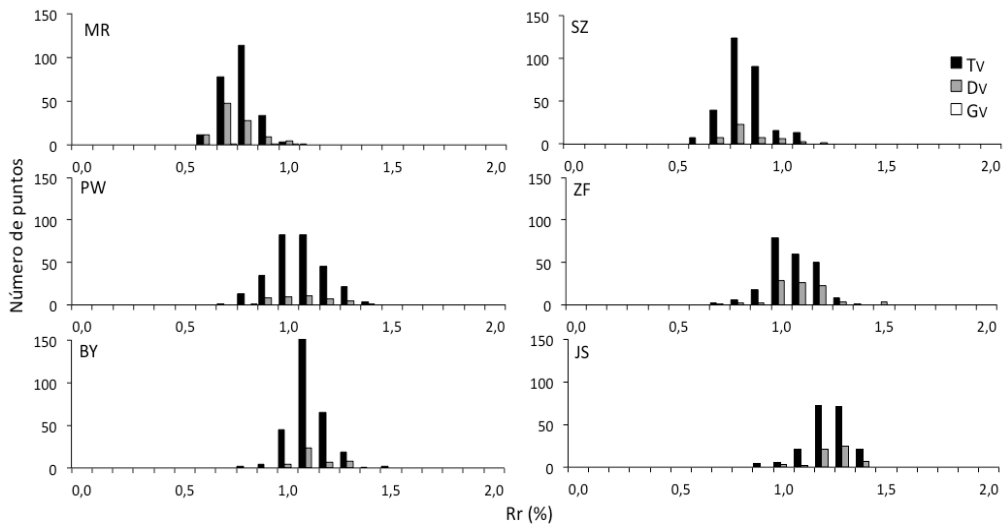


Figura 6.3.- Histogramas de reflectancia para los diferentes subgrupos de la vitrinita (telovitrinita), Dv (detrovitrinita) y Gv(gelovitrinita).

La Figura 6.5 también muestra las variaciones de la reflectancia del conjunto de la inertinita, cuyos valores son similares aunque ligeramente superiores a los de la semifusinita, lo que indica que las propiedades ópticas de la

semifusinita se pueden considerar un promedio de las propiedades del conjunto de la inertinita.

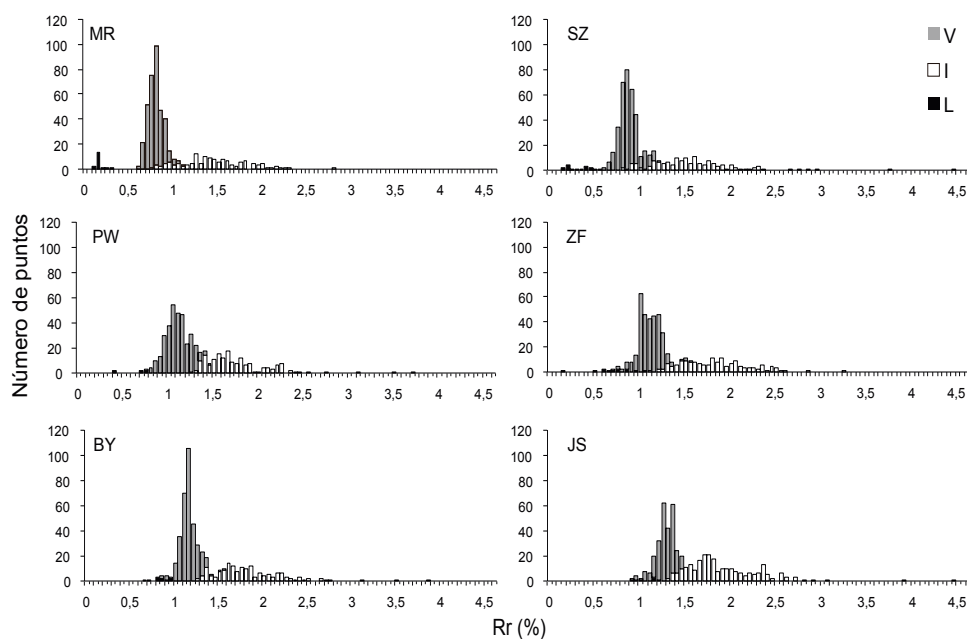


Figura 6.4.- Histogramas de reflectancia para los diferentes grupos macerales obtenidos a partir del análisis *Scan* manual. V = Vitrinita, I = Inertinita, L = Liptinita.

La reflectancia *Scan* (R_r *Scan*) está afectada tanto por la composición maceral como por el rango del carbón. La variación de R_r *Scan* frente al rango para los carbones de este capítulo comparados con todos los estudiados en esta tesis se muestran en la Figura 6.6. Los carbones, aunque se adaptan bien a la tendencia encontrada para la totalidad de los carbones, muestran un ligero aumento en valor de la media del *Scan* respecto al total de la colección, seguramente por el aumento en el volumen de inertinita con el rango del carbón en la muestra de carbones polacos (Tabla 6.2).

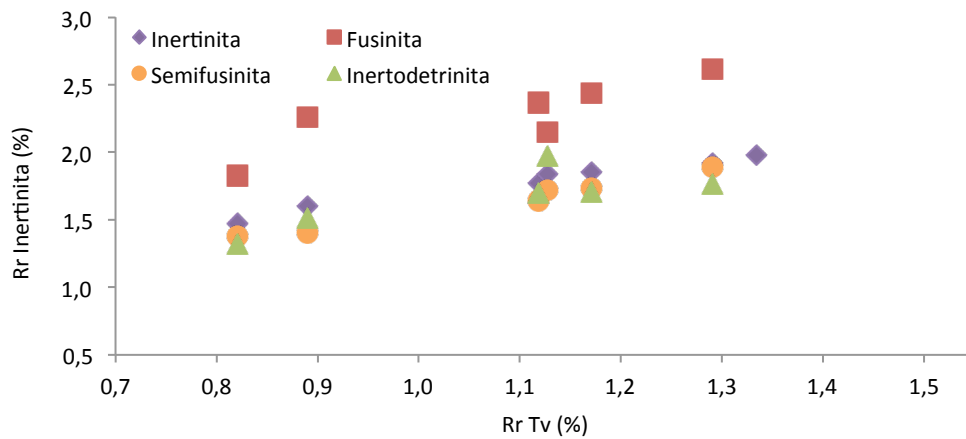


Figura 6.5.- Variación de la reflectancia de la inertinita y sus principales macerales en función del rango (Rr Tv) para los carbones de esta sección (símbolo relleno) en relación con la totalidad de los carbones caracterizados en esta tesis (símbolo vacío).

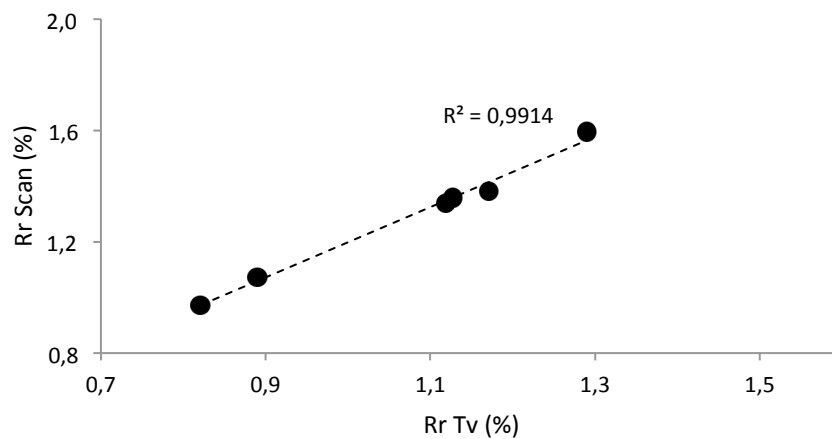


Figura 6.6.- Variación de la reflectancia Scan en función del rango (Rr Tv) para los carbones de esta sección (símbolo relleno) en relación con la totalidad de los carbones caracterizados en esta tesis (símbolo hueco).

6.2 Desvolatilización de los carbones a temperatura programada

La pirólisis de los carbones en termobalanza hasta 1000 °C permite el seguimiento detallado de la evolución de los volátiles en las curvas DTG (derivada de la pérdida de masa con respecto al tiempo) que se muestran en la Figura 6.7.

Las curvas reflejan la pérdida de humedad hasta alrededor de 120 °C y el inicio de la descomposición térmica alrededor de 300 °C. En este estadio ($T < 400$ °C) la conversión se mantiene baja (8-10%; Figura 6.8).

En el intervalo 400-550 °C el carbón comienza a modificar su plasticidad mediante reacciones de fragmentación y craqueo donde se rompen enlaces cruzados (p.ej. enlaces cruzados del tipo metileno y éter) y, como consecuencia, el carbón atraviesa un estado de evolución rápida de la materia volátil, alcanzando su evolución máxima entre 444 y 482 °C (Figura 6.7), dependiendo del rango del carbón. Posteriormente, la velocidad de desvolatilización decrece gradualmente. Durante esta etapa se desprende alrededor del 60% de los compuestos volátiles presentes en los carbones. Desde un punto de vista físico y químico este estadio es clave para el desarrollo de la estructura de los coques de alta temperatura.

Entre 550 °C y hasta 750 °C es donde se produce la transformación del semicoque a coque (estadio post-plástico). Desde un punto de vista químico la evolución de la estructura en esta etapa es sencilla (*Loison et al., 1989; Marsh, 1992; Marsh and Clarke, 1986; Patrick, 1974*); se producen reacciones de condensación aromática, que consisten principalmente en la eliminación progresiva de pequeñas moléculas, generalmente hidrógeno, de la periferia de las capas aromáticas, que favorecen el crecimiento de las capas grafiticas formadas durante el proceso de resolidificación a semicoque. A partir de la Figura 6.7 se puede deducir que estas reacciones se producen principalmente en el estado inicial de la transformación del semicoque (550-750 °C) debido a un alto grado de transformación de grupos aromáticos dando como resultado un incremento en la producción de compuestos volátiles formados, principalmente, por hidrógeno. En este intervalo se pierde un 18 - 20% del total de gases generados (Figura 6.8). En el estadio final de la pirólisis (750 - 1000

°C), las reacciones son de isomerización y reestructuración molecular hasta que el coque adquiere su estructura final.

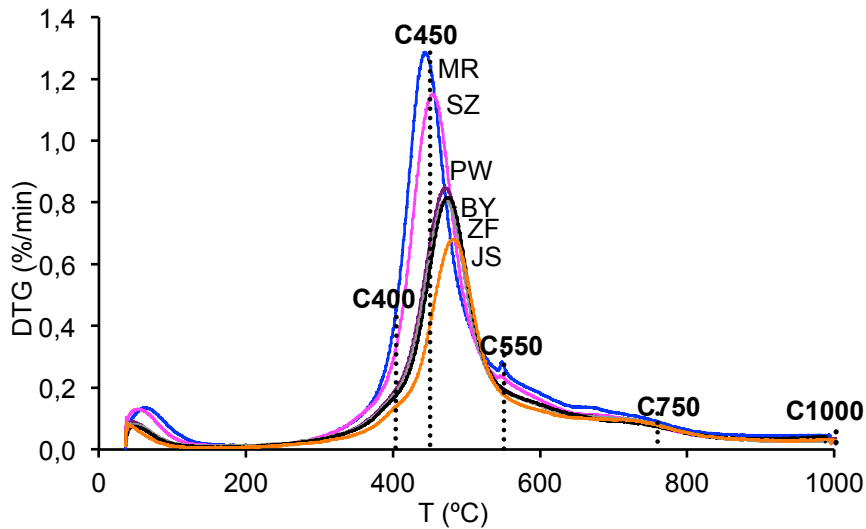


Figura 6.7.- Curvas DTG de los carbones. C400, C450, C550. C750 y C1000 hacen referencia a la muestra recuperada en los ensayos termogravimétricos complementarios a las temperaturas finales de 400, 450, 550, 750 y 1000 °C.

Aunque todas las muestras siguen el patrón descrito anteriormente, en las muestras estudiadas se observan diferentes tendencias. En general, los carbones de rangos más bajos liberan una cantidad mayor de materia volátil, produciendo menores cantidades de coque (Tabla 6.4, Figura 6.7) que los carbones de mayor rango. La velocidad máxima de desvolatilización (DTGmax) también se alcanza a temperaturas más bajas (Tmax) para los carbones menos evolucionados. En base al comportamiento térmico de estos carbones, se pueden establecer tres grupos. Los carbones MR y SZ, con una reflectancia de la vitrinita (Rv) inferior a 0,9%, son los que alcanzan una mayor tasa de desvolatilización (DTG max), la cual se produce a una temperatura (Tmax) inferior. Los termogramas para los carbones PW, ZF y BY, de rango entre 1,12% y 1,17% Rv, son prácticamente idénticos, dando valores intermedios de Tmax y

DTG max. Finalmente, el valor menor de DTGmax y la temperatura Tmax más elevada se da para el carbón JS, que es el de mayor rango (1,59% Rv) y más alto contenido en inertinita (48,4 vol%).

Tabla 6.4.- Parámetros derivados de los ensayos termogravimétricos.

Carbón	MR	SZ	PW	ZF	BY	JS
Rr Tv (%)	0,82	0,89	1,12	1,14	1,17	
RC (%bs)	66,2	69,7	75,9	76,5	76,4	80,0
Tmax (°C)	444	453	470	471	475	482
DTGmax (%/min)	1,29	1,15	0,85	0,81	0,82	0,68
MV400 (m% bs)	3,6	3,2	2,4	2,4	2,2	1,7
MV400-450 (m% bs)	10,1	7,9	4,2	3,9	3,4	2,6
MV450-500 (m% bs)	7,2	8,0	7,3	7,1	7,3	6,1
MV500-550 (m% bs)	3,1	2,8	2,7	2,7	3,1	2,7
MV550-750 (m% bs)	6,0	5,4	4,8	5,0	4,8	4,4
MV750-1000 (m% bs)	2,7	2,0	2,0	1,8	2,3	2,0

RC = Rendimiento del coque a 1000 °C, Tmax = Temperatura de emisión máxima de materia volátil, DTGmax = velocidad máxima de emisión de materia volátil, MVT = materia volátil emitida hasta una temperatura específica (T) y entre un intervalo específico de temperaturas (T1-T2).

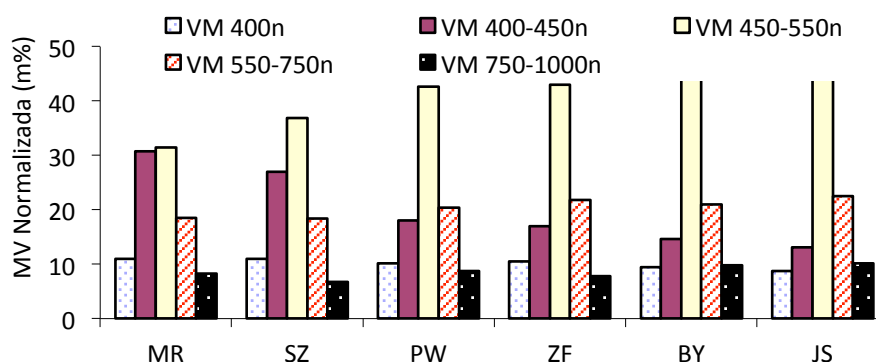


Figura 6.8.- Variación de la materia volátil desprendida durante los diferentes estadios de pirólisis. MVTn y VMT1-VMT2n representan la cantidad de materia volátil emitida hasta una temperatura determinada (VMT) y entre un intervalo específico de temperaturas (T1-T2), normalizada a 100% de conversión.

6.3 Transformación de la textura óptica durante la pirólisis

En base a las variaciones de las curvas DTG observadas y descritas en el apartado anterior se eligieron las temperaturas para la pirólisis de las muestras en las diferentes etapas (Figura 6.7). El material resultante de estos ensayos fue recuperado para ser analizado mediante microscopía óptica. Se realizaron carbonizaciones para observar la estructura del semicoque al principio de la etapa plástica 400 °C (C400), en el punto máximo de evolución de volátiles durante la etapa plástica 450 °C (C450) y al comienzo de la etapa post-plástica 550 °C (C550). De la etapa post-plástica se han realizado carbonizaciones a dos temperaturas diferentes (750 y 1000 °C; C750 y C1000). Es importante resaltar que bajo las condiciones en las que se desarrollaron los experimentos de pirólisis, las reacciones secundarias están minimizadas, por lo tanto las estructuras de los coques y semicoques están fuertemente relacionadas a las características de los carbones de partida.

El efecto de la desvolatilización en la reflectancia de los carbones depende del rango de los carbones de partida. Por debajo de 550 °C la apariencia de las muestras tratadas térmicamente no muestra cambios significativos (Figura 6.9). Sin embargo, sí que se observa un aumento en la reflectancia de los grupos macerales (Figura 6.10). Este aumento de la reflectancia es más acusado en la vitrinita y la liptinita, provocando una convergencia de reflectancias a temperaturas próximas a 600 °C, no solo entre los diferentes grupos macerales, sino también entre las diferentes muestras (Figura 6.10). Este resultado es similar al obtenido por *Komorek y Morga (2007)*, que encontraron un incremento brusco de reflectancias entre 600 y 800 °C. Los valores de reflectancia a los cuales se produce esta convergencia, alrededor del 3,9 - 4% R_r , coinciden con la tendencia observada en el *apartado 5.3.2* y descrita por *Smith y Cook (1980)* para la convergencia de propiedades ópticas de la vitrinita e inertinita en carbones (paso antracita a meta-antracita).

A 550 °C, la liptinita deja de ser reconocible debido a su transformación en gases condensables (alquitrán) y los macerales reactivos (principalmente vitrinita y parte de la inertinita) tienden a homogeneizarse. En los carbones de menor rango (MR y SZ), las partículas de carbón pirolizadas son generalmente

isótropas y de aspecto homogéneo, y las partículas individuales permanecen identificables a causa de la poca cohesión de éstas (Figura 6.9). A pesar de la homogeneización de la vitrinita, aún son identificables localmente algunos de sus subgrupos (detrovitrinita y telovitrinita). Los macerales de la inertinita no reactivos, todavía son reconocibles, aunque la estructura celular presente en la semifusinita tiende a desaparecer con el calentamiento y la convergencia de reflectancias dificulta su identificación. En las muestras de mayor rango, a 550 °C, la vitrinita se encuentra fundida formando una matriz cohesiva y anisótropa con una amplia variación en el tamaño de sus dominios (Figura 6.9). A causa de las diferentes orientaciones de las unidades estructurales (dominios anisótropos) formadas por el tratamiento térmico, se produce un aumento en la dispersión de las medidas de reflectancia. Los macerales del grupo de la inertinita se pueden distinguir fácilmente, ya que se mantienen isótropos y contrastan con la matriz anisótropa, aunque algunas inertodetrinitas desarrollan cierto grado de anisotropía en el proceso. Estas inclusiones ligeramente anisótropas generalmente exhiben valores de reflectancia inferiores que los de las inertinitas isótropas.

A 750 °C (C750) La reflectancia de los macerales aumenta hasta valores próximos a $R_r=5\%$. A esta temperatura, la matriz anisótropa de los coques muestra valores de reflectancia mayores que los de la inertinita (Figura 6.10). La dispersión de los resultados de reflectancia continúa aumentando tanto para la matriz como para las inclusiones de los macerales inertes. Las inclusiones de inertinita, principalmente las de semifusinita, sufren una pérdida de su estructura primaria, adquiriendo un aspecto más homogéneo y aumentando la dificultad en su identificación, especialmente en los carbones con matriz isótropa (carbones MR y SZ de menor rango). En los carbones de mayor rango la apariencia de la matriz derivada de los macerales reactivos presenta un amplio abanico de texturas ópticas; siendo éstas de mayor tamaño cuanto más alto es el rango del carbón (Figura 6.9). Adicionalmente, se observa como en las zonas de la matriz donde las texturas ópticas son isótropas o de tamaño pequeño, éstas no se distribuyen aleatoriamente, sino que el grado de anisotropía aumenta hacia los bordes de los poros y las áreas libres de inclusiones. Este efecto desaparece a medida que la textura óptica aumenta de tamaño (Figura 6.9).

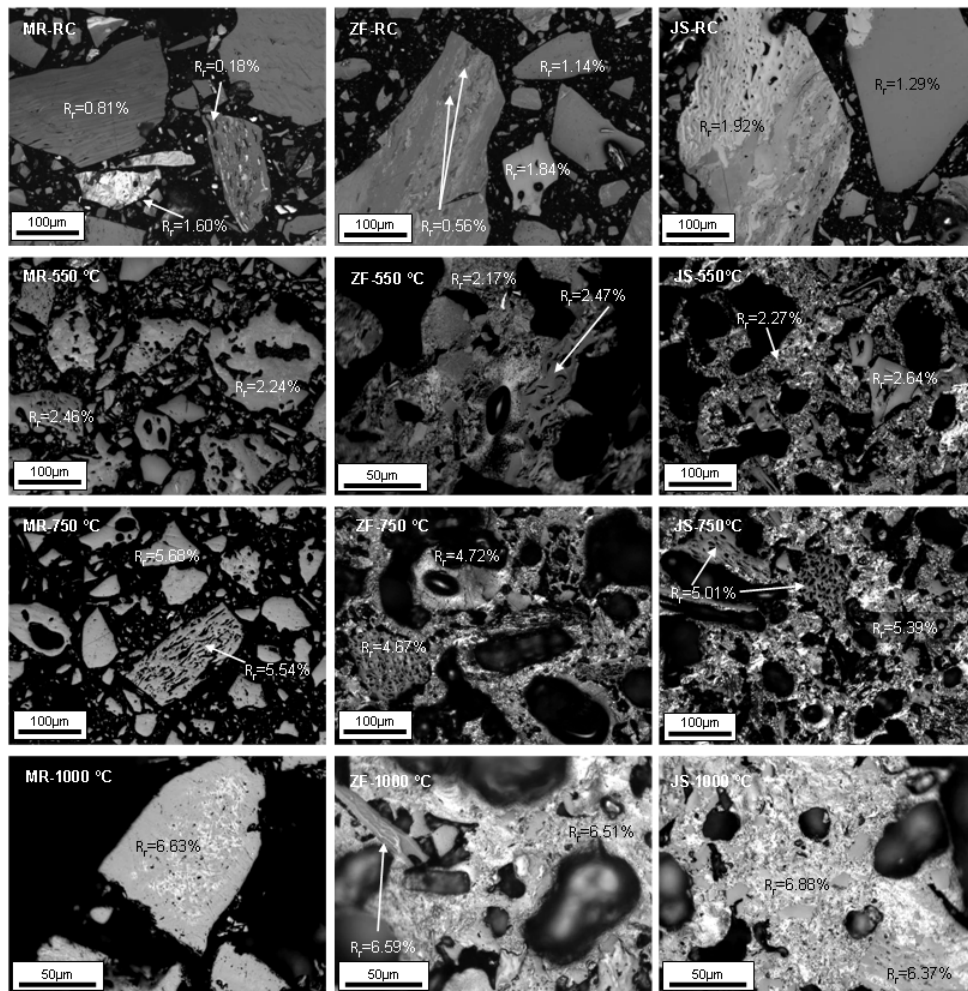


Figura 6.9.- Microfotografías, realizadas con luz reflejada y objetivo de inmersión de aceite, de los carbones de partida y de sus equivalentes carbonizados en termobalanza a 550, 750 y 1000 °C. En las imágenes se presenta un ejemplo de rango bajo, medio y alto en relación a la selección de carbones estudiada. Se indica la reflectancia de los componentes.

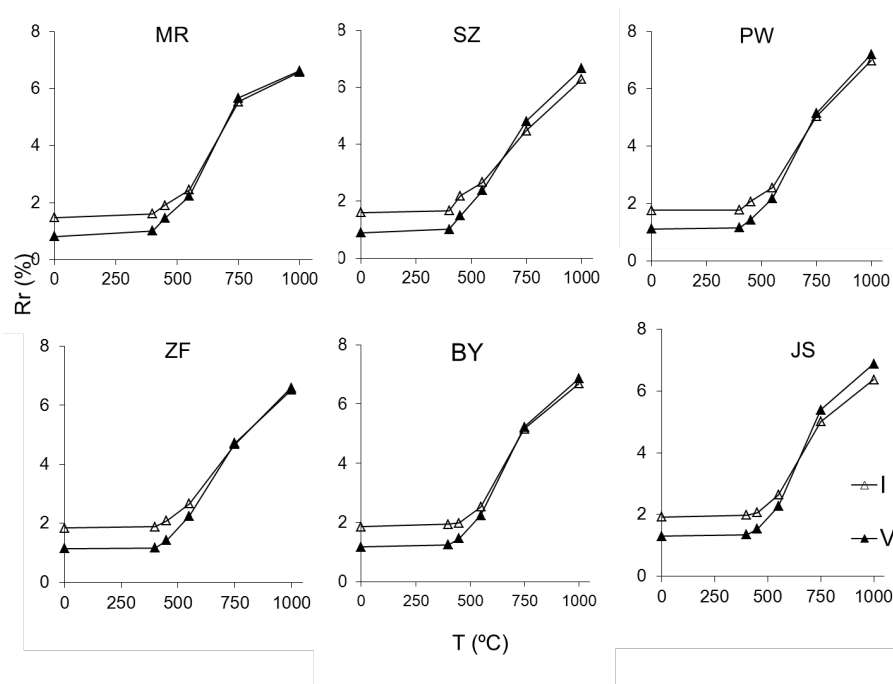


Figura 6.10.- Variaciones de la reflectancia de la vitrinita y la inertinita en relación a la temperatura.

A 1000 °C (C1000), la reflectancia de los coques aumenta, alcanzando valores superiores a $R_r=6,5\%$, siendo la reflectancia de la matriz claramente superior a la de las inclusiones (Figura 6.10). También aumenta la dispersión de las reflectancias, aunque las texturas no muestran un cambio significativo en comparación con las correspondientes a las muestras carbonizadas a 750 °C. Una anisotropía incipiente aparece en determinadas áreas de la matriz de los coques de los carbones de menor rango MR y SZ, mientras que la matriz de los coques de mayor rango muestra una estructura anisótropa bien desarrollada, especialmente en el coque del carbón de mayor rango JS (Figura 6.9). En este coque las inclusiones de inertinita se reconocen más fácilmente, debido al gran contraste entre los dominios de la matriz y las inclusiones isótropas.

El incremento de la reflectancia de la vitrinita - matriz del coque en función de la evolución de la materia volátil durante la pirólisis se representa en la

Figura 6.11. En esta figura se puede observar que hay un cambio de tendencia, que es visible en los semicoques obtenidos a 550 °C. Hasta esa temperatura la reflectancia se incrementa ligeramente y se mantiene inferior al 2%, independientemente del rango del carbón. Por encima de este umbral, que corresponde a una eliminación de materia volátil de 65-75%, la reflectancia aumenta bruscamente, alcanzando valores de alrededor del 7%, para los coques obtenidos a 1000 °C. Un umbral a temperatura similar para el cambio de tendencia fue el que encontraron *Komorek y Morga (2007)*. Al igual que para la vitrinita, el factor principal que controla la reflectancia de la inertinita es el máximo de temperatura al que se calienta la muestra

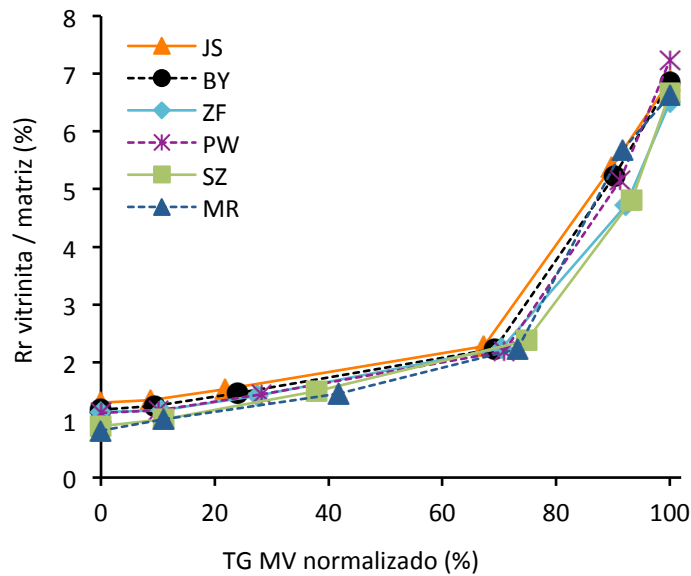


Figura 6.11.- Variaciones de la reflectancia de la vitrinita en función de la materia volátil emitida durante el análisis termogravimétrico, normalizada al 100%.

6.4 Análisis Scan y textural de los coques.

Para completar la descripción de los coques obtenidos a 1000 °C (C1000) en termobalanza, se han analizado tanto la textura óptica como la reflectancia de los componentes en cuatro coques preparados en caja en hornos de coque industriales con carga apisonada (*stamped*), a partir de los mismos carbones (MR, SZ, ZF y BY). La comparativa de los resultados de los coques de caja con los coques C1000 se muestra en la Tabla 6.5. En los resultados mostrados en esta tabla se puede apreciar cómo la reflectancia de la matriz se sitúa entre 6,58 y 7,20% sin ninguna relación aparente con el rango del carbón de partida. También se puede observar que las reflectancias de los coques obtenidos en termobalanza (C1000) son muy similares a las de los coques de caja. En las muestras C1000, en general, la reflectancia de las inclusiones es ligeramente inferior a la de la matriz, a excepción de la muestra ZF, donde las inclusiones son un 0,08% más reflectantes que la matriz. Sin embargo, en los coques de caja las inclusiones tienden a tener una mayor reflectancia al aumentar el rango del carbón de partida.

Tabla 6.5.- Análisis de textura óptica y reflectancias adaptado de los coques producidos en termobalanza (C1000) y los coques de caja (Ck).

	MR		SZ		PW		ZF		BY		JS	
	Ck	C ₁₀₀₀	Ck	C ₁₀₀₀	Ck	C ₁₀₀₀	Ck	C ₁₀₀₀	Ck	C ₁₀₀₀	Ck	C ₁₀₀₀
Matriz (vol% Imm)	94	95	86	93		81	77	74	82	70		58
Isótropa (vol% Imm)	78		22				1		1			
Anisótropa (vol% Imm)	16		64				76		81			
Inclusiones (vol% Imm)	6	5	14	7		20	23	26	18	31		42
Rr (%)Matiz	6,64	6,63	6,88	6,66		7,20	6,58	6,51	6,82	6,85		6,88
Rr (%) Inclusiones	6,51	6,59	7,20	6,28		6,98	7,13	6,59	7,43	6,69		6,37

En cuanto a las proporciones de los principales componentes se puede observar que se produce un aumento gradual en el tamaño de la textura óptica al aumentar el rango del carbón (Tabla 6.6). Mientras que en el coque MR domina la textura isótropa, en el coque SZ, con una reflectancia solo 0,07% mayor, predomina el mosaico fino. En las muestras ZF y BY las texturas más

abundantes son del tipo de mosaico de tamaño medio y grueso. En este caso, aunque la diferencia de rango entre ZF y BY es pequeña en términos de reflectancia, la muestra de menor rango (ZF) presenta mosaicos de mayor tamaño. Esto puede ser debido a la mayor cantidad de vitrinitas de alta reflectancia que se aprecian en el histograma del carbón ZF (Figura 6.3), siendo estas vitrinitas más favorables a la formación de dominios de mayor tamaño (Gray, 1991; Schapiro et al., 1961).

Tabla 6.6.- Análisis textural de los coques de caja.

	MR	SZ	ZF	BY
MATRIZ (vol%)	91,6	90,8	80,6	78,4
Isótropa (vol%)	82,2	28,9	1,2	1,0
Isótropo (vol%)	60,6	14,4	1,0	0,6
Incipiente anisotropía (vol%)	21,6	14,6	0,2	0,4
Mosaico (vol%)	8,8	61,9	74,2	72,8
Mosaico Fino (vol%)	6,4	49,1	6,0	8,6
Mosaico Medio (vol%)	1,4	11,8	18,8	46,4
Mosaico Grueso (vol%)	1,0	1,0	49,4	17,8
Lenticular (vol%)	0,6	0,0	6,4	5,6
Lenticular Fino (vol%)	0,2	0,0	5,8	4,6
Lenticular. Medio (vol%)	0,4	0,0	0,4	1,0
Lenticular Grueso (vol%)	0,0	0,0	0,2	0,0
Fibrosa (vol%)	0,0	0,0	0,0	0,0
Fibra Fina (vol%)	-	-	-	-
Fibra Media (vol%)	-	-	-	-
Fibra Gruesa (vol%)	-	-	-	-
INCLUSIONES (vol%)	7,6	8,9	17,8	19,4
No alteradas (vol%)	2,8	5,6	2,8	8,4
Parcialmente alteradas (vol%)	4,8	3,2	15,0	11,0
MATERIA MINERAL (vol%)	0,8	0,4	0,4	1,2

6.5 Orden estructural de los componentes de la textura óptica determinado mediante espectroscopía Raman

Las inclusiones inertes orgánicas se han separado en dos categorías: inclusiones no alteradas e inclusiones parcialmente alteradas, éstas últimas procedentes de partículas de inertinita que durante su calentamiento han desarrollado cierto grado de anisotropía y han sufrido cierta deformación en su estructura original. La cantidad de inclusiones inertes que se ha reconocido aumenta con el rango del carbón, especialmente las alteradas. Esto puede deberse a varias razones: (i) los carbones de menor rango contienen menos inertinita (~28% versus ~33%), aunque esta diferencia por sí sola no parece explicar las grandes diferencias encontradas en los coques; (ii) la inertinita de los carbones de menor rango es más reactiva, como podría esperarse de un material de menor reflectancia que las inertinitas de alto rango; (iii) las propiedades ópticas de la matriz podrían dificultar la identificación, ya que en los carbones de menor rango la cantidad de matriz isótropa es sustancial, haciendo este material virtualmente indistinguible de las inclusiones derivadas de la inertinita, a no ser que las diferencias en el relieve o la estructura celular se puedan utilizar como factor diferencial. En la práctica la mayoría de las inclusiones de inertinita isótropa, que se encuentren dentro de una matriz también isótropa, son difícilmente distinguibles.

La espectroscopía Raman es una técnica ampliamente utilizada para evaluar el grado de ordenamiento molecular en la estructura de materiales grafiticos y algunos materiales de carbono grafitizables. A este último grupo pertenecen semicoques y coques procedentes de carbones coquizables, ya que la estructura pre-grafítica se reorganiza rápidamente, transformándose en un material grafitico por tratamiento térmico a 2200 °C, a una presión igual o inferior a una atmósfera y en condiciones *inertes* (Franklin, 1951; Marsh and Griffiths, 1982). En menor medida esta técnica se ha aplicado a carbones, macerales y sus productos derivados de los procesos de conversión termoquímica (Green and Johnson, 1983; Potgieter-Vermaak et al., 2011). El objetivo propuesto es el de investigar las posibilidades de la espectrometría Raman como una técnica

complementaria para la evaluación, de una manera rápida y simple, del grado de orden/desorden de los coques producidos a partir de carbones coquizables. Por este motivo los coques de los 6 carbones producidos a 1000 °C (C1000) se han analizado mediante esta técnica.

Se han realizado 13 mediciones por cada muestra en diferentes puntos previamente seleccionados y marcados mediante microscopía óptica.

Como se explica en los apartados anteriores los valores de reflectancia de la matriz del coque y de las inclusiones de inertinita son similares y ambos dependen de la temperatura alcanzada durante el tratamiento térmico (Guerrero *et al.*, 2013). En consecuencia, los espectros obtenidos en las diferentes muestras de coque son similares. No obstante, las anchuras de las bandas D y G muestran una clara tendencia a decrecer al aumentar el rango del carbón (Figura 6.12) El coeficiente de regresión es mayor en el caso de la banda G. El estrechamiento en las bandas sugiere un aumento en el orden cristalino (Cuesta *et al.*, 1994; Marques *et al.*, 2009; Morga, 2011), hecho que concuerda con el aumento de tamaño de las texturas ópticas al aumentar con el rango de los carbones.

Para poder comparar el orden estructural de las texturas ópticas se han promediado los resultados obtenidos en los análisis de las muestras de rango más próximo (PW, ZF y BY) con tal de minimizar el efecto del rango sobre las comparativas. La comparación de los espectros Raman obtenidos para los diferentes tipos de texturas muestra diferencias menores (Tabla 6.7). Se espera que los índices que relacionan la intensidad (I_D/I_G) o el área (A_D/A_G) de las bandas D y G decrezcan al incrementar el orden estructural (Cuesta *et al.*, 1994). Este hecho no se observa en los coques obtenidos a 1000 °C (Tabla 6.7), dónde la variación de estos parámetros es mínima, con una ligera tendencia a incrementarse con el aumento del tamaño de las texturas.

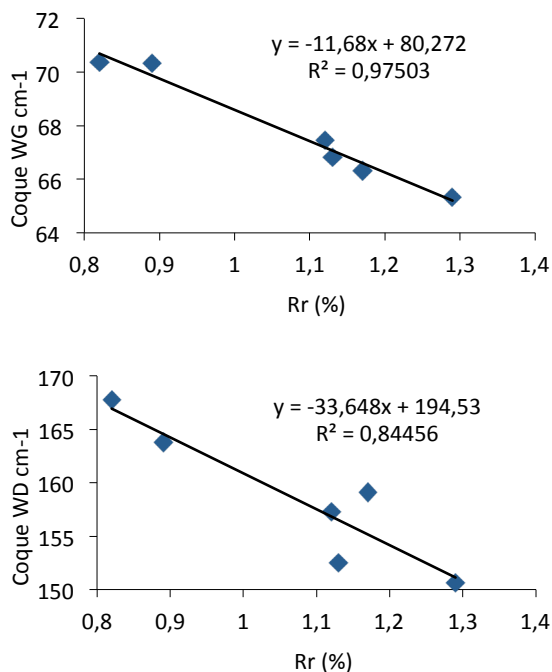


Figura 6.12.- Relación entre a) Rango de los carbones y ancho de la banda G (W_G) de las muestras carbonizadas a 1000 °C. b) Rango de los carbones y ancho de la banda D (W_D) de las muestras carbonizadas a 1000 °C. Los valores representados corresponden al promedio de las medidas realizadas en cada muestra.

Tabla 6.7.- Intensidades relativas de las bandas D y G para las diferentes texturas identificadas en los coques PW, ZF y BY obtenidos a 1000 °C.

Textura	I_D/I_G	$I_D/(I_D+I_G)$	S_D/S_G	$S_D/(S_D+S_G)$
ISO	1,127	0,530	2,476	0,711
IA	1,144	0,534	2,519	0,716
MF	1,152	0,535	2,527	0,716
MM	1,180	0,541	2,648	0,725
MG	1,173	0,540	2,719	0,731
PAI	1,139	0,532	2,540	0,717
UI	1,134	0,531	2,436	0,704

ISO= Isótropo, MF= Mosaico fino, MM= Mosaico medio, MG= Mosaico grueso, PAI= Inertinita parcialmente alterada, UI= Inertinita inalterada.

Los índices obtenidos a partir de la medida de las inclusiones inertes muestran unos valores similares a los de la matriz con textura isótropa. Estos resultados indican que, a la temperatura a la que los coques fueron producidos, las diferencias en el orden estructural entre las diversas texturas es sutil, concordando con *Morga (2011)*, que describe diferencias significativas por encima de 1200 °C. Por tanto, las diferencias entre la matriz carbonosa de los coques estudiados parecen estar más determinadas por el tamaño, la orientación y la forma de coalescencia de las unidades grafiticas formadas a 1000 °C que por el orden estructural que alcanzan en el seno de cada componente textural. A partir de 1200 °C, las estructuras pre-grafíticas de este material de carbono continúan su reorganización estructural interna, eliminando defectos estructurales, como paso previo a su transformación en un material de carbono grafitico a partir de 2200 °C (proceso de grafitización) y poniendo en evidencia los cambios experimentados en el orden molecular de cada componente textural. El rango del carbón de partida, sin embargo, aparece como una variable afectando de manera significativa a los espectros Raman de los coques.

6.6 Determinación de la cantidad de inertinita no reactiva a partir de parámetros petrográficos.

El rendimiento en coque de los distintos grupos macerales del carbón puede calcularse a partir de las curvas de variación de sus contenidos en volátiles en función del rango definidas por *Borrego et al. (2000)*, asumiendo que no hay volátiles residuales en el coque. Este cálculo puede ser comparado con la cantidad de inclusiones reconocibles en las muestras C1000 (Tabla 6.8), ya que estas inclusiones, en esencia, pueden ser consideradas como inertinita no reactiva, aunque hayan sufrido alguna transformación.

La cantidad de inclusiones inertes observada en las muestras C1000 es menor que la cantidad esperada, según el cálculo de rendimiento en coque de la inertinita, como ha sido observado en numerosos trabajos (*Alonso et al., 2001; Ammosov et al., 1959; Diessel, 1985, 1983; Diessel and Wolff-Fischer, 1989; Falcon*

and Snyman, 1986; Jones et al., 1985; Kruszewska, 1989; Nandi et al., 1977; Pearson, 1998; Schapiro et al., 1964, 1961; Skorupska et al., 1987; Taylor et al., 1967, 1998; Thomas et al., 1993), indicando que una parte significativa de la inertinita es reactiva durante la carbonización o no se puede distinguir de la matriz del coque.

La Figura 6.13 muestra la variación de la cantidad de inertinita con el incremento de la temperatura. En general, la cantidad relativa de inertinita aumenta en las muestras C400, probablemente debido a que la desvolatilización de la vitrinita se produce a temperaturas inferiores en comparación con la de la inertinita (Alonso et al., 2001). Esto puede generar una mayor cantidad de producto sólido derivado de la inertinita a esta temperatura. Los incrementos posteriores de temperatura provocan una reducción significativa en la cantidad de inertinita. Como también se observa en esta figura, las transformaciones más drásticas suceden entre 550 y 750 °C (Morga, 2010) siendo los carbones de menor rango (MR y SZ) los menos sensibles a estas transformaciones.

Tabla 6.8.- Rendimientos del coque y materia volátil para los diferentes grupos macerales y cantidad de inertinita no reactiva medidos en el coque obtenido en termobalanza a 1000 °C.

Parámetro	MR	SZ	PW	ZF	BY	JS
Cálculo Materia volátil emitida por Vitrinita (m%)	26,5	25,4	20,7	19,7	20,2	13,8
Cálculo Materia volátil emitida por Inertinita (m%)	6,2	6,2	6,7	6,5	6,3	9,2
Cálculo Materia volátil emitida por Liptinita (m%)	2,1	1,7	0,4	0,9	0,7	0,3
Rendimiento de coque estimado para Vitrinita (vol%)	65,2	64,7	62,6	61,7	63,8	48,2
Rendimiento de coque estimado para Inertinita (vol%)	32,4	33,0	36,3	36,0	34,4	50,9
Rendimiento de coque estimado para Liptinita (vol%)	2,4	2,3	1,1	2,2	1,8	0,9
Inertinita en 1000 °C TG coque (vol% cp) (Contaje de Puntos)	4,8	7,0	19,5	26,3	30,5	42,0
Cantidad relativa de inertinita no reactiva en los coques C1000 referida al porcentaje de inertinita libre de volátiles en el carbón de origen (%)	14,8	21,2	53,7	73,1	88,6	82,5

^a Datos calculados de acuerdo a Borrego et al. (2000)

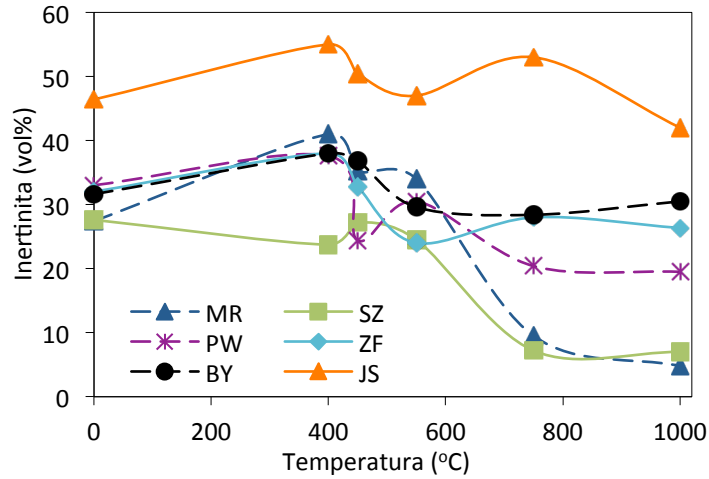


Figura 6.13.- Variación de la concentración de inertinita (vol%) en función de la temperatura de pirólisis en el análisis termogravimétrico.

La cantidad de inclusiones identificables en C1000, consideradas como inertinita no reactiva, puede ser normalizada a la cantidad de inertinita esperable en el coque teniendo en cuenta el rendimiento en coque calculado para los diferentes grupos macerales. (Tabla 6.8). El porcentaje de inertinita no reactiva en función del rango del carbón se ajusta a una curva polinómica (Figura 6.14). Además, utilizando la cantidad de inertinita no reactiva y asumiendo que aquellas inertinitas con mayor reflectancia son las menos propensas a reaccionar (Diessel, 1983; Diessel y Wolff-Fischer, 1989, 1986; Falcon y Snyman, 1986; Jones et al., 1985; Taylor et al., 1967, 1998; Thomas et al., 1993), se pueden calcular umbrales de reflectancia para la reactividad de la inertinita. Como la cantidad de inertinita es menor en los carbones de rango más bajo el punto de corte para estos carbones es relativamente elevado (alrededor del 1,8% de reflectancia de la inertinita), sin embargo el punto de corte para los carbones de mayor rango se sitúa entre el 1,41 y el 1,66% de reflectancia de la inertinita. Estos valores entran dentro del rango de los propuestos por Diessel (1983) y Thomas et al. (1993), sin embargo siguen una

tendencia diferente a la descrita por *Diessel y Wolff-Fischer (1989)* y *Taylor et al. (1998)*. En ambos casos el punto de corte en la reflectancia, que separa la inertinita reactiva de la no reactiva, aumenta con el rango de los carbones (Figura 6.15). La diferencia entre estas dos tendencias positivas (*Diessel and Wolff-Fischer, 1989; Taylor et al., 1998*) y la tendencia negativa descrita en este trabajo tiene unas implicaciones significativas para la fusibilidad de la inertinita. La tendencia negativa, aquí descrita, sugiere que la mayor parte de la inertinita presente en los carbones de menor rango reacciona o adquiere propiedades ópticas muy similares a las de la matriz haciéndola virtualmente indistinguible. Esto puede valer para el coque producido a partir del carbón de menor rango MR, el cual está compuesto en un 60% por matriz isótropa, pero no para el coque SZ, el cual tiene una cantidad considerable de matriz con texturas de mosaico y anisotropía incipiente (77%), la cual es fácilmente distinguible de la inertinita (Tabla 6.6).

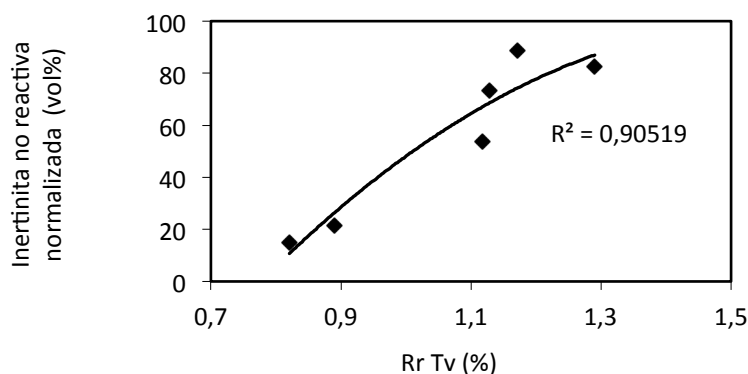


Figura 6.14.- Variación del contenido en inertinita no reactiva normalizado al rendimiento en coque del componente con el rango del carbón (Rr Tv).

Dado el grado de detalle de los análisis petrográficos realizados, se pueden refinar aún más los resultados, aplicándolos a los diferentes macerales del grupo inertinita. Por ejemplo, se puede obtener por separado la cantidad de

cada maceral del grupo inertinita que sobrepasa el umbral de fusibilidad. La Figura 6.16 muestra el contenido normalizado de los macerales más abundantes de la inertinita que sobrepasan el umbral de reflectancia para la fusibilidad de la inertinita. Este valor indica la cantidad de componentes no reactivos que se espera para cada maceral. Como ejemplo, en el carbón MR, el maceral menos reactivo es la fusinita con aproximadamente el 50% de componentes no reactivos. La semifusinita sería el más reactivo de todos con un 2% de componentes no reactivos, y la inertodetrinita se situaría en una posición intermedia, donde el 10% de la inertodetrinita sería no reactiva. Esta relación entre la reactividad de estos tres grupos macerales se mantiene para todas las muestras, excepto para las muestras de mayor rango, en donde la semifusinita iguala o supera el porcentaje de componentes no reactivos de la inertodetrinita.

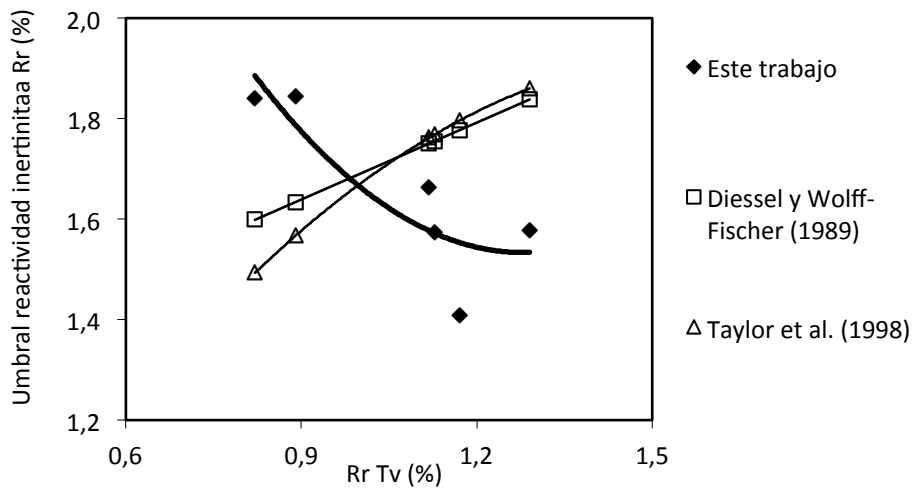


Figura 6.15.- Variación del punto de corte de reflectancia entre inertinita reactiva y no reactiva en función del rango del carbón (Rr Tv). Comparación con datos presentados en *Diessel y Wolff-Fischer, 1989* y *Taylor et al., 1998*.

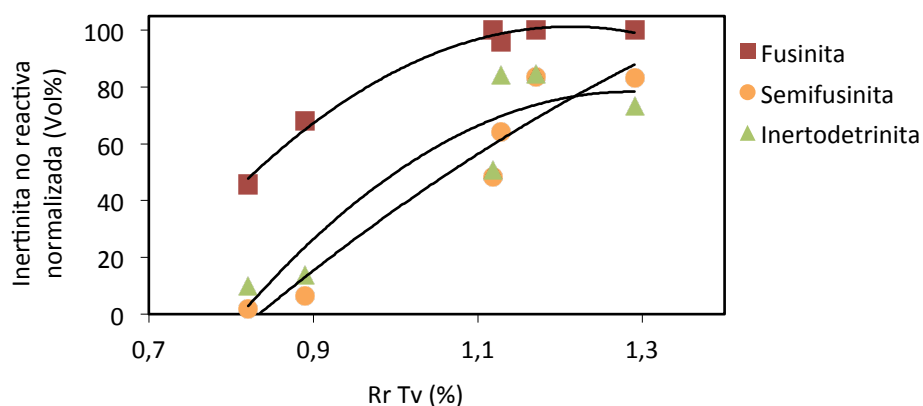


Figura 6.16.- Cantidad relativa de los principales macerales del grupo de la inertinita no reactivos calculados utilizando los umbrales de reflectancia representados en la **Figura 6.15**.

Las cantidades de inertinita no reactiva para los carbones estudiados se pueden comparar con las que resultarían de aplicar los criterios de otros autores. Estos resultados se presentan en la Tabla 6.9 junto con el criterio utilizado en cada caso. El primer grupo corresponde a expresiones en las que se considera no reactiva la inertinita que supera en un valor constante (entre 0,2 y 0,5 dependiendo de los autores) la reflectancia media de la vitrinita del carbón (*Falcon y Snyman, 1986; Skorupska et al., 1987; Taylor and Mackowsky, 1967*). En otros casos, además de la constante se añade un factor que multiplica la reflectancia de la vitrinita para lograr un mejor ajuste (*Diessel y Wolff-Fischer, 1989; Thomas et al., 1993*). La expresión más compleja es la de Taylor (*Taylor et al., 1998*), que es una curva polinómica. Como se puede observar, la proporción más grande de inertinita no reactiva se obtiene para las muestras PW y ZF, ambas compuestas por más de un tipo de carbón. Las diferencias entre las proporciones de inertinita no reactiva entre los carbones van de un 6% a un 23% dependiendo de la expresión utilizada para hacer los cálculos.

El segundo tipo de criterio utilizado establece el valor de corte basándose únicamente en la reflectancia de la inertinita, independientemente del rango del carbón de partida. En este caso el umbral de reactividad de la inertinita varía desde los valores más restrictivos ($R_i = 2,2\%$; *Schapiro et al., 1961*), que da como resultado una cantidad muy baja de inertinita reactiva, hasta valores de reflectancia mucho más moderados ($R_i = 1,4-1,5\%$; *Diessel, 1983* y $R_i = 1,75-1,80\%$; *Thomas et al., 1993*). Estos dos últimos criterios hacen aumentar la cantidad de inertinita reactiva con el aumento del rango del carbón, como consecuencia del aumento de la reflectancia con el rango.

Algunos autores utilizan un criterio basado en la composición maceral, de los cuales el más utilizado considera un tercio de la semifusinita como reactiva. Este criterio, definido por *Ammosov et al.* en 1959, para carbones de edad Carbonífero del hemisferio norte, y popularizado por *Schapiro et al.* en la década de los 60, es el que más se ha utilizado en la formulación de mezclas industriales, debido en gran parte a su facilidad de aplicación. Según éste, el 83-87% de la inertinita sería no reactiva en los carbones estudiados. La abundancia de macrinita en los carbones de Gondwana, y la mayor fusibilidad observada en la inertinita de los carbones del hemisferio sur, llevó a ampliar el tercio de fusibilidad de la semifusinita a la macrinita (*Falcon and Snyman, 1986; Nandi et al., 1977*). En este trabajo, la similitud de los valores de reflectancia de la semifusinita y la inertodetrinita (Figura 6.5), justificaría esperar un comportamiento similar de ambos macerales. En la Tabla 6.9 se recogen los porcentajes de inertinita no reactiva, considerando como tal dos tercios de la semifusinita y la inertodetrinita.—Calculada de este modo, la cantidad de inertinita no reactiva es de un 72-79% para los carbones estudiados.

El criterio de *Kruszewska (1989)* se basa en el análisis *Scan* de reflectancia del carbón y utiliza como criterio de separación de macerales reactivos y no reactivos el promedio del *Scan*. En este caso al rango del carbón se superpone la composición maceral, pudiendo ocurrir que en carbones con elevado contenido en liptinita o en carbones de rango bastante elevado, una parte de la vitrinita sea considerada como no reactiva. Sin embargo, pese a la debilidad conceptual de este criterio, y dado que la mayoría de los carbones usados en las mezclas de

coque tienen un margen estrecho de composiciones macerales, en la práctica puede funcionar.

Tabla 6.9.- Porcentaje de inertinita no reactiva calculado para los carbones utilizados en este capítulo y expresión para el valor de corte de la reflectancia (Ri) para la inertinita reactiva/no reactiva.

Referencia	Criterio	MR	SZ	PW	ZF	BY	JS	Max-Min
Taylor et al. (1967)	$Ri \text{ cut-off} > 0.2+Rv$	87,6	91,3	99,4	92,5	93,0	94,0	11,8
Falcon y Snyman (1986)	$Ri \text{ cut-off} > 0.3+Rv$	82,5	84,1	88,5	85,6	86,1	85,3	6,0
Skorupska et al. (1987)	$Ri \text{ cut-off} > 0.5+Rv$	65,7	68,1	60,0	64,4	61,4	55,2	12,9
Pearson (1998)	$Ri \text{ cut-off} > 0.24+0.99Rv$	85,4	88,4	98,2	91,9	89,2	92,7	12,8
Diessel y Wolff-Fischer (1989)	$Ri \text{ cut-off} > 1.18+0.51Rv$	35,8	41,3	40,6	56,3	52,5	50,0	20,5
Taylor et al. (1998)	$Ri \text{ cut-off} > 0.10+2.28Rv-0.71Rv^2$	46,0	46,4	40,0	55,6	46,8	46,6	15,6
Kruszewska (1989)	$Ri \text{ cut-off} > Rscan$	89,8	91,3	99,4	91,9	92,4	85,3	14,0
Diessel (1983)	$Ri \text{ cut-off} > 1.5\%$	43,1	55,8	80,0	80,0	84,8	93,1	50,0
Thomas et al. (1993)	$Ri \text{ cut-off} > 1.8\%$	19,7	24,6	36,4	52,5	46,8	53,9	34,2
Schapiro y Gray (1961)	$Ri \text{ cut-off} > 2.2\%$	2,9	9,4	13,3	16,3	15,8	23,3	20,4
Este trabajo (Tabla 6.8)	Contaje de puntos	17,4	24,8	58,9	79,8	96,5	86,6	79,1
Este trabajo (Tabla 6.87).	Corregido respecto al Rendimiento	14,8	21,2	53,7	73,1	88,6	82,5	67,4
Ammosov et al. (1959)	Inertinita-1/3 Semifusinita	86,1	85,3	86,7	82,5	86,9	84,6	4,4
Este trabajo	Inertinita-1/3 (id+sf)	78,8	74,6	74,7	75,8	75,9	71,7	7,1
	Min	2,9	9,4	13,3	16,3	15,8	23,3	
	Max	89,8	91,3	99,4	92,5	96,5	94,0	

Ri = Reflectancia inertinita; id= inertodetrinita; sf: semifusinita.

Al aplicar los diferentes criterios para estimar la cantidad de inertes en cada carbón se observan unas diferencias de más del 70%, que reflejan una gran dispersión, e indican la controversia que se mantiene sobre el comportamiento de la inertinita durante el proceso de carbonización. Las diferencias en el porcentaje de inertinita no reactiva son generalmente menores entre los carbones que entre los métodos. Las diferencias se aproximan a las observadas mediante el contaje directo de inertes en el coque (67% de diferencia entre los carbones) cuando el criterio para establecer el umbral de fusibilidad es un valor

fijo en la reflectancia de la inertinita (diferencias entre 20 y 50% entre los carbones), y aumentan al bajar el umbral de reflectancia.

6.7 Extensión del modelo a otros carbones y coques

En los apartados anteriores se ha obtenido la estimación de la cantidad de inertinita no reactiva a partir de la cuantificación de la inertinita presente en los coques y semicoques, utilizando un número limitado de carbones tratados a temperatura variable. Se seguirá ahora un procedimiento similar para un mayor número de carbones a partir del análisis de la textura óptica de los coques obtenidos en caja y se comprobará si las tendencias observadas se cumplen para un rango mayor de carbones. Esta metodología se ha aplicado a una serie doce coques apisonados (*stamped*) de caja, preparados en hornos industriales, a partir de carbones de coque (KP, MR, BD, SZ, CSA, ZF, CSM, BY, DK, DKII, JZ y PT) cuyas características se resumen en la (Tabla 6.10) y están ampliamente descritos en el *capítulo 5*. Se da la circunstancia que los carbones de mayor rango tienden a tener un mayor contenido en inertinita, que causa una tendencia a disminuir las materias volátiles con el rango más acusada que lo que cabría esperar de las diferencias en reflectancia de la vitrinita. Los resultados de los análisis petrográficos de los coques de caja se muestran en la Tabla 6.11.

En general, la cantidad de inclusiones derivadas de la inertinita (inertinita no reactiva), reconocidas en los coques de caja es menor que la esperable en el coque si asumiéramos que la inertinita mantiene su integridad pero pierde su contenido en volátiles. Es decir, existe una cierta cantidad de inertinita que reacciona y no es cuantificable. Sin embargo, en las muestras KP y BD, la cantidad de inertinita en el carbón es similar o inferior a la de las inclusiones en sus respectivos coques. También la muestra MR presenta una elevada proporción de inclusiones en el coque en relación con el contenido en inertinita del carbón (Tabla 6.11). Estas muestras, se corresponden con las de menor rango y menor contenido en inertinita de todas las analizadas. La similitud en propiedades ópticas entre la matriz isótropa y las inclusiones contribuye sin

duda a la incertidumbre en la diferenciación de estos componentes. El proceso de compactación que se sigue en la preparación del coque *stamped* también contribuiría a borrar los límites entre ambos componentes. De hecho estos tres coques, preparados a partir de los carbones de menor rango, tienen una menor proporción de matriz isótropa que los coques a partir de carbones de rango más elevado (SZ y CSA, por ejemplo), lo que apoyaría que parte de esa matriz isótropa esté contabilizada como inclusiones.

Al representar el contenido en inertinita normalizado al rendimiento en coque frente al rango de los carbones (Figura 6.17) se observa que los carbones de menor rango (KP, MR y BD) quedan fuera de la línea de tendencia con porcentajes de inertinita no reactiva que superan el 100% en algunos casos reflejando las dificultades de diferenciación entre la matriz y las inclusiones, ambas isótropas. Los demás carbones se ajustan a una tendencia lineal creciente con un coeficiente de determinación (R^2) de 0,8988. Esta tendencia es parecida a la obtenida para los coques C1000 producidos en termobalanza, aunque queda ligeramente por debajo, lo que refleja una menor cantidad de inertinita no reactiva en los coques de caja que en los de termobalanza. La diferencia podría atribuirse a las condiciones de coquización, ya que en los coques obtenidos en caja y por la tecnología *stamped* existe una mayor compactación de las partículas de carbón (mayor densidad de carga) y, por tanto, la interacción entre los componentes y el material activo para fluidificar las partículas de carbón será más intensa. Es decir, los componentes que se forman en las primeras etapas de la formación de un estado termoplástico en el carbón van a ser capaces de ayudar a la fluidificación de una parte de la inertinita no reactiva, hecho que es mucho menor en cargas convencionales o en carbonizaciones a pequeña escala. En ambos casos, la inertinita no reactiva tiende a aumentar con el rango del carbón.

Los umbrales de reflectancia calculados para separar la inertinita reactiva de la no reactiva muestran una tendencia decreciente con el rango (Figura 6.18), a pesar de la elevada dispersión de los valores. La tendencia se aproxima a la observada en los coques C1000 y difiere de las tendencias de *Diessel y Wolff-Fischer (1989)*; y *Taylor et al. (1998)* en las que la reflectancia del umbral tiende a aumentar con el rango del carbón. En general, la línea de tendencia de los

coques de caja queda por encima de la de los coques en termobalanza (C1000) reflejando la mayor reactividad de la inertinita en las condiciones de preparación de los coques de caja

Tabla 6.10.- Resumen de las características de los carbones estudiados.

	KP	MR	BD	SZ	CSA	ZF	CSM	BY	DK	DK2	JZ	PT
MV (m% cp)	36,5	32,5	31,0	32,2	26,2	22,9	24,5	24,7	24,8	25,5	21,2	19,0
Vitrinita (vol% lmm)	77	69	62	68	48	63	54	66	52	63	53	81
Inertinita (vol% lmm)	15	27	27	28	45	32	44	32	39	33	43	19
Liptinita (vol% lmm)	7	4	12	3	6	2	2	2	10	4	3	<1
Coque Natural (vol% lmm)	<1	<1		<1	<1	3					<1	<1
Rr Vitrinita (%)	0,79	0,81	0,81	0,89	1,13	1,14	1,16	1,17	1,17	1,20	1,31	1,50
Rr Telovitrinita (%)	0,81	0,82	0,82	0,89	1,13	1,13	1,15	1,17	1,18	1,19	1,30	1,49
Rr Inertinita (%)	1,61	1,47	1,74	1,60	1,86	1,84	1,79	1,85	1,76	1,83	1,88	2,12
Rr Liptinita (%)	0,29	0,18	0,33	0,34	0,83	0,69	0,88	0,85	0,79	0,87	1,13	

MV = contenido en materia volátil, m. = masa, vol = volumen, cp = combustible puro (base seca libre de cenizas), lmm = libre materia mineral, Rr = Reflectancia aleatoria,

Al aplicar el umbral de reflectancia para calcular la cantidad de componentes no reactivos de los principales macerales del grupo inertinita en los diferentes carbones se obtienen las curvas de la Figura 6.19. En los tres macerales (fusinita, semifusinita e inertodetrinita), la cantidad de componente no reactivos aumenta con el rango del carbón al igual que se observó con los coques C1000. En este caso las diferencias entre la reactividad de la semifusinita y la inertodetrinita son menores, teniendo valores muy similares en la mayoría de muestras. Las tendencias de las curvas de los tres macerales tienden a converger, alcanzando el 100%, para un rango Rr Tv = 1,5%; por encima del cual toda la inertinita sería no reactiva.

Tabla 6.11.- Resumen de las características texturales de los coques de caja, rendimientos de los coques para los diferentes y cantidad de inertinita no reactiva.

	KP	MR	BD	SZ	CSA	ZF	CSM	BY	DK	DK2	JZ	PT
Matriz (vol% mi)	74	79	74	91	82	80	76	78	73	77	65	80
Isótropa (vol% mi)	28	30	22	29	47	7	21	12	4	4	3	28
Mosaico (vol% mi)	30	44	48	62	26	42	49	60	38	54	57	33
Lenticular (vol% mi)	6	4	3	5	25	5	5	11	11	11	5	6
Fibrosa (vol% mi)	9	1	1	3	6	1	0	20	9	0	0	14
Inclusiones (vol% mi)	26	19	26	9	18	19	23	22	22	21	33	19
RC estimado para la vitrinita (vol%)	71,4	63	57	63	47	61	51	62,6	49	59	52	78
RC estimado para la inertinita (vol%)	19,7	32	30	33	47	36	46	35	40	36	45	22
RC estimado para la liptinita (vol%)	8,9	4,4	13	3,9	6,5	2,9	2,3	2,3	11	4,4	2,9	0
Inertinita no reactiva (%)	132	57	86	27	37	54	49	61,6	55	59	74	89
Umbral reactividad inertinita (Rr%)	1,4	1,1	1,8	1,9	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,6
Fusinita no reactiva (vol%)	94	100	76	89	67	88	441	92	93	100	100	100
% Semifusinita no reactiva (vol%)	47	79	13	32	49	37	46,8	41	50	72	91	91
% Inertodetrinita no reactiva (vol%)	47	33	18	31	59	42	53,8	54	-	76	96	96

Vol = volumen; mi = respecto a matriz e inclusiones; Rr = Reflectancia aleatoria; RC = Rendimientos de coque. calculado de acuerdo a *Borrao et al. (2000)*

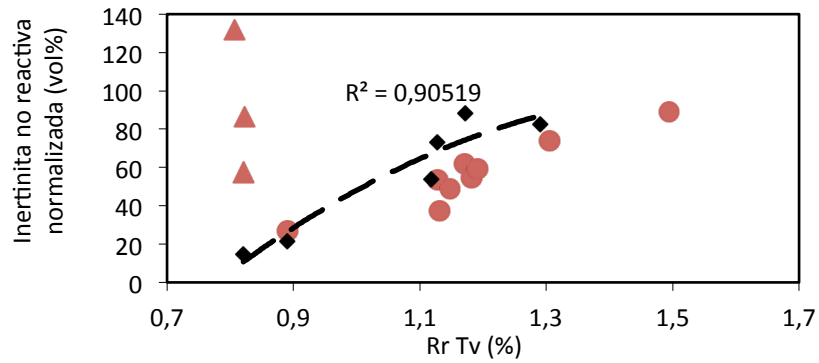


Figura 6.17.- Variación del contenido en inertinita no reactiva normalizado al rendimiento en coque del componente con el rango del carbón (Rr Tv). Coques de caja (en rojo) y coques C1000 (en negro). La tendencia de los coques de caja está calculada excluyendo las muestras representadas con un triángulo, que corresponden a los coques obtenidos de los carbones de menor rango (KP, MR y BD).

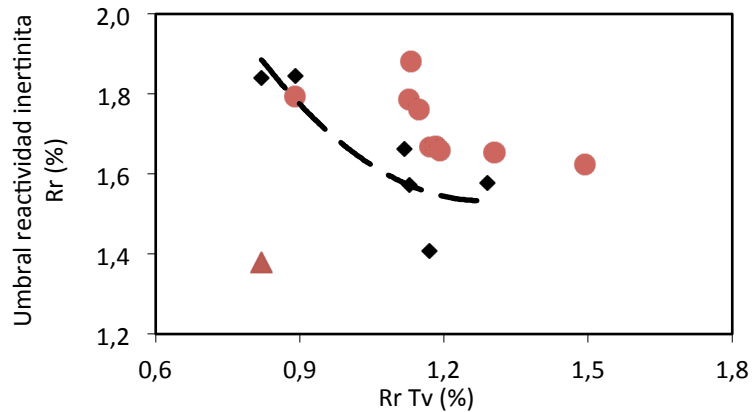


Figura 6.18.- Variación del punto de corte de reflectancia entre inertinita reactiva y no reactiva en función del rango del carbón (Rr Tv). Comparación los coques de caja (en rojo) y los coques C1000 (en negro). La tendencia de los coques de caja está calculada excluyendo las muestras representadas con un triángulo, que corresponden a los coques obtenidos de los carbones de menor rango (KP, MR y BD).

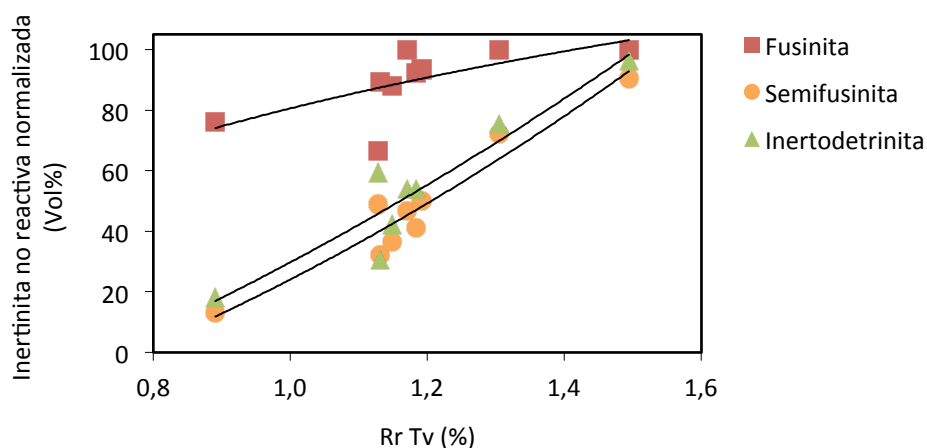


Figura 6.19.- Cantidad relativa de los principales macerales del grupo de la inertinita no reactivos en los coques de caja, calculados utilizando los umbrales de reflectancia representados en la Figura 6.18.

En resumen, se aprecian tendencias de variación de la reactividad de la inertinita con el rango del carbón similares en los dos tipos de coque, aunque la reactividad de la inertinita en los coques de caja es ligeramente mayor. Este aumento en la reactividad seguramente esté producido por las diferencias en las condiciones de coquización de ambos tipos de muestras, ya que en los coques de caja se garantiza una mayor interacción entre los componentes. Los coques producidos a partir de los carbones de menor rango escapan de esta tendencia debido a las dificultades de discernir las inclusiones de la matriz cuando ésta última es isótropa.

6.8 Estimación de la inertinita reactiva en los carbones considerados en este trabajo.

De modo similar a los datos recogidos en la Tabla 6.9, que resultan de aplicar las diferentes correlaciones propuestas por diversos autores para determinar la cantidad de inertinita reactiva y no reactiva, se han calculado las cantidades de inertinita no reactiva para los analizados en el capítulo anterior (Tabla 5.1). Los resultados de aplicar los criterios ligados al rango del carbón (*Falcon y Snyman, 1986; Jones et al., 1985; Skorupska et al., 1987; Taylor et al., 1967*) se muestran en la Figura 6.20.

Todas las tendencias tienden a decrecer a medida que aumenta el rango del carbón sugiriendo que la reactividad de la inertinita aumenta al aumentar el rango del carbón.

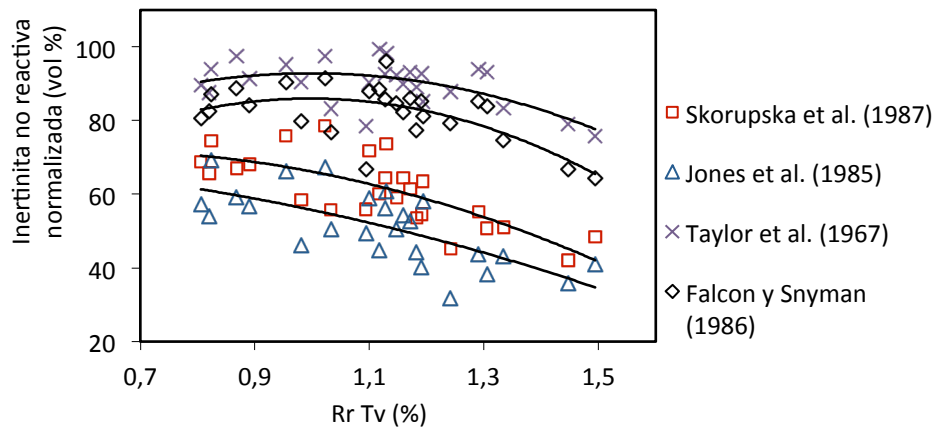


Figura 6.20.- Cantidad relativa de inertinita no reactiva normalizada para el total de los carbones analizados en esta tesis (Tabla 5.1) aplicando diferentes correlaciones en las que el límite de fusibilidad de la inertinita aumenta con el rango del carbón.

El resultado de aplicar los criterios basados en la reflectancia de la propia inertinita (Diessel, 1983; Schapiro y Gray, 1960; Thomas et al., 1993) se muestran en la Figura 6.21. En este caso la cantidad de inertinita no reactiva tiende claramente a aumentar al aumentar el rango del carbón (Diessel, 1983; Thomas et al., 1993) o muy ligeramente como en la propuesta de Schapiro y Gray (1960).

La Figura 6.22 muestra la forma de la curva que dibuja la variación del umbral de reflectancia de la inertinita no reactiva derivada del ajuste de la Figura 6.15 extrapolándola a un mayor intervalo de reflectancias. La interpretación de esta curva sería que a medida que aumenta el rango del carbón disminuye la reflectancia a partir de la cual la inertinita no reaccionaría durante la carbonización hasta que se alcanza un rango equivalente a una reflectancia de la vitrinita próxima a 1,3%. A partir de ese punto, el aumento del rango iría acompañado de un aumento del umbral de reflectancia a partir del cual la inertinita se consideraría no reactiva.

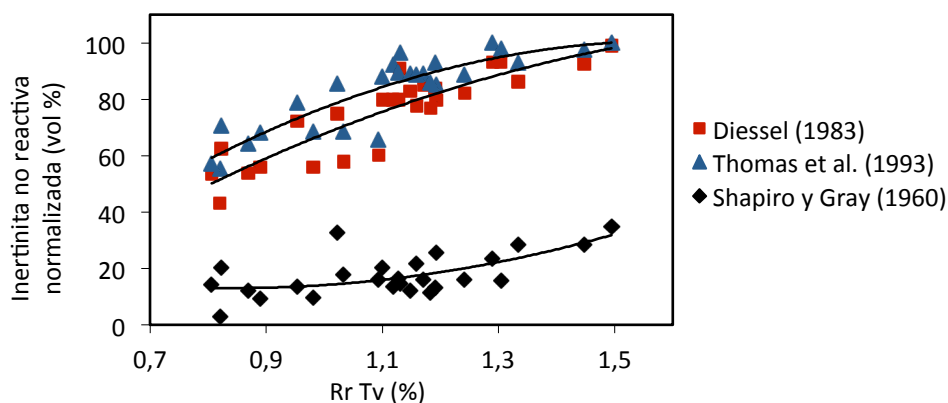


Figura 6.21.- Cantidad relativa de inertinita no reactiva normalizada para el total de los carbones analizados en esta tesis (Tabla 5.1) aplicando criterios basados en que la fusibilidad de la inertinita depende de su reflectancia.

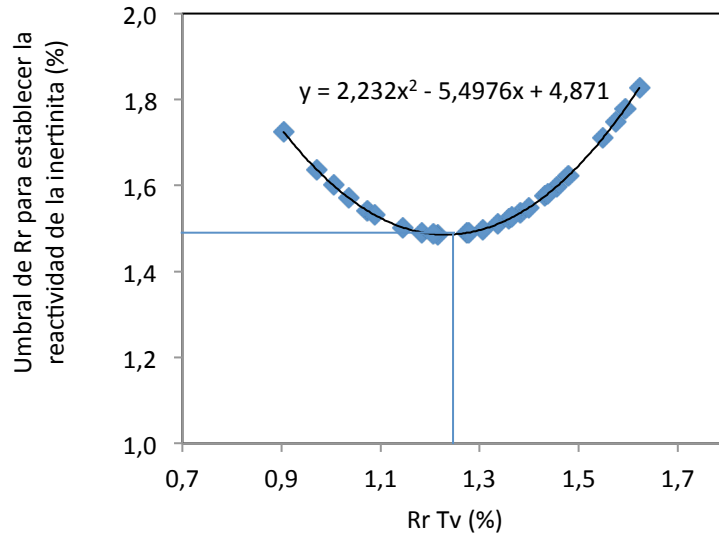


Figura 6.22.- Variación del umbral de reactividad a partir del cual la inertinita se consideraría no reactiva basado en el ajuste de la **Figura 6.15** (Guerrero et al., 2013).

De la forma de la curva se deduce que el umbral de fusibilidad de la inertinita sugerido por *Diessel, (1983)* y *Thomas et al., (1993)* de 1,4 y 1,5 % de reactividad está próximo al mínimo encontrado que sería el correspondiente a los carbones de coque de mejor calidad (1,2-1,3 % de reactividad de la vitrinita). Las tendencias en las que el umbral de fusibilidad aumenta con el rango del carbón corresponderían a carbones de medios a bajos volátiles mientras que para carbones bituminosos de altos volátiles el umbral de reactividad a partir del cual fundiría la inertinita disminuiría al aumentar el rango del carbón.

El resultado de aplicar la ecuación de la Figura 6.22 a los carbones de la Tabla 5.1 se muestra en la Figura 6.23, en la que se han diferenciado los carbones en función de su procedencia. Todos ellos se ajustan bien a una sola curva de tendencia sin que se desvíen carbones de una determinada procedencia o incluso las mezclas de carbones.

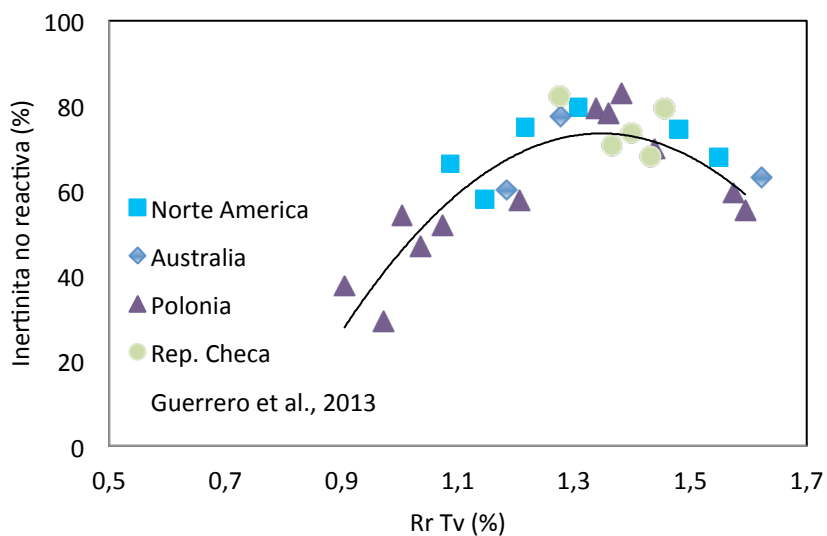


Figura 6.23.- Variación del porcentaje de inertinita no reactiva para el total de los carbones analizados en esta tesis (Tabla 5.1) aplicando el ajuste de la **Figura 6.22** (Guerrero et al., 2013).

6.8 Conclusiones

Al someter las muestras a un tratamiento térmico aumentó la reflectancia de todos los macerales. Este aumento de reflectancias está fuertemente relacionado con la temperatura a la cual se trataron los carbones y no depende en gran medida del rango del carbón de partida.

Durante el proceso de carbonización la reflectancia de los macerales del grupo vitrinita e inertinita tiende a converger. Esta convergencia se estima que se produce alrededor de los 600 °C, donde los macerales alcanzan unos valores de reflectancia alrededor de 3,9 – 4% Rr. Estos valores de reflectancia coinciden con los valores para la convergencia de propiedades ópticas de la vitrinita e inertinita en carbones (paso de antracita a meta-antracita).

A partir de 550 °C aproximadamente se produce un incremento drástico de la reflectancia de la inertinita y la vitrinita. Este punto se corresponde con un intervalo muy acotado de la pérdida de materia volátil por el carbón en su totalidad (67-75%). Es también en este punto donde se observa la transformación de los macerales de la vitrinita para formar la matriz del semicoque y donde los macerales del grupo inertinita más reactivos comienzan a perder sus características ópticas diferenciales. A esta temperatura se observa una disminución significativa del contenido de inertinita no reactiva.

La textura de la matriz de los coques está fuertemente relacionada con el rango del carbón de partida y, por tanto, con el contenido en materia volátil y su velocidad de evolución durante el tratamiento térmico en una atmósfera inerte. Los carbones de menor rango y mayor contenido en volátiles experimentan una pérdida de materia volátil a mayor velocidad y, además, los componentes reactivos tienen una mayor velocidad de transformación, por lo que desarrollan matrices isótropas; mientras que los de rango más elevado lo hacen a un ritmo más lento permitiendo una mejor reorganización del material carbonoso para formar estructuras anisótropas ordenadas y de mayor tamaño.

El desvanecimiento de algunas de las propiedades ópticas distintivas de los macerales del grupo de la inertinita durante la coquización dificultó la distinción entre las inclusiones inertes derivadas de la inertinita y la matriz del

coque, especialmente en los coques que desarrollaron una matriz isótropa. En los coques que desarrollaron dominios anisótropos esta diferenciación fue más sencilla, debido al contraste entre estos dominios y las inclusiones, principalmente isótropas.

El umbral de reflectancia identificado como determinante en la reactividad de la inertinita decrece con el rango del carbón hasta un valor de 1,5% de reflectancia de la inertinita correspondiendo al intervalo de rango de los carbones de coque de mejor calidad ($R_rTv=1,2-1,3$), para aumentar después al continuar aumentando el rango del carbón.

Dependiendo del rango del carbón, el porcentaje de fusinita no reactiva se sitúa entre el 50% y el 100%, mientras que el de la semifusinita e inertodetrinita no reactivas se sitúa entre el 10 y el 100% para los carbones estudiados. Esto indica que no solamente los macerales considerados tradicionalmente como semireactivos, como la semifusinita, sufren transformaciones durante el proceso de coquización, sino que también lo hace una cantidad significativa de fusinita, tradicionalmente considerada como no reactiva.

El modelo de reactividad obtenido del análisis de los coques obtenidos en termobalanza se ha aplicado a coques de caja industriales. En estos coques se ha observado un comportamiento ligeramente más reactivo de la inertinita, aunque las tendencias a disminuir los umbrales de reflectancia que marcan la reactividad de la inertinita y a aumentar la cantidad de inertinita no reactiva con el aumento del rango del carbón son similares.

La espectroscopía Raman muestra que existe una relación entre el ancho de las bandas D y G y el rango del carbón de partida indicando un mayor ordenamiento estructural a medida que el rango de los carbones crece, sin embargo estas diferencias son mínimas y no son lo suficiente significativas. Por otro lado, no se aprecian diferencias entre la matriz del coque obtenido a 1000 °C y las inclusiones orgánicas. Como consecuencia, el uso de la espectroscopía Raman como método de evaluación del orden estructural en coques metalúrgicos parece ser no adecuado. Las diferencias significativas se pueden esperar a partir de 1200 °C, una vez finalizada la consolidación del coque en el

proceso de carbonización a 1000-1100 °C, e iniciándose la etapa previa hacia el proceso de grafitización.

7. INFLUENCIA DE LOS INERTES FINOS ORGÁNICOS EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS, TERMOPLÁSTICAS Y MECÁNICAS DE LOS CARBONES DE COQUE

En este capítulo se pretende profundizar en la influencia de la materia orgánica inerte en el desarrollo de las propiedades termoplásticas del carbón y de las propiedades ópticas, mecánicas y de reactividad química de los coques. Para ello se han preparado una serie de mezclas de carbón coquizable + carbón vegetal, mediante la adición física de una cantidad variable (de 2 a 15% en peso) de partículas de carbón vegetal de tamaño controlado. De estas mezclas se investigan los siguientes aspectos, relevantes para la evaluación de la adición de carbón vegetal a carbones utilizados en la formulación de mezclas para la producción de coque metalúrgico:

- composición maceral del carbón utilizado como base de las mezclas. Aunque en el *capítulo 5* se ha incluido un análisis detallado de la composición maceral de los carbones seleccionados, se incluye un apartado en este capítulo que describe dicha composición maceral, como una guía para comprender mejor los objetivos de esa investigación.
- desarrollo de fluidez de las mezclas durante el tratamiento térmico.
- estructura cristalina de los semicoques (textura óptica).
- calidad de los coques producidos a escala de laboratorio (microresistencia mecánica y reactividad en atmósfera de CO₂).

El objetivo es identificar, medir y correlacionar los diferentes factores que intervienen en la pérdida de fluidez, el aumento de reactividad y la formación de las texturas ópticas, así como la distribución de los inertes en la matriz de los coques.

7.1 Características de los componentes de las mezclas

Para la realización de las mezclas se han seleccionado 3 carbones coquizables procedentes de la cuenca Central de Queensland en Australia (ON), Alabama (OG) y West Virginia (WV) en EEUU. Para facilitar la comprensión del texto en este capítulo, se procederá a utilizar una nomenclatura específica para estas muestras en referencia a su fluidez Gieseler. De este modo, el carbón OG con una fluidez máxima Gieseler (Fmax) de 373 ddpm pasa a llamarse BF (carbón con fluidez media –baja); el WV con Fmax de 541 ddpm pasa a ser MF (media fluidez) y el carbón ON con Fmax de 1891 ddpm pasa a ser AF (alta fluidez). Estos carbones se han mezclado con un carbón vegetal utilizado en la industria siderúrgica, producido a partir de madera de eucalipto de Brasil (CH, “Charcoal”).

7.1.1 Características de los carbones

Los tres carbones seleccionados corresponden a carbones bituminosos, dos de ellos de medios volátiles (MF y AF) y uno en el límite de medios a bajos volátiles (BF) según la clasificación *ASTM D388-2015*; basada en el contenido en materias volátiles para los carbones bituminosos, y a carbones bituminosos B según la clasificación *ISO 11760:2005*; basada en la reflectancia de la vitrinita. Las características de estos carbones, que están ampliamente descritas en el *capítulo 5* y se resumen en este capítulo en la Tabla 7.1. Existe una relación inversa entre la fluidez y el rango de los carbones, siendo el carbón BF, el de menor fluidez y el de mayor rango y el carbón AF, el de menor rango.

Como es de esperar, el contenido en MV, H y O disminuyen, mientras que el contenido en C (Tabla 7.1) aumenta con la reflectancia (Tabla 7.2). Sin embargo, la diferencia de la reflectancia de la vitrinita entre BF (1,25%) y MF (1,22%) es relativamente pequeña, mientras la diferencia en sus contenidos en materias volátiles (21,2 y 26,3 %cp, respectivamente) es grande. Lo que se explica por la diferencia en su composición maceral (BF tiene 22,2 vol% en inertinita y MF 14,8 vol%). El rendimiento en cenizas de los tres carbones se sitúa alrededor del 9% y el contenido en azufre es, en todos los casos menor del 1% (0,58 – 0,95%). Los

valores de densidad real de los carbones son de alrededor de $1,38 \text{ g cm}^{-3}$, y se sitúan dentro de lo esperado para carbones de su rango y contenido en cenizas similar (Van Krevelen, 1993). La densidad de las cenizas, medidas en el carbón MF es de $2,73 \text{ g cm}^{-3}$, estando dentro del rango de valores de densidades típicas ($2,7 - 3 \text{ g cm}^{-3}$) publicados por Gan et al. (1972) y Van Krevelen (1993). A partir de los datos de densidad de las cenizas y del carbón se calcularon los de la materia orgánica; que oscilaron entre $1,20$ y $1,24 \text{ g cm}^{-3}$, siendo ligeramente inferiores a los obtenidos para carbones de similar contenido en C (Gan et al., 1972; Van Krevelen, 1993)

Tabla 7.1 - Características principales de los carbones y carbón vegetal estudiados.

Carbón	BF	MF	AF	CH
Nomenclatura Original	OG	WV	ON	-
Origen	EEUU	EEUU	Aus	Brasil
Materia volátil -MV- (m% cp)	21,2	26,3	27,2	23,4
Cenizas (m% bs)	8,9	9,5	9,1	4,27
MM (m%) calculada según la fórmula de Parr	9,9	10,8	10,2	4,6
Densidad real (g cm^{-3})	1,39	1,37	1,36	1,48*
Densidad real MO (g cm^{-3})	1,24	1,20	1,20	1,43*
Densidad real MM (g cm^{-3})		2,73		
Composición elemental (m%)				
C cp	83,74	80,63	79,67	78,96
H cp	4,55	4,63	4,75	2,70
N cp	1,76	1,39	2,15	0,64
S _T bs	0,58	0,95	0,62	0,03
O _{dif} bs	0,47	2,86	3,71	13,4
Fluidez Gieseler				
Fmax (ddpm)	373	541	1891	
Ts (°C)	419	406	397	
Tf (°C)	461	457	457	
Tr (°C)	497	493	493	
Intervalo plástico (°C)	78	87	96	

MM = materia mineral, MO = materia orgánica, m = masa, bs= base seca, cp = combustible puro (base seca libre de cenizas). S_T = azufre total, dif = calculado por diferencia, Fmax = fluidez máxima, Ts = temperatura de reblandecimiento, Tf = temperatura de máxima fluidez, Tr = temperatura de resolidificación. * media de las tres fracciones de carbón vegetal

Respecto a la composición maceral presentada en la Tabla 7.2, los tres carbones son ricos en vitrinita, que varía entre 76,8 vol% (BF) y 82,2 vol% (MF). El contenido en inertinita varía entre 14,8 vol% (MF) y 22,2 vol% (BF). La liptinita y el coque natural, aparecen como componentes minoritarios, siendo el contenido en liptinita menor que 1,8 vol% y el del coque natural menor que 1,3 vol%. En los tres carbones, la vitrinita muestra un alto grado de preservación de los tejidos vegetales y un bajo grado de asociación maceral como indica el predominio de la telovitrinita (Tv) sobre la detrovitrinita (Dv). La cantidad de detrovitrinita presente en estos carbones siempre es menor que 9 vol% y no se ha detectado la presencia de gelovitrinita (Gv) (Tabla 7.2). El grupo de la liptinita solo está presente en dos de los carbones (BF y MF) y está formado principalmente por esporinita (Sp). El contenido en cutinita (Ct) está por debajo del 0,2% (Tabla 7.2).

Tabla 7.2 - Composición maceral y reflectancias de los componentes de los carbones.

<i>Carbón</i>	BF		MF		AF	
	vol (%)	Rr (%)	vol (%)	Rr (%)	vol (%)	Rr (%)
Vitrinita	76,8	1,25	82,8	1,22	81,2	1,17
<i>Telovitrinita (Tv)</i>	70,4	1,25	73,8	1,22	78,2	1,18
<i>Detrovitrinita (Dv)</i>	6,4	1,25	9,0	1,19	2,9	1,16
<i>Gelovitrinita (Gv)</i>	-	-	-	-	-	-
Inertinita	22,2	2,03	14,8	1,93	17,6	1,90
<i>Fusinita (Fu)</i>	4,4	2,66	1,6	2,70	3,4	2,30
<i>Semifusinita (Sf)</i>	12,4	1,79	7,0	1,84	9,5	1,69
<i>Macrinita (Mc)</i>	1,4	2,16	1,0	2,18	1,6	2,34
<i>Micrinita (Mi)</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Inertodetrinita (Id)</i>	4,0	2,07	5,2	1,82	3,2	1,87
<i>Secretinita (Se)</i>	-	-	-	-	-	-
Liptinita	0,8	0,89	1,8	0,92	-	-
<i>Esporinita (Sp)</i>	0,6	1,07	1,8	0,92	-	-
<i>Resinita (Rs)</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Clerinita (Cl)</i>	-	-	-	-	-	-
<i>Cutinita (Ct)</i>	0,2	0,36	-	-	-	-
Coque natural	0,2	9,33	0,6	3,92	1,3	4,65

De los macerales del grupo de la inertinita, la semifusinita (Sf) es el maceral que se encuentra en mayor proporción en los tres carbones, alrededor del 50% de la cantidad total de inertinita. La distribución de los macerales de la inertinita es muy similar para las muestras BF y AF, Por otra parte, el carbón MF se caracteriza por tener una proporción menor de fusinita (11% MF frente a 19-20% en BF y AF) y

una cantidad mayor de inertodetrinita (35% del total de la inertinita), mientras que en BF y AF la cantidad relativa de inertodetrinita no supera el 20%. La presencia de micrinita (Mi) y secretinita (Se) no se ha detectado en estas muestras.

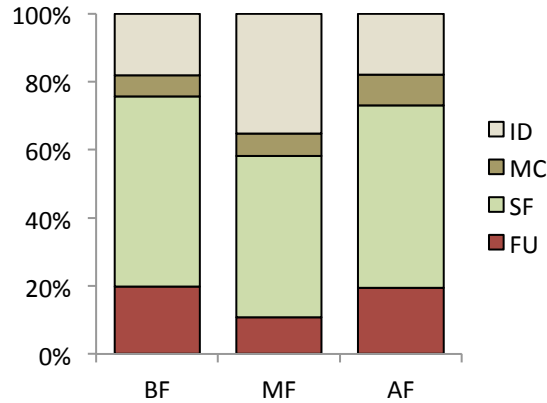


Figura 7.1 - Distribución de los macerales del grupo de la inertinita respecto al total de inertinita. ID = inertodetrinita; MC = macrinita; SF= semifusinita; FU =fusinita.

7.1.2 Características del carbón vegetal

El carbón vegetal se utilizará con tres granulometrías diferentes, CH212 (212-80 μm), CH80 (80-20 μm) y CH20 (20-2 μm). La reflectancia del carbón vegetal (2,03 Rr%) es similar a la de la inertinita (Tabla 7.3) de los carbones, aunque presenta una mayor dispersión de valores. El carbón vegetal puede considerarse como inertinita preparada artificialmente (Bustin y Guo, 1999; Scott y Glasspool, 2007; Scott, 1989) donde la reflectancia alcanzada dependerá de la temperatura de preparación y el tiempo de residencia. Reflectancias de alrededor de 2% se han obtenido para maderas tratadas en atmósfera inerte a 420 °C durante 45 min, a 480 °C durante 25 min o a 600 °C durante 10 min (Bustin y Guo, 1999). El rendimiento en volátiles está en el rango del de los carbones seleccionados, mientras que los contenidos en C y en H son menores y el contenido en oxígeno es mayor (13,4% vs. <3,7%). El contenido en N es bajo y el del azufre es muy bajo, lo que, en principio, le hace un aditivo adecuado en una mezcla de carbones. La

composición química del carbón vegetal es más pobre en carbono y más rica en oxígeno de lo que cabría esperar para la inertinita asociada a los carbones utilizados (Jones et al., 1985; Van Krevelen, 1993).

La densidad del carbón vegetal mostrada en la Tabla 7.1 es el promedio de las densidades de las tres fracciones de carbón vegetal, siendo éstas 1,47, 1,48 y 1,50 g cm⁻³ respectivamente para CH212, CH80 y CH20. Este ligero incremento en la densidad es debido al enriquecimiento progresivo en cenizas de las fracciones finas producido durante el proceso de tamizado, a consecuencia de la liberación de las cenizas. De hecho, el cálculo de la densidad de la materia orgánica en las fracciones, asumiendo la misma densidad para toda la materia mineral, fue igual para todas ellas con un valor de 1,43 g cm⁻³ (Tabla 7.3). Este valor se encuentra dentro del intervalo de los obtenidos para carbones vegetales preparados en laboratorios con diferentes velocidades de calentamiento hasta temperaturas de 300 °C (Cutter y McGuiness, 1981). Según Van Krevelen (1993), densidades en torno a 1,43 g cm⁻³ corresponderían a inertinita en carbones con 91,2% de C cp, siendo una densidad intermedia entre la de los carbones BF y MF. En cualquier caso, se esperan densidades mayores en la inertinita que en la vitrinita en la mayor parte de la escala de carbonificación (Van Krevelen, 1993).

Por otra parte, la reflectancia del carbón vegetal CH212 y CH80 es similar, descartando que las diferencias en el proceso de carbonización, puedan provocar diferentes respuestas durante la molienda, causando segregación de reflectancias en función del tamaño. La reflectancia en la fracción más pequeña no pudo medirse debido al tamaño de las partículas.

La morfología de las partículas de las diferentes fracciones granulométricas se muestra en la Figura 7.2. En las fotografías se puede apreciar que las partículas de las fracciones CH212 y CH80 tienen una forma alargada, manteniendo la estructura de tejido vegetal con paredes y cavidades celulares perfectamente reconocibles. La fracción CH20, está formada casi exclusivamente por las paredes celulares rotas, que raramente conservan la cavidad celular asociada. Las partículas son más equidimensionales y frecuentemente tienen forma de "Y" o "X". Además en esta fracción las partículas tienden a aglomerarse formando grumos (Figura 7.2e). Las imágenes de microscopía óptica muestran que tanto las partículas de CH212 como de CH80 tienen una morfología similar a la de la fusinita en el carbón, aunque

presentan mayor variabilidad de reflectancias y las paredes no presentan deformación. Las partículas de CH20 son muy similares en apariencia a la inertodetrinita.

Tabla 7.3 - Características de las fracciones granulométricas de carbón vegetal.

Fracción CH	CH212	CH80	CH20
Cenizas (m% bs)	3,05	3,16	4,18
Densidad real (g cm ⁻³ bs)	1,47	1,48	1,50
Densidad real MO (g cm ⁻³)	1,43	1,43	1,43
Reflectancia -Rr- (%)	2,03	2,01	-
Distribución de tamaño de partícula (Coulter)			
>200 μm (%)	21,6	-	-
Frecuencia 100-200 μm (%)	67,7	3,4	-
Frecuencia 50-100 μm (%)	10,7	46,6	-
Frecuencia 25-50 μm (%)	-	39,5	4,8
Frecuencia 10-25 μm (%)	-	9,5	44,3
Frecuencia 2-10 μm (%)	-	1,0	47,7
Frecuencia <2 μm (%)	-	-	3,2
Tamaño medio (μm)	189	60	12
Tamaño modal (μm)	147	66	10

MO = materia orgánica; m = masa; bs = base seca; vol = volumen; Rr= reflectancia aleatoria.

La separación por tamaños obtenida con el tamizado húmedo se aproxima a los valores nominales, según se deriva del análisis de tamaño de partícula (Tabla 7.3, Figura 7.3). Ha de tenerse en cuenta que la técnica mide proyecciones de las partículas a las que asigna un volumen calculando la esfera de diámetro equivalente, por lo tanto, en partículas muy alargadas, el tamaño variará de forma importante dependiendo de la sección expuesta al láser. La distribución de tamaños de las tres fracciones indica que hay poco solapamiento entre ellas y que la fracción más pequeña (CH20) tiene valores modales de 10 μm (tamaño límite de la inertodetrinita) y un porcentaje muy pequeño de partículas menores a 2 μm, que serían difícilmente reconocibles al microscopio óptico. La fracción de mayor tamaño (CH212) presenta una distribución bimodal, con el 22% de partículas mayores a 200 μm, sin duda debido a la forma alargada de las partículas, cuya

dimensión larga puede superar con creces la luz del tamiz, mientras que la dimensión corta pasaría sin dificultades. Por último la fracción CH80 (20-80 μm) está claramente sesgada hacia el límite de tamaño superior, con valores promedio de 60 μm y modales de 66 μm .

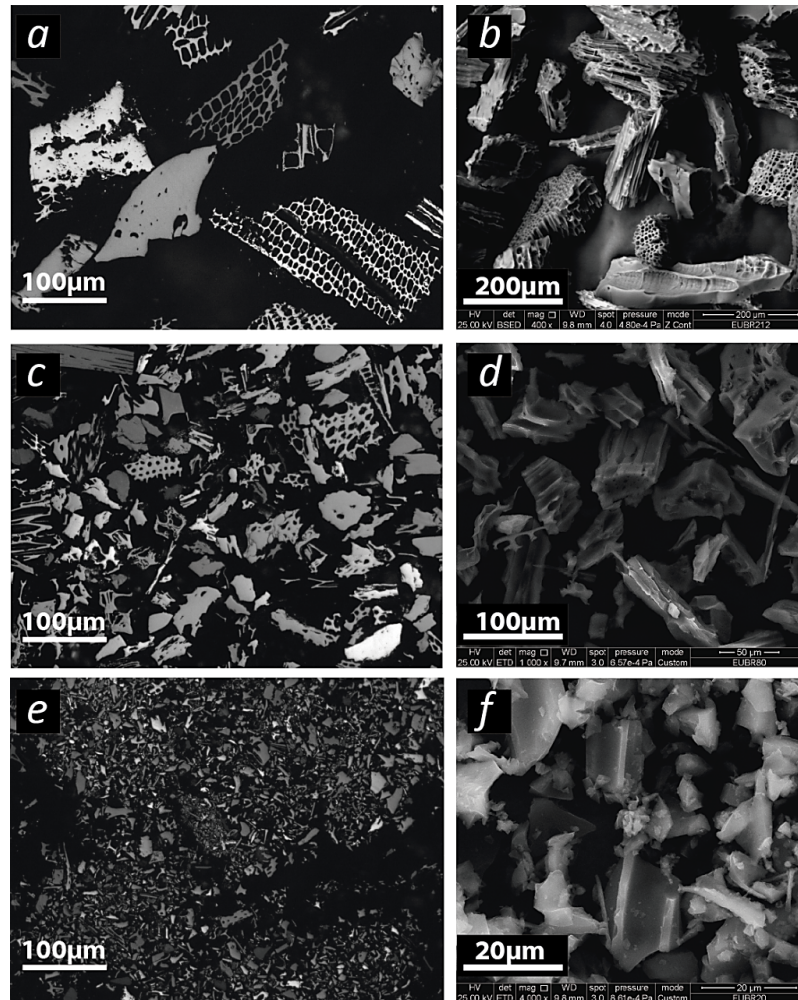


Figura 7.2 Microfotografías e imágenes de SEM de las diferentes fracciones de carbón vegetal utilizadas; a, b = CH212; c, d = CH80; e, f = CH20.

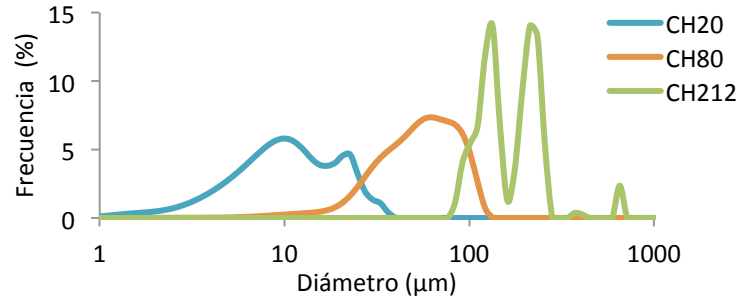


Figura 7.3 - Distribución del tamaño de partícula de las diferentes fracciones granulométricas del carbón vegetal.

Debido a las características químicas, ópticas y morfológicas de las fracciones del carbón vegetal, las partículas de mayor tamaño se pueden asociar a los a la fusinita y semifusinita; aunque en las que no se aprecia la estructura celular, como se observa en la Figura 7.2a y 7.2c, serían semejantes a la macrinita. Las partículas de inertodetrinita serían similares a la fracción CH20. En cuanto a las características morfológicas, al contrario que las partículas de inertinita, las partículas de carbón vegetal no muestran evidencia de deformación o compactación. Las partículas de carbón vegetal muestran, en general, un relieve de pulido más elevado que el de la inertinita, a excepción de algunas partículas de fusinita. Estas características diferenciales pueden ser útiles para distinguir en los análisis petrográficos las inclusiones procedentes del carbón o del carbón vegetal en la matriz de los semicoques o de los coques.

7.2 Influencia de la adición de carbón vegetal en la fluidez del carbón

La evaluación de la plasticidad de un carbón mediante la plastometría Gieseler está ampliamente extendida para la determinación de la fluidez de los carbones bituminosos y de sus mezclas con cualquier aditivo potencial, químicamente inerte o activo. La implicación del carbón vegetal y otros tipos de biomasa en el comportamiento plástico de los carbones de coque ha sido estudiada anteriormente. Se conoce que la adición del carbón vegetal al carbón hace que

actúe como un aditivo inerte y reduce su fluidez (Díez et al., 2012a, 2012b; Montiano et al., 2013; Sakurovs, 2000). Se ha observado que el nivel de la reducción en la fluidez depende de la cantidad (Ng et al., 2012), el tipo de carbón vegetal añadido (Díez y Borrego, 2013), las condiciones del pre-tratamiento al cual ha sido sometido y su tamaño (MacPhee et al., 2009; Matsumura et al., 2008; Sakurovs, 2000). La diferencia entre éste y los trabajos previos en los que se ha añadido biomasa en diferentes tamaños del orden del carbón molido para coquización (<5, >3 y <1mm) y cantidades es básicamente, que en este trabajo se utilizan tamaños pequeños, que se corresponden con los tamaños de los inertes orgánicos del carbón (macerales del grupo inertinita). Por este motivo, es importante prestar una atención detallada a la interacción entre el carbón y el carbón vegetal en el intervalo plástico.

Los principales parámetros extraídos de los análisis de fluidez se recogen en la Tabla 7.4. Para tener una mejor visualización de las variaciones de la pérdida de fluidez de los tres carbones estudiados, la Figura 7.4 muestra la variación de la fluidez máxima (Fmax) para las mezclas producidas con las diferentes fracciones de carbón vegetal. En todos los casos, la biomasa provoca un decrecimiento en la Fmax con una tendencia exponencial en función de la cantidad y el tamaño de las partículas de carbón vegetal. La forma de estas curvas es diferente para cada carbón y cada fracción de CH, y no están relacionadas exclusivamente con el rango y/o la fluidez inicial del carbón. Estos datos sugieren que para la misma cantidad de CH en la mezcla, la reducción de la fluidez debe ser el resultado de la combinación del tipo de carbón y del tamaño de partícula de CH utilizado. En general, estos resultados son consistentes con la visión de que la adición de cualquier tipo de biomasa a los carbones coquizables reduce su capacidad de desarrollo de la fase fluida durante el tratamiento térmico (Castro Díaz et al., 2012; Díez et al., 2012a). El aumento del área superficial asociado a la disminución del tamaño de las partículas inertes es, al menos parcialmente, responsable de la cohesión con la fracción plástica del carbón y, por lo tanto, favorece la inhibición de la fluidez (Loison et al., 1989). Cuando comparamos las tendencias generales de las mezclas, aparecen ciertas similitudes y diferencias. Con la adición de un 2% en masa de carbón vegetal, la reducción de la Fmax en las mezclas del carbón AF con una fluidez relativamente alta, muestra pequeñas variaciones en función de la fracción de biomasa añadida. En estos casos la reducción de la Fmax varía entre un 28 y 32%. A medida que aumenta la cantidad de CH en la mezcla, hasta un máximo

de 15% en masa, las diferencias entre las diferentes fracciones de CH se vuelven mayores. La serie MF experimenta la menor reducción de fluidez en todos los casos, indicando que este carbón tiene una mayor capacidad de asimilar las partículas sólidas de CH e incorporarlas en el sistema fluido. Este hecho se debe a que este carbón con un contenido en inertes relativamente bajo (14,8 vol%, Tabla 7.2), es capaz de formar una fase fluida con una fase dispersa más homogénea constituida por las pequeñas partículas de los inertes propios y de los añadidos como carbón vegetal, aunque en su conjunto se aprecie una disminución de la fluidez del carbón. Esta tendencia de la serie del carbón MF se aprecia mejor en la Figura 7.5, que muestra la pérdida de fluidez, expresada en % respecto a la F_{max} del carbón. En relación a la capacidad que tienen los carbones BF y AF de incorporar partículas de carbón vegetal en su masa fluida, la pérdida de fluidez es mayor en el carbón AF que en el BF cuando el CH se añade hasta el 5%, mientras que para cantidades mayores de CH se produce la situación contraria. Las mayores pérdidas en la F_{max} se dan cuando el CH se añade en cantidades altas (10-15% en peso). En estos casos las diferencias entre los diferentes carbones son mínimas (Figura 7.5).

La reducción de la plasticidad provocada por un material inerte como puede ser el carbón vegetal se ha atribuido a su capacidad física de adsorción. El carbón vegetal puede adsorber los productos de descomposición del carbón, los cuales, son responsables del reblandecimiento y del desarrollo de la fluidez (*Loison et al., 1989; Predeanu and Panaitescu, 2009; Sakurovs, 2000*). Cuanto menor es el tamaño de carbón vegetal, mayor es la superficie de contacto con los componentes que aportan fluidez al sistema (también denominado metaplasto por algunos autores), y por lo tanto, mayor la interacción entre la matriz y los componentes inertes. Además, en la medida en que los intervalos de desvolatilización del carbón vegetal se pueden solapar con los del carbón (*Alonso et al., 2001; Díez et al., 2012a*), el carbón vegetal puede emitir volátiles residuales y ricos en oxígeno que pueden participar en el bloqueo de las reacciones químicas que intervienen en la formación de la fase plástica, través de una polimerización rápida con la formación de enlaces cruzados O-C. Otro de los factores que se debe tener en cuenta es la mayor o menor tendencia de las partículas a sedimentar en el medio fluido.

Tabla 7.4 - Parámetros de fluidez Gieseler de los carbones y sus respectivas mezclas con carbón vegetal.

Carbón /Serie	CH (m %)	Fmax (ddpm)	PFmax (%)	Ts (°C)	Tf (°C)	Tr (°C)	Ts-Tr (°C)	Tf-Ts (°C)	Tr-Tf (°C)
BF	0	373	0,0	419	461	497	78	42	36
CH212	2	307	17,7	421	465	499	78	44	34
	5	244	34,6	424	467	497	73	43	30
	10	144	61,4	429	465	497	68	36	32
	15	78	79,1	426	465	492	66	39	27
CH80	2	300	19,6	419	464	497	78	45	33
	5	210	43,7	420	465	495	75	45	30
	10	108	71,0	425	464	494	69	39	30
	15	43	88,5	427	466	489	62	39	23
CH20	2	257	31,1	425	464	497	72	39	33
	5	154	58,7	425	463	497	72	38	34
	10	58	84,5	431	464	491	60	33	27
	15	9	97,6	436	459	487	51	23	28
MF	0	541	0,0	406	457	493	87	51	36
CH212	2	505	6,7	401	455	491	90	54	36
	5	399	26,2	405	456	492	87	51	36
	10	346	36,0	410	458	491	81	48	33
	15	267	50,6	412	457	490	78	45	33
CH80	2	456	15,7	407	458	491	84	51	33
	5	384	29,0	409	457	493	84	48	36
	10	302	44,2	415	457	490	75	42	33
	15	187	65,4	416	458	491	75	42	33
CH20	2	426	21,3	406	458	490	84	52	32
	5	326	39,7	407	457	491	84	50	34
	10	167	69,1	417	456	486	69	39	30
	15	90	83,4	420	459	489	69	39	30
AF	0	1891	0,0	397	457	493	96	60	36
CH212	2	1295	31,5	390	459	495	105	69	36
	5	1049	44,5	401	458	494	93	57	36
	10	696	63,2	402	456	492	90	54	36
	15	543	71,3	404	458	491	87	54	33
CH80	2	1358	28,2	399	458	491	92	59	33
	5	902	52,3	401	458	494	93	57	36
	10	645	65,9	398	455	492	94	57	37
	15	375	80,2	411	459	492	81	48	33
CH20	2	1276	32,5	400	457	493	93	57	36
	5	739	60,9	406	457	493	87	51	36
	10	379	80,0	412	457	489	77	45	32
	15	162	91,4	420	457	485	65	37	28

CH = carbón vegetal; Fmax = fluidez máxima; PFmax = pérdida de fluidez; Ts, Tf y Tr = temperaturas de reblandecimiento, fluidez máxima y resolidificación; Tr-Ts = intervalo plástico o fluido; Tf-Ts = intervalo de desarrollo de fluidez; Tr-Tf = intervalo de formación de semicoque.

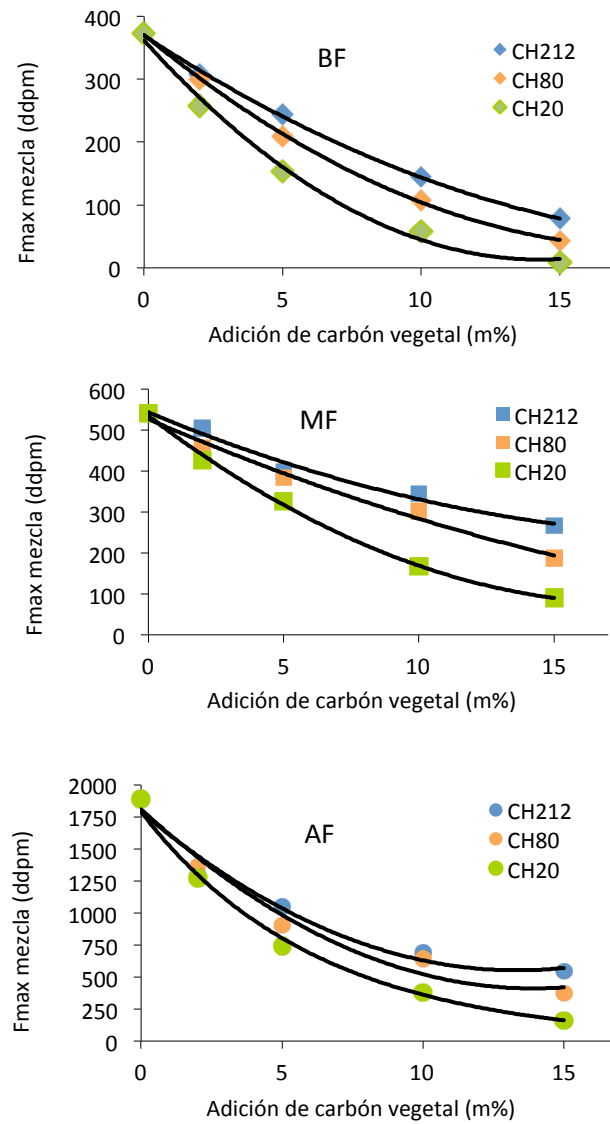


Figura 7.4 - Variación de la fluidez de las mezclas en función de la cantidad y tamaño de las partículas de carbón vegetal añadidas.

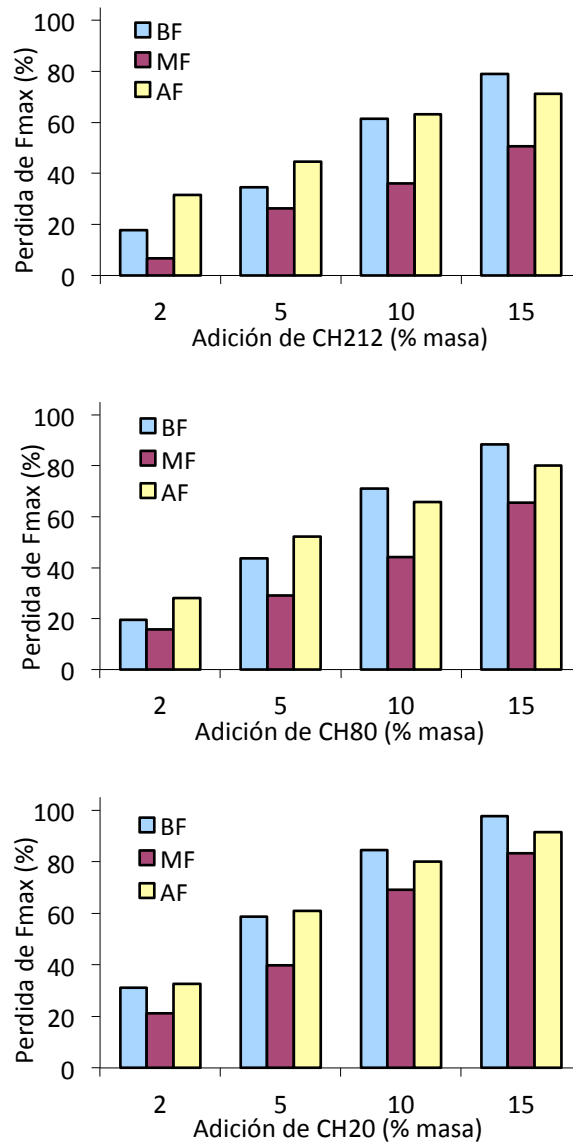


Figura 7.5- Variación de la pérdida de fluidez máxima en % de las tres series (BF, MF y AF) en función de la cantidad y tamaño del carbón vegetal añadido a la mezcla.

En resumen, el carbón vegetal, al ser un sólido de carbono con una superficie elevada, es capaz de adsorber una gran variedad de compuestos, que promueven las interacciones con la matriz (*efecto de adsorción*), pero también es necesario considerar dos efectos adicionales: la posible intervención de sus volátiles residuales en una polimerización rápida (*efecto químico*) y, la facilidad de dispersión, agregación o sedimentación en la fase fluida, es decir su transporte en el medio fluido (*efecto físico*). Ésta última depende de la concentración de las partículas inertes o semi-inertes añadidas al carbón y las propias, del tamaño de las mismas y de la fluidez/viscosidad del carbón con el aumento de la temperatura, ya que una fluidez baja del medio frenará las partículas suspendidas. La combinación de estos fenómenos y el dominio de alguno de ellos sobre los demás modifican las interacciones CH-fase fluida e inertes-fase fluida y la tasa de desvolatilización, afectando los patrones de comportamiento térmico.

Otro de los factores clave en los fenómenos comentados es el intervalo plástico, es decir el intervalo de tiempo o temperatura desde que las partículas de carbón inician su reblandecimiento hasta que toda la masa fluida solidifica. Al igual que la fluidez, estas temperaturas características que marcan el inicio de reblandecimiento, el máximo de fluidez y la resolidificación están ligadas a la cantidad y el tamaño de las partículas de carbón vegetal. En la Figura 7.6 se observan las diferencias entre los intervalos plásticos de los carbones, el cual puede dividirse en el intervalo de desarrollo de fluidez (T_f-T_s) e intervalo de formación de semicoque (T_r-T_f).

Para las mezclas estudiadas y, en general, para los carbones individuales se aprecia un intervalo plástico o fluido más amplio cuanto mayor es la fluidez de los carbones ($BF < MF < AF$). Esta tendencia se mantiene en el intervalo de desarrollo de fluidez (T_f-T_s), mientras que el intervalo de formación de semicoque hasta la resolidificación total se mantiene constante ($\approx 30\text{ }^\circ\text{C}$). De estas etapas del proceso de desarrollo de fluidez-formación de semicoque, el intervalo de temperatura de la formación de semicoque es siempre más estrecho.

Al añadir carbón vegetal a las mezclas el intervalo plástico va disminuyendo debido a un aumento de la temperatura a la que comienza la fase de reblandecimiento (T_s ; Tabla 7.4), mientras que el final de la etapa, marcado por la temperatura de fluidez máxima (T_f) se mantiene bastante estable. El intervalo de

resolidificación también disminuye, aunque en menor grado que el de reblandecimiento.

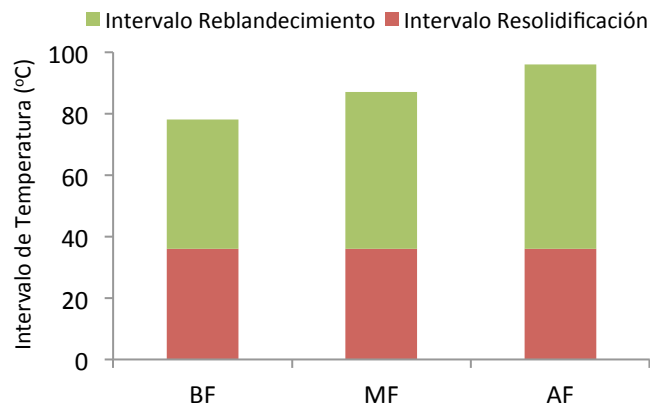


Figura 7.6 – Intervalo plástico de los carbones estudiados.

7.2.1 Relación entre la fluidez y la cantidad de inertes

Además de las propiedades plásticas inherentes a los componentes reactivos del carbón, la fluidez del carbón está controlada por las proporciones relativas de estos componentes que poseen plasticidad intrínseca (vitrinita y liptinita) y los inertes (inertinita y materia mineral), además del efecto de otros aditivos que se incorporan en la mezcla. Dependiendo de las propiedades termoquímicas del aditivo incorporado a la mezcla, la fluidez puede ser modificada en términos de:

- Cantidad y tipo de componentes plásticos.
- Dependencia de la fluidez con la temperatura
- Contribución de las partículas sólidas suspendidas en la matriz fluida
- Formación de gases atrapados en la fase fluida (*burbujas*).

Teniendo en cuenta que la mayor parte de la inertinita de los carbones y también el carbón vegetal se va a mantener en estado sólido durante la etapa plástica, el contenido en inertinita del carbón o de la mezcla debe ser un factor

crítico a ser considerado. Un examen de la composición maceral de los carbones estudiados, como se ha comentado anteriormente, indica que el carbón MF, el cual se ve menos afectado por la adición de CH, tiene el menor contenido en inertinita (14,8 vol%) en relación a los carbones AF y BF (17,6 y 22,2 vol%), y por consiguiente, una mayor proporción de componentes reactivos.

Para poder observar la influencia de las partículas inertes en la fluidez de las mezclas, la Figura 7.7 muestra la variación de la F_{max} en función de la cantidad total de inertes orgánicos (inertinita + carbón vegetal) en la mezcla. Debido a que las proporciones de las mezclas fueron preparadas en peso y la cuantificación de los macerales se realiza en volumen, es necesario realizar una conversión de masa a volumen de la cantidad de carbón vegetal añadida en las mezclas utilizando sus densidades (Tabla 7.5), tal y como se describe en el apartado 4.6.3. se observa como todos los valores representados en la Figura 7.7 se ajustan a curvas potenciales y que tanto el efecto del tamaño de las partículas de carbón vegetal como la cantidad total de inertes juegan un papel importante. En el caso de las curvas de los carbones con una fluidez de moderada a baja (MF y BF), la cantidad total de inertes parece explicar las diferencias observadas entre ellos. En cuanto el carbón MF, se necesita un 10% de carbón vegetal para alcanzar la cantidad inicial de inertes del BF. Estos dos carbones llegan a igualar su fluidez y las curvas tienden a converger. Estas curvas, que se ajustan a una curva exponencial, aumentan el valor del exponente a media que disminuye el tamaño de las partículas del carbón vegetal. Sin embargo, el carbón AF experimenta un comportamiento diferente, indicando que el comportamiento de estas mezclas no puede ser explicado ni por las propiedades intrínsecas de la vitrinita ni por la cantidad de inertes cada una por separado.

Tabla 7.5 - Cantidad total de inertes orgánicos de las mezclas en función de la composición maceral del carbón y de la cantidad de carbón vegetal añadida.

<i>Carbón/ Serie</i>	<i>CH (m%)</i>	<i>Inertes orgánicos (vol %)</i>
BF	0	22,2
	2	23,7
	5	26,1
	10	29,9
	15	33,8
MF	0	14,8
	2	16,5
	5	19,0
	10	23,2
	15	27,4
AF	0	17,6
	2	19,2
	5	21,6
	10	25,6
	15	29,6

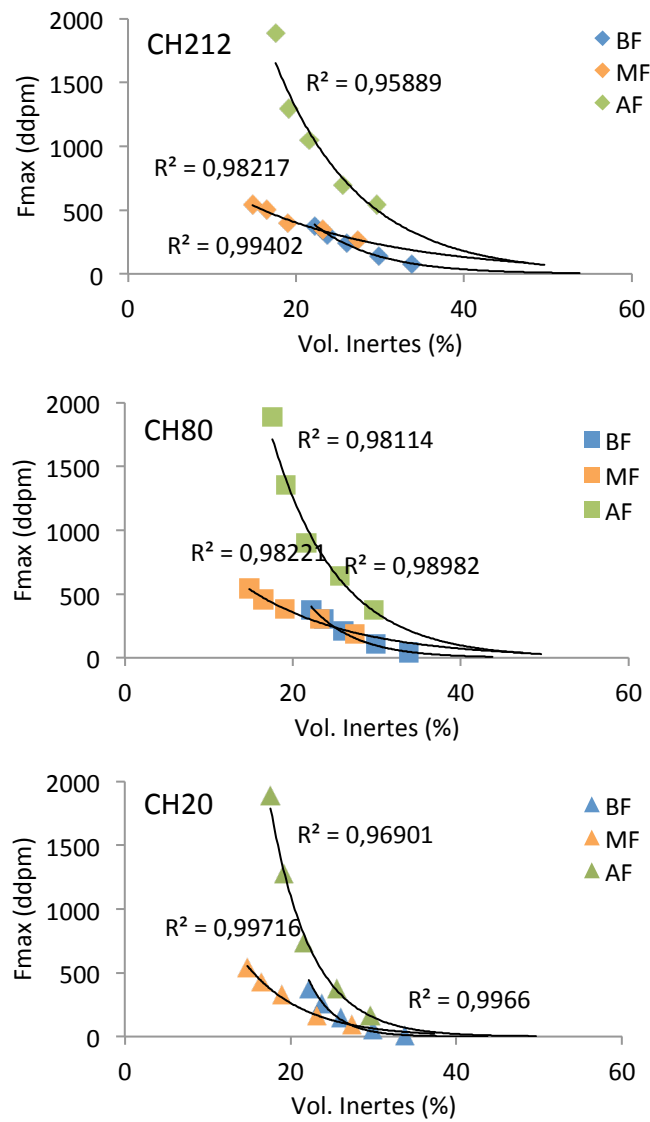


Figura 7.7- Variación de la pérdida de fluidez máxima en función de la cantidad total de inertes calculada para cada una de las mezclas de los carbones BF, MF y AF.

Una manera de tener en cuenta estos dos factores es a través del “Índice de Equilibrio Composicional” o “Compositional Balance Index – CBI”, definido por Schapiro et al., (1961). Este índice es un cociente entre la cantidad de inertes existentes en el carbón y aquella cantidad calculada como óptima según la distribución de reflectancias del histograma del carbón y los valores leídos a partir de la curva de la Figura 7.8, obtenida a partir de ensayos de coquización de carbones individuales americanos.

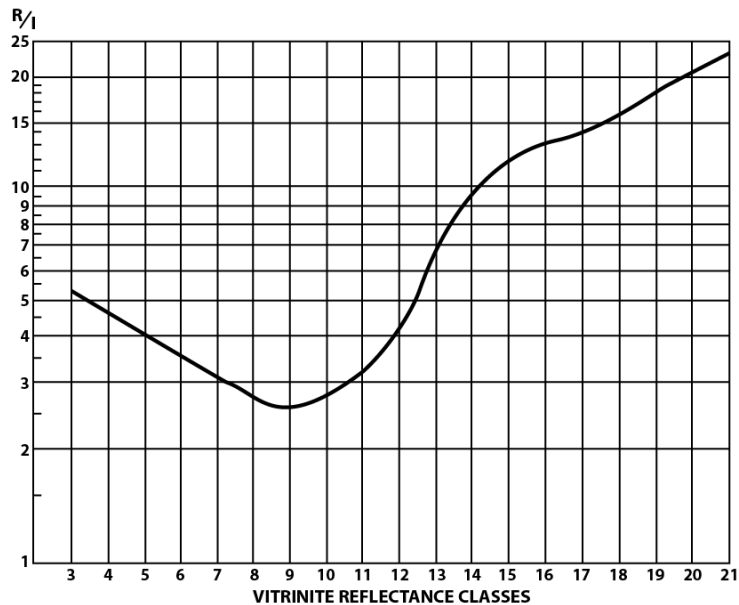


Figura 7.8 - Curva de relaciones reactivo (R)/Inerte (I) ideales para diferentes clases de vitrinita (Schapiro et al., 1961) que se utilizan para calcular el CBI. (Vitrinite Reflectance Classes corresponde a los valores de reflectancia de vitrinita, por ej. 9 corresponde a Rr de 0.9%).

El índice se basa en el principio de que diferentes vitrinitas, con diferentes propiedades plásticas, tienen una proporción óptima de componentes inertes / componentes reactivos, pudiendo determinar cuándo un carbón tiene exceso o falta de inertes para alcanzar su máxima resistencia. La curva presenta un mínimo en la proporción reactivos/inertes de 2,5 cuando la reflectancia de la vitrinita es de

0,9%. Esta relación aumenta para carbones de menor y mayor rango, alcanzando valores mayores de 10 para carbones con reflectancias mayores a 1,4%. En este trabajo el foco se centra en la termoplaticidad ya que el CBI nos permitirá comparar la capacidad de las diferentes vitrinitas de aceptar material inerte.

El CBI se puede expresar como:

$$CBI = \frac{\frac{R}{I} \text{ de nuestro carbón}}{\text{Óptimo } \frac{R}{I} \text{ a partir de Fig. 7.8}}$$

Dónde los macerales reactivos (R) e inertes (I) de nuestro carbón se calculan como

$$R = \text{Vitrinita (vol\%)} + \text{Liptinita (vol\%)} + 1/3 \text{Semifusinita (vol\%)}$$

$I = 2/3 \text{ Semifusinita (vol\%)} + \text{otras inertinitas (vol\%)} + \text{MM(m\% a partir de las cenizas usando la expresión de Parr)}$

El óptimo de R/I del carbón se calcula a partir del histograma de reflectancia de la vitrinita de la muestra según los datos de la Tabla 7.6 que indican la frecuencia de las distintas clases de vitrinita (cv) para cada carbón y el gráfico de la figura 7.8 usando la expresión:

$$\text{Óptimo } \frac{R}{I} \text{ del carbón} = \sum_{cv=1}^{cv=21} \frac{FrVcv}{\left(\frac{R}{I}\right)_{cv}} + \frac{(0.33 * Sf)}{\left(\frac{R}{I}\right)_{sf}}$$

A la semifusinita se le asigna un valor R/I en función de su reflectancia que varía de 14 en AF a 16 en BF y MF.

Tabla 7.6 – Cálculo del CBI de los carbones base a partir de la distribución de reflectancias de los carbones y valores R/I (**Figura 7.8**).

Clase de Vitrinita	Óptimo R/I Schapiro et al., (1961)	BF	MF	AF
		Frecuencia (%)	Frecuencia (%)	Frecuencia (%)
7	3,1	0,4	0,0	0,0
8	2,8	0,2	0,0	0,0
9	2,6	0,4	0,0	1,0
10	2,8	0,8	4,2	14,2
11	3,2	13,8	30,4	21,2
12	4,0	44,2	38,2	20,2
13	7,0	16,2	9,6	4,4
14	10,0	0,8	0,4	0,6
15	12,0	0,0	0,0	0,0
1/3 Sf	14,0-16,0	4,1	2,3	3,1
Óptimo(R/I)		18,7	22,1	18,0
Inertes		21,7	16,5	18,2
CBI		1,2	0,7	1,0

El CBI indica que AF es un carbón equilibrado en inertes, mientras que MF es claramente deficitario y BF tiene un exceso de inertes sin añadir carbón vegetal a la muestra (Tabla 7.6). Cuando se representa la pérdida de fluidez en relación al CBI (Figura 7.9) la distribución de los carbones es similar a la de la Figura 7.5. Esto muestra que FM es capaz de aceptar una mayor cantidad de carbón vegetal que BF y el AF para la misma pérdida de fluidez, indicando que si un carbón tiene un “déficit” de inertes (determinado por el CBI), se le puede añadir una mayor cantidad de carbón vegetal con una mínima pérdida de fluidez.

En la Figura 7.10 se representa la pérdida de fluidez (Fmax) frente al CBI de los tres carbones. Las líneas conectan los valores correspondientes a las diferentes cantidades de CH añadido. Se observa una forma similar en las curvas para cantidades equivalentes de inertes, a pesar de las diferencias en el tamaño de las partículas de carbón vegetal. La distancia entre las curvas es mayor cuando se añaden pequeñas proporciones de CH (2-5%) y se reducen al elevar la cantidad añadida a 10 -15%. Además, las diferencias de pérdida de Fmax entre los carbones son menores cuando el carbón vegetal añadido es de menor tamaño.

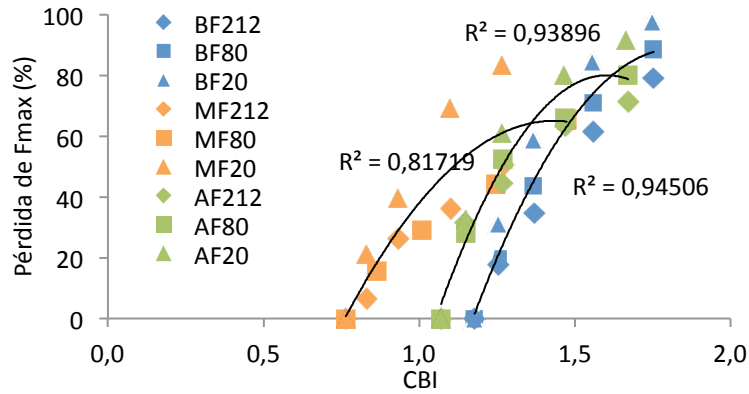


Figura 7.9.- Pérdida de fluidez Gieseler en relación con el Índice de Balance Composicional (CBI).

Es difícil de establecer si el tamaño de la inertinita del carbón también juega un papel importante en la pérdida de fluidez, debido a que las cantidades de inertodetrinita (<10µm) son similares en los tres carbones (de 3 a 5 vol%) y solo se observan pequeñas diferencias entre ellos. Sin embargo, cabe destacar que la mayor parte de la inertinita en los carbones cae en el rango de tamaño de las fracciones CH80 y CH212 y que el carbón FM tiene el contenido más alto de inertodetrinita.

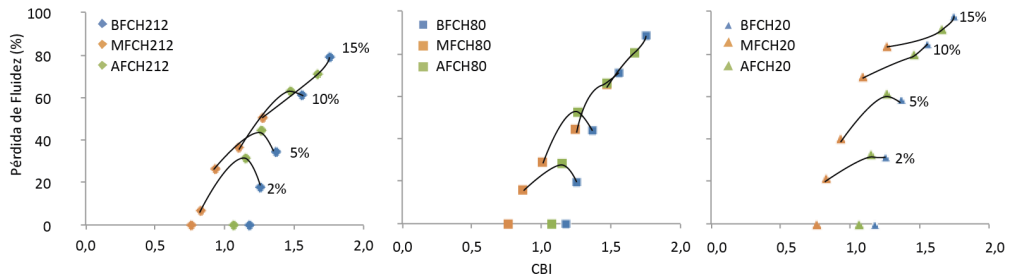


Figura 7.10 - Curvas de pérdida de fluidez correspondientes a la cantidad de carbón vegetal añadido en función del Índice de Balance Composicional (CBI) para las tres fracciones utilizadas.

7.3 Diferenciación entre carbón vegetal y la inertinita del carbón en los semicoques

La inertinita de los carbones está formada por procesos relativamente rápidos de desvolatilización y oxidación del tejido lignocelulósico, sobre los cuales se impone un proceso de carbonificación (lento y de larga duración), provocado por el gradiente geotérmico y la presión litostática durante su enterramiento. El carbón vegetal puede ser considerado como el producto de la desvolatilización parcial de tejidos similares, la cual ocurre de una manera rápida en una atmósfera deficiente en oxígeno creada por los propios volátiles que se emiten en la transformación de la madera a carbón vegetal, donde se produce el efecto de carbonización en vez de la carbonificación. Las cavidades celulares en el carbón vegetal, por lo tanto, generalmente no sufren deformación independientemente de si son partículas de alta o baja reflectancia. En el caso de los carbones, las inertinitas con estructura celular suelen presentar cavidades deformadas, sobretodo la semifusinita. La fusinita, típicamente tiene un relieve de pulido alto, el cual se espera también en las partículas de carbón vegetal, al menos en las de reflectancia elevada. La inertinita, especialmente si es de tamaño moderado, se integra fácilmente en la matriz del semicoque, mientras que la integración del carbón vegetal depende de la homogeneización de la mezcla antes de su carbonización y de la capacidad de la fase fluida para penetrar en la estructura de estas partículas.

En la Figura 7.11. se muestran algunas imágenes de microscopía de diferentes partículas de los semicoques, donde se pueden observar las inclusiones de inertinita y de carbón vegetal. El carbón vegetal, al igual que la inertinita está bien integrado en la matriz del semicoque independientemente del tamaño de partícula, aunque las cavidades celulares de la estructura están, a menudo, vacías. Las características más relevantes que permiten distinguir el carbón vegetal de la inertinita son el mayor relieve de pulido del carbón vegetal y que sus cavidades celulares están abiertas y frecuentemente vacías (Figura 7.11 b, e), aunque a veces pueden estar parcialmente rellenas (Figura 7.11 d) debido a una adsorción de componentes reactivos que evolucionan en la estructura celular de la partícula (efecto adsorción, comentado anteriormente). Por lo tanto para el análisis petrográfico del semicoque, debido a que es difícil asignar de modo inequívoco la procedencia de los componentes inertes, se ha utilizado como criterio diferencial el relieve de pulido (Figura 7.11 a, c). Así, las partículas con bajo relieve de pulido de

menos de 20 μm probablemente deriven de la inertodetrinita, mientras que las de alto relieve se atribuyen a la fracción de carbón vegetal de menor tamaño (CH20) (Figura 7.11 c, f). Por otra parte, la mayoría de partículas con bajo relieve de más de 20 μm probablemente provengan de macrinita y semifusinita, mientras que las de alto relieve con tamaños entre 80-212 μm , provendrán muy probablemente del carbón vegetal. La fusinita puede desarrollarse como partículas de alto y bajo relieve dependiendo de los componentes asociados (Figura 7.11 a, b, c).

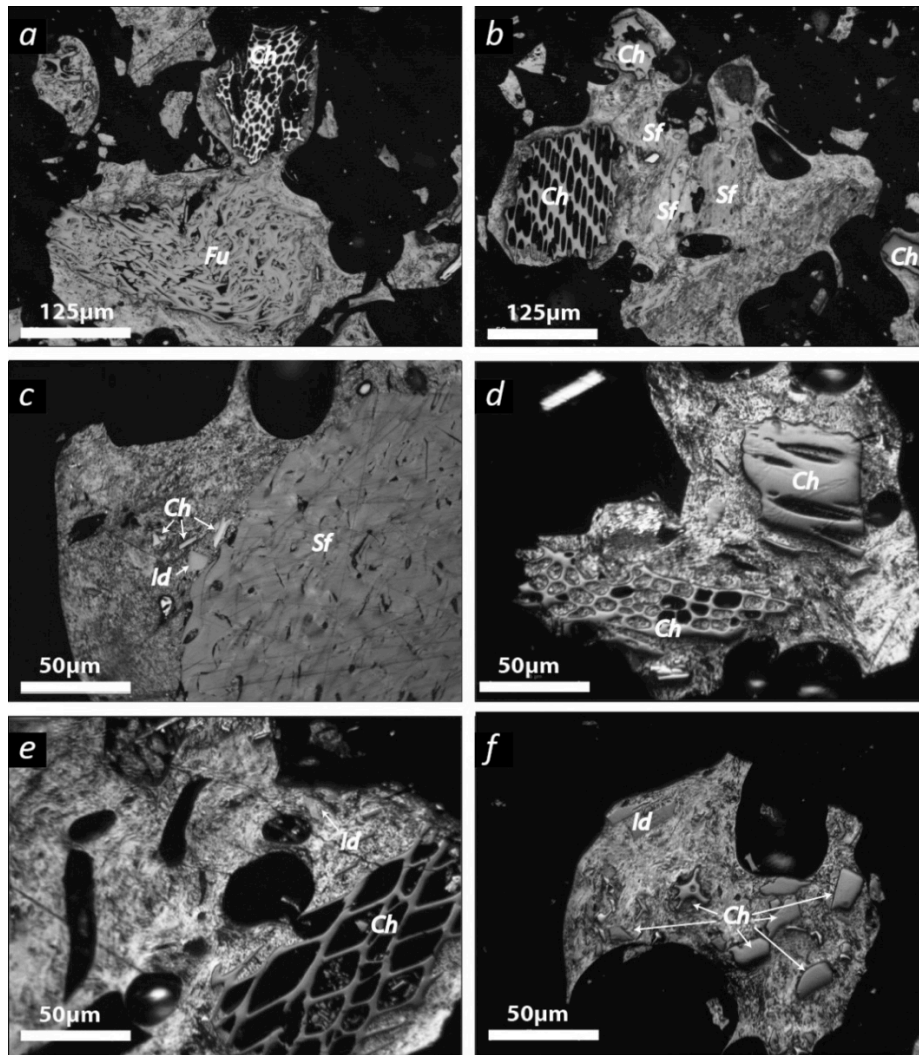


Figura 7.11 - Microfotografías de los semicoques obtenidos de las plastometrías Gieseler donde se indican las inclusiones orgánicas inertes y su procedencia. a) BF-CH212, b) BF-CH212, c) MF-CH80, d) MF-CH212, e) MF-CH212, f) AF-CH20. Fu= fusinita, Sf = semifusinita, Id = inertodetrinita, Ch= partícula de carbón vegetal.

7.3.1 Variación de las inclusiones inertes en los semicoques

La variación de las inclusiones inertes es similar para las tres series de semicoques (Tabla 7.9, Tabla 7.10 y Tabla 7.11). La proporción relativa de inclusiones inertes en el semicoque aumenta al aumentar la adición de carbón vegetal, a la vez que decrece la matriz. Además, la relación de componentes isótropos diversos, compuestos principalmente por vitrinita no coquizada y carbón oxidado, y la materia mineral se mantiene en baja concentración y en valores similares.

La cantidad de inertinita de alto relieve observada está en relación con el tamaño del carbón vegetal añadido a la mezcla. La adición de una determinada fracción produce un incremento en las inclusiones inertes de alto relieve del mismo tamaño. Aun así, las fracciones de inertes de alto relieve de mayor tamaño no muestran el crecimiento esperado, comparable a la cantidad de partículas añadidas de ese tamaño a la mezcla. Por otra parte, los datos de las Tabla 7.9, Tabla 7.10 y Tabla 7.11 muestran que la fracción más fina de inclusiones de alto relieve se mantiene o aumenta al aumentar la adición de carbón de cualquier fracción. Esta observación sugiere una cierta fragmentación de las partículas de carbón vegetal, que puede ser atribuida a su rotura durante la preparación de las mezclas o a la contracción de las mismas por la pérdida de volátiles que tiene lugar durante la formación del semicoque. El carbón vegetal perderá algo más de la mitad de los volátiles a la temperatura a la que finaliza el ensayo Gieseler (*Díez et al., 2012b; Díez y Borrego, 2013; Fernández et al., 2009; Sakurovs, 2000*).

Con el objetivo de poder determinar las transformaciones de la inertinita y el carbón vegetal se ha calculado la cantidad de inertes esperables en el semicoque a partir de la cantidad de inertes en las mezclas. Los pasos seguidos para la estimación han sido los siguientes:

- Cálculo de los rendimientos del carbón vegetal y cada grupo maceral del semicoque, según la fórmula de Borrego et al., (2000) (Tabla 7.7), considerando que retienen un 10% de los volátiles.
- Normalización del rendimiento de la matriz y los orgánicos inertes a combustible puro.

La estimación del rendimiento de los inertes orgánicos en el semicoque se representa en la Figura 7.12, frente a la cantidad determinada mediante el análisis petrográfico (contaje de puntos). El gráfico muestra que la cantidad de inertes orgánicos calculados es generalmente aproximada a la cuantificada en los análisis, y que todas las muestras, en mayor o menor medida, se adaptan a una única tendencia. Para las adiciones menores de carbón vegetal, la cantidad de inclusiones cuantificada es menor que la calculada, mientras que en el caso de las adiciones mayores la cantidad de inclusiones cuantificada tiende a ser mayor. Aun asumiendo que los valores calculados están sujetos a un cierto error debido a la conversión masa-volumen y al hecho de que los rendimientos de los grupos macerales derivan de expresiones matemáticas, todos los cálculos están sujetos al mismo tipo de error y, por consiguiente, las tendencias observadas se pueden considerar consistentes. Estos resultados sugieren que la inertinita es más reactiva cuando se añade una cantidad limitada de carbón vegetal. Además, la desviación hacía una mayor cantidad de inertes orgánicos cuando la cantidad de carbón vegetal añadida a la mezcla es elevada puede indicar que no solo las inclusiones actúan como inertes, sino que existe la posibilidad de que algunas partículas derivadas de la vitrinita no desarrollen anisotropía y sean cuantificadas como inclusiones orgánicas.

Tabla 7.7 - Contenido en materia volátil (MV) (cp%) de los grupos macerales de cada carbón, calculados a partir de Borrego et al., (2000) y rendimientos de semicoque normalizados (RSCqN) para cada grupo maceral.

	BF	MF	AF
MV vitrinita	28,4	29,1	30,2
MV inertinita	19,4	19,6	19,9
MV liptinita	30,1	31,5	33,5
RSCqN vitrinita	75,1	81,2	79,9
RSCqN inertinita	24,0	16,8	20,1
RSCqN liptinita	0,9	2,1	0,0

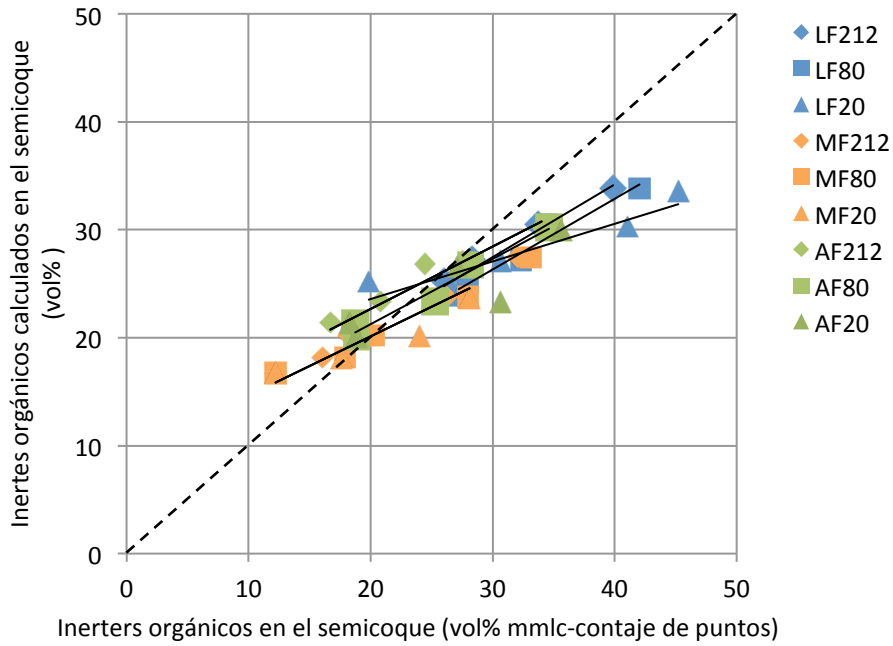


Figura 7.12 - Inerters orgánicos cuantificados en el semicoque vs. cantidad de inertes calculados usando la composición maceral de los carbones y el rendimiento normalizado del semicoque de la **Tabla 7.7**.

7.4 Influencia de la adición de carbón vegetal en la textura óptica de los semicoques

Las Tabla 7.9, Tabla 7.10 y Tabla 7.11 muestran los resultados obtenidos de los análisis petrográficos realizados en los semicoques de cada una de las 36 mezclas. La Figura 7.13 presenta de forma gráfica la composición textural de la matriz de los semicoques obtenidos de los tres carbones iniciales. Los semicoques BF y AF poseen una matriz compuesta principalmente por textura lenticular (93,1 y 59,5 vol% del total de la matriz), aunque en el semicoque BF hay mayor presencia de dominios lenticulares de tamaño medio (75 vol%) que en AF. La matriz del semicoque MF está mayoritariamente constituida por texturas de mosaico fino y medio, mientras que solo tiene un 25 vol% de texturas lenticulares. En todos los casos la presencia de texturas fibrosas es muy escasa (< 2 vol%).

La relación esperable de aumento del tamaño de la textura óptica del coque con el rango del carbón (Gray y Devanney, 1986) no se observa en este caso, ya que el semicoque con una matriz formada por dominios de menor tamaño es el MF, con un rango intermedio entre AF y BF. Esta desviación de un efecto exclusivo del rango se debe a que el desarrollo de la textura óptica del semicoque y del coque está íntimamente ligada de la fluidez experimentada durante el tratamiento térmico y, ésta es una consecuencia directa tanto del rango como de la composición maceral.

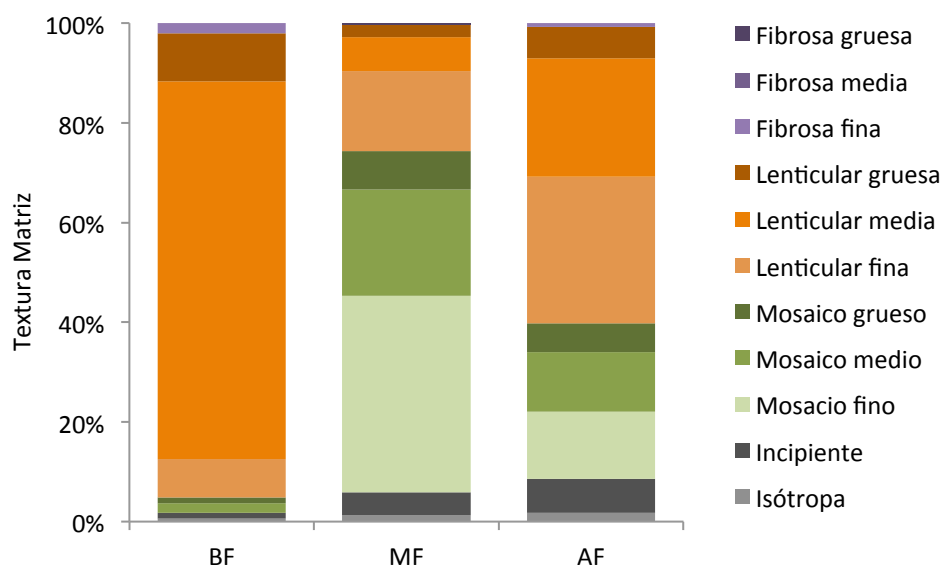


Figura 7.13 – Resultados de análisis de textura óptica de la matriz de los semicoques preparados a partir de los carbones de partida.

A medida que los semicoques incorporan una mayor cantidad de carbón vegetal la proporción de inclusiones inertes aumenta en detrimento de la matriz. Para las mezclas con BF y MF, ya se aprecia una reducción considerable del tamaño de la textura óptica con la adición de un 2% de carbón vegetal. Esta reducción es menor en las mezclas con CH212, pero en el caso de las fracciones CH80 y CH20, una

adición del 2% provoca que las texturas lenticulares se reduzcan a la mitad (Figura 7.14). La reducción de tamaño afecta especialmente a las texturas más grandes; por ejemplo: en la mezcla BF-CH20 2% la presencia de la textura lenticular media se reduce del 75,7% al 23,0%, y al 15,7% en el caso de la muestra BF-CH80 2%.

La textura de los semicoques de la serie AF parece estar menos afectada por la incorporación de pequeñas cantidades de carbón vegetal, disminuyendo únicamente la textura lenticular gruesa, mientras que las proporciones de textura lenticular media se mantienen.

Para el carbón BF, la reducción se centra en las texturas lenticulares de tamaño medio, que pasan de un 75,7 a un 34,0% con la adición del 15% de CH212. En el caso de la fracción CH80 y aún más de la CH20 la reducción de las texturas lenticulares de tamaño medio es mayor, bajando hasta un 17,2% en el caso de CH80 y hasta un 11,7% para CH20. La textura lenticular fina aumenta ligeramente, mientras que las texturas granulares aumentan en gran medida llegando a formar el 42,0 % y 51,5% de la matriz con las fracciones CH80 y CH20 respectivamente. La textura con anisotropía incipiente también aumenta su presencia, llegando a un máximo de 9,9% en el caso de la muestra BF-CH80 15% y un 16,3% en la muestra BF-CH20 15%, frente al 1,1% del contenido original de la muestra BF.

Tendencias similares a las descritas para las mezclas de la serie BF se observan en la serie AF. La adición del carbón vegetal más grande (CH212) causa una disminución de texturas lenticulares de tamaño medio (8,0%, frente al 23,8% original), mientras que las granulares, finas y medias, aumentan a más del doble. Con una adición del 15% de CH80 y CH20 las texturas lenticulares de tamaño medio prácticamente desaparecen y las de tamaño fino se reducen en más de la mitad. Las texturas granulares pasan a dominar, alcanzando un 77% del total de la matriz en el caso del CH80 y un 81,8% en el caso del CH20. Más en detalle este incremento se produce principalmente en las texturas granulares de tamaño medio (CH80) y en las de tamaño fino (CH20). La proporción de matriz isótropa se mantiene más o menos estable independientemente del tamaño y la cantidad de carbón vegetal añadido. En los casos de 5% de adición de los tres tamaños se produce un aumento de la textura de anisotropía incipiente. Este aumento coincide con la disminución de las texturas granulares.

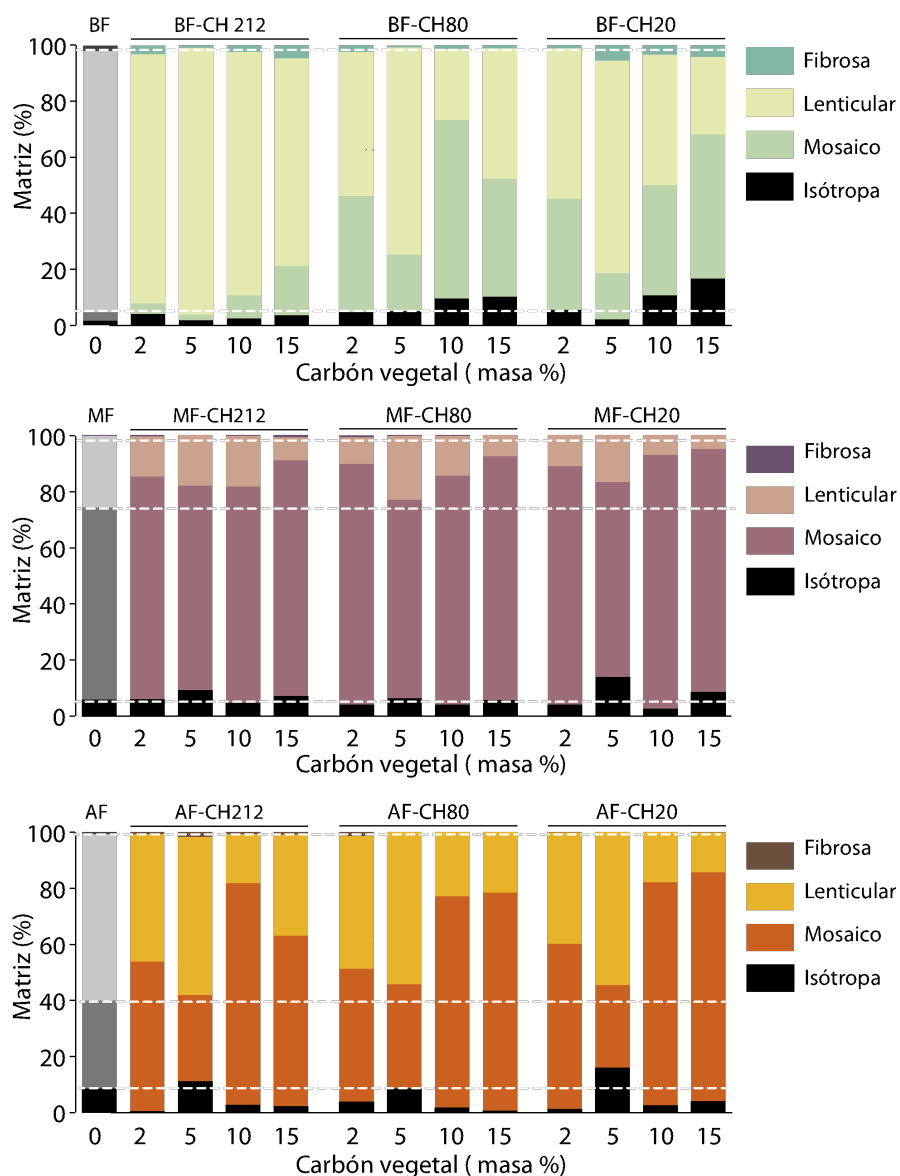


Figura 7.14 - Distribución de los componentes de la textura óptica de la matriz en los semicoques de las series BF, MF y AF.

El comportamiento de las mezclas de la serie MF es diferente. En esta serie la reducción del tamaño de las texturas anisótropas es menos importante, y muestra menos dependencia del tamaño de las partículas de carbón vegetal. La adición del 15% de CH, independientemente del tamaño de partícula, produce la desaparición de la textura lenticular gruesa, y que la lenticular media pase de 6,85 a menos de 1,5%. La textura lenticular fina se reduce de 25,5 a 8,25% (MF-CH212; 15%), a 7,6 (MF-CH80; 15%) y a 5,0% (MF-CH20; 15%) dependiendo del tamaño del carbón vegetal añadido. El incremento de las texturas granulares es menor que el observado en las series BF y AF. En detalle se puede observar que las texturas granulares de tamaño medio disminuyen de un 21,2% a prácticamente la mitad, mientras que la textura granular fina aumenta de 64,8 hasta alrededor del 85% (83,7% en MF-CH212; 86,6% en MF-CH80 y 86,3% en MF-CH20) cuando se añade un 15% de carbón vegetal. Las texturas granulares gruesas tienden a desaparecer con adiciones bajas de carbón vegetal. Al igual que en la serie AF las cantidades de matriz isótropa generalmente se mantienen, excepto en algunas muestras en las que el contenido de matriz con anisotropía incipiente aumenta.

Las diferencias comentadas en la variación de la textura óptica de la matriz de los semicoques se pueden reflejar en un índice, en el cual se asigna un valor numérico arbitrario a cada una de las diferentes texturas o componentes identificados a partir del análisis petrográfico. En general los valores asignados a las texturas crecen desde el componente más pequeño (isótropo) al más grande (fibras grandes o dominios fluidos) estableciéndose un valor promedio en función de la forma y tamaño de la textura óptica, que refleja el grado de ordenamiento de la matriz anisótropa. Las diferencias entre unos índices y otros se establecen en función de la diferencia entre el número arbitrariamente asignado al tamaño menor y el asignado al tamaño mayor y en incluir o no el componente isótropo o los inertes dentro del cálculo del factor. Estos factores arbitrarios a cada componente, en ocasiones, se asigna para dar un mayor peso al componente con un efecto más pronunciado en una determinada propiedad del material de carbono en estudio. Así los factores del "Índice de textura óptica" (OTI) varían entre 1 y 30 en función del tamaño (Clarke y Marsh, 1989); los del "Coque anisotropy quotient" (Diessel, 1987; Diessel y Wolff-Fischer, 1986) varían entre 1 y 12, el tamaño de las texturas mosaico "Coke mosaic size index" (Coin y Hall, 1986) entre 1 y 5, o el índice de reactividad relativa "Relative Reactivity Index" (Shiraisi et al., 1985) que varía

entre 1,8 y 12 e incluye los inertes. Estos índices se han relacionado con datos de reactividad en CO₂ del coque.

Para ilustrar la disminución textural como consecuencia de la adición de carbón vegetal, en este trabajo se presenta el “Índice de tamaño textural medio” (ITTM). Este índice, conceptualmente similar al OTI y al “Coke anisotropy quotient”, da información sobre el tamaño medio de los dominios anisótropos presentes en la matriz. A diferencia de estos dos, en el ITTM el valor numérico asignado a cada tipo de textura no es un valor arbitrario, sino que se corresponde con el tamaño medio de cada textura (Tabla 7.8) según la clasificación modificada de *Gray (1991)* que se utiliza en este trabajo (Capítulo 4.7.3). Un valor más alto de ITTM para un semicoque o coque implica un tamaño promedio mayor de textura óptica.

Tabla 7.8 – Parámetros y formula para el cálculo del Índice de Tamaño Textural medio (ITTM).

Textura (vol %)	Ancho (μm)	Largo (L) en relación al Ancho (A)	Ancho medio
a. Isótropa	Sub microscópico		0,10
b. Incipiente (anisótropa)	0,5	L = A	0,30
c. Mosacio fino	0,5-0,1	L = A	0,75
d. Mosaico medio	1,0-1,5	L = A	1,25
e. Mosaico grueso	1,5-2,0	L = 2A	1,75
f. Lenticular fina	1,0-3,0	L ≥ 2A, L < 4A	2,00
g. Lenticular media	3,0-8,0	L > 2A, L < 4A	5,50
h. Lenticular gruesa	8,0-12,0	L > 2A, L ≤ 4A	10,00
i. Fibrosa fina	2,0-12,0	L > 4A	7,00
j. Fibrosa media	12,0-25,0	L > 4A	18,50
k. Fibrosa gruesa	>25,0	L > 4A	25,00

$$ITTM = \frac{0,1 a + 0,3 b + 0,75 c + 1,25 d + 1,75 e + 2 f + 5,5 g + 10 h + 7 i + 18,5 j + 25 k}{a + b + c + d + e + f + g + h + i + j + k}$$

Comparando los ITTMs de las diferentes muestras se observa fácilmente como la adición de carbón vegetal provoca una reducción en el tamaño de las texturas ópticas de la matriz (Figura 7.15). En esta figura se observa cómo a medida que el ITTM de los semicoques sin adiciones es mayor, éstos se ven más afectados por el tamaño de las partículas incorporadas. El ITTM del semicoque BF (ITTM = 5,5), disminuye hasta valores próximos a 2 con la adición de 15% de CH₂₀, mientras

que con la misma cantidad de CH212 solamente disminuye hasta 4,3. La serie AF, parte con un ITTM inicial de 3, pasando a 1 en la mezcla que contiene un 15% de CH20. La serie MF, debido que tiene mayor proporción de texturas tipo mosaico, es la que experimenta una menor reducción del ITTM, pasando de un valor próximo a 1,5 hasta valores ligeramente inferiores a 1, independientemente de la fracción de carbón vegetal añadida.

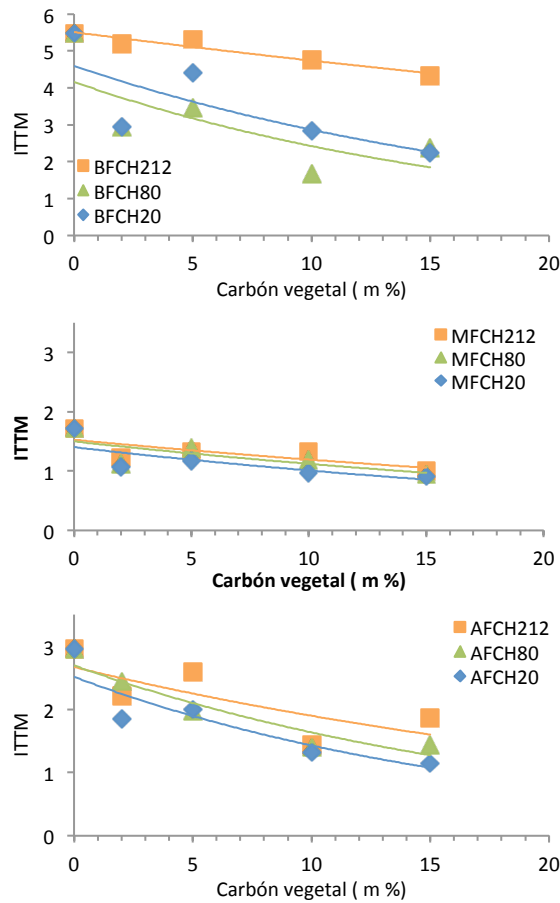


Figura 7.15 - Variación del índice de tamaño textural medio de los semicoques en relación a la adición de carbón vegetal.

En resumen, la adición de un 2% en masa de carbón vegetal es suficiente para producir una reducción significativa del tamaño de la textura óptica de la matriz, y esta reducción es más importante a medida que la cantidad de carbón vegetal en la mezcla se incrementa. Este efecto es menor en la serie AF, sugiriendo que la alta fluidez inicial de este carbón puede paliar la reducción del tamaño de la textura óptica de la matriz. Al igual que ocurre con la fluidez máxima y el intervalo plástico, las partículas finas producen un efecto mayor en las propiedades ópticas de la matriz del semicoque. Esto puede ser explicado mediante interacciones físico-químicas. El uso de fracciones de granulometría más gruesa supone que las inclusiones de material inerte tengan una menor área superficial (Figura 7.16 a). Por el contrario a medida que disminuye el tamaño de las inclusiones inertes, aumenta el área superficial (Figura 7.16 b), lo que unido a su dispersión dentro de la matriz, impedirá el desarrollo de dominios anisótropos de gran tamaño. Además, el mayor número de inclusiones inertes de pequeño tamaño favorecerá la nucleación de una cantidad mayor de dominios anisótropos que no llegan a alcanzar grandes tamaños. El esquema de la Figura 7.16 y las imágenes de la Figura 7.17 ilustran la formación de texturas más pequeñas en las proximidades de un componente inerte.

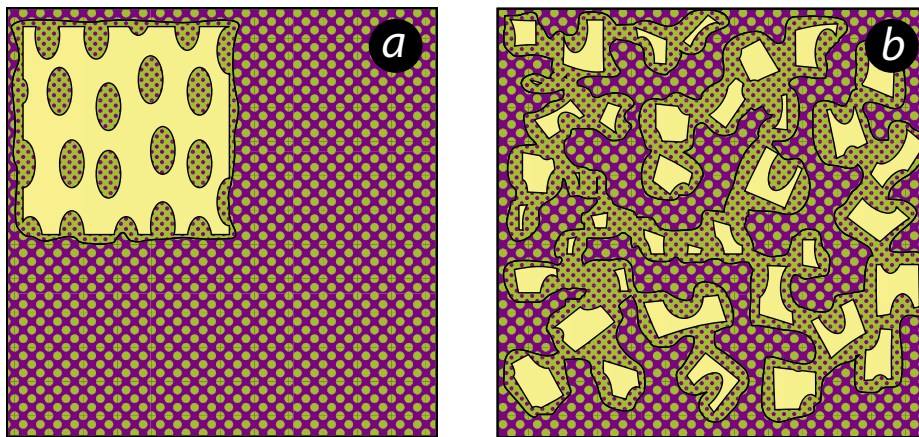


Figura 7.16 – Efecto de la distribución de las inclusiones inertes en el desarrollo de la matriz anisótropa.

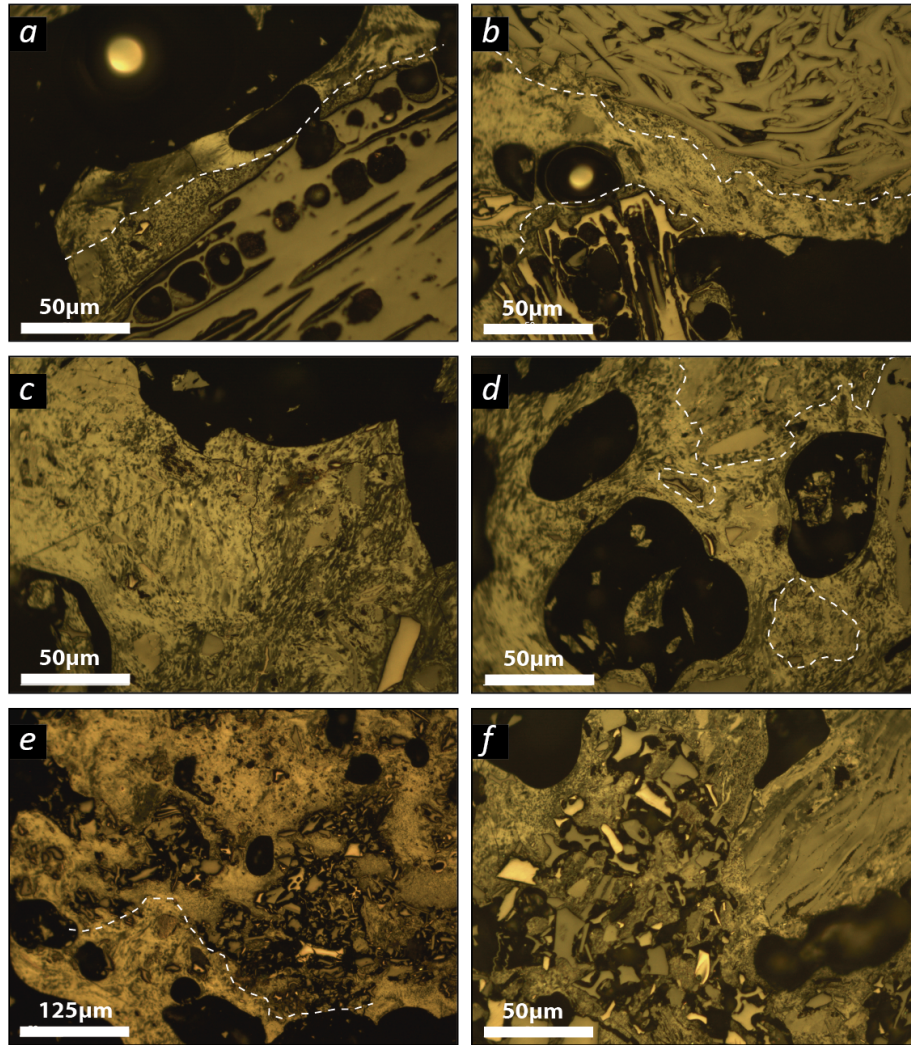


Figura 7.17 – Microfotografías de los semicoques de la serie BF con diferentes fracciones de biomasa. a) BFCH212 15%, b) BFCH212 15%, c) BFCH80 2%, d) BFCH20 2%, e) BFCH20 15%, f) BFCH20 15%.

Tabla 7.9 - Análisis de textura óptica (vol %) de los semicoques de la serie BF. Los valores en negrita-cursiva están referidos al porcentaje total de la muestra, los otros hacen referencia al porcentaje relativo de matriz o inclusiones, dependiendo de su clase.

Tabla 7.10 - Análisis de textura óptica (vol%) de los semicoques de la serie MF. Los valores en negrita-cursiva están referidos al porcentaje total de la muestra, los otros hacen referencia al porcentaje relativo de matriz o inclusiones, dependiendo de su clase.

Tabla 7.11 - Análisis de textura óptica (vol%) de los semicoques de la serie AF. Los valores en negrita-cursiva están referidos al porcentaje total de la muestra, los otros hacen referencia al porcentaje relativo de matriz o inclusiones, dependiendo de su clase.

7. influencia de los inertes finos orgánicos en las propiedades ópticas, termoplásticas y mecánicas de los carbones de coque

Carbón / Serie	BF					BFCH212					BFCH80					BFCH20				
	0	2	5	10	15	2	5	10	15	2	5	10	15	2	5	10	15			
Carbón Vegetal (%)																				
MATRIZ	71,6	72,8	71,1	65,2	59,4	70,2	66,2	64,4	57,0	73,2	65,2	53,8	54,1	73,2	65,2	53,8	54,1			
Isótropa	1,7	4,1	1,9	2,5	3,7	4,8	5,1	9,6	10,3	5,5	2,1	10,7	16,7	5,5	2,1	10,7	16,7			
Isótropa	0,6	1,6	1,6	2,5	1,3	0,6	0,3	0,6	0,4	0,8	0,3	0,4	0,4	0,8	0,3	0,4	0,4			
Incipiente (anisotropía)	1,1	2,5	0,3	0,0	2,4	4,3	4,8	9,0	9,9	4,6	1,8	10,4	16,3	4,6	1,8	10,4	16,3			
Mosaico	3,1	3,8	1,9	8,3	17,5	41,3	20,2	63,7	42,0	39,6	16,6	39,3	51,5	39,6	16,6	39,3	51,5			
Mosaico fino	0,0	0,0	0,0	1,2	2,4	15,1	5,1	26,7	14,5	9,8	3,1	15,2	19,7	9,8	3,1	15,2	19,7			
Mosaico medio	2,0	1,9	0,6	1,8	7,4	21,4	4,5	34,5	15,3	23,2	6,4	14,8	18,6	23,2	6,4	14,8	18,6			
Mosaico grueso	1,1	1,9	1,3	5,2	7,7	4,8	10,6	2,5	12,2	6,6	7,1	9,3	13,3	6,6	7,1	9,3	13,3			
Lenticular	93,1	89,0	95,3	86,8	74,1	51,6	74,0	25,5	46,6	53,8	75,8	46,7	27,7	53,8	75,8	46,7	27,7			
Lenticular fina	7,7	8,2	12,3	20,6	26,6	29,1	35,6	17,4	26,7	25,1	27,0	18,9	12,5	25,1	27,0	18,9	12,5			
Lenticular media	75,7	73,6	74,8	57,1	34,0	15,7	32,6	7,5	17,2	23,0	38,7	24,8	11,7	23,0	38,7	24,8	11,7			
Lenticular gruesa	9,7	7,1	8,2	9,2	13,5	6,8	5,7	0,6	2,7	5,7	10,1	3,0	3,4	5,7	10,1	3,0	3,4			
Fibrosa	2,0	3,0	0,9	2,5	4,7	2,3	0,6	1,2	1,1	1,1	5,5	3,3	4,2	1,1	5,5	3,3	4,2			
Fibrosa fina	2,0	3,0	0,6	2,5	4,7	1,1	0,3	0,6	1,1	0,8	4,6	2,6	3,8	0,8	4,6	2,6	3,8			
Fibrosa media	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	0,9	0,0	0,6	0,0	0,3	0,9	0,7	0,4	0,3	0,9	0,7	0,4			
Fibrosa gruesa	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0			
INCLUSIONES	26,8	25,6	28,0	33,2	39,4	27,2	31,6	33,8	41,3	25,4	32,2	45,0	44,5	25,4	32,2	45,0	44,5			
Inertes Orgánicos	89,3	79,6	67,2	56,6	51,8	68,4	51,9	49,1	33,1	64,6	59,0	51,3	41,0	64,6	59,0	51,3	41,0			
Finos (inertodetrinita)	18,3	14,8	9,6	8,4	11,2	14,7	15,2	9,5	8,4	14,2	13,7	12,8	7,8	14,2	13,7	12,8	7,8			
Gruesos	71,0	64,8	57,6	48,2	40,6	53,7	36,7	39,6	24,7	50,4	45,3	38,5	33,2	50,4	45,3	38,5	33,2			
Inertes Orgánicos de alto relieve	10,7	19,5	30,4	40,4	44,7	30,9	47,5	49,7	64,7	33,9	39,8	48,7	59,0	33,9	39,8	48,7	59,0			
Finos (< 20 µm)	2,3	3,1	3,2	2,4	1,5	9,6	10,8	11,2	10,5	16,5	31,1	41,2	51,2	16,5	31,1	41,2	51,2			
Medios (80-20 µm)	2,3	5,5	6,4	4,8	7,6	14,0	25,9	33,1	46,3	10,2	3,7	3,1	6,0	10,2	3,7	3,1	6,0			
Gruesos (212-80 µm)	6,1	10,9	20,8	33,1	35,5	7,4	10,8	5,3	7,9	7,1	5,0	4,4	1,8	7,1	5,0	4,4	1,8			
Inertes Diversos*	0,0	0,8	2,4	3,0	3,6	0,7	0,6	1,2	2,1	1,6	1,2	0,0	0,0	1,6	1,2	0,0	0,0			
Materia mineral	1,6	1,6	0,9	1,6	1,2	2,6	2,2	1,8	1,7	1,4	2,6	1,2	1,4	1,4	2,6	1,2	1,4			

Comportamiento Termoplástico de los Macerales de
Carbones Coquizables y su Implicación en las Propiedades del Coque

Carbón / Serie	MF	MFCH212					MFCH80					MFCH20				
		2	5	10	15	15	2	5	10	15	15	2	5	10	15	
Carbón Vegetal (%)	0															
MATRIZ	84,8	82,6	79,8	72,8	66,2	66,2	80,6	78,2	71,0	65,8	65,8	81,6	72,5	70,6	71,3	
Isótropa	5,9	6,1	9,3	4,9	7,3	7,3	4,2	6,4	4,2	5,8	5,8	4,2	14,0	2,8	8,7	
Isótropa	1,2	0,2	1,3	2,2	0,6	0,6	0,5	0,8	1,1	0,9	0,9	0,7	1,1	0,0	2,5	
Incipiente (anisotropía)	4,7	5,8	8,0	2,7	6,6	6,6	3,7	5,6	3,1	4,9	4,9	3,4	12,8	2,8	6,1	
Mosaico	68,4	79,2	72,7	76,8	83,7	83,7	85,6	70,5	81,4	86,6	86,6	84,8	69,3	90,1	86,3	
Mosaico fino	39,4	46,2	46,6	50,0	71,6	71,6	53,8	52,4	52,4	72,6	72,6	56,4	54,7	64,6	68,4	
Mosaico medio	21,2	28,6	19,8	25,7	12,1	12,1	31,5	15,3	27,3	13,4	13,4	27,2	12,3	23,2	15,4	
Mosaico grueso	7,8	4,4	6,3	1,1	0,0	0,0	0,2	2,8	1,7	0,6	0,6	1,2	2,2	2,3	2,5	
Lenticular	25,5	14,3	18,0	18,0	8,2	8,2	9,4	22,8	14,1	7,6	7,6	11,0	16,8	7,1	5,0	
Lenticular fina	16,0	11,1	12,5	12,6	6,3	6,3	7,4	15,6	11,0	6,1	6,1	9,3	11,7	6,8	3,9	
Lenticular media	6,8	2,9	4,5	4,6	1,5	1,5	1,7	6,9	3,1	1,5	1,5	1,7	4,7	0,3	1,1	
Lenticular gruesa	2,6	0,2	1,0	0,8	0,3	0,3	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,0	
Fibrosa	0,2	0,5	0,0	0,3	0,9	0,9	0,7	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Fibrosa fina	0,0	0,5	0,0	0,3	0,9	0,9	0,7	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Fibrosa media	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Fibrosa gruesa	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
INCLUSIONES	11,8	15,8	17,8	25,8	31,2	31,2	17,6	19,8	27,6	32,6	32,6	17,4	22,9	27,6	27,1	
Inertes Orgánicos	54,2	49,4	41,6	30,8	24,3	24,3	57,9	38,4	31,9	21,5	21,5	41,4	44,3	31,1	26,5	
Finos (inertodetrinita)	18,6	11,4	16,9	7,7	6,4	6,4	13,6	11,1	6,5	5,5	5,5	13,8	14,2	6,5	4,4	
Gruesos	35,6	38,0	24,7	23,1	17,9	17,9	44,3	27,3	25,4	16,0	16,0	27,6	30,1	24,6	22,1	
Inertes Orgánicos de alto relieve	45,8	50,6	53,9	69,2	71,2	71,2	42,0	59,6	68,1	77,9	77,9	58,6	54,9	68,8	73,5	
Finos (< 20 µm)	13,6	7,6	13,5	3,8	5,8	5,8	9,1	14,1	8,7	22,1	22,1	39,1	46,0	58,7	69,1	
Medios (80-20 µm)	18,6	10,1	13,5	16,2	19,2	19,2	20,5	37,4	49,3	51,5	51,5	3,4	2,7	5,1	3,7	
Gruesos (212-80 µm)	13,6	32,9	27,0	49,2	46,2	46,2	12,5	8,1	10,1	4,3	4,3	16,1	6,2	5,1	0,7	
Inertes Diversos*	0,0	0,0	4,5	0,0	4,5	4,5	0,0	2,0	0,0	0,6	0,6	0,0	0,9	0,0	0,0	
Materia mineral	3,4	1,6	2,4	1,4	2,6	2,6	1,8	2,0	1,4	1,6	1,6	1,0	4,7	1,8	1,6	

7. influencia de los inertes finos orgánicos en las propiedades ópticas, termoplásticas y mecánicas de los carbones de coque

Carbón / Serie	AF	AFCH212					AFCH80					AFCH20				
		2	5	10	15	15	2	5	10	15	15	2	5	10	15	
Carbón Vegetal (%)	0															
MATRIZ	80,0	81,8	77,0	74,8	64,8	64,8	79,8	72,5	70,8	64,6	64,6	80,4	67,8	71,6	64,0	
Isótropa	8,5	0,5	11,1	2,7	2,2	2,2	3,8	8,5	1,7	0,6	0,6	1,2	15,9	2,5	4,1	
Isótropa	1,8	0,0	0,3	1,1	0,6	0,6	1,5	0,6	0,6	0,0	0,0	0,2	0,6	1,1	0,0	
Incipiente (anisotropía)	6,8	0,5	10,8	1,6	1,5	1,5	2,3	8,0	1,1	0,6	0,6	1,0	15,3	1,4	4,1	
Mosaico	31,3	53,3	30,7	79,1	60,8	60,8	47,4	37,2	75,4	77,7	77,7	59,0	29,5	79,6	81,6	
Mosaico fino	13,5	20,3	12,2	45,5	26,2	26,2	13,8	18,7	27,1	31,3	31,3	26,9	15,9	43,9	51,6	
Mosaico medio	12,0	32,0	10,2	31,0	31,5	31,5	28,6	14,3	45,8	43,7	43,7	29,4	10,3	34,1	29,1	
Mosaico grueso	5,8	1,0	8,3	2,7	3,1	3,1	5,0	4,1	2,5	2,8	2,8	2,7	3,2	1,7	0,9	
Lenticular	59,5	45,5	56,5	17,4	36,1	36,1	47,4	54,3	22,9	21,7	21,7	39,6	54,6	17,9	14,1	
Lenticular fina	29,5	30,3	34,9	12,6	26,2	26,2	31,3	43,3	19,5	17,6	17,6	29,6	40,4	13,7	13,1	
Lenticular media	23,8	12,5	17,2	3,7	8,0	8,0	12,0	9,4	3,4	3,1	3,1	8,2	13,0	3,6	0,9	
Lenticular gruesa	6,3	2,7	4,4	1,1	1,9	1,9	4,0	1,7	0,0	0,9	0,9	1,7	1,2	0,6	0,0	
Fibrosa	0,8	0,7	1,7	0,8	0,9	0,9	1,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,3	
Fibrosa fina	0,8	0,5	1,7	0,5	0,9	0,9	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	
Fibrosa media	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,0	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	
Fibrosa gruesa	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
INCLUSIONES	18,6	16,4	20,3	24,2	33,4	33,4	18,4	24,6	27,8	34,2	34,2	18,0	30,0	26,6	35,4	
Inertes Orgánicos	43,0	56,1	33,7	30,6	27,6	27,6	43,5	48,0	32,3	27,5	27,5	55,5	36,0	32,4	30,0	
Finos (inertodetrinita)	12,9	9,8	10,5	5,8	7,8	7,8	10,9	5,7	8,6	7,0	7,0	14,4	9,3	6,8	8,5	
Gruesos	30,1	46,3	23,2	24,8	19,8	19,8	32,6	42,3	23,7	20,5	20,5	41,1	26,7	25,6	21,5	
Inertes Orgánicos de alto relieve	36,6	41,5	54,7	67,8	70,1	70,1	54,3	46,3	66,9	72,5	72,5	42,2	56,0	66,9	68,9	
Finos (< 20 µm)	12,9	3,7	2,1	6,6	4,2	4,2	8,7	13,0	15,8	11,1	11,1	23,3	42,7	54,9	63,3	
Medios (80-20 µm)	12,9	3,7	13,7	15,7	14,4	14,4	34,8	22,8	45,3	50,3	50,3	7,8	8,0	4,5	4,0	
Gruesos (212-80 µm)	10,8	34,1	38,9	45,5	51,5	51,5	10,9	10,6	5,8	11,1	11,1	11,1	5,3	7,5	1,7	
Inertes Diversos*	20,4	2,4	11,6	1,7	2,4	2,4	2,2	5,7	0,7	0,0	0,0	2,2	8,0	0,8	1,1	
Materia mineral	1,4	1,8	2,8	1,0	1,8	1,8	1,8	3,0	1,4	1,2	1,2	1,6	2,2	1,8	0,6	

7.4.1 Relación entre fluidez y textura óptica del semicoque

Como se ha venido comentando, La etapa plástica en el proceso de carbonización es decisiva para el desarrollo de la textura óptica de la matriz del coque, ya que es cuando se forma la masa fluida donde las moléculas de los macerales reactivos se reorganizan para formar las estructuras grafiticas que conformarán la matriz del semicoque. Estas estructuras prácticamente no variarán o lo harán en poca extensión en las etapas que la siguen, la post-plástica (500-750 °C) y de consolidación (>750 °C) (Fortin and Rouzaud, 1994; Patrick et al., 1973).

En la Figura 7.18 se presenta la relación de la fluidez de los carbones de partida y de sus mezclas con carbón vegetal con el ITTM de los semicoques obtenidos. Los semicoques obtenidos de los carbones MF y AF siguen la misma tendencia, mientras que los semicoques de la serie BF forman una familia independiente. Por otra parte, las desviaciones de la tendencia general en esta serie se identifican para adiciones del 2% de carbón vegetal con tamaño de partícula CH20 y CH80, así como del 5% de CH80. La existencia de las dos familias de semicoques en función de la interdependencia fluidez-matriz se puede explicar por la cantidad de inertes de los carbones de partida. Como se comenta anteriormente, el carbón BF difiere por su mayor contenido en inertinita (22.2 vol%), menor fluidez (373 ddpm) y menor contenido en volátiles (19.3 %) respecto a los otros dos carbones (Tablas 7.1 y 7.2).

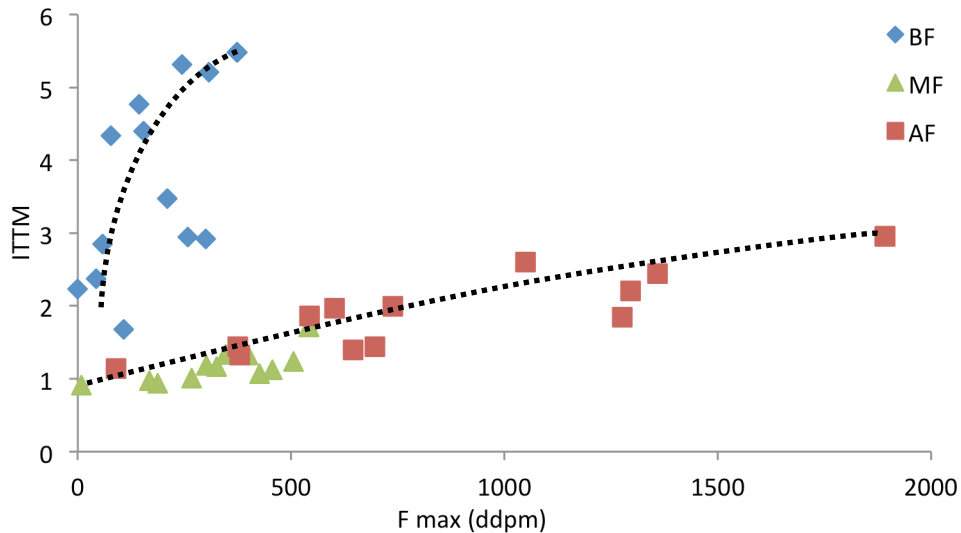


Figura 7.18 - Relación entre la fluidez de las mezclas y el índice de tamaño textural medio (ITTM) de la matriz de los semicoques.

7.4.2 Influencia de la adición de carbón vegetal en la textura óptica del coque. Otros ejemplos.

Con el fin de comprobar si los efectos observados en la textura óptica de los semicoques por la adición de carbón vegetal pudieran extrapolarse a escalas mayores, se ha realizado el estudio de textura óptica de muestras de coque obtenidas en hornos de mayor capacidad. Este trabajo se ha realizado en colaboración con el “*Laboratorio de Siderurgia – LaSid*” de la Universidad Federal de Rio Grande Do Sul (UFRGS) en Brasil y con el “*CANMET*” de Canadá.

Los coques de Brasil se han preparado en un horno de laboratorio de 1 kg de capacidad a 1000 °C (*Flores et al., 2017*) y los de Canadá en el horno semi-piloto de pared móvil de 18 pulgadas que existe en las instalaciones del CANMET con una temperatura en el centro de la carga de alrededor de 1100 °C (*MacPhee et al., 2009*).

La serie de brasil está compuesta por un carbón bituminoso de medios volátiles (21%bs; B) y carbón vegetal procedente de la recuperación de finos generados durante el proceso de la adecuación granulométrica del carbón vegetal (*moinha*; *Brasil Charcoal - BCH*) Tabla 7.12. El carbón vegetal se añade en proporciones de 3, 5 y 8% en masa con dos granulometrías (< 1mm - M; y 3-4 mm - G). La serie canadiense corresponde a un coque, preparado a partir de una mezcla compuesta por 2 carbones (70% de bituminoso de altos volátiles y 30% de bituminoso de bajos volátiles) con una reflectancia de la vitrinita de 1.16% a la que se añade un 5% de carbón vegetal fino con tamaño de partícula <-250mesh (<62µm - F), que se asemeja a las fracciones CH20 y CH80 usadas en este trabajo. Las principales características de los componentes de las mezclas se resumen en la Tabla 7.12.

Tabla 7.12.- Características principales de los carbones C (canadiense) y B (brasileño) y el carbón vegetal utilizado en las mezclas de Brasil.

Carbón	C	B	BCH
Rr Tv (%)	1,16	1,34	
MV (m% bs)	29,3	21,0	24,2
Cenizas (m% bs)	7,3	9,2	4,5
C Fijo (m% bs)	63,44	69,8	71,3
Composición elemental (m% cp)			
C	81,5	88,9	80,7
H	4,9	5,4	3,3
N	1,52	2,6	0,7
S _T	0,88	0,71	0,04
O _{dif}	3,9	2,0	15,3
Composición maceral (vol% mmf)			
Vitrinita	64,82	81,5	
Inertinita	31,21	18,5	
Liptinita	3,97	0	
Fluidez Gieseler			
Fmax (ddpm)	3513	944	
Ts (°C)	396		
Tf (°C)	448		
Tr (°C)	491		
Intervalo plástico (°C)	95		

MV = materia volátil, MM = contenido en materia mineral, m. = masa, dif = calculado mediante diferencia incluyendo el azufre orgánico, S_T = azufre total, bs= base seca, ct = combustible puro (base seca libre de cenizas).

Tanto en las series brasileña como en la canadiense aparecen zonas muy porosas de aspecto isótropo clasificadas como “vitrinita no coquizada”. Estas zonas aparecen integradas en la matriz (Figura 7.21b) o formando partículas,

que pueden llegar a ser de gran tamaño, estando total o parcialmente rodeadas de matriz o completamente aisladas. Estas partículas se pueden confundir fácilmente con las inclusiones inertes derivadas de la inertinita o el carbón vegetal por su aspecto poroso, pero tienen una porosidad más irregular que la asociada a la estructura vegetal y presentan bordes con signos de alteración. De hecho al observar los datos de la Figura 7.13 se observa que la vitrinita no coquizada disminuye al aumentar la cantidad de carbón vegetal, lo que sin duda debe atribuirse a las dificultades para distinguir ambos componentes en presencia de carbón vegetal.

El coque B de referencia tiene un 26,2% de inclusiones, de las cuales alrededor de un 10% corresponde a vitrinita no coquizada y un cuarto a inertes isótropos de alto relieve y gran tamaño. La matriz del coque está formada principalmente por texturas lenticulares (medias y gruesas) y fibrosas muy bien desarrolladas (Figura 7.20; Tabla 7.13 a,b) y la presencia de texturas isótropas y de mosaico siempre es inferior al 5,5% del total de la matriz. La incorporación de carbón vegetal a la pasta causa el aumento de las inclusiones orgánicas de alto relieve con la consiguiente disminución relativa de las de bajo relieve (Tabla 7.13). El aumento corresponde fundamentalmente a las inclusiones mayores de 80 μ m ya que el tamaño del carbón vegetal añadido tanto en los ensayos de granulometría fina (M) como los de gruesa (G) supera con mucho las 80 μ m. No se aprecia un efecto importante de fragmentación, y si lo hay, los fragmentos generados continúan superando las 80 μ m.

En la serie de coques brasileña no se observan cambios sistemáticos en la textura óptica de la matriz. El ITTM varía entre 15 y 17 y no se aprecia ninguna tendencia sistemática a aumentar o disminuir el tamaño de la textura óptica de la matriz con el aumento de carbón vegetal adicionado ni tampoco en relación al tamaño fino o grueso (Tabla 7.13). Recordemos que pese a la diferencia de tamaño entre el tamaño fino (< 1mm) y el grueso (3-4mm) ambos tamaños son bastante grandes.

Tabla 7.13.- Análisis de textura óptica (vol% Imm) de las series B y C. Los valores en negrita cursiva están referidos al porcentaje total de la muestra, los otros hacen referencia al porcentaje relativo a la matriz o inclusiones, dependiendo de su clase.

	<i>B</i>	<i>B3%M</i>	<i>B5%M</i>	<i>B8%M</i>	<i>B3%G</i>	<i>B5%G</i>	<i>B8G</i>	<i>C</i>	<i>C5%F</i>
MATRIZ	73,8	69,7	72,9	63,9	72,7	66,1	68,4	79,4	68,8
Isótropa	4,9	4,0	0,8	4,5	2,8	3,5	1,8	2,5	3,8
Isótropa	2,2	1,7	0,0	2,2	1,4	1,8	0,3	0,0	0,9
Incipiente (anisótropa)	2,7	2,3	0,8	2,2	1,4	1,8	1,5	2,5	2,9
Mosaico (anisótropa)	4,1	3,7	3,9	5,4	3,6	2,1	4,2	77,5	75,3
Mosacio fino	1,9	0,9	2,8	2,9	1,1	0,4	1,8	31,8	28,5
Mosaico medio	1,6	1,7	0,3	2,6	1,9	1,8	1,5	43,9	45,6
Mosaico grueso	0,5	1,2	0,8	0,0	0,6	0,0	0,9	1,8	1,2
Lenticular (anisótropa)	52,2	49,6	50,7	44,7	63,6	47,0	59,3	8,1	9,3
Lenticular fina	7,7	8,9	3,4	7,0	10,8	4,2	3,9	1,8	1,7
Lenticular media	20,5	20,7	16,8	19,8	25,0	20,5	19,2	3,8	3,2
Lenticular gruesa	24,0	19,9	30,5	17,9	27,8	22,3	36,2	2,5	4,4
Fibrosa (anisótropa)	38,8	42,7	44,5	45,4	30,0	47,3	34,7	11,9	11,6
Fibrosa fina	12,0	13,8	13,4	13,1	11,1	12,7	12,3	2,0	4,1
Fibrosa media	8,7	13,0	12,0	11,2	7,2	10,2	8,4	2,5	2,0
Fibrosa gruesa	18,0	15,9	19,0	21,1	11,7	24,4	14,1	7,3	5,5
INCLUSIONES	26,2	30,3	27,1	36,1	27,3	33,9	31,6	20,6	31,2
Inertes Orgánicos bajo relieve	65,4	54,3	43,6	51,4	54,8	40,7	33,1	89,3	80,8
Finos	16,2	9,9	9,0	7,9	14,1	7,6	6,5	19,4	23,1
Gruesos	49,2	44,4	34,6	43,5	40,7	33,1	26,6	69,9	57,7
Inertes Orgánicos de alto relieve	23,8	37,7	54,1	46,3	40,0	58,6	64,9	3,9	14,1
Finos	0,0	0,0	0,0	1,1	0,0	0,7	0,0	3,9	11,5
Medios	0,0	3,3	3,0	2,8	2,2	0,0	1,3	0,0	1,9
Gruesos	23,8	34,4	51,1	42,4	37,8	57,9	63,6	0,0	0,6
Inertes Diversos*	10,8	7,9	2,3	2,3	5,2	0,7	1,9	6,8	5,1
Vitrinita no coquizada	10,8	7,9	2,3	2,3	5,2	0,7	1,9	3,9	3,8
Carbón pirolítico	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,9	1,3
ITTM	10,7	10,7	12,0	11,3	9,4	12,4	10,7	3,8	3,5

La matriz del coque de referencia de Canadá está compuesta principalmente por texturas mosaico (77,5%), tal y como cabría esperar a partir de las clases de vitrinita de los carbones que componen la mezcla, mientras que las texturas lenticulares y fibrosas componen cada una alrededor del 10% de la matriz (Tabla 7.13, Figura 7.21a). Las partículas de inertinita raramente sobrepasan las 100 μm y están bien integradas dentro de la matriz mostrando bordes definidos. La proporción de inertes orgánicos de alto relieve en el coque de la

mezcla de referencia canadiense es baja y cabe esperar una distinción más fácil entre los inertes derivados de la inertinita de la mezcla y del carbón vegetal añadido. Con la adición de carbón vegetal se observa un incremento de las inclusiones de alto relieve sobre todo finas, que pasan de 3,9 a 11,5%. Este aumento es mayor que el 5% de carbón vegetal añadido por la menor densidad del aditivo. La incorporación de carbón vegetal causa una ligera disminución del índice de textura óptica (ITTM) de la matriz del coque que pasa de 5,20 a 4,85 (Tabla 7.13)

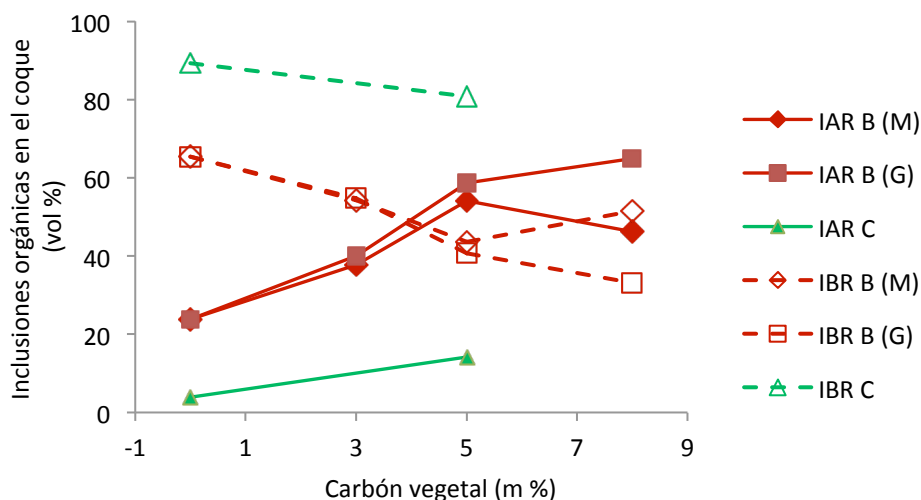


Figura 7.19.- Variación de las inclusiones orgánicas de alto relieve (IAR) y las de bajo relieve (IBR) con la adición de carbón vegetal para las series canadiense (C) y Brasileñas con adición de tamaño fino (BM) y tamaño grueso (BG).

En las mezclas elaboradas en el INCAR, los tamaños de partícula de carbón vegetal utilizados son considerablemente menores que los utilizados en las mezclas B. Esto explicaría que el efecto atribuido a la dispersión de inertes en la matriz favoreciendo la nucleación no resulte evidente cuando las partículas de carbón vegetal son muy grandes.

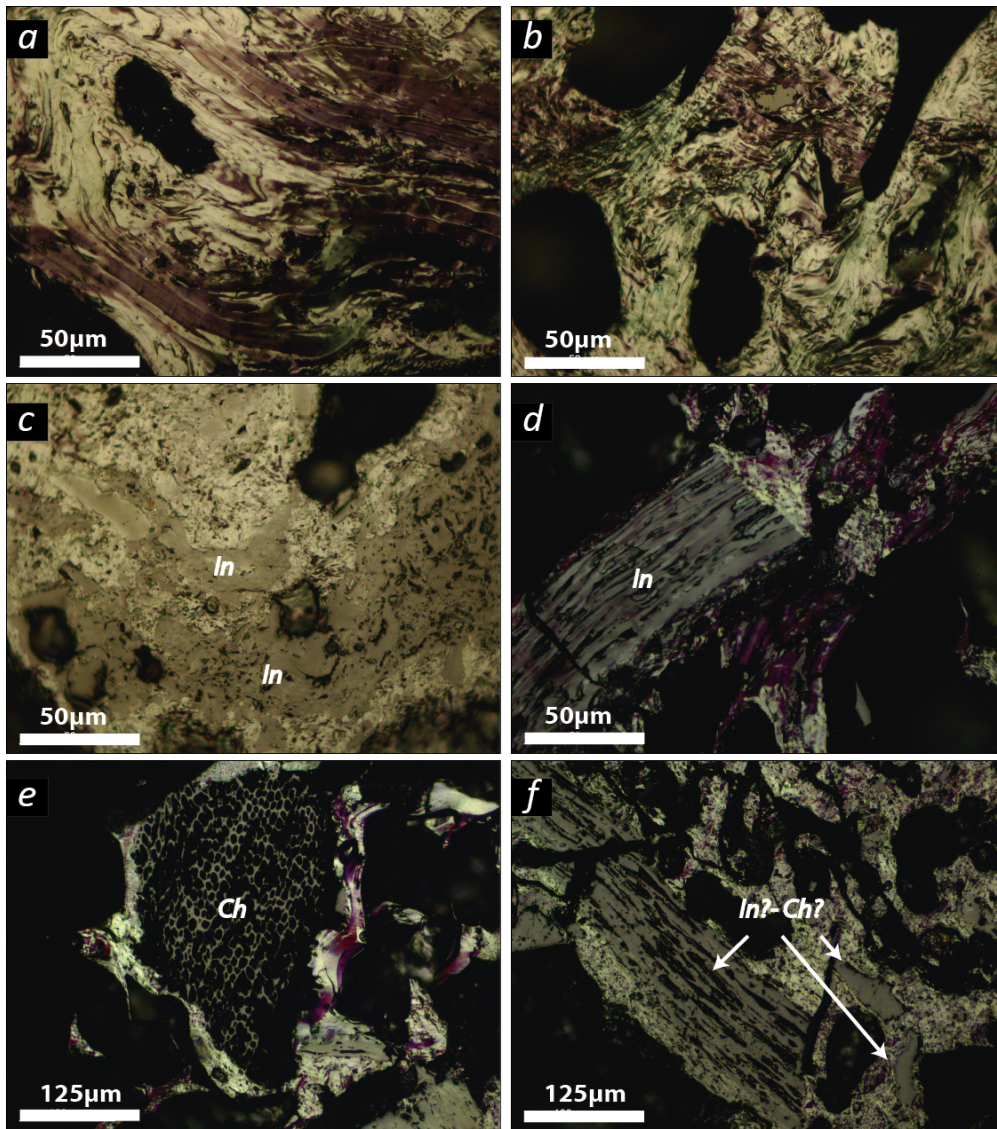


Figura 7.20.- Microfotografías de los coques de las series BM y BG. (a) y (b) texturas principales de la matriz; (c) y (d) inclusiones orgánicas de bajo relieve (inertinita); (e) inclusión de alto relieve (carbón vegetal); (f) inclusión de alto relieve indeterminada. Sf=semifusinita, Ch=Carbón vegetal, In=Inertinita.

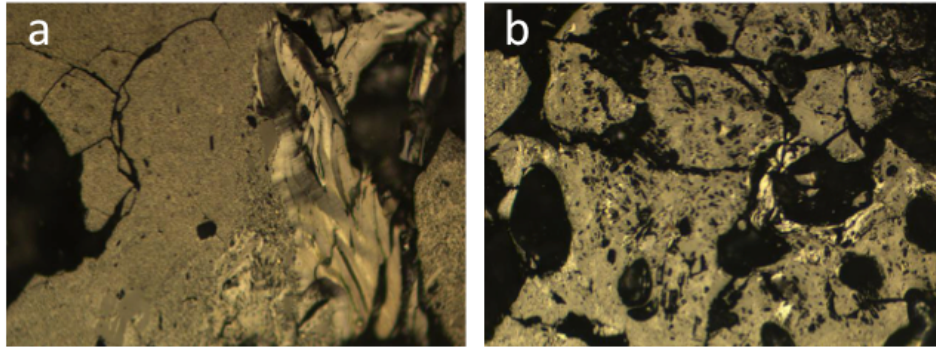


Figura 7.21.- Microfotografías de los coques de la serie canadiense (C). a) texturas principales de la matriz; b) inclusiones orgánicas finas de alto relieve rodeadas de zonas alta porosidad (vitrinita no coquizada).

7.5 Influencia de la adición de carbón vegetal en la micro-resistencia mecánica del coque

La resistencia mecánica del coque está determinada por la distribución de la porosidad y la presencia de grietas generadas internamente por cambios de presión/volumen, determinadas por las condiciones del proceso; y la cohesión en la matriz del coque, que dependen del rango del carbón y de sus propiedades plásticas (*Marsh and Clarke, 1986; Nakamura et al., 1978*). La degradación del coque tiene lugar de dos maneras: por fisuración y por abrasión. Los principales factores que influyen en el grado de fisuración del coque son: rango del carbón, velocidad de coquización, características de las baterías y variación de la densidad de carga, mientras que la resistencia a la abrasión y el grado de cohesión y, consecuentemente, la porosidad creada por evolución de los compuestos volátiles queda determinados durante la etapa plástica (*Loison et al., 1989*).

En esta etapa, tiene lugar un desarrollo adicional de la estructura porosa, principalmente de microporosidad, y una densificación del material de carbono. Por tanto, la etapa de formación del semicoque se puede considerar como “una

huella dactilar” del coque de alta temperatura que marcará sus propiedades finales.

Los ensayos de resistencia del coque generalmente utilizados en la industria (Micum, Drum Index, etc...) miden la fisuración, cohesión y/o abrasión del coque después de un periodo en el que este se somete a impactos mecánicos dentro de un tambor de acero. Aunque que se han encontrado correlaciones entre el “Drum index” y la micro-resistencia para algunos carbones (*Ching-Yi et al., 1984*), sin embargo, se ha observado, que carbones con una buena resistencia, en términos de índices industriales, no muestran buenos resultados de micro-resistencia (*Ching-Yi et al., 1984; Ragan et al., 1981*). La falta de correlación se debe a que las diferencias de escala de los ensayos muestran el comportamiento de dos modos de fracturación diferentes. El mecanismo del comportamiento mecánico de coques industriales o de coques obtenidos a una escala que simule las condiciones industriales está dominado por la fisuración, determinada por la estructura porosa y la distribución de fisuras y grietas que definen el tamaño del coque. También por las características de la matriz carbonosa como medio de propagación de la ruptura del material y por las interfaces entre matriz-inerte o entre componentes de la matriz. En coques obtenidos en las condiciones experimentales de un horno a escala de laboratorio como el utilizado, y evaluando la resistencia mediante el ensayo de micro-resistencia, la información deducida del comportamiento mecánico se limita a la cohesión de la matriz (componentes e interfaces) y de la porosidad de menor tamaño, que quedan reflejadas en la abrasividad.

En la Figura 7.22 se muestra, a modo de ejemplo, la variación de los índices de micro-resistencia en función de la duración del ensayo en la muestra BF. El índice (R1), que refleja la granulometría inicial (1 – 0,6mm) del coque decrece exponencialmente con el aumento del tratamiento mecánico. La ruptura de estas partículas de coque que constituyen la fracción R1 es rápida durante las primeras 300 vueltas. Entre las 300 y 500 revoluciones, R1 disminuye a menor velocidad, pasando la curva a una forma asintótica con la severidad del tratamiento. El índice R2, que ha aumentado rápidamente, debido a la desintegración de la fracción R1, alcanza un valor máximo para, a partir de aquí, decaer lentamente. La formación de finos (R3) aumenta progresivamente

durante todo el tratamiento mecánico y tiende a la linealidad. Esta fracción está alimentada tanto por la ruptura de partículas de R1 como de R2. El máximo observado en la curva del índice R2 se considera el punto de transición, en el cual se pasa de un efecto dominante de la ruptura de las partículas de R1 al efecto dominante de la ruptura de las partículas de la fracción R2. Esta forma de ruptura bimodal, es la tendencia que, en general, siguen todos los coques de carbón y derivados del carbón o del petróleo en el tratamiento mecánico.

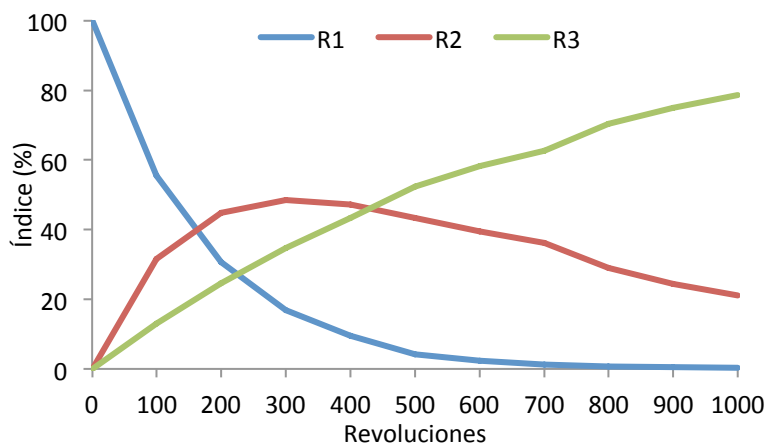


Figura 7.22 - Variación de los índices de micro-resistencia del coque obtenido a partir del carbón BF.

Para la comparación de coques mediante el ensayo de micro-resistencia, normalmente, se adopta un número de revoluciones próximo o superior al punto donde se produce el máximo de R2. Dado el número de muestras a evaluar en este trabajo, a partir de las curvas de tendencia obtenidas para la serie de coques BF, se decidió realizar los experimentos a 400 y 800 revoluciones para evaluar la resistencia de las tres series. El primero de estos dos puntos corresponde al número de revoluciones próximo al máximo, en el que hay un cierto equilibrio entre las fracciones R2 y R3 (cohesión y abrasión). El análisis a 800 revoluciones corresponde a una situación extrema en la que la

fracción inicial de coque (R1) es mínima (<2%) y la degradación mecánica favorece la formación de finos.

Los índices de micro-resistencia a 400 y 800 revoluciones para las series de coques BF, MF y AF se encuentran en la Tabla 7.14. Si bien existen numerosos artículos en los que se estudia la idoneidad de un determinado aditivo o la comparación entre aditivos de diferente naturaleza para su uso en coquización, estableciendo cambios de la textura óptica con la micro-resistencia del coque, no hay unanimidad en qué índice es el que refleja más adecuadamente la resistencia de la matriz de un coque metalúrgico obtenido a escala de laboratorio (*Ruiz et al., 1990*). En este trabajo, y por similitud con coques metalúrgicos obtenidos en otros laboratorios, se adopta la generación de finos, índice R3, como criterio de calidad de los coques (*Ruiz et al., 1990*).

Con el tratamiento mecánico a 400 revoluciones, el coque BF es el que mantiene un mayor contenido de la fracción R1 (9.5% vs. 6.7 y 5.6% para MF y AF, respectivamente) y el coque degradado se distribuye de forma uniforme entre las dos fracciones de menor tamaño (Figura 7.23). El coque MF es el que genera la mayor proporción de partículas de tamaño intermedio (R2 = 54.1%) y, por tanto, el que genera menos finos (R3 = 39.2%). Por su parte, el coque AF es el que presenta la cantidad mayor de finos (R3 = 48.7%) y una cantidad similar de la fracción R2 (45.7%).

Tabla 7.14 - Índices de micro-resistencia mecánica a 400 y 800 revoluciones de las series de coques BF, MF y AF; R1 (1-0,6mm) R2 (0,6-0,212mm), R3 (<212mm).

Coque	CH (%)	R1-400	R2-400	R3-400	R1-800	R2-800	R3-800
BF		9,50	47,15	43,36	0,73	28,95	70,32
BF CH212 2%	2	9,36	51,45	39,20	1,40	35,56	63,04
BF CH212 5%	5	10,20	49,93	39,88	1,44	34,56	63,99
BF CH212 10%	10	9,98	51,62	38,40	1,17	32,82	66,00
BF CH212 15%	15	8,00	48,74	43,25	1,11	29,46	69,43
BF CH80 2%	2	7,86	51,62	40,52	1,10	34,28	64,63
BF CH80 5%	5	9,60	49,84	40,56	1,55	32,09	66,36
BF CH80 10%	10	7,61	48,78	43,61	1,12	29,76	69,11
BF CH80 15%	15	6,17	46,59	47,25	1,00	27,50	71,50
BF CH20 2%	2	7,50	50,46	42,05	1,02	31,65	67,33
BF CH20 5%	5	10,43	49,13	40,44	1,55	34,41	64,03
BF CH20 10%	10	5,73	47,43	46,84	1,20	30,37	68,42
BF CH20 15%	15	5,61	44,42	49,97	1,27	28,24	70,50
MF		6,74	54,06	39,19	0,88	34,85	64,27
MF CH212 2%	2	6,20	53,27	40,52	0,81	32,71	66,49
MF CH212 5%	5	4,18	48,27	47,55	0,60	25,99	73,42
MF CH212 10%	10	3,92	47,78	48,30	0,60	24,73	74,67
MF CH212 15%	15	3,47	46,33	50,21	0,58	25,35	74,07
MF CH80 2%	2	4,86	49,72	45,41	0,78	28,03	71,20
MF CH80 5%	5	4,61	48,04	47,35	0,87	25,69	73,44
MF CH80 10%	10	3,35	42,99	53,66	0,64	20,12	79,23
MF CH80 15%	15	3,30	42,66	54,05	0,53	19,24	80,23
MF CH20 2%	2	4,61	53,87	41,53	0,48	29,00	70,52
MF CH20 5%	5	4,06	49,00	46,94	0,69	30,50	68,81
MF CH20 10%	10	2,64	43,71	53,65	0,57	24,79	74,65
MF CH20 15%	15	3,08	44,08	52,84	0,78	26,22	73,00
AF		5,63	45,71	48,66	1,21	33,25	65,55
AF CH212 2%	2	5,79	45,66	48,55	1,64	29,62	68,74
AF CH212 5%	5	6,38	46,07	47,55	1,55	27,77	70,68
AF CH212 10%	10	6,37	42,93	50,70	1,50	25,03	73,47
AF CH212 15%	15	5,33	43,84	50,83	1,37	24,11	74,52
AF CH80 2%	2	3,28	38,50	58,22	0,89	18,77	80,34
AF CH80 5%	5	3,20	39,42	57,38	0,71	22,01	77,28
AF CH80 10%	10	3,75	41,19	55,06	0,83	18,61	80,56
AF CH80 15%	15	3,90	39,31	56,79	1,14	17,95	80,91
AF CH20 2%	2	4,03	41,64	54,33	1,07	22,19	76,74
AF CH20 5%	5	4,27	43,68	52,05	0,98	22,42	76,60
AF CH20 10%	10	4,91	39,07	56,03	1,30	21,69	77,01

AF CH20 15%	15	4,01	39,36	56,63	1,27	20,66	78,07
-------------	----	------	-------	-------	------	-------	-------

En la Figura 7.24 se muestra la variación del índice R_3 a 400 revoluciones para las tres series de mezclas de carbón – carbón vegetal. En general, la adición de carbón vegetal produce una mayor generación de finos en los coques de las series MF y AF, lo que está en consonancia con la baja resistencia mecánica de este aditivo. El coque producido a partir de las mezclas con BF muestra una excepción a esta tendencia general. Para esta serie, los coques producidos con adiciones del 2 y 5%, , incluso una adición del 10% de CH212 o CH80, generan menos finos que el coque de referencia. Solamente la adición de grandes cantidades de carbón vegetal en las fracciones CH80 y CH20 influye de manera negativa en la resistencia a la abrasión de las partículas de coque. Para todos los casos, la disminución de tamaño las partículas de carbón vegetal favorece la generación de finos (R_3).

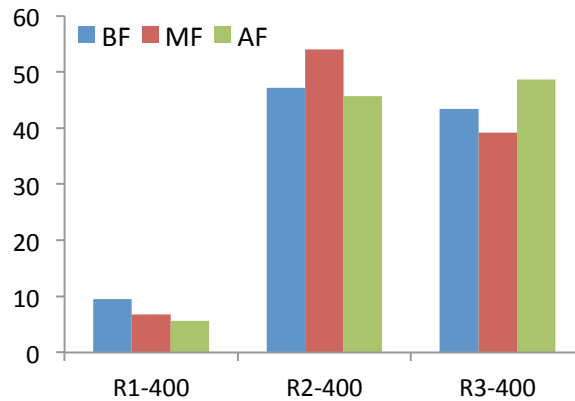


Figura 7.23 - Variación de los índices de micro-resistencia después de 400 revoluciones de los coques obtenidos a partir de los tres carbones base.

Los datos obtenidos a partir del tratamiento mecánico a 800 revoluciones, muestran tendencias similares a las descritas en el tratamiento a 400

revoluciones (Figura 7.25), aunque si existen diferencias en los coques de los carbones de partida. De los tres coques, el más débil en estas condiciones, es el BF con una formación mayor de finos ($R_3 = 70,3\%$), mientras que los coques MF y AF tienen valores similares de R_3 de 64,3 y 65,6%, respectivamente. La comparación de estos índices para los coques sin carbón vegetal y las mezclas muestran diferentes comportamientos dependiendo del tipo de carbón de referencia.

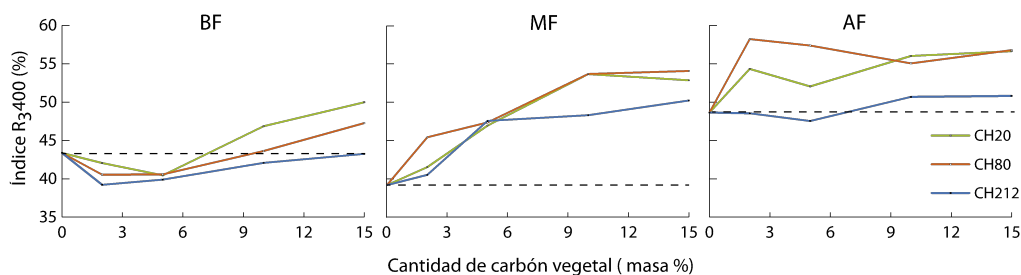


Figura 7.24 - Variación del índice R3 de los coques de las series BF, MF y AF a 400 revoluciones.

La adición de pequeñas cantidades de carbón vegetal (2-5% en peso) al carbón BF, al igual que a 400 revoluciones, aumenta la micro-resistencia del coque, especialmente cuando se añade la fracción CH212. A medida que la cantidad de carbón vegetal crece, el índice R_3 crece de manera progresiva, alcanzando valores similares o ligeramente superiores a los del coque de referencia (Figura 7.25). En los coques de las series MF y AF, la adición de carbón vegetal produce un debilitamiento del coque. En la serie MF, al igual que a 400 revoluciones, la disminución es progresiva a medida que aumenta la proporción de carbón vegetal. Una tendencia similar se observa en la serie AF con la adición de la fracción de mayor tamaño, mientras que las fracciones CH80 y CH20 causan una reducción súbita de la micro-resistencia mecánica, que tiende después a mantenerse con sucesivas adiciones.

Aunque de modo general, el tamaño de partícula del carbón vegetal no parece tener un efecto importante en la micro-resistencia de la serie BF, se puede concluir que la intermedia (CH80) es la que tiene un mayor efecto sobre la micro-resistencia, seguida de la fracción CH20, siendo la fracción de mayor tamaño (CH212) la que menos impacto causaría.

Como es habitual en series complejas de carbones y coques, no se encontró un grado alto de correlación entre los índices de micro-resistencia y la textura óptica de la matriz, que en gran medida es responsable del grado de cohesión de ésta (*Marsh and Clarke, 1986*), ya que otros factores como la porosidad de las partículas y el grado de interconexión de los inertes y la matriz (interface) contribuyen a la formación de centros de ruptura del material. Sin embargo, en el tratamiento a 400 revoluciones, se puede observar un cierto grado de dependencia entre el índice R1, que refleja la ruptura primaria del material, y el índice de tamaño textural medio de la matriz (ITTM; Figura 7.26).

En el tratamiento a 800 revoluciones también se observa una relación entre la textura óptica y el índice R3 (Figura 7.27). La tendencia general, tanto para el R1 400 como para el R3 800, implica una resistencia menor de los coques con menor ITTM. El carbón BF, aunque con baja fluidez y con la mayor proporción de inertes, es el que da lugar a un coque con una matriz principalmente compuesta por dominios lenticulares o también denominados flujo granular. Este tipo de textura está formada por mosaicos coalescidos e interconectados los unos con los otros a nivel molecular, formando una interfaz bien consolidada; además la distribución aleatoria de estos mosaicos inhibe la propagación de fisuras a través de la matriz. Este carbón, también, es el que tiene menos contenido en oxígeno, es decir que su estructura macromolecular está menos funcionalizada y, por tanto, la incorporación de inertes con alto contenido en oxígeno puede ser mejor asimilada. La matriz del coque MF está compuesta principalmente por texturas de mosaico granular, que forman una red más débil que las de mosaico lenticular (*Marsh and Clarke, 1986*) y que no experimentan una reducción de tamaño tan brusca, como se comenta en el apartado 7.4. Por tanto en la serie MF, los cambios en la micro-resistencia deben de ser provocados por el aumento de la interface entre la matriz y las inclusiones inertes.

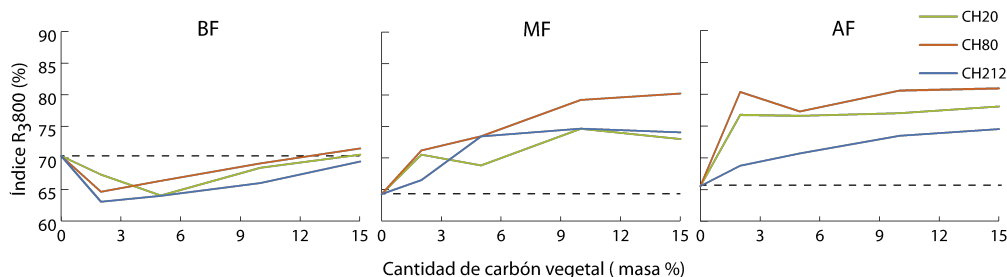


Figura 7.25 - Micro-resistencia mecánica de las series de coques BF, MF y AF; expresada mediante el Índice R3 a 800 revoluciones.

La incorporación de aditivos activos en la etapa plástica del carbón como alquitrán, brea y derivados del petróleo tienen un efecto positivo en la resistencia mecánica, debido a que poseen las características químicas adecuadas para interactuar con el carbón en estado fluido y ayudar a la integración de las partículas de inertes (*Ragan and Marsh, 1981*).

En el caso del carbón vegetal y otros inertes orgánicos, la dispersión de estos componentes en la matriz tiene un efecto negativo, ya que representan centros de discontinuidad que pueden impedir el crecimiento de las estructuras grafiticas, resultando en una menor cohesión y una fractura más fácil. Los propios inertes del carbón actúan del mismo modo.

En relación al tamaño de las partículas agregadas, en un primer estadio, se postuló que las partículas inertes de tamaño pequeño (micrinita, inertodetrinita) tenían un efecto positivo en la resistencia del coque, porque debido a su tamaño se integran fácilmente dentro de la matriz (*Mackowsky, 1977*); por el contrario, partículas superiores a 50 μm podrían favorecer la propagación de fracturas, provocando reducción de la resistencia mecánica (Figura 7.28). Estudios más recientes indican que la adición de partículas de biomasa leñosa de tamaño superior a 1 mm tienen un efecto nulo o incrementan la resistencia mecánica, mientras que la adición de partículas de tamaño inferior la disminuye (*MacPhee et al., 2009; Matsumura et al., 2008; Ng et al., 2011*). En el ejemplo de la adición de 5% de carbón vegetal a la mezcla de

carbón canadiense mencionado en el apartado 7.4.2 la disminución de la resistencia mecánica según los datos del CANMET fue de CSR=63.5 en la mezcla de referencia a 49.7 con la adición de 5% de carbón vegetal, lo que supone un importante deterioro de las propiedades mecánicas del coque. Esto se produce si las partículas de inertes en la etapa plástica quedan en contacto representan una discontinuidad, distorsionando las interfaces inerte-matriz y debilitando el coque.

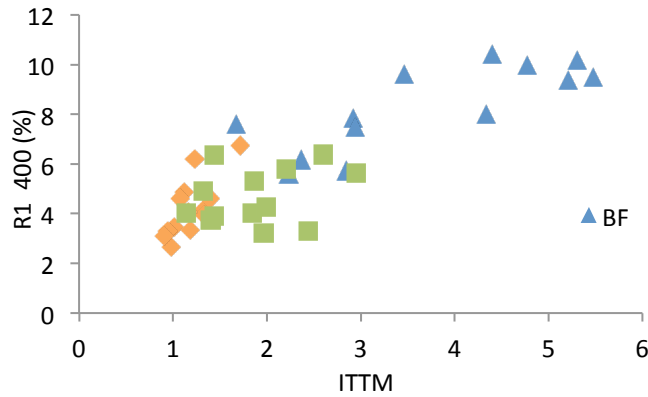


Figura 7.26 - Variación del índice R1 y el Índice de tamaño textural medio de la matriz de los coques a 400 revoluciones .

En este trabajo se encuentra que la adición partículas orgánicas inertes en las mezclas produce una mejora o una reducción de la micro-resistencia mecánica de los coques, dependiendo del tipo de carbón utilizado. Por tanto, la estructura macromolecular del carbón, su capacidad para el desarrollo de los componentes de la matriz y para asimilar la incorporación de inertes son claves a la hora de formular una mezcla adecuada con carbón vegetal u otro tipo de aditivos inertes.

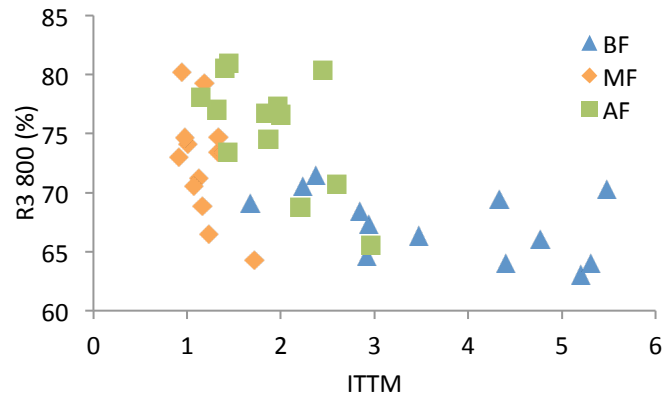


Figura 7.27 - Variación del índice R3 y el Índice de tamaño textural medio de la matriz de los coques a 800 revoluciones.

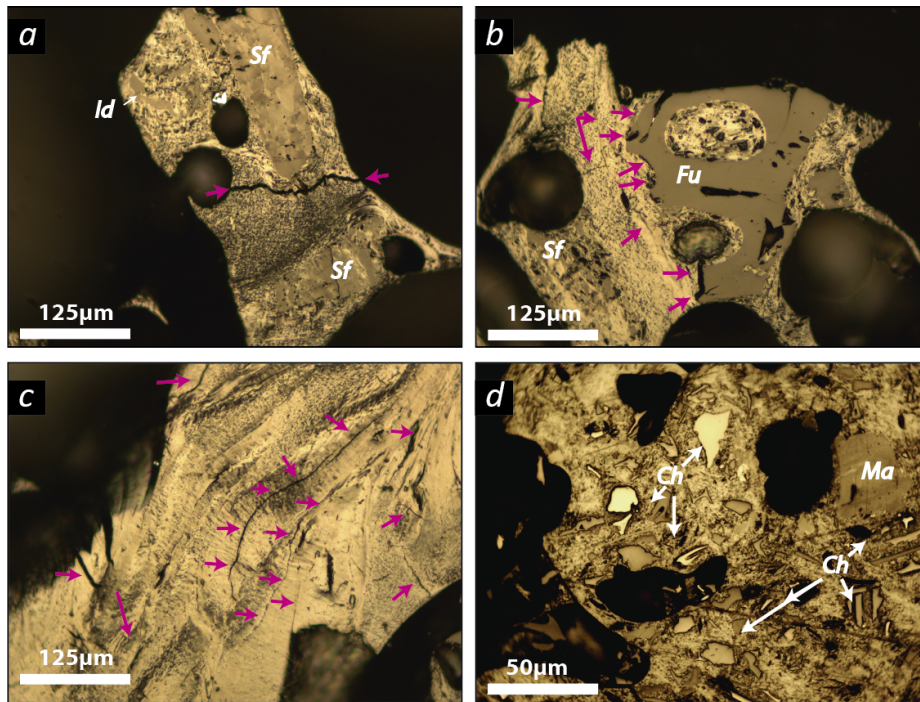


Figura 7.28 - Microfotografías de los coques de la serie BF y MF. Las flechas rosas indican fracturas o zonas de debilidad mecánica. a) BF, fractura en matriz de granular fina próxima inclusión inerte; b) BF, Fracturas y zonas de debilidad en la interface entre inclusión inerte y matriz granular; c) BF, fracturas que siguen la orientación de las texturas fibrosas de gran tamaño; d) MFCH20 15%, inclusiones inertes de pequeño tamaño bien asimiladas por la matriz, impidiendo la propagación de fracturas.

7.6 Influencia de la adición de carbón vegetal en la reactividad en atmosfera de CO₂

En la Tabla 7.15 se pueden observar los principales parámetros extraídos de los ensayos de reactividad de las diferentes fracciones de carbón vegetal y de los coques producidos a partir de las mezclas estudiadas. Aunque las tres fracciones de carbón vegetal utilizadas para su incorporación al carbón presentan una reactividad muy elevada se observan ciertas diferencias con la variación del tamaño de partícula. Al disminuir el tamaño se produce un ligero aumento de la conversión (X) de 92,5% a 96,4%, y la reactividad máxima (R_{\max}) de 6,72 a 9,99 % min^{-1} y una disminución de la temperatura a la que se produce el máximo de reactividad. Cuando el horno alcanza la temperatura máxima de 1000°C el carbón vegetal ya ha alcanzado los valores de conversión máximos (Figura 7.29). La tendencia a aumentar la reactividad con la disminución del tamaño de partícula en experimentos realizados en termobalanza se ha observado con anterioridad (Méndez *et al.*, 2003) debido fundamentalmente a que la gasificación sigue un modelo de núcleo decreciente que hace que las partículas de mayor tamaño tarden más tiempo en consumirse si hay limitaciones difusionales.

En cuanto a los coques de referencia, AF es el menos reactivo con un grado de conversión de 41,2% y una reactividad máxima de 0,486% min^{-1} . El coque BF presenta una reactividad algo superior con una X = 58,4% y $R_{\max} = 0,765\% \text{ min}^{-1}$. El MF es el más reactivo de todos con unos valores de conversión y reactividad máxima (87,8% y 2,910% min^{-1} , respectivamente) muy superiores en comparación a los otros dos coques. Estas diferencias en la reactividad producen diferentes respuestas cuando se incorpora el carbón vegetal a las muestras. En el caso de BF y AF, la adición del carbón vegetal produce un incremento tanto en la reactividad como en el grado de conversión de los coques.

Tabla 7.15- Parámetros de gasificación correspondientes a las diferentes fracciones de carbón vegetal y a las series de coques aditivados BF, MF y AF.

Muestra	CH (m %)	X _{max}	R _{max}	X en R _{max}	T en R _{max}	t en R _{max}	X ₁₀₀₀	X ₁₀₀₀₊₃₀	X ₁₀₀₀₊₆₀
CH212		92,46	6,72	70,76	986,64	25,0	92,38	92,37	92,32
CH80		95,69	8,59	80,80	975,58	24,0	95,65	95,48	95,44
CH20		96,35	9,99	83,09	963,59	22,5	95,32	0,00	0,00
BF	0	58,40	0,76	8,92	1000,00	33,0	7,40	27,70	41,69
BF-CH212	2	68,27	1,01	10,43	999,99	30,5	10,93	35,57	51,16
BF-CH212	5	71,61	1,21	11,64	999,93	29,5	13,44	40,29	55,83
BF-CH212	10	73,08	1,44	14,80	999,96	30,0	13,44	45,12	59,31
BF-CH212	15	74,47	1,56	14,96	999,82	29,0	13,44	47,93	61,75
BF-CH80	2	68,87	1,05	10,47	999,99	30,5	10,99	36,44	52,10
BF-CH80	5	74,59	1,26	12,61	999,96	30,0	13,87	42,65	58,93
BF-CH80	10	78,72	1,52	14,17	999,58	28,5	13,87	49,40	65,30
BF-CH80	15	80,43	1,61	16,05	999,92	29,5	13,87	51,62	67,06
BF-CH20	2	66,85	1,01	11,23	1000,01	32,0	10,93	35,24	50,47
BF-CH20	5	74,90	1,35	13,69	1000,00	31,0	13,44	44,20	60,18
BF-CH20	10	74,51	1,65	14,00	999,82	29,0	13,44	47,60	61,68
BF-CH20	15	74,80	1,88	15,33	999,59	28,5	13,44	49,33	62,39
MF	0	87,82	2,91	17,13	996,24	26,0	30,99	75,66	85,79
MF-CH212	2	88,31	2,72	15,95	995,77	26,0	10,93	72,42	84,83
MF-CH212	5	87,77	3,02	18,41	995,61	26,0	13,44	75,11	84,97
MF-CH212	10	89,10	3,19	19,96	995,48	26,0	13,44	76,40	86,22
MF-CH212	15	90,72	3,50	22,34	995,88	26,0	13,44	80,15	88,58
MF-CH80	2	87,07	3,17	18,35	995,92	26,0	10,99	75,31	84,52
MF-CH80	5	86,90	3,29	19,43	995,85	26,0	13,87	76,77	84,98
MF-CH80	10	88,33	3,75	22,43	995,84	26,0	13,87	80,91	87,02
MF-CH80	15	88,10	3,61	21,57	996,10	26,0	13,87	80,60	87,05
MF-CH20	2	87,51	3,13	17,88	996,08	26,0	10,93	76,43	85,51
MF-CH20	5	88,71	3,17	17,91	995,98	26,0	13,44	76,85	86,31
MF-CH20	10	88,46	3,49	19,87	995,97	26,0	13,44	77,92	86,32
MF-CH20	15	90,18	3,33	20,19	996,00	26,0	13,44	76,64	86,88
AF	0	41,13	0,49	5,48	1000,00	32,5	4,75	17,48	27,04
AF-CH212	2	44,25	0,59	6,50	1000,01	31,5	6,20	21,52	31,50
AF-CH212	5	54,32	0,82	6,51	999,08	26,5	10,06	27,45	38,83
AF-CH212	10	57,48	1,19	10,20	1000,00	26,5	10,06	35,24	45,38
AF-CH212	15	67,94	1,47	12,07	996,78	26,5	10,06	41,90	54,16
AF-CH80	2	44,81	0,52	5,42	1000,00	31,5	5,16	18,79	29,09
AF-CH80	5	52,62	0,66	6,47	999,95	30,0	7,13	23,63	35,54
AF-CH80	10	61,77	0,95	8,75	999,65	28,5	7,13	31,52	44,63
AF-CH80	15	72,10	1,47	11,01	1000,14	26,5	7,13	44,35	57,78
AF-CH20	2	51,19	0,64	6,06	1000,00	31,0	6,20	22,43	34,27
AF-CH20	5	64,85	1,22	9,29	999,64	28,5	10,06	35,48	48,66
AF-CH20	10	70,14	2,05	13,33	999,33	26,5	10,06	49,03	59,99
AF-CH20	15	69,53	2,56	16,38	999,45	26,5	10,06	51,33	60,67

X₁₀₀₀= Conversión alcanzada a 1000 °C, X₁₀₀₀₊₃₀= Conversión alcanzada a 1000 °C + 30 minutos de etapa isotérmica;
X₁₀₀₀₊₆₀= Conversión alcanzada a 1000 °C + 60 minutos de etapa isotérmica.

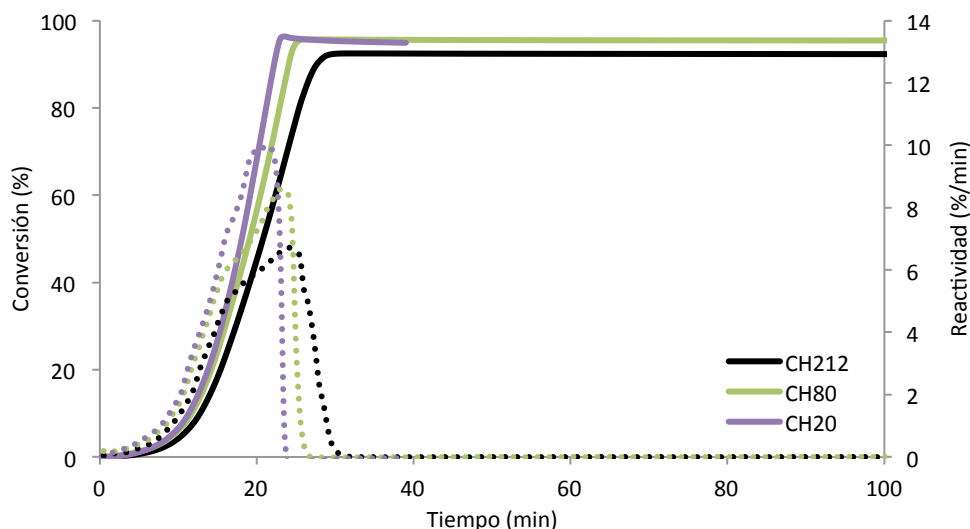


Figura 7.29 - Evolución del grado de conversión y de la reactividad al CO₂ de las fracciones de carbón vegetal.

En la serie BF, se aprecia una reacción más rápida con la adición de carbón vegetal. La adición de un 2% de carbón vegetal produce un salto importante en el grado de conversión, aumentando en más de 10 puntos (de 58,4 a \cong 68%). Para adiciones mayores al 5% de carbón vegetal, el grado de conversión se estanca ligeramente por encima del 70% o crece más lentamente, alcanzando el 80,4% de X_{\max} en la muestra BFCH80 15% (Figura 7.30). Por otra parte, la reactividad máxima sí aumenta progresivamente, siendo mayor cuanto menor es el tamaño de carbón vegetal, para una misma cantidad de CH. Este pico de reactividad en todos los casos se produce cuando la muestra ya ha alcanzado la temperatura máxima de 1000°C, aunque se puede observar que se produce antes al aumentar la cantidad de carbón vegetal.

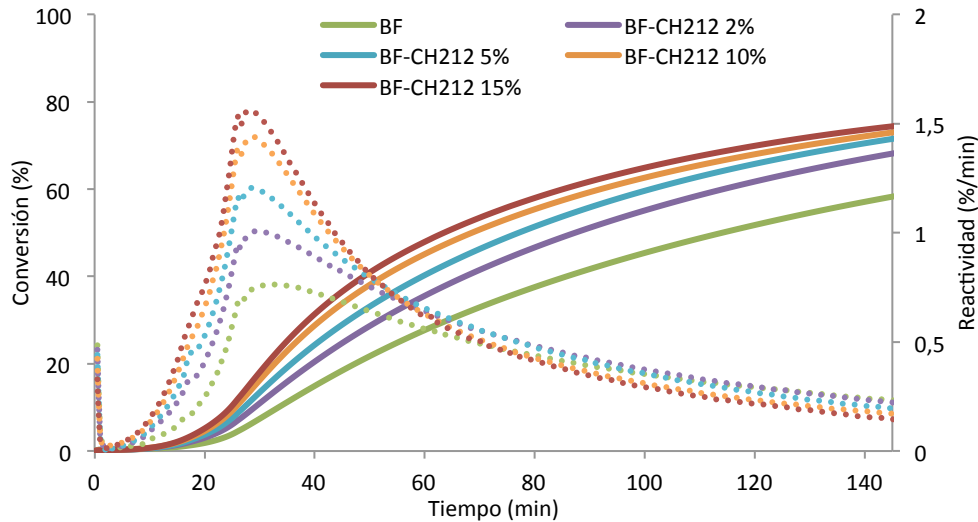


Figura 7.30 - Evolución del grado de conversión y de la reactividad al CO_2 de los coques de la serie BF-CH212.

El aumento del grado de conversión en las muestras de la serie AF es progresivo, alcanzando un grado máximo de conversión de alrededor del 70%. En el caso de la fracción fina CH20, el 70% de conversión se alcanza con la adición del 10% de carbón vegetal, manteniéndolo al aumentar la adición hasta el 15%. En este carbón la R_{max} se muestra muy influenciada por la cantidad y el tamaño de partícula de los aditivos. Se observa como con la adición de un 15% de CH212 la R_{max} produce un aumento de casi el triple respecto a su valor inicial. En el caso del CH20, la R_{max} aumenta más de cinco veces su valor inicial cuando se añade un 15%. Este aumento en el pico de reactividad va acompañado por un adelanto en el tiempo en el que se alcanza este pico, acercándose al instante en el que el horno alcanza la temperatura máxima.

El comportamiento de la serie MF es completamente distinto a las dos anteriores. En estas mezclas se observa como la adición de carbón vegetal prácticamente no produce ningún efecto sobre el grado de conversión del coque, ya que este es muy similar al del carbón vegetal y solo aumenta de un 87,8% inicial, a un máximo de 90,70% (Figura 7.31) en el caso de la muestra MFCH212 15%. En los datos mostrados en la Tabla 7.15 se muestra como estos

coques alcanzan prácticamente su grado de conversión máximo a los 60 minutos de entrar en la etapa isotérmica, manteniéndose prácticamente invariable durante la hora siguiente. Respecto a la reactividad máxima, sí que se aprecia una cierta tendencia positiva con el aumento de la cantidad de CH, aunque no parece guardar relación con el tamaño de las partículas. El tiempo y la temperatura a la que se produce este pico se mantienen invariables; ya que este máximo en la reactividad se produce en el momento en el que el horno alcanza su máxima temperatura (minuto 81).

En Resumen, tal y como se esperaba, se observa que la adición de carbón vegetal produce un aumento en la reactividad los coques. Este aumento de la reactividad puede ser mayor o menor en función de la reactividad del carbón, afectando en mayor medida a los carbones menos reactivos. Se observa que con el aumento de la cantidad de carbón vegetal el grado de conversión de los coques es mayor, hasta alcanzar un máximo que se mantiene estable y depende del carbón. Tal y como indican los valores de X_{max} mostrados en la Tabla 7.15 el tamaño de partícula no parece tener un gran impacto sobre la conversión final. En cambio, el aumento en la reactividad máxima sí que está muy condicionado por la fracción del CH incorporado a la mezcla. Este aumento en la reactividad también provoca un desplazamiento del pico a estadios más tempranos e incluso a temperaturas ligeramente inferiores. Esta relación entre el aumento de la reactividad con la disminución del tamaño de partícula es debida al aumento del área superficial de las partículas de CH y al aumento de la superficie de contacto entre la matriz y las inclusiones, que genera poros y zonas de debilidad por donde el CO_2 puede atacar fácilmente (*Matsumura et al., 2008*).

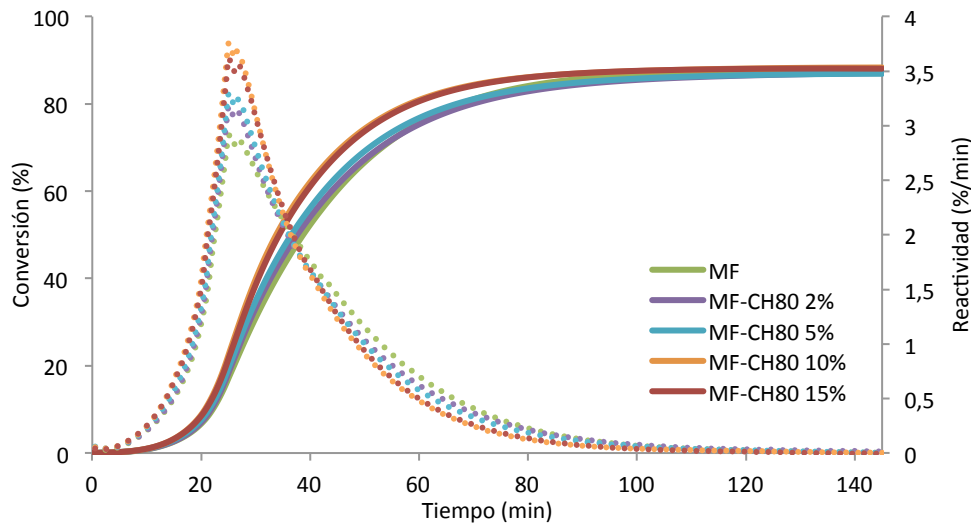


Figura 7.31 - Evolución del grado de conversión y de la reactividad al CO₂ de los coques de la serie MF-CH80.

Si extrapolamos el grado de conversión que deberían tener los carbones en función de la reactividad del carbón y el carbón vegetal por separado se obtienen unos valores inferiores a los que se presentan en los experimentos realizados, indicando que existe una cierta interacción entre el carbón y el carbón vegetal que produce un aumento en la reactividad general de la mezcla. Si bien es conocido que la dispersión y la alcalinidad de las cenizas tienen un efecto catalítico sobre la reacción de gasificación del coque (*Kaczorowski et al., 2007; MacPhee et al., 2009; Ng et al., 2011; Ryan et al., 1997*), que provoca un aumento en la reactividad, existen otros parámetros como la textura óptica y la distribución de la porosidad que tienen influencia en la reactividad (*Walker et al., 1959*). En este estudio se ha utilizado un carbón vegetal con un contenido en cenizas menor al de los carbones, por lo tanto se deduce que el incremento en la reactividad debe estar producido por otras causas.

Además del aumento de la superficie de contacto de la matriz-inclusiones y el aumento de la superficie específica relacionado con el tamaño de las partículas añadidas, la adición de carbón vegetal provoca una disminución del tamaño de la textura óptica de la matriz del coque (Apartado 7.3.1). Esta

disminución afecta principalmente a las texturas de mayor tamaño, aumentando así la cantidad de matriz isótropa y de mosaico fino. El deterioro de las texturas lenticulares y de mosaico en favor de dominios de menor tamaño aumenta la reactividad (*Chiu, 1982; Patrick et al., 1973*). Tal y como establece Fujita et al. (1983) la escala relativa de reactividad para los diferentes componentes del coque es: inertes > matriz isotropa > dominios mosaico > dominios lenticulares > dominios fibrosos.

En la Figura 7.32 se muestran las relaciones entre la X_{\max} , la R_{\max} y el ITTM de los semicoques de las tres series analizadas. Se observa cómo el aumento de la reactividad va ligado al deterioro textural de la matriz provocado por la adición de partículas de carbón. Las texturas lenticulares y fibrosas presentes en los carbones AF (ITTM ≈ 3) y BF (ITTM $\approx 5,5$) van siendo reemplazadas progresivamente por texturas de mosaico fino que son más reactivas. Por otra parte, la matriz del coque MF, al estar compuesta por texturas de mosaico, se ve menos afectada por la adición de partículas inertes, explicando así su alta reactividad de partida y la poca variación que experimenta su reactividad con la adición de carbón vegetal.

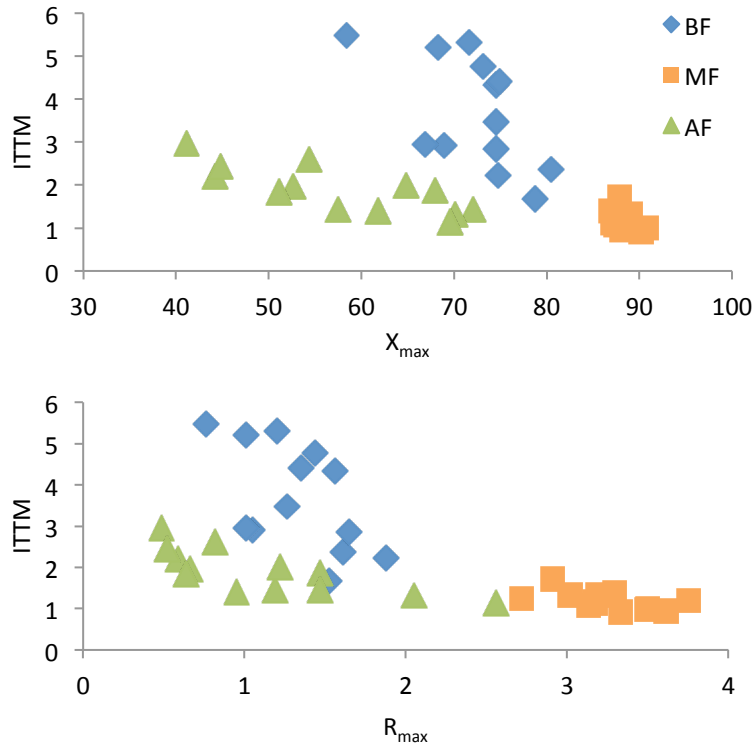


Figura 7.32.- Variación de la conversión (X_{max} ; %) y la reactividad (R_{max} ; %/min) en función del Índice de tamaño textural medio de la matriz de las series de coques elaboradas.

En el ejemplo de la adición de carbón vegetal de dos tamaños diferentes M (<1mm) y G (3-4mm) a un carbón brasileño (B) mencionado en el apartado 7.4.2, la adición de carbón a la mezcla causa un aumento en la reactividad. La reactividad a CO_2 pasa de $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ en la mezcla de referencia a $1,7$; $2,4$ y $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ al añadir 3, 5 y 8% respectivamente de carbón vegetal de tamaño fino (Flores et al., 2017). Este aumento es menor $1,8$; $1,6$ y $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ para cantidades equivalentes añadidas de carbón vegetal grueso, indicando que no solo la cantidad de carbón vegetal añadido, sino también su tamaño tiene una influencia en la reactividad en coques preparados a mayor escala. En el ejemplo de la adición de 5% de carbón vegetal a la mezcla de carbón canadiense

mencionado en el apartado 7.4.2 la variación de la reactividad según los datos del CANMET fue de CRI=25,4 en la mezcla de referencia a 32,2 con la adición de 5% de carbón vegetal, lo que supone un importante aumento de la reactividad a CO₂.

7.6 Resumen y Conclusiones

El estudio sistemático de la adición de carbón vegetal de granulometría controlada a carbones coquizables ha mostrado la existencia de diferencias importantes en la fluidez de las mezclas, la reactividad, la resistencia mecánica y en desarrollo de la textura óptica de la matriz de los semicoques correspondientes.

La pérdida de fluidez en las mezclas con la adición de carbón vegetal no depende únicamente del rango del carbón de partida y de las propiedades plásticas de la vitrinita, sino también de la cantidad de inertinita y de si el carbón presenta un balance de componentes reactivos/inertes óptimo. Los carbones con un menor balance de componentes reactivos han mostrado mayor capacidad para incorporar carbón vegetal con un menor deterioro de sus propiedades plásticas.

La reducción en la fluidez viene acompañada de un acortamiento en el intervalo plástico, provocado principalmente por el aumento de la temperatura de reblandecimiento y un ligero decrecimiento en la temperatura de resolidificación de la masa fluida a semicoque.

La reducción de la fluidez con la adición de carbón vegetal también está relacionada con el tamaño de partícula del carbón vegetal. Se ha observado que cuanto menor es el tamaño de partícula del aditivo inerte mayor es la pérdida de fluidez.

La incorporación de carbón vegetal en el rango de tamaños escogidos en este trabajo ha provocado la reducción de la textura óptica de la matriz de los semicoques. En las mezclas, la adición de partículas de carbón vegetal de pequeño tamaño, equivalente al de las partículas de inertodetrinita, es la que ha causado una disminución más importante en el tamaño de la textura óptica. Este deterioro es menor a medida que aumenta el tamaño de las partículas de carbón vegetal incorporadas en la mezcla. Este efecto también se observa en el coque con adición de carbón vegetal preparado en un horno de 18 pulgadas, mientras que no se aprecia cuando las granulometrías del carbón vegetal añadido son del orden de milímetros.

No se ha encontrado una relación directa entre la adición de partículas orgánicas inertes en las mezclas y las variaciones en la micro-resistencia mecánica de los coques, por lo que se deduce que la micro-resistencia viene dada por una combinación de factores clave: la textura óptica, la porosidad y el grado de interconexión de los inertes y la matriz (interface).

Los cambios en la micro-resistencia deben ser provocados por el aumento de la interface entre la matriz y las inclusiones inertes. En este contexto la distribución de las partículas de carbón vegetal dentro del coque influye negativamente en la resistencia ya que impiden el crecimiento de las estructuras gráficas y provocan discontinuidades que se propagan a través de la interfaz inerte-matriz. Los coques con un predominio de texturas lenticulares tienen una mayor capacidad para inhibir la propagación de fisuras a través de la matriz.

La adición de carbón vegetal a las mezclas provoca un aumento en la reactividad química del coque, mayor que la suma de reactividades de los dos componentes, este incremento se relaciona con la reducción del tamaño de los dominios anisótropos de la matriz del coque provocado por la adición de biomasa.

8. BRIQUETAS DE Fe-COQUE PARA LA SUBSTITUCIÓN PARCIAL DEL COQUE METALÚRGICO EN EL HORNO ALTO

En este capítulo se ha seguido el proceso de transformación de los componentes del carbón en briquetas de Fe-Coque durante su carbonización a diversas temperaturas. Las briquetas de Fe-Coque remplazan una parte del coque que se carga en el horno alto. Esta adición conlleva una serie de ventajas como la reducción de la carga de agente reductor, al aumentar la proporción de hierro dentro del horno, la utilización de carbones y minerales de hierro no convencionales y de menor coste económico y una mejora en el rendimiento del horno alto, con el consiguiente ahorro energético (*Higuchi et al., 2011*).

Las briquetas se prepararon con 3 carbones con propiedades coquizables pobres con diferentes características, mineral de hierro y carbón vegetal. Se ha prestado especial atención a las propiedades mecánicas y reactividad de las briquetas, así como a las transformaciones de los macerales del carbón durante el proceso.

El objetivo principal es determinar la efectividad en la reducción del mineral de hierro, así como la influencia del carbón y del carbón vegetal en las características de la briqueta, y determinar si éstas son adecuadas para su uso en el horno alto. Se han evaluado:

- La pérdida de masa de las briquetas durante su carbonización.
- La reducción de los óxidos de hierro
- Las características morfológicas y texturales.
- La resistencia mecánica.

Los resultados mostrados en este capítulo son fruto de la investigación conjunta con el Laboratorio de Siderurgia (LaSid) de la Universidad Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS) en el que se realizó una estancia de 2 meses. El trabajo realizado durante la estancia en Brasil corresponde a los análisis termogravimétricos, la caracterización química (vía húmeda y espectrometría Mössbauer) y la resistencia mecánica a la compresión.

8.1 Características de los componentes de las briquetas

Se han realizado tres series diferentes de briquetas cada una elaborada a partir de un carbón poco coquizable, dos de ellos procedentes de la cuenca carbonífera de Silesia (Polonia; MR y ZF) y otro de Queensland (Australia; QLI). Estos carbones se han mezclado con un carbón vegetal, el mismo carbón vegetal producido a partir de madera de eucalipto de Brasil (CH, "Charcoal") que se describió en el capítulo anterior. En la preparación de las briquetas es necesaria una proporción de melaza a modo de ligante y una variedad comercial de cal como agente catalizador.

Los tres carbones seleccionados corresponden a las muestras ZF, MR y QLI, cuyas características se muestran en el *Capítulo 5* y el *Anexo II*, y se presentan de forma resumida en la Tabla 8.1. Los tres carbones seleccionados tienen propiedades coquizantes pobres, pero son utilizados en la elaboración de mezclas de coque metalúrgico. El contenido en volátiles clasifica al carbón MR como bituminoso de altos volátiles, al ZF como bituminoso de medios volátiles y al QLI como bituminosos de medios-bajos volátiles. El contenido en cenizas se sitúa en 3 - 6 m%, mientras que el contenido en azufre es semejante en los carbones MR y ZF (~0.55 m%) y mucho mayor en el QLI (2,35 m%).

La variación de composición en función del rango sigue los patrones esperados, con un decrecimiento regular del contenido en volátiles, hidrógeno y oxígeno, así como un aumento en el contenido en carbono y la reflectancia de la vitrinita al aumentar el rango. En cuanto a la composición maceral, los tres tienen un contenido moderado-alto de vitrinita (62,6 - 70,0 vol%) y un contenido en inertinita alrededor del 30%. La liptinita aparece en pequeñas proporciones en los carbones MR y ZF, mientras que en el carbón QLI ya no se distingue de la vitrinita.

La fluidez de estos carbones es más baja de lo que se podría deducir en función de su rango y composición maceral (Tabla 8.1). Según estos parámetros MR

debería ser el carbón con mayor fluidez y QLI el de menor. La fluidez Gieseler es muy sensible a la oxidación y a la presencia de finos en las muestras por lo que estos valores anómalos de fluidez podrían estar indicando una alteración de los carbones. Por este motivo, al hecho de utilizar carbones con propiedades pobres hay que añadir la utilización de carbones con un fuerte deterioro de sus propiedades termoplásticas, debido a un proceso de oxidación natural durante un almacenamiento prolongado, y la utilización de finos que podrían encontrar una nueva aplicación. Todo ello aporta, sin duda, un valor añadido a las briquetas para una siderurgia integral, ya que los carbones que conformen las briquetas no necesitan obtener un coque de calidad, únicamente un elevado contenido en carbono.

Tabla 8.1 - Características principales de los carbones y carbón utilizados para para la fabricación de briquetas.

Carbón	MR	ZF	QLI	CH
Origen	Polonia	Polonia	Australia	Brasil
Materia volátil –MV- (m% cp)	33,8	25,2	21,4	23,4
Cenizas (m% bs)	3,3	7,3	11,6	4,27
<i>Composición elemental (m%)</i>				
C cp	85,34	89,11	89,7	78,96
H cp	5,09	4,73	4,90	2,70
N cp	1,40	1,41	2,14	0,64
S _T bs	0,57	0,52	2,35	0,03
O _{dif} bs	8,18	4,75	3,26	13,4
Fmax (ddpm)	8	93	24	
Rr Tv (vol% cp)	0,82	1,14	1,35	2.03*
Vitrinita (vol% cp)	68,6	62,6	70,0	
Inertinita (vol% cp)	27,4	32,0	29,2	
Liptinita (vol% cp)	3,6	2,4	0,0	
Coque Natural (vol% cp)	0,4	3,0	0,8	

MM = materia mineral, MO = materia orgánica, m = masa, bs= base seca, cp = combustible puro (base seca libre de cenizas). S_T = azufre total, dif = calculado por diferencia, Fmax = fluidez máxima.* medida en partículas de 212-80 µm.

En las muestras se observó una gran cantidad de finos, especialmente en los carbones MR y ZF. Estas características de las muestras indicarían que estos carbones no pueden ser óptimas para la elaboración de coque metalúrgico, y en las mezclas se incorporarían en pequeñas cantidades, pero nos brindan, además, la posibilidad de mostrar la ventajas de la utilización de briquetas de Fe-Coque.

Aunque no es posible atribuir los bajos valores de fluidez inequívocamente al exceso de finos, se prepararon diversas fracciones granulométricas de los carbones con el fin de procurar que la distribución del tamaño de grano en las briquetas fuera similar, ya que esta propiedad también puede afectar de forma importante al briqueteado.

Las principales características del carbón vegetal se encuentran resumidas en la Tabla 8.1. El contenido en volátiles se sitúa entre los carbones ZF y QLI, mientras que el contenido en cenizas está más cercano al del MR, aunque es ligeramente superior. En cuanto a la composición química, el carbón vegetal es más pobre en C, H y N y más rico en oxígeno que los carbones minerales utilizados. El contenido en azufre es muy bajo.

El mineral de hierro incorporado en las briquetas está compuesto por hematita, con una pequeña proporción de wustita y otros componentes no metálicos, principalmente silicio y aluminio (Tabla 8.2). El mineral suministrado es el denominado polvo fino de la empresa brasileña Tubarão.

Tabla 8.2.- Composición química (% masa) del mineral de hierro utilizado en la fabricación de las briquetas.

<i>Fe</i>	<i>FeO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>CaO</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i>	<i>TiO₂</i>
67,29	2,64	1,81	0,32	0,02	0,03	0,034	0,029	0,055

Además de los componentes antes mencionados las briquetas llevan melaza como ligante y óxido de calcio como catalizador. La melaza utilizada proviene del tratamiento de la caña de azúcar (melaza de caña), cuya composición promedio se muestra en la Tabla 8.3. Se ha elegido la melaza como ligante ya que ayuda a mantener la cohesión entre las partículas durante el proceso de briqueteado; y se

volatiliza durante la carbonización. De esta manera no interfiere en la composición de las briquetas de Fe-coque (Mohamed et al., 2010). La cal utilizada corresponde a una variedad de uso doméstico.

Tabla 8.3.- Composición media de la melaza de caña (Olbrich, 1963)

Componente	%
Agua	20,0
Constituyentes orgánicos:	62,0
<i>Sacarosa</i>	32,0
<i>Glucosa</i>	14,0
<i>Fructosa</i>	16,0
No azúcares: compuestos nitrogenados, ácidos y sustancias gomosas solubles	10,0
Constituyentes Inorgánicos:	8,0
<i>SiO₂</i>	0,5
<i>K₂O</i>	3,5
<i>CaO</i>	1,5
<i>MgO</i>	0,1
<i>P₂O₅</i>	0,2
<i>Na₂O, Fe₂O₃, Al₂O₃</i>	0,2
Soda y residuos carbonatados como (CO ₂)	
Residuos sulfatados (SO ₃)	1,6
Cloritos	0,4

8.2 Elaboración de las mezclas y composición de las briquetas.

El proceso de mezclado y briqueteado de las mezclas se detalla en el capítulo relativo a los procedimientos experimentales experimental (*Capítulo 4*). Las proporciones de la mezcla de carbones y carbón mineral se calcularon para tener un exceso de carbón en las briquetas, que permitiese la completa reducción de los óxidos de hierro y la generación del coque suficiente para darle integridad a la briqueta y que la carga de briquetas pueda ser almacenada y transportada internamente hasta el horno alto. En la Tabla 8.4 se muestran las proporciones finales en peso de los diferentes componentes que conforman las briquetas auto-reductoras obtenidas. Tanto la granulometría de los carbones como la del carbón vegetal es inferior a 3mm. En el caso de los carbones, para homogeneizar las mezclas y evitar que las diferencias en tamaño de partícula añadiera una variable

adicional al comportamiento de las briquetas, los carbones se tamizaron en diversas fracciones (3-2 mm, 2-1 mm, 1-0,5 mm, 0,5-0,212 mm y <0,212 mm) y se recompusieron después, minimizando el contenido en partículas finas de <212 µm. Este protocolo permite trabajar con una granulometría controlada. La cantidad de cada fracción granulométrica para los tres carbones usados en la preparación de las briquetas se muestra en la Tabla 8.5. La distribución granulométrica de ZF y MR es muy similar, en el caso de QS, que tenía un elevado porcentaje de finos, no fue posible recomponer suficiente cantidad de carbón manteniendo las proporciones, por lo que se variaron ligeramente. La granulometría del mineral de hierro es en un 90% menor de 150 µm y la cal se incorpora a la mezcla en una disolución junto con agua y la melaza.

Tabla 8.4.- Composición de las briquetas autorreductoras.

Briquetas	Mineral de Hierro			Carbón (Mineral + Vegetal)			Ligante		
	Fe _T *	O _{red} *	Ganga	MV*	C _{fijo} *	Ceniza*	CaO	Melaza	H ₂ O
BMR	18,3	7,5	1,3	20,2	40,9	2,1	2,4	2,4	4,8
BZF	18,3	7,5	1,3	14,8	44,1	4,5	2,4	2,4	4,8
BQLI	18,3	7,5	1,3	12,1	44,2	7,0	2,4	2,4	4,8
	27,1%			63,3%			9,6%		

Fe_T = Hierro total, O_{red} = Oxígeno reductible, C_{fijo} = Carbono fijo. *proporciones calculadas de acuerdo con la composición de las materias primas mostradas en las Tabla 8.1Tabla 8.2.

Tabla 8.5.- Composición granulométrica de los carbones empleados en la fabricación de las briquetas.

	ZF	MR	QLI
	%	%	%
3 mm – 2 mm	8,00	8,00	13,75
2 mm – 1 mm	25,00	25,00	25,09
1 mm – 0,5 mm	25,00	25,00	17,62
0,5 mm – 0,212 mm	25,00	25,00	17,99
<0,212 mm	17,00	17,00	25,54

8.3 Carbonización de las briquetas

La primera característica resaltable durante la carbonización lenta a 4 °C/min de las briquetas es su pérdida de masa y de volumen a medida que la temperatura de carbonización aumenta. Esta pérdida de masa es diferente para los tres grupos de briquetas, siendo la serie BMR la que experimenta una mayor pérdida de masa, seguidas de las BZF y las BQLI (Figura 8.1). Durante la primera etapa, desde la temperatura ambiente a 400 °C, es donde se produce una mayor diferencia entre las briquetas BMR, con una tasa de pérdida de masa de 0,18% min⁻¹, y tasas de 0,10 y 0,11% min⁻¹ que se producen en las series BMR y BQLI. Entre los 400 y 600 °C, coincidiendo con el intervalo plástico, la velocidad de pérdida de masa aumenta, hasta una tasa de 0,27% min⁻¹ para BZF y de 0,33% min⁻¹, para BMR y BQLI. Al final de esta etapa la pérdida de masa de las briquetas es ligeramente superior al contenido en materia volátil de las briquetas asociada al carbón (Tabla 8.4). En la etapa final (600-1000 °C), la velocidad de pérdida de masa desciende nuevamente, mostrando tasas de alrededor de 0,22% min⁻¹ para todas las briquetas fabricadas. Por lo tanto, a grandes rasgos, las diferencias en la pérdida de masa de las briquetas parecen estar condicionadas por la humedad y el contenido en materia volátil del carbón (33% MR frente a 25 y 21% en ZF y QLI respectivamente), que se liberan durante el estadio inicial de la carbonización hasta 400 °C), y en menor medida durante la etapa plástica (materia volátil). El hecho de que en el estadio final la pérdida de masa sea equiparable entre las tres series indica que las reacciones de reducción, que presumiblemente se dan en un estado avanzado de la carbonización, no guardan relación o tienen una relación muy débil con las propiedades del carbón o del semicoque obtenido después de la etapa plástica. Para estudiar con mayor detalle los procesos de desvolatilización que se producen durante la carbonización de las briquetas, se realizaron análisis termogravimétricos.

Otro hecho destacado a simple vista durante la carbonización de las briquetas es el desarrollo de la capacidad de atracción magnética durante el proceso de carbonización, indicando cambios composicionales en el mineral de hierro. Mientras que las briquetas crudas no presentan ningún tipo de atracción magnética, en las briquetas carbonizadas a 400 °C se aprecia una interacción muy débil al ser sometidas al campo de atracción de un imán doméstico, indicando una incipiente reducción del hierro de hematita (no magnética) a magnetita

(magnética). A 600 °C las briquetas ya muestran una atracción magnética fuerte (Figura 8.2), atracción que aumenta en las carbonizadas a 1000 °C.

Las Figura 8.3 y Figura 8.4 muestran las curvas de pérdida de masa y la tasa de pérdida de masa (DTG) de las briquetas obtenidas mediante la carbonización de una muestra de cada serie en termobalanza.

Los tres perfiles de desvolatilización muestran un desarrollo semejante, siendo la serie BMR la que presenta una mayor pérdida de masa, seguida de BZF y BQLI, de acuerdo con el rango y el contenido en volátiles de los carbones presentes en las briquetas. Durante los primeros 100 °C se produce una pérdida de masa asociada a la pérdida de humedad, cuya tasa es ligeramente más elevada en la serie BMR. A temperaturas próximas a 130 °C da comienzo una segunda etapa de pérdida de masa, la cual alcanza la tasa máxima de evolución a 220 °C Figura 8.4. En esta etapa las tasas son muy similares entre las tres series, y se asocian a la descomposición térmica de la melaza (Flores et al., 2017; Olbrich, 1963).

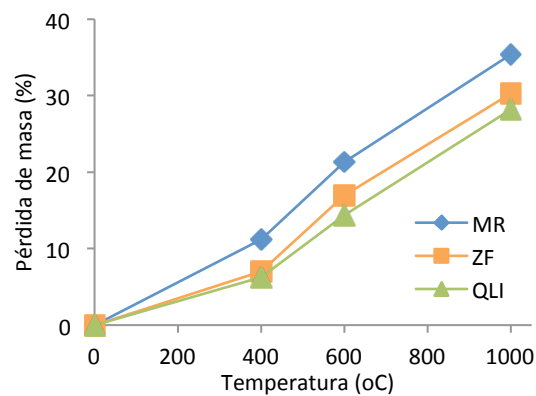


Figura 8.1.- Pérdida de masa de las briquetas carbonizadas en la retorta metálica.

Como se muestra en la Figura 8.1, desde alrededor de 350 °C y hasta los 600 °C, las briquetas experimentan una pérdida de masa significativa (Figura 8.3 y Figura 8.4), que coincide con el estadio plástico de los carbones metalúrgicos (típicamente

entre 350 y 550 °C). A pesar de que en esta etapa es donde se alcanzan las mayores tasas de pérdida de masa en las tres series de briquetas, observamos diferencias importantes. En las briquetas BMR, producidas con el carbón de menor rango ($R_r Tv = 0,82\%$), el inicio de esta etapa de pérdida de masa se produce a una temperatura ligeramente inferior que en las otras dos series de briquetas, seguido por BZF y BQLI ($R_r Tv = 1,14\%$ y $1,35\%$, respectivamente). También la cantidad de masa perdida y la tasa de pérdida de masa son mayores cuanto menor es el rango de los carbones utilizados. Estas observaciones concuerdan con el comportamiento esperado durante la desvolatilización en función del rango. Al igual que observamos en los resultados de carbonización en la retorta (Figura 8.1), la cantidad de masa liberada al final de esta etapa, alrededor de 600 °C (Figura 8.3); coincide con la cantidad de materia volátil asociada al carbón, calculada para cada una de las briquetas (Tabla 8.4).



Figura 8.2.- Briqueta de la serie BMR carbonizada a 600 °C atraída por el campo de magnético de un imán.

Posteriormente a la etapa de “desvolatilización primaria” de los carbones, las tasas de pérdida de masa de las briquetas se mantienen estables, asociadas a la desvolatilización que pueda presentar el semicoque, principalmente de hidrógeno. No obstante, a 650 °C, y hasta aproximadamente 770 °C, se produce nuevamente un ligero aumento de la tasa de pérdida de masa (Figura 8.4), que es uniforme para todas las briquetas y alcanza su máximo a temperaturas próximas a 720 °C. Este pico probablemente esté asociado al comienzo de la reducción de la magnetita ($Fe^{2+}(Fe^{3+})_2O_4$) a wustita (FeO), condicionado por el aumento de la presión parcial

del monóxido de carbono en el interior de las briquetas, generando de este modo condiciones favorables para la reducción de los óxidos, con el correspondiente consumo de carbono. Esta hipótesis es verificable fácilmente a partir de un balance de masa. A partir de la reacción $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ obtenemos que la relación de masa entre un mol de magnetita y un mol de CO_2 es de 0,19; Aplicando esta relación a la cantidad de mineral de hierro presente en la briketa obtenemos que el CO_2 generado durante la reacción corresponde aproximadamente el 5% de masa de la briquetas crudas, coincidiendo con la pérdida de masa observada durante este periodo. El hidrógeno desprendido como consecuencia de la desvolatilización del carbón también puede actuar como reductor sobre los óxidos presentes en la briketa, así como el carbono del coque o semicoque formado (reducción directa)

En el estadio final de la carbonización, a partir de 800 °C, observamos nuevamente un aumento de la tasa de pérdida de masa. Este aumento es debido a que las condiciones para la formación de CO en el interior de las briquetas son cada vez más favorables, con lo que se produce la reducción de la wustita en hierro metálico. En esta última etapa se observan diferencias entre las 3 series de briquetas. Las briquetas que incorporan el carbón de menor rango experimentan una tasa mayor de pérdida de masa, que a su vez se da a una temperatura menor. Las diferencias de las tasas en esta etapa indican diferencias en la interacción entre el carbono presente en la briketa y los óxidos de hierro. Probablemente producida por las diferencias en la reactividad de estos carbones. Una mayor reactividad resulta en una mayor cinética en la reacción de Boudouard.

En resumen, se podría decir que la diferencia de pérdida de masa de las briquetas está condicionada en su mayor parte por el contenido en materia volátil de los carbones utilizados en su fabricación, seguida de su reactividad. Este último factor vendrá condicionado por otros, tales como las propiedades plásticas o la composición maceral.

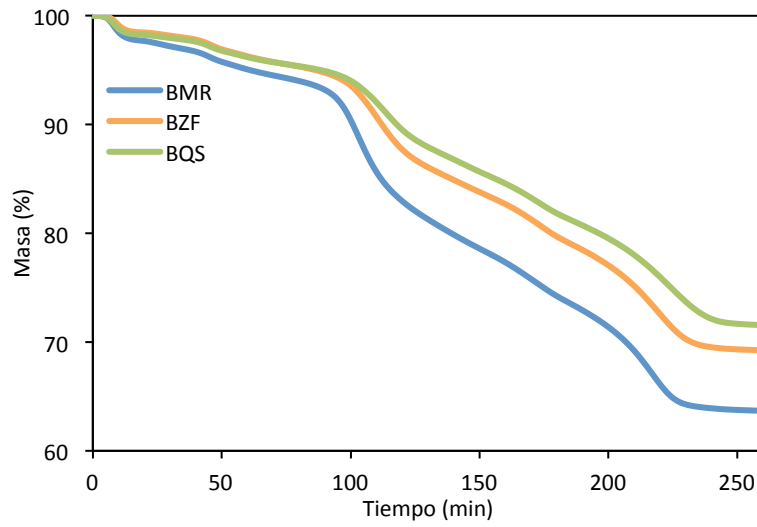


Figura 8.3 - Pérdida de masa durante la carbonización en termobalanza de las briquetas.

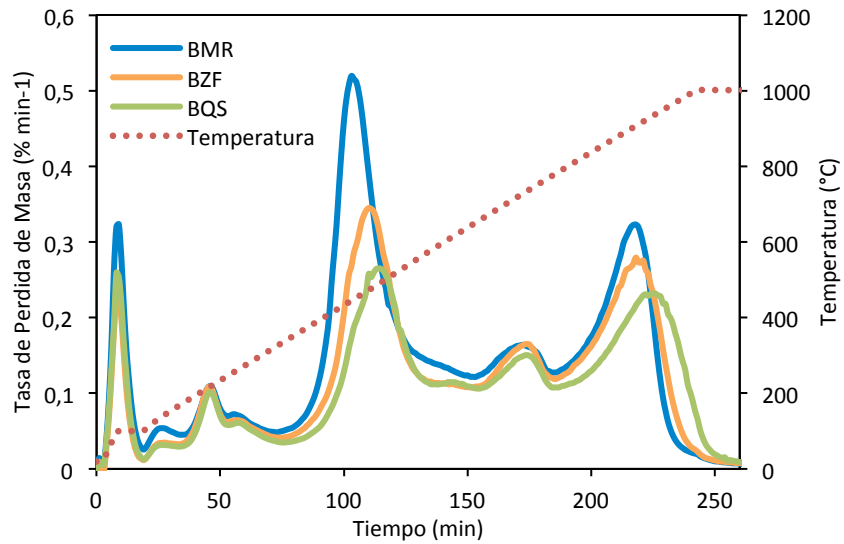


Figura 8.4 - Tasa de pérdida de masa (DTG) durante la carbonización en termobalanza de las briquetas.

8.4 Evolución de las especies de hierro durante la carbonización (transformación de briquetas autorreductoras a briquetas de Ferro-Coque)

Los componentes principales de las briquetas antes y después de la carbonización fueron analizados mediante espectrometría Mössbauer (cualitativa y cuantitativa).

Los datos de la caracterización cualitativa y cuantitativa de las fases de hierro obtenidos de la espectrometría Mössbauer se muestran en la Tabla 8.6. Para las tres series de briquetas, las fases observadas varían en función de la temperatura de carbonización, indicando que ésta tiene una gran influencia en la transformación de las especies de hierro. Tal y como se indicó en la Tabla 8.2, el hierro utilizado en la fabricación de las briquetas está principalmente compuesto por hematita, con pequeñas cantidades de wustita, que al ser tan reducidas no se observan en la espectrometría Mössbauer de las briquetas “crudas”.

En las briquetas carbonizadas a 400 °C, la espectrometría Mössbauer no permite apreciar cambios en las fases del hierro, aunque éstas muestran una cierta atracción magnética (apartado 8.3), lo que sugiere una mínima presencia de magnetita. A 600 °C el total de la hematita se ha transformado principalmente en magnetita, mientras que una pequeña parte se encuentra en forma de wustita. Estos resultados indican que entre los 400 y 600 °C la hematita ha experimentado un proceso de reducción, que estará probablemente causado por la interacción con la materia volátil desprendida por el carbón durante su etapa plástica (Figura 8.3 y Figura 8.4); ya que a estas temperaturas la generación de CO mediante la reacción de Boudouard es termodinámicamente posible, pero con una cinética muy lenta. Por otra parte, la materia volátil desprendida por los carbones está parcialmente compuesta por gases reductores como CO y H₂ (Yu et al., 2007), siendo la cantidad de gases reductores desprendidos a estas temperaturas suficiente como para reducir toda la hematita presente en las briquetas.

Tabla 8.6.- Composición de las especies de hierro presentes en las briquetas a diferentes temperaturas de carbonización mediante espectrometría Mössbauer y Análisis químico por vía húmeda. Los análisis por vía húmeda se muestran en % en peso en relación al total de la muestra. Fe T = Hierro total; Fe O = Hierro metálico.

carbonización (°C)	Mössbauer					Vía húmeda	
	Hematita (%)	Magnetita (%)	Wustita (%)	Fe O (%)	Carburos de hierro	Fe T (%)	Fe O (%)
BMR	0	100	-	-	-	18,84	0,06
	400	100	-	-	-	21,04	0,1
	600	-	89	11	-	24,12	0,18
	1000	-	-	-	66	34	26,98
BZF	0	100	-	-	-	19,37	0,14
	400	100	-	-	-	21,04	0,22
	600	-	81,5	18,5	-	25,05	0,2
	1000	-	-	-	76	24	28,12
BQS	0	100	-	-	-	18,78	0,05
	400	100	-	-	-	20,37	0,11
	600	-	91	9	-	22,39	0,19
	1000	-	-	-	75,5	24,5	28,33

A 1000 °C se encuentra que el mineral de hierro se encuentra completamente reducido a hierro metálico o formando carburos de hierro (24% en ZF y BQLI, y 34% en BMR; Tabla 8.6). El proceso de reducción que se produce entre los 600 y 1000 °C de temperatura concuerda con los picos de pérdida de masa observados en el análisis termogravimétrico. En este caso la reducción de la magnetita y la wustita se debe principalmente a la interacción de los óxidos con el CO formado en el interior de las briquetas como resultado de la reacción de Boudouard, que a estas temperaturas tiene una cinética más elevada, mientras que la cantidad de gases desprendidos por la desvolatilización del semicoque es menor. La carburización del hierro en materiales compuestos de hierro/carbono se puede dar tanto mediante una reacción sólido-sólido o por una reacción gas (CO)- sólido (Flores et al., 2013)

Los resultados del análisis químico por vía húmeda se muestran en la Tabla 8.6. Este análisis muestra como el contenido total de hierro de las briquetas “crudas” se sitúa alrededor del 19%, concordando con la cantidad estimada en la Tabla 8.4 (18,4%) y suscribiendo la fiabilidad del análisis. Al incrementar la temperatura, la cantidad relativa de hierro aumenta, debido a la pérdida de volátiles. Al igual que

se observa en la espectrometría Mössbauer, el hierro metálico aparece únicamente en las briquetas carbonizadas a 1000 °C (Tabla 8.6). El grado de metalización del hierro (% hierro metálico respecto al total del hierro) indica que en los tres casos la práctica totalidad del hierro presente en las briquetas ha sido reducido a hierro metálico (87,5% en BMR, 93,3% en BQS y 94,4% en BZF). A pesar de las diferencias de estos datos con los de la espectrometría Mössbauer (100% de hierro metálico), éstos pueden considerarse fiables, ya que en este análisis no se diferencian los carburos de hierro del hierro metálico.

8.5 Morfología y textura de las briquetas

A simple vista se aprecian diferencias notables en la forma de las briquetas auto-reductoras (antes de la carbonización) y las de Ferro-Coque (después de la carbonización). En las briquetas no carbonizadas (Figura 8.5a) se observa un reborde alrededor de su plano longitudinal, que se corresponde con la zona de unión de las dos mitades generadas en las cavidades de los rodillos de la prensa para formar la briqueta. La presencia de esta franja indica que la cohesión en esta zona es menor que en el resto de la briqueta. Esta franja también se observa en las briquetas carbonizadas a 400°C, mientras que, en las carbonizadas a temperaturas de 600 y 1000 °C es mucho más difusa o inexistente (Figura 8.5b). Las briquetas carbonizadas a 600 y 1000 °C son más livianas y porosas, y con una estructura más cohesionada.

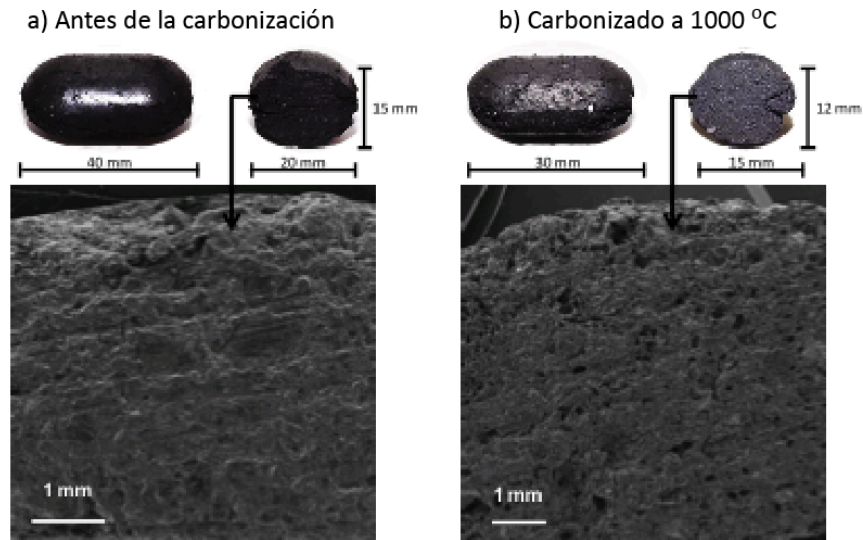


Figura 8.5.- Apariencia externa e interna de las briquetas a) antes y b) después de su carbonización a 1000 °C.

8.5.1 Textura óptica de las briquetas

En las briquetas no carbonizadas (Figura 8.6a, Figura 8.7a y Figura 8.8a) se diferencian claramente los tipos de partículas que conforman la briqueta; éstas están homogéneamente distribuidas y frecuentemente tienen grandes superficies de contacto entre ellas, indicando una fuerte compactación (Figura 8.7a). Los límites inter-partícula son fácilmente identificables. Las partículas de mineral de hierro tienen un aspecto muy diferenciado de los macerales del carbón por su color blanco intenso, mayor reflectancia y un relieve de pulido muy alto.

A 400°C las briquetas no presentan cambios de textura óptica significativos respecto a las briquetas “crudas” (Figura 8.6b, Figura 8.7b y Figura 8.8b), aunque a esta temperatura ya han perdido el ligante. Las partículas siguen manteniendo su integridad individual, mientras que los macerales del carbón, a parte del correspondiente aumento en su reflectancia, permanecen inalterados.

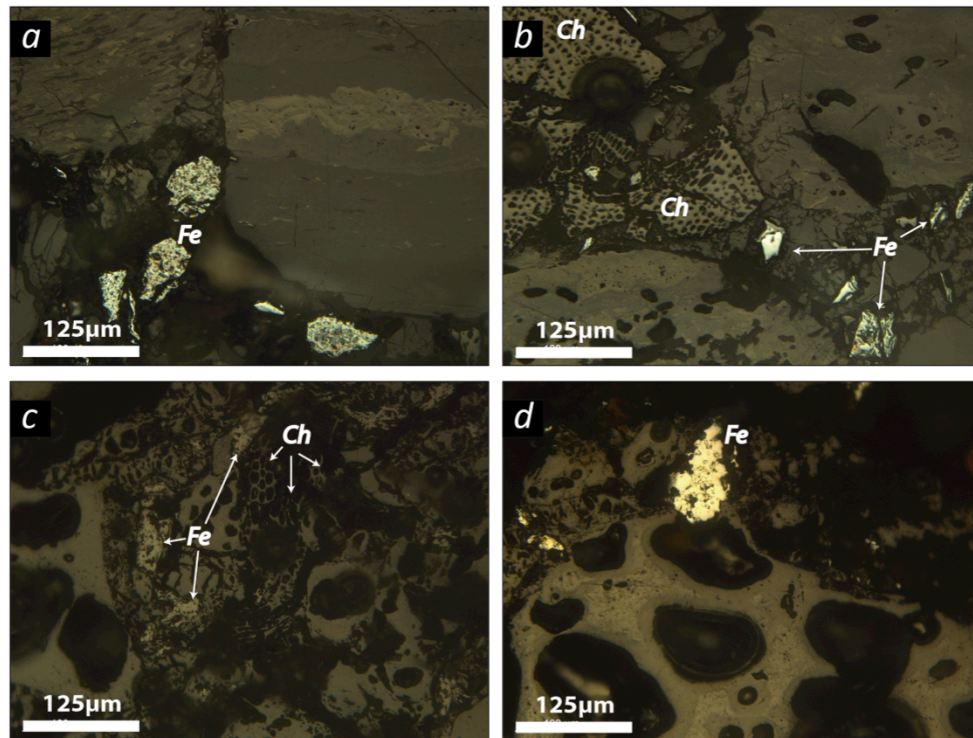


Figura 8.6.- Micrografías de las briquetas de la serie BMR: a) no carbonizadas, b) carbonización a 400 °C, c) carbonización a 600 °C, d) carbonización a 1000 °C. Objetivo de inmersión de agua 20x.

En las briquetas carbonizadas a 600 °C (Figura 8.6c, Figura 8.7c y Figura 8.8c) se produce un cambio de textura óptica importante. Los contactos entre las diferentes partículas dejan de distinguirse, formando una matriz de semicoque homogénea y porosa. Esta matriz, a diferencia de lo que sucede en un coque normal, se puede dividir principalmente en 2 tipos diferentes: la matriz que se desarrolla en zonas limpias y la matriz que se desarrolla alrededor del mineral de hierro (Figura 8.9). La matriz que se desarrolla en zonas limpias (libres de inclusiones) coincide con las zonas donde originalmente se emplazan las partículas de carbón de mayor tamaño (Uchida *et al.*, 2013). En estas zonas el desarrollo de la textura óptica es mayor, formando paredes relativamente anchas alrededor de grandes poros de desvolatilización aislados. Por otra parte, la matriz que se desarrolla alrededor de

las partículas de hierro, se sitúa en los intersticios de las partículas de carbón de mayor tamaño. En esta zona, la matriz está formada por un subconjunto de partículas pequeñas rodeadas por una gran cantidad de pequeños poros y canales de desvolatilización interconectados entre sí, confiriéndole un aspecto mucho menos cohesionado. En este caso las partículas de matriz tienen un menor desarrollo de la textura óptica, siendo generalmente isótropas. Debido al aumento de reflectancia de la matriz del semicoque y de las inclusiones orgánicas, éstas adquieren un aspecto similar a las partículas de mineral de hierro, dificultando así su reconocimiento. No obstante las partículas de hierro tienen una tonalidad más clara y son completamente isótropas y homogéneas (Figura 8.6c, Figura 8.7c , Figura 8.8c y Figura 8.9). El reconocimiento de las partículas de carbón vegetal no siempre es fácil ya que la estructura típica de pared y cavidad celular puede confundirse con la porosidad de tamaño pequeño generada por la desvolatilización en una matriz isótropa.

Finalmente, en las briquetas de Fe-coque carbonizadas a 1000 °C, el mineral de hierro aumenta su reflectancia y adquiere una coloración amarillenta, distinguiéndose claramente de la matriz del coque, que es menos reflectante y de un tono comparativamente más gris (Figura 8.6d, Figura 8.7d y Figura 8.8d). Este aumento en la reflectancia en las partículas de hierro es consecuencia de su reducción a hierro metálico. Aunque se siguen apreciando las dos zonas diferenciadas de la matriz el aspecto general es más homogéneo y cohesionado. Las partículas de hierro, al igual que las de carbón vegetal, pueden encontrarse aisladas o recubiertas total o parcialmente por la matriz, dependiendo de la zona y de la serie de briquetas; siendo la serie BZF donde se observa una mayor integración de las partículas de hierro en la matriz, seguida de la serie BQLI y finalmente, la BMR, guardando relación con la fluidez de los carbones incorporados en la mezcla (Tabla 8.1). En la Figura 8.10, se muestran las diferentes relaciones espaciales que guardan la matriz del coque y las partículas de hierro metálico mediante imágenes de microscopía electrónica. En la micrografía de menor aumento se observan tanto partículas metálicas poco adheridas a la matriz como partículas bien integradas en ella. La micrografía de mayor aumento muestra el detalle de una partícula metálica bien integrada en la matriz.

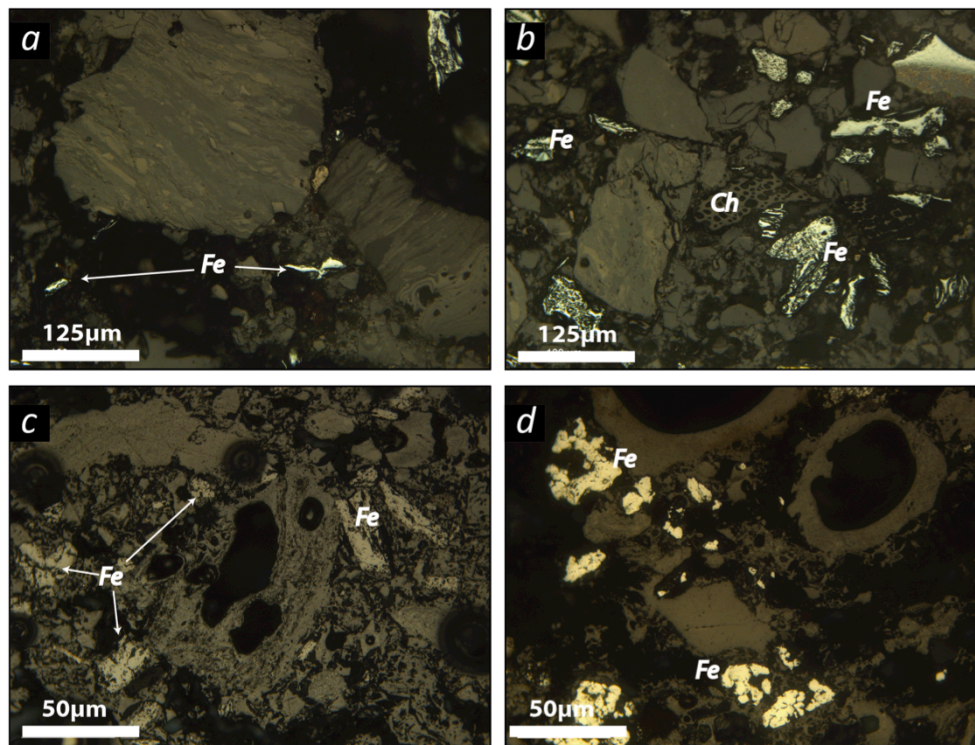


Figura 8.7.- Micrografías de las briquetas de la serie BZF: a) no carbonizadas, b) carbonización a 400 °C, c) carbonización a 600 °C, d) carbonización a 1000 °C. Objetivo de inmersión de agua 20x.

Tal y como se espera a partir de las características de los carbones utilizados en las diferentes briquetas, la textura óptica de los coques presenta diferencias significativas. En la Tabla 8.7 se muestran los resultados del análisis de textura óptica de las briquetas de Ferro-Coque (T=1000 °C). La matriz del coque formado a partir de las briquetas BMR (Figura 8.6d), es esencialmente isótropa, mientras que la matriz del coque generado a partir del carbón ZF (Figura 8.7d), está compuesta por una mezcla de texturas isótropas y mosaicos finos. La matriz de las briquetas BQLI es la que presenta una mayor variación textural, hecho esperable al ser el carbón de mayor rango, donde las texturas isótropas y de mosaico fino se observan principalmente en las áreas circundantes a las partículas de hierro mineral y las

texturas lenticulares y fibrosas se desarrollan preferentemente en las zonas limpias (Figura 8.8d).

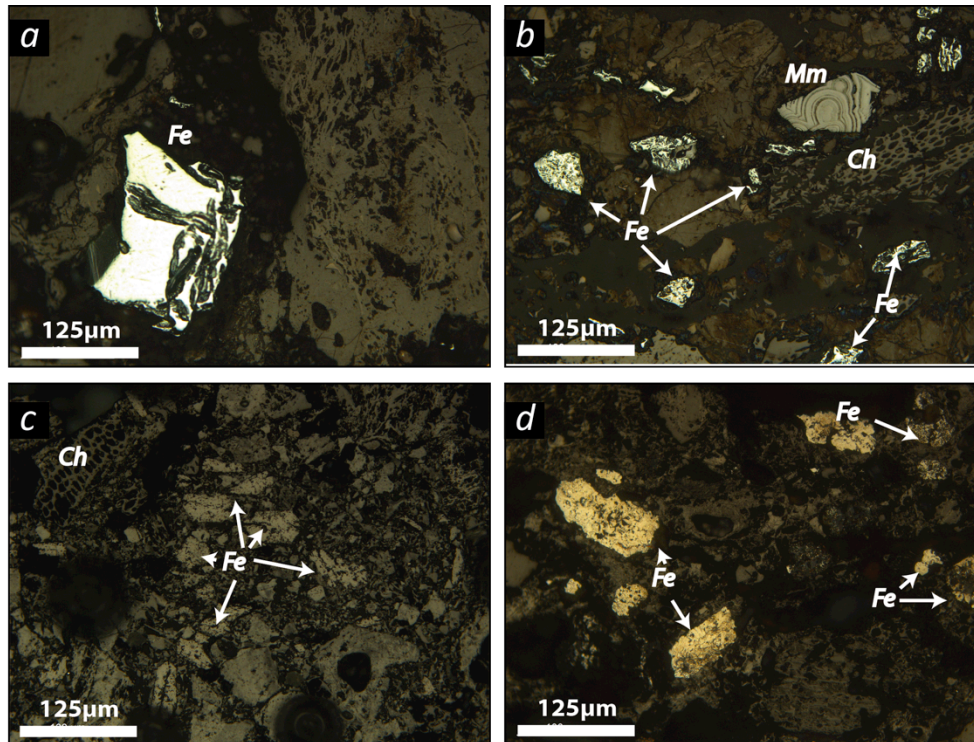


Figura 8.8.- Micrografías de las briquetas de la serie BQLI: a) no carbonizadas, b) carbonización a 400 °C, c) carbonización a 600 °C, d) carbonización a 1000 °C. Objetivo de inmersión de agua 20x.

A pesar de que los tres carbones utilizados tienen una cantidad similar de inertinita y las tres mezclas incorporan la misma cantidad de carbón vegetal, la cantidad de inclusiones inertes observadas es muy variable. Esta cantidad guarda una relación inversa con la cantidad de matriz isótropa, indicando, como ya se ha comentado en los capítulos anteriores, que debido a la similitud de sus características ópticas son prácticamente indistinguibles.

Tabla 8.7.- Análisis de textura óptica (vol%) de las briquetas carbonizadas a 1000 °C y de los coques de caja vistos en el apartado 6.4 de las muestras MR y ZF. Los valores en negrita-cursiva están referidos al porcentaje total de la muestra, los otros hacen referencia al porcentaje relativo de matriz o inclusiones, dependiendo de su clase.

	BMR1000	BZF1000	BQLI1000	MR*	ZF*
MATRIZ	69,00	53,29	40,40	91,6	80,6
Isótropa	98,55	45,32	23,27	89,7	1,5
Isótropa	92,46	19,85	9,41	66,2	1,2
Incipiente	6,09	25,47	13,86	23,6	0,2
Mosaico	1,45	51,69	33,66	9,6	92,1
Mosaico fino	1,45	42,32	26,73	7,0	7,4
Mosaico medio	0,00	7,49	6,93	1,5	23,3
Mosaico grueso	0,00	1,87	0,00	1,1	61,3
Lenticular	0,00	3,00	17,82	0,7	7,9
Lenticular fina	0,00	1,87	3,96	0,2	7,2
Lenticular media	0,00	1,12	6,93	0,4	0,5
Lenticular gruesa	0,00	0,00	6,93	0,0	0,2
Fibrosa	0,00	0,00	25,25	0,0	0,0
Fibrosa fina	0,00	0,00	10,89	-	-
Fibrosa media	0,00	0,00	4,46	-	-
Fibrosa gruesa	0,00	0,00	9,90	-	-
INCLUSIONES	31,00	46,71	59,60	7,6	17,8
Inertes Orgánicos	10,00	27,94	32,20		
Bajo relieve	48,94	87,12	68,31		
Alto relieve	51,06	12,88	31,69		
Mineral de Hierro	19,40	18,16	26,00		
Materia mineral	1,60	0,60	1,40	0,8	0,4

*Coques de caja (*stamped*)

Si comparamos el tamaño de la textura óptica de la matriz de las briquetas (Tabla 8.7) con el de los coques de caja (*stamped*) de las muestras MR y ZF, se observa una reducción considerable de las texturas. En ambas muestras se produce un aumento de la textura isótropa en detrimento de las texturas de mosaico y lenticulares. Este hecho es especialmente evidente en el las muestras BZ, donde el contenido de matriz isótropa aumenta del 1,5 al 45% en la briqueeta y la textura mosaico se ve reducida de un 92 a un 51%. Como ya se ha comentado más arriba el deterioro de la textura de la matriz se concentra en las zonas circundantes a las

partículas de hierro donde se crean unas aureolas con elevada porosidad y matriz isótropa, tal i como ocurre alrededor de las partículas de carbón vegetal en los coques aditivados con carbón vegetal del *Capítulo 7*.

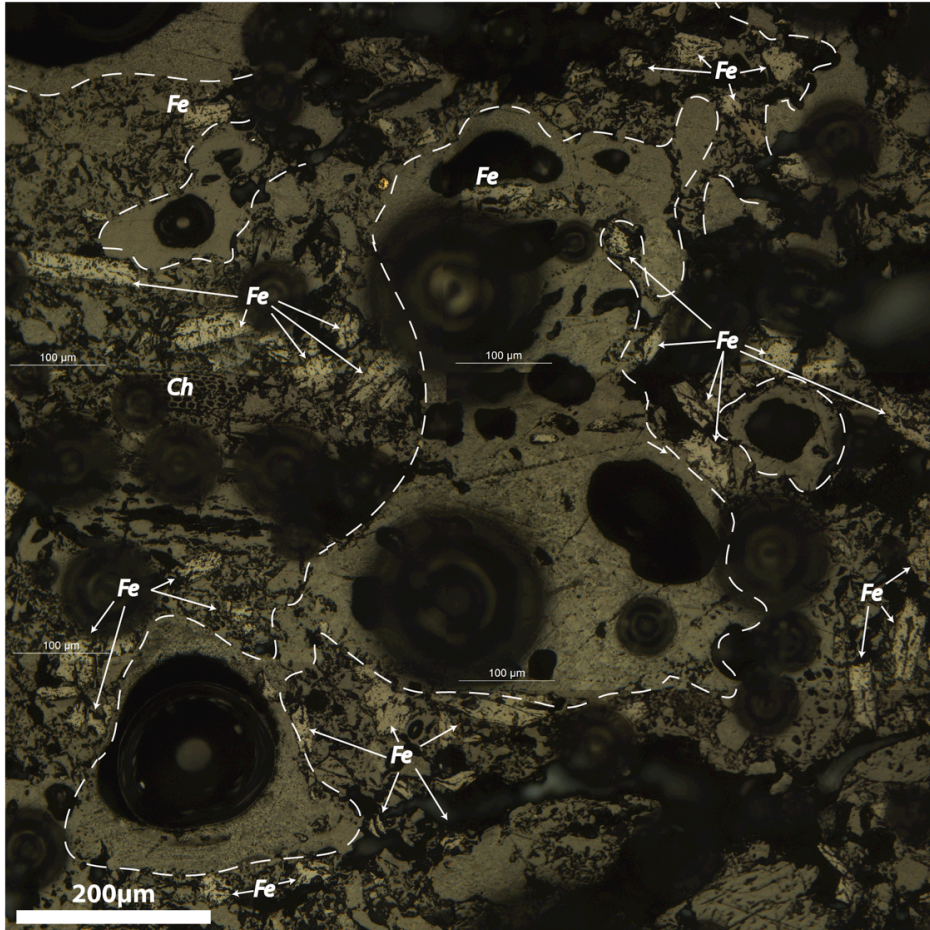


Figura 8.9.- Micrografía compuesta de una briqueta BZF carbonizada a 600 °C. La línea punteada delimita las zonas de matriz circundantes a las partículas de hierro afectadas por el proceso de reducción. Objetivo de inmersión de agua 20x.

A partir de los análisis de textura óptica se estima que la cantidad, en volumen, de hierro metálico presente en las briquetas de Fe-coque fabricadas se sitúa entre un 19 y un 26%.

La reducción del mineral de hierro implica el aumento de su reflectancia. Otra posible consecuencia del proceso de reducción de los minerales del hierro es la alteración de la matriz en las zonas circundantes a las partículas de hierro, tal y como se indica en los dos tipos de matriz aquí descritos y en (Uchida et al., 2013). Como se describe en el apartado 8.4, durante la etapa plástica se produce la primera fase de reducción de los minerales de hierro, pasando de la hematita a magnetita y wustita. La liberación de oxígeno por parte del mineral de hierro puede interactuar con el carbón y/o con los compuestos volátiles desprendidos durante esta etapa, formando compuestos oxigenados que destruyen la fluidez e impiden el desarrollo de las texturas ópticas. (Diez et al., 2012; Díez et al., 2005; Loison et al., 1989; Menéndez et al., 1996; Valia y Hooper, 1994).

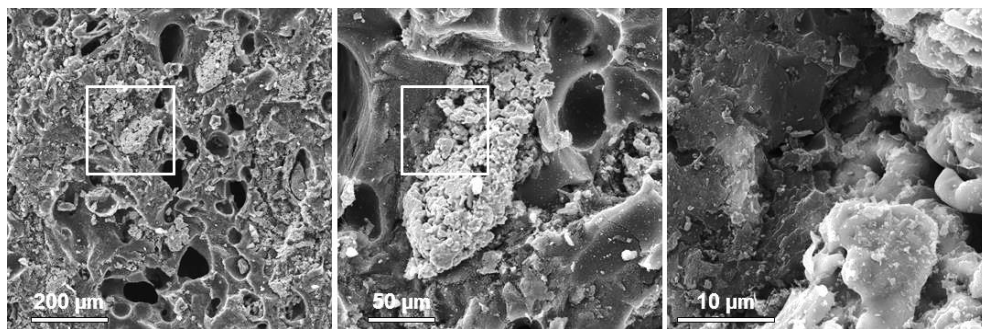


Figura 8.10.- Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra BZF1000, mostrando la interacción del hierro metálico y de la matriz del coque formado.

8.6 Resistencia Mecánica de las Briquetas

La resistencia mecánica de las briquetas, tanto “crudas” como carbonizadas a 400, 600 y 1000 °C, se ha determinado mediante ensayos de abrasión en tambor y de compresión.

Los resultados de los análisis de compresión (Figura 8.11) muestran unos valores de resistencia a la ruptura para las briquetas no carbonizadas muy similares en las tres series. En las briquetas carbonizadas a 400 °C los valores de ruptura son similares a los de las briquetas “crudas”, a excepción de la serie BQLI donde se observa una disminución de 201 a 167 N. Estos resultados indican que la descomposición térmica del ligante (melaza), producida entre los 130 y 220 °C (apartado **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), no afecta de manera importante a la resistencia a la compresión de las briquetas, que mantienen su integridad. Con el aumento de la temperatura de carbonización hasta 600 °C se produce un aumento significativo de la resistencia a la compresión, siendo la serie BZF la que muestra un mayor incremento, seguida de BQLI y BMR. Este aumento tan drástico en la resistencia se atribuye a la transformación de los carbones a semicoque (etapa plástica) ya que la creación de la matriz del semicoque como resultado de la fusión y posterior resolidificación de los macerales reactivos crea una masa homogénea y bien cohesionada. Con la carbonización a 1000 °C únicamente se observa un aumento en la resistencia de las briquetas BQLI, situándose por encima de las de BZF y BMR, que mantienen una resistencia similar a la mostrada a 600 °C.

Al comparar la resistencia a la compresión de las briquetas carbonizadas a 1000 °C con un el valor promedio de un coque industrial (Figura 8.11) convencional, éstas tienen una resistencia entre un 50 y un 75% inferior al coque industrial. No obstante, el papel de las briquetas de Fe-Coque en el horno alto como material de carga es mínimo ya que éstas se cargarían en el horno alto junto al coque o junto al sinter (*Takeda et al., 2012*) y en una proporción relativamente pequeña y, seguirá siendo el coque el que tiene que desempeñar su función de material soporte permeable en el horno alto. Por lo tanto, una resistencia aceptable para las briquetas es aquella que permita su almacenaje y transporte sin deterioro.

En cuanto a la resistencia a la abrasión, los resultados de resistencia mecánica en el ensayo de tambor se muestran en la Figura 8.12. La resistencia de las

briquetas “crudas” es similar para las tres series, manteniendo un tamaño >10 mm solamente un 30% ($I_{10_{600}} \approx 30\%$). Después de la carbonización a 400 °C las briquetas muestran una resistencia nula a la abrasión, quedando totalmente disgregadas en partículas finas ($I_{10_{600}} = 0\%$). A 600 °C las briquetas adquieren cohesión nuevamente, mostrando unos valores de resistencia que van desde $I_{10_{600}} = 29,1\%$ para la serie BMR a $I_{10_{600}} = 54,9\%$ para la serie BZF, mostrando una escala de resistencia similar a la observada en los ensayos de compresión. En este ensayo se hace más evidente que la cohesión generada en las briquetas carbonizadas a 600 °C es exclusivamente consecuencia de la resolidificación del coque al final de la etapa plástica, ya que pasa de una resistencia nula justo antes de comenzar esta etapa (400 °C) a una resistencia igual o superior a la original. Cabe destacar que el desgaste de las briquetas se produce generando partículas finas que se desprenden de la capa exterior de la briqueta mientras que el cuerpo principal permanece compacto y sin fracturas. A diferencia de los tests de compresión, después de la carbonización a 1000 °C las briquetas BQLI no muestran un aumento tan pronunciado de la resistencia mecánica siendo las de la serie BZF las más resistentes con un valor similar al que ya mostraban a 600 °C.

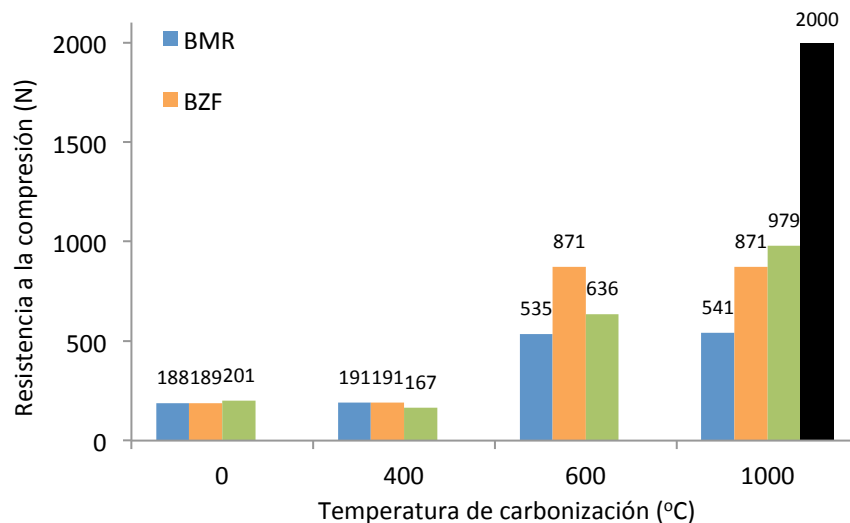


Figura 8.11.- Resistencia a la compresión de las briquetas carbonizadas a diferentes temperaturas.

Al comparar la resistencia a la compresión con la resistencia a la abrasión (Figura 8.13) se observa fácilmente que la presencia del ligante en las briquetas crudas solo tiene efecto en la resistencia a la abrasión. Esto se explica porque en las briquetas con una cantidad relativamente pequeña de ligante, como es el caso, la resistencia a la compresión viene dada por la fuerza ejercida por la prensa durante el briqueteado (Mangena y du Cann, 2007). Por otra parte la abrasión da comienzo por la activación de las fisuras potenciales (contactos entre partículas) a causa de la falta de ligante (Díez et al., 2013).

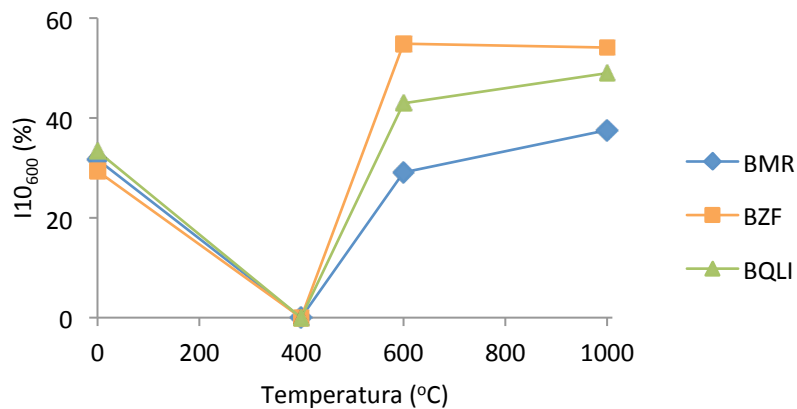


Figura 8.12 - Resistencia mecánica de las briquetas medida mediante tamboramiento expresada mediante el índice $I_{10_{600}}$.

A partir de 400 °C las briquetas desarrollan una cohesión secundaria como consecuencia de la formación de la matriz del semicoque y su evolución hasta formar el coque a 1000 °C. En esta cohesión secundaria sí que existe una relación directa entre la resistencia a la compresión y la resistencia a la abrasión.

La cohesión secundaria de las briquetas de semicoque es resultado de las características de la matriz, de las inclusiones y de la interacción entre ambas. Dado que las tres series de briquetas incorporan la misma cantidad de carbón vegetal y de mineral de hierro y que el contenido en intertinta es similar en los tres carbones utilizados, se atribuyen las diferencias de resistencia entre las tres series de briquetas a las diferencias en sus componentes reactivos (fluidez y textura óptica).

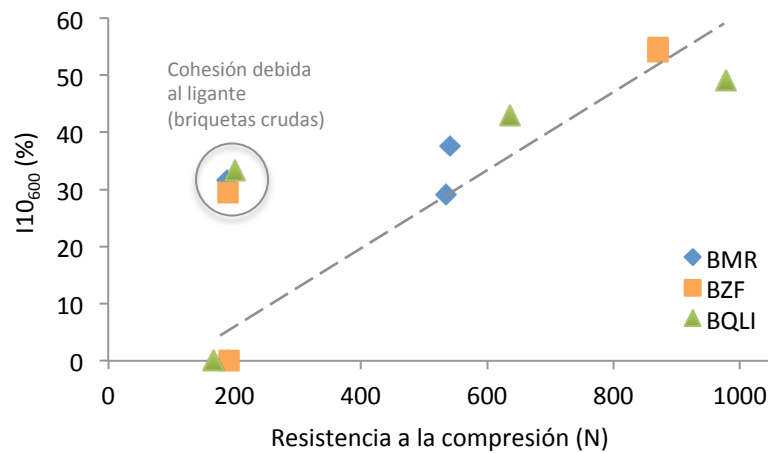


Figura 8.13.- Comparación entre la resistencia mecánica a la compresión y la resistencia a la abrasión de las tres series de briquetas carbonizadas a diferentes temperaturas.

Es difícil establecer separadamente el papel que juegan la fluidez y la textura óptica en lo relativo a la resistencia mecánica, ya que ambas están íntimamente relacionadas. No obstante en la Figura 8.14, se muestra cómo al finalizar la etapa plástica (600 °C) hay una correlación entre la fluidez del carbón y la resistencia mecánica (compresión y abrasión). La mayor fluidez del carbón permite una interacción de las partículas fundidas de carbón y la incorporación de las partículas inertes (carbón vegetal y hierro), generando un coque con menos superficies discontinuas que generen puntos de ruptura.

En las briquetas de Fe-Coque carbonizadas a 1000 °C la relación entre resistencia mecánica y fluidez es menos clara (Figura 8.14) como consecuencia del aumento en la resistencia mecánica, tanto a la compresión como a la abrasión, de la serie BQLI (20 ddpm). El hecho de que entre los 600 y los 1000 °C únicamente aumente la resistencia de las briquetas BQLI puede explicarse debido a la presencia de texturas ópticas de tipo lenticular y fibroso en la matriz del coque (Tabla 8.7). Estas texturas, a diferencia de las texturas presentes en las briquetas BZF y BMR, que son en su totalidad isótropas y mosaicos, tienen un desarrollo más lento por lo que en este intervalo de temperaturas todavía experimentan un aumento de la organización textural. La consolidación de las texturas lenticulares en la matriz de las briquetas BQLI aumenta su resistencia mecánica ya que este tipo de textura está formada por mosaicos interconectados los unos con los otros a nivel molecular y distribuidos aleatoriamente, que forman una interfase bien consolidada y que inhibe la propagación de fisuras a través de la matriz (Clarke y Marsh, 1986).

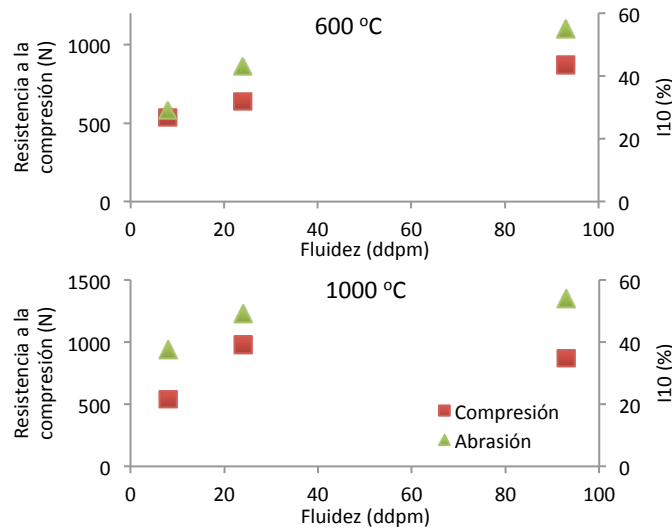


Figura 8.14.- Comparación entre la resistencia mecánica a la compresión y a la abrasión a 600 y 1000 °C con la fluidez de los carbones incorporados en las briquetas.

8.7 Conclusiones

Durante el proceso de carbonización de las briquetas se distinguen 3 etapas de desvolatilización relacionadas con la interacción de los diferentes componentes de las briquetas, que no se producen durante la coquización de un carbón. Estas etapas coinciden con la desintegración térmica de la melaza y con la reducción de los óxidos de hierro.

En las tres series de briquetas la conversión de los óxidos de hierro a hierro metálico es completa. Esta conversión comienza durante la etapa plástica debido a la interacción de los óxidos de hierro con el H₂ y el CO liberados durante la desvolatilización de los carbones. En un estadio más avanzado de la carbonización se produce reducción debido a la interacción de los óxidos por reducción directa.

La integración de las partículas, tanto de hierro como de carbón vegetal en la matriz del coque es variable, observándose una mejor cohesión en las briquetas preparadas con el carbón de mayor fluidez. Se observan diferencias texturales en la matriz entre las zonas libres de inclusiones, con un mayor tamaño de textura óptica, y las zonas próximas a las partículas de mineral de hierro, con menor cohesión y texturas ópticas de menor tamaño.

La resistencia mecánica de las briquetas “crudas” y carbonizadas por debajo de etapa plástica viene dada por las condiciones de fabricación de las briquetas y la presencia de la melaza, mientras que la resistencia mecánica en las briquetas carbonizadas por encima de 600 °C es consecuencia del comportamiento termoplástico de los carbones, siendo mayor para carbones con una mayor fluidez.

La mayor resistencia mecánica a la abrasión se observa en texturas ópticas con predominio de mosaico fino obtenidas a partir de carbones con mayor fluidez.

El tamaño de la textura óptica de la matriz de las briquetas está influenciado marcadamente por el rango del carbón usado en su preparación, aumentando al aumentar el rango del carbón. Sin embargo, el tamaño de la textura óptica de las briquetas es menor que el observado en los coques de caja, indicando efectos catalíticos que favorecen la nucleación como consecuencia del carbón vegetal y los minerales de hierro en las briquetas.

9. CONCLUSIONES

En esta Tesis Doctoral se han analizado diferentes materiales como carbones coquizables, mezclas de carbón-carbón vegetal y briquetas de Fe-Coque aditivadas con carbón vegetal mediante varios procedimientos y técnicas, con el objetivo de determinar el comportamiento de los macerales de los carbones coquizables durante el proceso de carbonización y determinar su implicación en las propiedades del coque. Las conclusiones más importantes derivadas de este trabajo se muestran a continuación:

- El Análisis *Scan* manual a nivel maceral (ASM) se constituye como un buen método para la evaluación de carbones y predecir el comportamiento plástico durante el proceso de coquización. Además de permitir la detección de mezclas a partir de la dispersión de la reflectancia de la vitrinita, ASM permite caracterizar la distribución de reflectancias de los macerales de la inertinita que está ligada a su fusibilidad. La reflectancia de la semifusinita e inertodetrinita ha mostrado ser muy similar.
- Las reflectancias de los grupos vitrinita e inertinita aumentan de forma lineal con el rango del carbón, convergiendo alrededor de 3,90% Rr (paso antracita a meta-antracita). Esta convergencia también se ha encontrado en muestras carbonizadas en el laboratorio y se estima que se produce alrededor de 600 °C.
- El umbral de reflectancia para determinar la fusibilidad de la inertinita disminuye con el rango del carbón hasta una reflectancia

de la telocolinita de 1,3% para después aumentar, alcanzándose el mínimo para una reflectancia de la inertinita de 1,5%. Esto trae como consecuencia que no solamente los macerales considerados tradicionalmente como semireactivos sufren transformaciones durante el proceso de coquización, sino que también lo hace una cantidad significativa de fusinita.

- La adición de partículas orgánicas inertes (carbón vegetal) en las mezclas de carbón provoca una reducción en la fluidez y en el tamaño de las texturas ópticas de la matriz del coque. Esta reducción está relacionada con la cantidad y el tamaño de las partículas añadidas, siendo mayor cuanto menor es el tamaño de partícula del aditivo inerte. La degradación de la textura óptica de la matriz se produce de manera más acusada en las zonas próximas a las inclusiones inertes.
- El balance entre el volumen de componentes reactivos e inertes es un factor determinante para la fluidez del carbón y el desarrollo de la textura óptica junto con el rango y las propiedades plásticas de la vitrinita. Los carbones con un mayor balance de componentes reactivos ha mostrado mayor capacidad para incorporar cantidades mayores de carbón vegetal con un menor deterioro de sus propiedades.
- La textura óptica de la matriz del coque y la interfase inclusión inerte-matriz son factores determinantes en las propiedades químicas y mecánicas del coque. La adición de partículas inertes provoca un aumento de la reactividad y un deterioro de la resistencia mecánica al impedir el crecimiento de las estructuras gráficas y provocar discontinuidades que se propagan a través de la interfaz inerte-matriz.
- La incorporación de briquetas autorreductoras en el horno alto permite utilizar carbones con propiedades pobres y con un fuerte

deterioro de sus propiedades termoplásticas, además de reciclar finos de carbón. Todo ello aporta un valor añadido a las briquetas en una siderurgia integral.

- Se han conseguido preparar briquetas de Fe-Coque funcionales aditivadas con carbón vegetal con una conversión completa de los óxidos de hierro a hierro metálico, pasando por el estado de wustita. Durante el proceso de carbonización de las briquetas se distinguen tres etapas de desvolatilización que no se producen durante la coquización de un carbón y que coinciden con la desintegración térmica de la melaza, utilizada como ligante, y con la reducción de los óxidos de hierro. Las briquetas preparadas a partir del carbón con mayor fluidez presentan una mejor resistencia mecánica tras la carbonización.

[250]

BIBLIOGRAFÍA

- Alonso, M.J.G., Alvarez, D., Borrego, A.G., Menéndez, R., Marbán, G., 2001. Systematic Effects of Coal Rank and Type on the Kinetics of Coal Pyrolysis. *Energy & Fuels* 15, 413–428. doi:10.1021/ef000170x
- Alpern, B., Lemos de Sousa, M., 2002. Documented international enquiry on solid sedimentary fossil fuels; coal: definitions, classifications, reserves-resources, and energy potential. *Int. J. Coal Geol.* 50, 3–41. doi:10.1016/S0166-5162(02)00112-X
- Alvarez, R., Barriocanal, C., Díez, M.A., Cimadevilla, J.L.G., Casal, M.D., Canga, C.S., 2004. Recycling of Hazardous Waste Materials in the Coking Process. doi:10.1021/ES030077Y
- Álvarez, R., Díez Díaz-Estébanez, M.A., 2000. Chemistry of production of metallurgical coke, in: *Sciences of Carbon Materials*. Alicante University, Servicio de Publicaciones, Alicante (España), pp. 595–635.
- Alvarez, R., Pis, J.J., Díez, M.A., Barriocanal, C., Canga, C., Menéndez, J.A., 1998. A semi-industrial scale study of petroleum coke as an additive in cokemaking. *Fuel Process. Technol.* 55, 129–141. doi:10.1016/S0378-3820(97)00078-7
- Ammosov, I., Eremin, I., Sukhenko, S., Oshurkova, I., 1959. Calculation of coking charges on the basis of petrographic characteristics of coals. *Koks Khim* 2, 9–12.
- Ariyama, T., Murai, R., Ishii, J., Sato, M., 2005. Reduction of CO₂ missions from integrated steel works and its subjects for a future study. *ISIJ Int.* doi:10.2355/isijinternational.45.1371
- Asanuma, M., Ariyama, T., Sato, M., Murai, R., Nonaka, T., Okochi, I., Tsukiji, H., Nemoto, K., 2000. Development of waste plastics injection process in blast furnace. *ISIJ Int.* 40, 244–251. doi:10.2355/isijinternational.40.244
- Babich, A., Senk, D., Gudenau, H.W., 2016. Ironmaking.
- Babich, A., Senk, D.G., Gudenau, H.W., 2009. Effect of coke reactivity and nut coke on blast furnace operation. *Ironmak. Steelmak.* 36, 222–229. doi:10.1179/174328108X378242

- Bagatini, M.C., Zymła, V., Osório, E., Vilela, A.C.F., 2010. Estudo do comportamento de redução da carepa para uso em briquetes, in: 40o Seminário de Redução de Minério de Ferro E Matérias-Primas. Sao Paulo (Brasil).
- Bailey, J.G., Tate, A., Diessel, C.F.K., Wall, T.F., 1990. A char morphology system with applications to coal combustion. *Fuel* 69, 225–239. doi:10.1016/0016-2361(90)90179-T
- Barriocanal, C., Alvarez, R., Canga, C.S., Díez, M.A., 1998. On the possibility of using coking plant waste materials as additives for coke production. *Energy & Fuels* 12, 981–989. doi:10.1021/ef980047u
- Barriocanal, C., Hanson, S., Patrick, J.W., Walker, A., 1995. The quality of interfaces in metallurgical cokes containing petroleum coke. *Fuel Process. Technol.* 45, 1–10. doi:10.1016/0378-3820(95)00003-P
- Birat, J.-P., 2002. Innovation paradigms for the steel industry of the 21st Century. Future directions for steel industry and CC. *Rev. Métallurgie* 99, 957–979. doi:10.1051/metal:2002109
- Borrego, A., Marbán, G., Alonso, M., Álvarez, D., Menéndez, R., 2000. Maceral effects in the determination of proximate volatiles in coals. *Energy & Fuels* 14, 117–126.
- Brooks, J.D., Taylor, G.H., 1965. The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. *Carbon N. Y.* 3, 185–193. doi:10.1016/0008-6223(65)90047-3
- Bustin, R.M., Ross, J.V., Moffat, I., 1986. Vitrinite anisotropy under differential stress and high confining pressure and temperature: preliminary observations. *Int. J. Coal Geol.* 6, 343–351. doi:10.1016/0166-5162(86)90009-1
- Bustin, R., Guo, Y., 1999. Abrupt changes (jumps) in reflectance values and chemical compositions of artificial charcoals and inertinite in coals. *Int. J. Coal Geol.* 38, 237–260. doi:10.1016/S0166-5162(98)00025-1
- Calder, J.H., Gibling, M.R., Mukhopadhyay, P.K., 1991. Peat formation in a Westphalian B piedmont setting, Cumberland Basin, Nova Scotia; implications for the maceral-based interpretation of reotrophic and raised paleomires. *Bull. la Société Géologique Fr.* 162.
- Carpenter, A.M., 2010. Injection of coal and waste plastics in blast furnaces. Report CCC/166. Londres.
- Carpenter, A.M., 2004. Use of coal in direct ironmaking processes. Report CCC/88. Londres.
- Casagrande, C., Harano, E.L., Silva, O.J., Valente, O.B., Batista, C., 2011. Evaluation of the parameters of CRI and CSR of the coke produced in coke plant, sole heat oven and box test, in: 6th European Coke and Ironmaking Congress, METEC-InSteel Con'2011. Düsseldorf (Alemania).

- Castro Díaz, M., Zhao, H., Kokonya, S., Dufour, A., Snape, C.E., 2012. The Effect of Biomass on Fluidity Development in Coking Blends Using High-Temperature SAOS Rheometry. *Energy & Fuels* 26, 1767–1775. doi:10.1021/ef2018463
- Chatterjee, A., Prasad, H., 1983. Possibilities of tar addition to coal as a method of improving coke strength. *Fuel* 62, 591–600. doi:10.1016/0016-2361(83)90232-6
- Ching-Yi, T., Yih-Fong, C., Spackman, W., Scaroni, A.W., 1984. Correlation of microstrength and industrial drum strength indices of metallurgical cokes. *Fuel* 63, 866–868. doi:10.1016/0016-2361(84)90083-8
- Chiu, Y.F., 1982. Study of coke petrography and factors affecting coke reactivity. *Ironmak. Steelmak.* 9, 193–199.
- Clarke, D.E., Marsh, H., 1989. Influence of coal/binder interactions on mechanical strength of briquettes. *Fuel* 68, 1023–1030. doi:10.1016/0016-2361(89)90069-0
- Clemens, A.H., Matheson, T.W., 1995. The effect of selected additives and treatments on Gieseler fluidity in coals. *Fuel* 74, 57–62. doi:10.1016/0016-2361(94)P4331-U
- Cloke, M., Lester, E., Allen, M., Miles, N.J., 1995. Repeatability of maceral analysis using image analysis systems. *Fuel* 74, 654–658. doi:10.1016/0016-2361(94)00013-H
- Coin, C.D.A., Hall, K.N., 1986. Coke microtextures as a more objective means of assessing coking coals. Australia.
- Couch, G.R., 2002. Metallurgical coke production. UK.
- Cuesta, A., Dhamelincourt, P., Laureyns, J., 1994. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon* N. Y. 32, 1523–1532.
- Cutter, B.E., McGuinness, E.A.J., 1981. A note on density change patterns in charred wood. *Wood Fiber* 13, 39–44.
- Das, S., Sharma, S., Choudhury, R., 2002. Non-coking coal to coke: use of biomass based blending material. *Energy* 27, 405–414. doi:10.1016/S0360-5442(01)00091-3
- Diessel, C.F.K., 1992. Coal-bearing depositional systems. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-75668-9
- Diessel, C.F.K., 1985. Fluorometric analysis of inertinite. *Fuel* 64, 1542–1546. doi:10.1016/0016-2361(85)90370-9
- Diessel, C.F.K., 1983. Carbonization reactions of inertinite macerals in Australian coals. *Fuel* 62, 883–892. doi:10.1016/0016-2361(83)90154-0
- Diessel, C.F.K., Wolff-Fischer, E., 1989. Der Einfluß von Kohlenzusammensetzung und Inkohlungsgrad auf die Reaktivität und die Festigkeit von Hüttenkoks. *Glückauf-Forschungshefte* 50, 44–51.

- Diessel, C.F.K., Wolff-Fischer, E., 1987a. Coal and coke petrographic investigations into the fusibility of Carboniferous and Permian coking coals. *Int. J. coal Geol.* 9, 87–108.
- Diessel, C.F.K., Wolff-Fischer, E., 1987b. On the relationship between reflectance, fluorescence, and fusibility of inertinite in Ruhr coals, in: Moulijn, J.A., Nater, K.A., Chermin, H.A.G. (Eds.), 1987 International Conference on Coal Science. Elsevier, Maastricht, pp. 901–906.
- Diessel, C.F.K., Wolff-Fischer, E., 1986. Vergleichsuntersuchungen an Kohlen und Koksen zur Frage der Inertinitreaktivitiit. *Gltickauf-Forschungsh* 47, 203–211.
- Díez, M.A., 2016. Metallurgical Coke, in: *Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys*. CRC Press, pp. 2234–2250. doi:10.1081/E-EISA-120050908
- Díez, M.A., 2015. Ironmaking. Metallurgical coke., in: Colás, R., Totten, G.E. (Eds.), *Encyclopedia of Iron, Steel and Their Alloys*. Taylor and Francis, New York. doi:10.1081
- Díez, M.A., 1996. Aspectos Fundamentales del Proceso de Carbonización de Carbones y Breas, in: *Curso de Especialización de Post-Grado Del CSIC: Nuevos Materiales Carbonosos*. INCAR, Oviedo (España).
- Díez, M.A., Alvarez, R., Barriocanal, C., 2002. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *Int. J. Coal Geol.* 50, 389–412.
- Díez, M.A., Alvarez, R., Cimadevilla, J.L.G., 2013. Briquetting of carbon-containing wastes from steelmaking for metallurgical coke production. *Fuel* 114, 216–223. doi:10.1016/j.fuel.2012.04.018
- Díez, M.A., Alvarez, R., Fernández, M., 2012. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. *Fuel* 96, 306–313. doi:10.1016/j.fuel.2011.12.065
- Díez, M.A., Alvarez, R., Melendi, S., Barriocanal, C., 2009. Feedstock recycling of plastic wastes/oil mixtures in cokemaking. *Fuel* 88, 1937–1944. doi:10.1016/j.fuel.2009.03.035
- Díez, M.A., Álvarez, R., Radoslavov, R., Barriocanal, C., Canga, C.S., Xiberta, J., 2002. Desarrollo de un nuevo método a escala de laboratorio para determinar la resistencia mecánica del coque. *Rev. Metal.* 38, 410–418.
- Díez, M.A., Barriocanal, C., Álvarez, R., 2005. Plastic wastes as modifiers of the thermoplasticity of coal. *Energy and Fuels* 19, 2304–2316. doi:10.1021/ef0501041
- Díez, M.A., Borrego, A.G., 2013. Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. *Fuel* 113, 59–68. doi:10.1016/j.fuel.2013.05.056

- Díez, M.A., Borrego, A.G., 2013. Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends. *Fuel* 113, 59–68. doi:10.1016/j.fuel.2013.05.056
- Díez, M.A., Cimadevilla, J.L.G., 2016. Briquetado para el aprovechamiento integral de residuos generados en la producción de coque metalúrgico, in: XIV Congreso Nacional de Materiales. Gijón (España), p. Abstracts. Simposio 04. ID 278-paper 212.
- Díez, M.A., Domínguez, A., Barriocanal, C., Alvarez, R., Blanco, C.G., Casal, M.D., Canga, C.S., 1998. Gas chromatographic study for the evaluation of the suitability of bituminous waste material as an additive for coke production. *J. Chromatogr. A* 823, 527–536. doi:10.1016/S0021-9673(98)00580-9
- Díez, M.A., Smatanova, N., Rodriguez, E., Borrego, A.G., 2012b. Influence of woody biomass on coal thermoplasticity, in: 64th Annual Meeting of the ICCP. Beijing (China).
- El-Hussiny, N.A., Shalabi, M.E.H., 2011. A self-reduced intermediate product from iron and steel plants waste materials using a briquetting process. *Powder Technol.* 205, 217–223. doi:10.1016/j.powtec.2010.09.017
- Elliot, M.A., 1981. *Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary Volume*. Wiley-Interscience, New York, NY, USA.
- England, B.M., Mikka, R.A., Bagnall, E.J., 1979. Petrographic characterization of coal using automatic image analysis. *J. Microsc.* 116, 329–336. doi:10.1111/j.1365-2818.1979.tb00218.x
- Falcon, R., Snyman, C.P., 1986. *An introduction to coal petrography: atlas of petrographic constituents in the bituminous coals of southern Africa*. Geological Society of South Africa, Johannesburg [South Africa].
- Fernández, A.M., Barriocanal, C., Díez, M.A., Alvarez, R., 2009. Influence of additives of various origins on thermoplastic properties of coal. *Fuel* 88, 2365–2372. doi:10.1016/j.fuel.2008.11.029
- Flores, B.D., Flores, I.V., Bagatini, M.C., Osório, E., Vilela, A.C.F., 2013. Study on reducing and melting behavior of mill scale/petroleum coke blend. *Tecnol. em Metal. Mater. e Mineração* 10, 365–374. doi:10.4322/tmm.2013.050
- Flores, B.D., Guerrero, A., Flores, I.V., Borrego, A.G., Díez, M.A., Osório, E., Vilela, A.C.F., 2017. On the reduction behavior, structural and mechanical features of iron ore-carbon briquettes. *Fuel Process. Technol.* 155. doi:10.1016/j.fuproc.2016.07.004
- Fortin, F., Rouzaud, J.-N., 1994. Different mechanisms of coke microtexture formation during coking coal carbonization. *Fuel* 73, 795–809. doi:10.1016/0016-2361(94)90271-2

- Fowler, P., Gayer, R., 1999. The association between tectonic deformation, inorganic composition and coal rank in the bituminous coals from the South Wales coalfield, United Kingdom. *Int. J. Coal Geol.* 42, 1–31. doi:10.1016/S0166-5162(99)00027-0
- Franklin, R.E., 1951. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons, in: *Proceedings of the Royal Society A* 209 (1097). pp. 196–218.
- Fujita, H., Hijiriyama, M., Nishida, S., 1983. Gasification reactivities of optical textures of metallurgical cokes. *Fuel* 62, 875–879. doi:10.1016/0016-2361(83)90152-7
- Furimsky, E., Palmer, A.D., Kalkreuth, W.D., Cameron, A.R., Kovacik, G., 1990. Prediction of coal reactivity during combustion and gasification by using petrographic data. *Fuel Process. Technol.* 25, 135–151. doi:10.1016/0378-3820(90)90101-W
- Gan, H., Nandi, S.P., Walker, P.L., 1972. Nature of the porosity in American coals. *Fuel* 51, 272–277. doi:10.1016/0016-2361(72)90003-8
- Gayo, F., García, R., Díez, M.A., 2016. Modelling the Gieseler fluidity of coking coals modified by multicomponent plastic wastes. *Fuel* 165, 134–144. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.053
- Godinskii, N., Kushnarev, N., Yakhshuk, D., 2003. Use of iron-carbon-bearing briquets in electric steelmaking. *Metallurgist* 47, 43–45.
- Gonzalez-Cimas, M., Patrick, J., Walker, A., 1987. Influence of pitch additions on coal carbonization, coke strength and structural properties. *Fuel* 66, 1019–1023. doi:10.1016/0016-2361(87)90294-8
- Gray, R.J., 1991. Some petrographic applications to coal, coke and carbons. *Org. Geochem.* 17, 535–555. doi:10.1016/0146-6380(91)90117-3
- Gray, R.J.J., Devanney, K.F.F., 1986. Coke carbon forms: Microscopic classification and industrial applications. *Int. J. Coal Geol.* 6, 277–297. doi:10.1016/0166-5162(86)90005-4
- Green, P., Johnson, C., 1983. Applications of laser Raman microprobe spectroscopy to the characterization of coals and cokes. *Fuel* 62, 1013–1023.
- Guerrero, A., Díez, M.A., Borrego, A.G., 2013. Effect of volatile matter release on optical properties of macerals from different rank coals. *Fuel* 114, 21–30. doi:10.1016/j.fuel.2012.05.023
- Gupta, S., Shen, F., Lee, W.-J., O'Brien, G., 2012. Improving coke strength prediction using automated coal petrography. *Fuel* 94, 368–373. doi:10.1016/j.fuel.2011.09.045
- Han, Y., Xu, R., Hou, Q., Wang, J., Pan, J., 2016. Deformation Mechanisms and Macromolecular Structure Response of Anthracite under Different Stress. *Energy & Fuels* acs.energyfuels.5b02837. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b02837

- Hanrot, F., Sert, D., Delinchant, J., Pietruck, R., Bürgler, T., Babich, A., Fernández López, M., Álvarez García, R., Díez Díaz-Estébanez, M.A., 2009. CO2 mitigation for steelmaking using charcoal and plastics wastes as reducing agents and secondary raw materials, in: López, F.A., Puertas, F., Alguacil, F.J., Guerrero, A. (Eds.), 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco – Energy. Madrid. doi:978-84-7292-3980-0
- Hauffe, K., 1968. L. von Bogdandy und H. J. Engell: Die Reduktion der Eisenerze. Wissenschaftliche Grundlagen und technische Durchführung. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York und Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1967. 539 Seiten und 381 Abbildungen. Preis: DM 135. Berichte der Bunsengesellschaft für Phys. Chemie 72, 122–122. doi:10.1002/BBPC.19680720136
- Higuchi, K., Nomura, S., Kunitomo, K., Yokoyama, H., Naito, M., 2011. Enhancement of Low-temperature Gasification and Reduction by Using Iron-coke in Laboratory Scale Tests. ISIJ Int. 51, 1308–1315. doi:10.2355/isijinternational.51.1308
- Hughes, H., Davey, J., Summerhill, B.D., 1976. The determination of metallic iron and iron oxides in pre-reduced ores. British Steel Corp., London.
- (ICCP) International Committee for Coal and Organic Petrology, 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). Fuel 80, 459–471. doi:10.1016/S0016-2361(00)00102-2
- (ICCP) International Committee for Coal and Organic Petrology, 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). Fuel 77, 349–358.
- (ICCP) International Committee for Coal and Organic Petrology, 1993. International Handbook of Coal Petrography, 3rd Supplement to 2nd Edition. University of Newcastle, Tyne (England).
- (ICCP) International Committee for Coal and Organic Petrology, 1975. International Handbook of Coal Petrography, 2nd Supplement to 2nd Edition. CNRS, Paris.
- (ICCP) International Committee for Coal and Organic Petrology, 1971. International Handbook of Coal Petrography, 1st Supplement to 2nd Edition. Paris.
- (ICCP) International Committee for Coal and Organic Petrology, 1963. International handbook of coal petrology, 2nd ed.
- (IEA) International Energy Agency, 2015. Coal Information. Paris.
- Janz, J., Weiss, W., 1996. Injection of waste plastics into the blast furnace of Stahlwerke Bremen. Rev. Métallurgie 93, 1219–1226. doi:10.1051/metal/199693101219
- Jones, R.B., McCourt, C.B., Morley, C., King, K., 1985. Maceral and rank influences on the morphology of coal char. Fuel 64, 1460–1467. doi:10.1016/0016-2361(85)90351-5

- Junginder, H.M., Jonker, J.G.G., Faaij, A., Cocchi, M., Hektor, B., Hess, R., Heinimö, J., Henning, C., Kranzl, L., Marchal, D., Matzenberger, L., Nikolaisen, L., Pelkmans, L., Rosillo-Calle, F., Schouwenberg, E., Trømborg, E., Walter, A., 2011. Summary, synthesis and conclusions from IEA Bioenergy Task 40 country reports on international bioenergy trade. Utrecht, Netherlands.
- Kaczorowski, J., Lindstad, T., Syvertsen, M., 2007. The influence of Potassium on Boudouard Reaction in Manganese Production. *ISIJ Int.* 47, 1599–1604.
- Knepper, M., Babich, A., Senk, D.G., 2012. Study on coal and coal briquettes pyrolysis and conversion, in: 6th International Congress on The Science and Technology of Ironmaking - ICSTI. Associação Brasileira de Metalurgia Materiais E Mineracao (ABM). Rio de Janeiro (Brasil), pp. 811–821.
- Khorasani, G., Murchison, D., 1988. Order of generation of petroleum hydrocarbons from liptinic macerals with increasing thermal maturity. *Fuel* 67, 1160–1162. doi:10.1016/0016-2361(88)90388-2
- Komorek, J., Morga, R., 2007. Evolution of optical properties of vitrinite, sporinite and semifusinite in response to heating under inert conditions. *Int. J. Coal Geol.* 71, 389–404. doi:10.1016/j.coal.2006.09.004
- Konishi, H., Ichikawa, K., Usui, T., 2010. Effect of residual volatile matter on reduction of iron oxide in semi-charcoal composite pellets. *ISIJ Int.* 50, 386–389. doi:10.2355/isijinternational.50.386
- Kröger, C., Pohl, A., 1957. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Steinkohlengefügebestandteile (Macerale). III Das Entgasungsverhalten. *Brennst-Chem* 38, 102–107.
- Kruszewska, K.J., 1989. The use of reflectance to determine maceral composition and the reactive-inert ratio of coal components. *Fuel* 68, 753–757.
- Kundak, M., Lazic, L., Crnko, J., 2009. CO2 emissions in the steel industry. *Metalurgija* 48, 193–197.
- Lahaye, J., Aubert, J.-P., Buscailhon, A., 1977. Interaction between a coke and a tar. 2. Limit of tar penetration in coke porosity. *Fuel* 56, 188–191. doi:10.1016/0016-2361(77)90143-0
- Leonard, D.C., Bonte, L., Dufour, A., Ferstl, A., Raipala, K., Scmole, P., Schoone, P., Verduras, J.L., Willmers, R.R., 1997. Coke quality requirements of European blast furnace engineers, in: The Coke Oven Managers' Association (COMA) Year-Book. Rotherham, pp. 279–303.
- Loison, R., Foch, P., Boyer, A., 1989. Coke quality and production. Butterworths, London.
- Lowry, H.H., 1963. Chemistry of Coal Utilization, supplementary volume. Wiley, New York.

- Mackowsky, M.T., 1982. Coke microscopy, in: Stach, E., Mackowsky, M.T., Teichmuller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmuller, R. (Eds.), *Stach's Textbook of Coal Petrology*. Gebrüder Borntraeger, Berlin (Alemania), pp. 356–361.
- Mackowsky, M.T., 1977. Prediction methods in coal and coke microscopy. *J. Microsc.* 109, 119–137.
- MacPhee, J.A., Gransden, J.F., Giroux, L., Price, J.T., 2009. Possible CO₂ mitigation via addition of charcoal to coking coal blends. *Fuel Process. Technol.* 90, 16–20. doi:10.1016/j.fuproc.2008.07.007
- Mangena, S.J., du Cann, V.M., 2007. Binderless briquetting of some selected South African prime coking, blend coking and weathered bituminous coals and the effect of coal properties on binderless briquetting. *Int. J. Coal Geol.* 71, 303–312. doi:10.1016/j.coal.2006.11.001
- Marques, M., Suárez-Ruiz, I., Flores, D., Guedes, A., Rodrigues, S., 2009. Correlation between optical, chemical and micro-structural parameters of high-rank coals and graphite. *Int. J. Coal Geol.* 77, 377–382. doi:10.1016/j.coal.2008.06.002
- Marsh, H., 1992. The cokemaking process, in: *Ironmaking Conf. Proc. ISS-AIME*. pp. 569–580.
- Marsh, H., Clarke, D.E., 1986. Mechanisms of formation of structure within metallurgical cokes and its effects on coke properties. *Erdöl und Kohle-Erdgas* 39, 113–122.
- Marsh, H., Griffiths, J., 1982. A high resolution electron microscopy study of graphitization of graphitizable carbons. Extended abstracts, in: *International Symposium on Carbon*. Toyohashi (Japón), p. 81.
- Matsumura, T., Ichida, M., Nagasaka, T., Kato, K., 2008. Carbonization behaviour of woody biomass and resulting metallurgical coke properties. *ISIJ Int.* 48, 572–577. doi:10.2355/isijinternational.48.572
- McMullan, J.T., Romey, I., 2000. Energy recovery from plastics waste. *J. Institute Energy* 73, 56–54.
- Melendi, S., Díez, M.A., Alvarez, R., Barriocanal, C., 2011. Plastic wastes, lube oils and carbochemical products as secondary feedstocks for blast-furnace coke production. *Fuel Process. Technol.* 92, 471–478. doi:10.1016/j.fuproc.2010.10.014
- Melendi Espina, S., 2011. *Reciclado de residuos plásticos y aceites residuales en la producción de coque*. Universidad de Oviedo.
- Méndez, L.B., Borrego, A.G., Martínez-Tarazona, M.R., Menéndez, R., 2003. Influence of petrographic and mineral matter composition of coal particles on their combustion reactivity☆. *Fuel* 82, 1875–1882. doi:10.1016/S0016-2361(03)00190-X

- Menéndez, J.A., Pis, J.J., Alvarez, R., Barriocanal, C., Canga, C.S., Díez, M.A., 1997. Characterization of petroleum coke as an additive in metallurgical cokemaking. influence on metallurgical coke quality. *Energy & Fuels* 11, 379–384. doi:10.1021/ef960124q
- Menéndez, J.A., Pis, J.J., Alvarez, R., Barriocanal, C., Fuente, E., Díez, M.A., 1996. Characterization of petroleum coke as an additive in metallurgical cokemaking. modification of thermoplastic properties of coal. *Energy & Fuels* 10, 1262–1268. doi:10.1021/ef960091e
- Miyazu, T., 1974. The evaluation and design of blends using many kinds of coals for cokemaking, in: *International Iron and Steel Congress. Dusseldorf (Germany)*, p. Pap. 1.2.2.1.
- Mohamed, F.M., El-Hussiny, N.A., Shalabi, M.E.H., 2010. Granulation of coke breeze fine for using in the sintering process. *Sci. Sinter.* 42, 193–202. doi:10.2298/SOS1002193M
- Montiano, M.G., Barriocanal, C., Alvarez, R., 2013. Effect of the addition of waste sawdust on thermoplastic properties of a coal. *Fuel* 106, 537–543. doi:10.1016/j.fuel.2012.10.062
- Morga, R., 2011. Micro-Raman spectroscopy of carbonized semifusinite and fusinite. *Int. J. Coal Geol.* 87, 253–267. doi:10.1016/j.coal.2011.06.016
- Morga, R., 2010. Chemical structure of semifusinite and fusinite of steam and coking coal from the Upper Silesian Coal Basin (Poland) and its changes during heating as inferred from micro-FTIR analysis. *Int. J. Coal Geol.* 84, 1–15. doi:10.1016/j.coal.2010.07.003
- Naito, M., Okamoto, A., Yamaguchi, K., Yamaguchi, T., Inoue, Y., 2006. Improvement of blast furnace reaction efficiency by temperature control of thermal reserve zone. *Nippon Steel Tech.* 94, 103–108.
- Nakamura, N., Togino, Y., Adachi, T., 1978. PHILOSOPHY OF BLENDING COALS AND COKE-MAKING TECHNOLOGY IN JAPAN. *Ironmak. Steelmak.*
- Nandi, B.N., Brown, T.D., Lee, G.K., 1977. Inert coal macerals in combustion. *Fuel* 56, 125–130. doi:10.1016/0016-2361(77)90130-2
- Negro, P., Steiler, J.M., Beppler, E., Jahusen, U., Bennington, C.R., R.R., W., 1996. Assessment of coke degradation in the blast furnace from tuyeres probing investigations, in: *3rd European Ironmaking Congress, CRM-VDEh: Gent. Bélgica*, pp. 20–27.
- Ng, K.W., Giroux, L., MacPhee, T., Todoschuk, T., 2012. Incorporation of charcoal in coking coal blend—A study of the effects on carbonization conditions and coke quality, in: *2012 AISTech Conference Proceedings, Association for Iron & Steel Technology. Warendale (USA)*, p. PR-362-025.

- Ng, K.W., MacPhee, J.A., Giroux, L., Todoschuk, T., 2011. Reactivity of bio-coke with CO₂. *Fuel Process. Technol.* 92, 801–804. doi:10.1016/j.fuproc.2010.08.005
- Nomura, S., 2016. Coal briquette carbonization in a slot-type coke oven. *Fuel* 185, 649–655. doi:10.1016/j.fuel.2016.07.082
- Nomura, S., Kato, K., 2005. Basic study on separate charge of coal and waste plastics in coke oven chamber. *Fuel* 84, 429–434. doi:10.1016/j.fuel.2004.09.017
- Nomura, S., Naito, M., Yamaguchi, K., 2007. Post-reaction strength of catalyst-added highly reactive coke. *ISIJ Int.* 47, 831–839. doi:10.2355/isijinternational.47.831
- O'Brien, G., Jenkins, B., Esterle, J., Beath, H., 2003. Coal characterisation by automated coal petrography☆. *Fuel* 82, 1067–1073. doi:10.1016/S0016-2361(02)00428-3
- Olbrich, H., 1963. *The Molasses. Fermentation Technologies.* Berlin (Germany).
- Ottenjann, K., Teichmüller, M., Wolf, M., 1974. Spektrale Fluoreszenz-Messungen an Sporiniten mit Auflicht-Anregung, eine mikroskopische Methode zur Bestimmung des Inkohlungsgrades gering inkohlter Kohlen. *Fortschr. Geol. Rheinld. Westf.* 1–36.
- Pajares, J.A., Díez, M.A., 2005. Coal and Coke, in: Worsfold, P.J., Townshend, A., Poole, C.F. (Eds.), *Encyclopedia of Analytical Science.* Elsevier Ltd, Oxford, pp. 182–197.
- Parr, S.W., 1928. The classification of coal. *Bull. Eng. Exp. Station. Univ. Illinois.* 70.
- Patrick, J.W., 1974. The coking of coal. *Sci Prog Oxf* 61, 375–399.
- Patrick, J., Reynolds, M., Shaw, F., 1973. Development of optical anisotropy in vitrains during carbonization. *Fuel* 52, 198–204. doi:10.1016/0016-2361(73)90079-3
- Patrick, J.W., Stacey, A.E., Wilkinson, H.C., 1972. The strength of industrial cokes: Part 2. Tensile strength of foundry cokes. *Fuel* 51, 174–179. doi:10.1016/0016-2361(72)90075-0
- Patrick, J.W., Wilkinson, H.C., 1981. Coke reactivity, in: *The Coke Oven Managers' Association (COMA) Year-Book.* Mexborough, UK, pp. 191–220.
- Patrick, J.W., Wilkinson, H.C., 1978. Analysis of metallurgical cokes, in: Karr Jr., C. (Ed.), *Analytical Methods for Coal and Coal Products, Vol. II.* Academic Press, New York, NY, USA, pp. 339–370.
- Pearson, D.E., 1998. Fusible inertinite in coking coals, in: *ICSTI/ Ironmaking Conference Proceedings.* Toronto, p. 753.
- Pearson, D.E., Moore, J.B., Preuss, L., 2005. High-speed, automated petrographic analysis of coke battery charges. www.coalpetrography.com/library/.
- Pickel, W., Borrego, A.G., 2016. 9th ICCP Course organic petrology. Course notes. ICCP.

- Pickel, W., Kus, J., Flores, D., Kalaitzidis, S., Christanis, K., Cardott, B.J., Misz-Kennan, M., Rodrigues, S., Hentschel, A., Hamor-Vido, M., Crosdale, P., Wagner, N., 2017. Classification of liptinite – ICCP System 1994. *Int. J. Coal Geol.* 169, 40–61. doi:10.1016/j.coal.2016.11.004
- Pohlmann, J.G., Osorio, E., Vilela, A.C.F., Borrego, A.G., 2010. Reactivity to CO₂ of chars prepared in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures for pulverized coal injection (PCI) in blast furnace in relation to char petrographic characteristics. *Int. J. Coal Geol.* 84, 293–300. doi:10.1016/j.coal.2010.10.008
- Potgieter-Vermaak, S., Maledi, N., Wagner, N., Van Heerden, J.H.P., Van Grieken, R., Potgieter, J.H., 2011. Raman spectroscopy for the analysis of coal: a review. *J. Raman Spectrosc.* 42, 123–129. doi:10.1002/jrs.2636
- Prasad, D., Venugopalan, T., Chakrabarti, I., 2010. Increasing reactivity of nut coke by catalyst coating, in: *The Coke Oven Managers' Association (COMA) Year-Book*. pp. 152–171.
- Predeanu, G., Panaitescu, C., 2009. The Inertinite Influence on Coal Plasticity and on their Behaviour During Carbonization. *Rev. Chim.* 63–67.
- Ragan, S., Grint, A., Marsh, H., 1981. Strength in metallurgical coke. Correlations of Micro-Strength indices, industrial Drum Test indices and ultrasonic velocity measurements. *Fuel* 60, 646–647. doi:10.1016/0016-2361(81)90172-1
- Ragan, S., Marsh, H., 1981. Carbonization and liquid-crystal (mesophase) development. 22. Micro-strength and optical textures of cokes from coal-pitch co-carbonizations. *Fuel* 60, 522–528. doi:10.1016/0016-2361(81)90116-2
- Rentel, K., 1987. The combined maceral-microlithotype analysis for the characterization of reactive inertinites. *Int. J. Coal Geol.* 9, 77–86.
- Riley, H.L., 1940. The strength of carbon, in: *The Year-Book of The Coke Oven Managers' Association (COMA)*. Benn Brothers, Limited, London, pp. 312–327.
- Rodriguez, J.M., Rojas, R., Scanavini, A., Vial, C., 1984. Obtención directa de acero a partir de briquetas autoreductoras. *Rev. Metal.* 20, 127–132.
- Ruiz, O., Romero-Palazón, E., Díez, M.A., Marsh, H., 1990. Co-carbonization of green petroleum cokes with Cortonwood coal: influence on structure, reactivity and microstrength of resultant cokes. *Fuel* 69, 456–459. doi:10.1016/0016-2361(90)90313-F
- Ryan, B.B., Survey, B.C.G., Gransden, J., Cetc, J.P., Energy, C., Centre, T., 1997. Fluidity of Western Canadian Coals and Its Relationship Other Coal and Coke Properties. *Br. Columbia Geol. Fieldwork* 1997 1–17.
- Sakurovs, R., 2000. Some factors controlling the thermoplastic behaviour of coals. *Fuel* 79, 379–389. doi:10.1016/S0016-2361(99)00173-8

- Schapiro, N., Gray, R.J., Eusner, G., 1964. The use of coal petrography in coke making. *J. Inst. Fuel* 11, 234–242.
- Schapiro, N., Gray, R.J., Eusner, G., 1961. Recent developments in coal petrography, in: *Blast Furnace, Coke Oven and Raw Materials Committee, Proc.* 20. pp. 89–112.
- Schapiro, N., Gray, R.J., 1960. Petrographic classification applicable to coals of all ranks, in: *Proc. Ill. Mining Inst., 68th Year.* pp. 83–97.
- Scott, A.C., 1989. Observations on the nature and origin of fusain. *Int. J. Coal Geol.* 12, 443–475. doi:10.1016/0166-5162(89)90061-X
- Scott, A.C., Glasspool, I.J., 2007. Observations and experiments on the origin and formation of inertinite group macerals. *Int. J. Coal Geol.* 70, 53–66. doi:10.1016/j.coal.2006.02.009
- Shiraisi, M., Kamimura, N., Kitahara, A., Nishida, S., 1985. Discussion of CSR of canadian coal. *Coke Circ.* 34, 98–101.
- Skorupska, N., Sanyal, A., Hesselman, J., Crelling, J., Edwards, I., Marsh, H., 1987. The use of an entrained flow reactor to asses reactivity of coals of high inertinite content, in: *Proceedings of the ICCS'87.* Elsevier Amsterdam, pp. 827–31.
- Smith, G.C., Cook, A.C., 1980. Coalification paths of exinite, vitrinite and inertite. *Fuel* 59, 641–646. doi:10.1016/0016-2361(80)90127-1
- Smyth, M., 1984. Coal Microlithotypes Related to Sedimentary Environments in the Cooper Basin, Australia, in: *Sedimentology of Coal and Coal-Bearing Sequences.* Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK, pp. 331–347. doi:10.1002/9781444303797.ch19
- Stach, E., Murchison, D., 1982. *Stach's Textbook of coal petrology.* Borntraeger.
- Steller, M., Kalkreuth, W.D., 1990. Recent advances in the fluorescence microscopy of vitrinite and inertinite macerals. *Erdol & Kohle Erdgas Petrochemie* 387–389.
- Stopes, M., 1935. On the petrology of banded bituminous coals. *Fuel* 14, 4–13.
- Suárez-Ruiz, I., 2012. Organic Petrology: An Overview, in: Al-Juboury, A. (Ed.), *Petrology - New Perspectives and Applications.* In-Tech, pp. 199–225.
- Suárez-Ruiz, I., Crelling, J., 2008. *Applied coal petrology: the role of petrology in coal utilization,* 1st ed. Academic Press.
- Sýkorová, I., Pickel, W., Christanis, K., Wolf, M., Taylor, G.H., Flores, D., 2005. Classification of huminite - ICCP System 1994. *Int. J. Coal Geol.* 62, 85–106. doi:10.1016/j.coal.2004.06.006

- Takeda, K., Sato, H., Anyashiki, T., Sato, T., Fujimoto, H., Sumi, H., Watanabe, A., Sato, M., Higuchi, K., Hamaguchi, M., Ujisawa, Y., 2012. Pilot plant scale development of an innovative ironmaking process for usage of low graded, in: International Congress on The Science and Technology of Ironmaking - ICSTI. pp. 710–721.
- Taylor, G., Mackowsky, M.T., Alpern, B., 1967. The behavior of inertinite during carbonization. *Fuel* 46, 431–440.
- Taylor, G.H., 1961. Development of optical properties of coke during carbonization. *Fuel* 40, 465–471.
- Taylor, G.H., Liu, S.Y., Diessel, C.F.K., 1989. The cold-climate origin of inertinite-rich Gondwana coals. *Int. J. Coal Geol.* 11, 1–22. doi:10.1016/0166-5162(89)90110-9
- Taylor, G.H., Teichmüller, M., Davis, A., Diessel, C.F.K., Littke, R., Robert, P., 1998. Organic petrology: a new handbook incorporating some revised parts of Stach's Textbook of Coal Petrology, Book. Gebruder Borntraeger.
- Teichmuller, M., 1982. Origin of the petrographic constituents of coal, in: Stach, E., Mackowsky, M., Teichmuller, M., Taylor, G.H., Chandra, D., Teichmuller, R. (Ed.), *Stach's Textbook of Coal Petrology*. 3rd Edn. Gebruder Borntraeger, Berlin (Germany), pp. 219–294.
- Teichmüller, M., 1987. Recent advances in coalification studies and their application to geology, in: Scott, A.C. (Ed.), *Coal and Coal-Bearing Strata: Recent Advances*. Geol Soc. Spec. Publ. Blackwell Sci. Publ., Oxford, pp. 32, 127–170.
- Teichmüller, M., Durand, B., 1983. Fluorescence microscopical rank studies on liptinites and vitrinites in peat and coals, and comparison with results of the rock-eval pyrolysis. *Int. J. Coal Geol.* 2, 197–230. doi:10.1016/0166-5162(83)90001-0
- Thomas, C.G., Gosnell, M.E., Gawronski, E., Phont-anant, D., Shibaoka, M., 1993. The behaviour of inertinite macerals under pulverised fuel (pf) combustion conditions. *Org. Geochem.* 20, 779–788. doi:10.1016/0146-6380(93)90062-G
- Uchida, A., Kanai, T., Yamazaki, Y., Hiraki, K., Saito, Y., Aoki, H., Komatsu, N., Okuyama, N., Hamaguchi, M., 2013. Quantitative evaluation of effect of hyper-coal on ferro-coke strength index. *ISIJ Int.* 53, 403–410. doi:10.2355/isijinternational.53.403
- United Nations Economic Commission for Europe (UNECE), 1998. International classification of in-seam coals. United Nations, Geneva. doi:ENERGY/1998/19
- Unsworth, J.F., Gough, H., 1989. Characterization of coals by automated optical image analysis 1. Vitrinite reflectance. *J. Microsc.* 156, 313–326. doi:10.1111/j.1365-2818.1989.tb02933.x
- Usui, T., Konishi, H., Ichikawa, K., Ono, H., 2012. Preparation and reduction behavior of carbon composite pellets using semi-charcoal, in: 6th International Congress on The Science and Technology of Ironmaking - ICSTI -. Rio de Janeiro (Brasil), pp. 698–709.

- Valia, H.S., 2005. Coal cost reduction using low rank coals, in: AIST 2005 Conf. Proceedings, Vol. 1. pp. 83–89.
- Valia, H.S., 1992. Coal and petroleum coke interactions during carbonization, in: ISS- Iron Making Conference Proc., Vol. 51. pp. 435–447.
- Valia, H.S., Hooper, W., 1994. Use of reverts and non-coking coals in metallurgical coke making, in: 53rd Ironmaking Conference Proc., AIME-IIS, Vol. 53. pp. 129–139.
- Van Krevelen, D.W., 1993. Coal: Typology, Physics, Chemistry, Constitution, 3rd Edition. Elsevier Science.
- Walker, P.L., Rusinko, F., Austin, L.G., 1959. Gas Reactions of Carbon. Adv. Catal. 11, 133–221. doi:10.1016/S0360-0564(08)60418-6
- Wakimoto, K., 2001. A feedstock recycling system of waste plastics in a blast furnace at NKK, in: 60th Ironmaking Conference Proceedings, ISS. Baltimore, pp. 473–83.
- Worldsteel, 2016. Steel Statistical Yearbook 2016, WorldSteel Association.
- Worldsteel, 2015. Crude steel production 2014-2015 [WWW Document]. world Steel Assoc. URL <http://www.worldsteel.org/statistics/crude-steel-production.html>
- Xu, C. (Charles), Cang, D., 2010. A brief overview of low CO₂ emission technologies for iron and steel making. J. Iron Steel Res. Int. 17, 1–7. doi:10.1016/S1006-706X(10)60064-7
- Yu, J., Lucas, J.A., Wall, T.F., 2007. Formation of the structure of chars during devolatilization of pulverized coal and its thermoproperties: A review. Prog. Energy Combust. Sci. 33, 135–170. doi:10.1016/j.pecs.2006.07.003

· Normas para la caracterización de carbones y coques

- ASTM D2639-08, 2008. Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque Gieseler Plastometer.
- ASTM D388, 2015. Standard Classification of Coals by Rank.
- ASTM D4239-05, 2005. Standard Test Methods for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High Temperature Tube Furnace Combustion Methods.
- ASTM D5061 - 07, 2007. Standard Test Method for Microscopical Determination of the Textural Components of Metallurgical Coke.
- ASTM D5341 / D5341M-14, 2014. Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR).
- ASTM D5373-02, 2002. Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal and Coke.
- ISO 10329, 2009. Coal: Determination of plastic properties -- Constant-torque Gieseler plastometer method.
- ISO 1171, 2010. Solid mineral fuels: Determination of ash.
- ISO 11760, 2005. Classification of coals.
- ISO 18894, 2006. Coke: Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR).
- ISO 556, 2012. Coke (greater than 20 mm in size) Determination of mechanical strength. doi:75.160.10
- ISO 562, 2010. Hard coal and coke: Determination of volatile matter.
- ISO 589, 2008. Hard coal: Determination of total moisture [WWW Document]. URL <https://www.iso.org/standard/45370.html> (accessed 4.3.17).
- ISO 687, 2010. Solid mineral fuels: Coke -- Determination of moisture in the general analysis test sample.
- ISO 7404-2, 2009. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite Part2: Method of preparing coal samples.
- ISO 7404-3, 1994. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 3: Method of determining maceral group composition.

- ISO 7404-4, 1994. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite. Part 4: Method of determining microlithotype, carbominerite and minerite composition.
- ISO 7404-5, 1994. Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite.
- UNE 32002, 1995. Combustibles minerales sólidos. Determinación de la humedad de la muestra para análisis. <http://www.aenor.es/>.
- UNE 32004, 1984. Combustibles minerales sólidos. Determinación de cenizas. <http://www.aenor.es/>.
- UNE 32018, 2012. Coque. Determinación de la resistencia mecánica. Índices MICUM e IRSID. <http://www.aenor.es/>.
- UNE 32019, 1984. Combustibles minerales sólidos. Determinación del contenido en materias volátiles. <http://www.aenor.es/>.
- UNE 32101, 1990. Carbón y coque. Terminología. <http://www.ca.aenor.es/>.

ANEXO I: Lista de figuras y tablas

Lista de figuras

	<u>PAG</u>
Figura 1.1.- Estructura de la tesis doctoral	4
Figura 2.1.- Clasificación internacional de los carbones de capa (UNECE, 1998 en Alpern y Lemos de Sousa, 2002).....	12
Figura 2.2.- Equivalencia entre clasificaciones basada en Teichmüller 1987 para la equivalencia entre la americana y la alemana, añadida la española según Hevia Rodríguez 1971 y las normas ISO 11760:2005 y UN-ECE 1998. VRr= Reflectancia de la vitrinita, daf = base seca y libre de cenizas, maf = base húmeda y libre de cenizas, C = contenido en carbono, Humedad se refiere a la humedad de capa.....	13
Figura 2.3.- Esquema formación de algunos macerales del grupo inertinita vía fusinitización (Pickel y Borrego, 2016 a partir de Diessel, 1992).....	18
Figura 2.4.- Usos y reservas del carbón según su rango (Díez, datos del INCAR).....	20
Figura 2.5.- Características de un carbón coquizable óptimo para la producción de coque siderúrgico (Díez, 1996)	21
Figura 2.6.- Esquema de una batería de coque.	22
Figura 2.7.- Distribución de los productos obtenidos en el proceso de coquización, referidos a 1t de carbón seco extraído de (Melendi Espina, 2011).....	23

Figura 2.8.- Evolución de la temperatura en el centro del horno y transformación del carbón a coque (Díez, 2016, 1996).	24
Figura 2.9.- Concepto del proceso de incorporación de briquetas de Ferro-Coque en el horno alto (Takeda et al., 2012).	36
Figura 2.11.- Composición de las briquetas de Ferro-Coque antes y después del proceso de carbonización.....	37
Figura 4.1.- Esquema de la preparación y caracterización de las muestras de carbón y su transformación a coques y semicoques.	42
Figura 4.2.- Plastómetro Gieseler (RB Automazione, modelo PL2000)	47
Figura 4.3.- Representación gráfica de los datos obtenidos en un ensayo de plastometría Gieseler para una muestra de carbón, donde se indican los diferentes parámetros utilizados para definir el comportamiento plástico del carbón.	48
Figura 4.4.- Esquema de la obtención de las fracciones de carbón vegetal y preparación de las mezclas carbón-carbón vegetal.	51
Figura 4.5.- Esquema del sistema de tamizado por vía húmeda.	52
Figura 4.6.- Esquema de la preparación y caracterización de las muestras de coque.....	54
Figura 4.7.- Fotografías y esquema del dispositivo para la determinación de la microresistencia mecánica.	56
Figura 4.8.- Curva de temperatura-tiempo del programa utilizado para determinar la reactividad en atmósfera oxidante de los coques.	57

Figura 4.9.- Microfotografías de las diversas texturas del coque, obtenidas con luz polarizada reflejada con analizador y placa de retardo en objetivo 50x de inmersión de aceite. a) matriz isotrópica. b) anisotropía incipiente. c) mosaico fino. d) mosaico medio e) mosaico grueso. f) lenticular fino. La longitud de las fotografías es de 215 μm . Todas las imágenes están extraídas de Suárez-Ruiz and Crelling (2008) y realizadas por Ralph Gray.....61

Figura 4.10.- Microfotografías de las diversas texturas del coque, obtenidas con luz polarizada reflejada con analizador y placa de retardo en objetivo 50x de inmersión de aceite. a) lenticular media. b) lenticular gruesa. c) fibrosa fina. d) fibrosa media. e) fibrosa media. f) fibrosa muy gruesa. La longitud de las fotografías es de 215 μm . Todas las imágenes están extraídas de Suárez-Ruiz and Crelling (2008) y realizadas por Ralph Gray.....62

Figura 4.11.- Microfotografías de las inclusiones del coque, obtenidas con luz polarizada reflejada con analizador y placa de retardo en objetivo 50x de inmersión de aceite. a) Inertes orgánicos infiltrados en la matriz. b) Inclusión de pirita. c) partícula de coque de petróleo en el lado izquierdo de la imagen. d) carbón pirolítico depositado en los poros del coque. e) vitrinita no coquizada (antracita) en la parte izquierda de la imagen. f) finos de coque (coque breeze) en la parte derecha de la imagen. La longitud de las fotografías es de 215 μm . Todas las imágenes están extraídas de Suárez-Ruiz and Crelling (2008) y realizadas por Ralph Gray.63

Figura 4.12.- Ejemplo de un espectro Raman y de la deconvolución de las bandas realizada en su espectro de primer orden.....64

Figura 4.13.- Esquema de la preparación y caracterización de las briquetas autorreductoras.65

Figura 4.14.- Esquema de la briqueteadora de rodillos utilizada para la fabricación de las briquetas de Fe-Coque.67

Figura 4.15.- Esquema del horno eléctrico tipo retorta utilizado para la carbonización de las briquetas.68

Figura 4.16.- Esquema del equipo NSC utilizado para la determinación de la resistencia mecánica en frío de las briquetas	69
Figura 5.1.- Relación entre materia volátil (MV) en base seca y libre de cenizas (cp), y reflectancia de la vitrinita (Rr).	73
Figura 5.2.- Ejemplo del perfil de reflectancias (reflectograma) de la muestra del carbón australiano AMI, representado en tres modos: a) sin identificación de macerales o componentes; b) con discriminación visual de los grupos macerales basada en la distribución de las clases de reflectancia; c) con identificación de los grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita.....	77
Figura 5.3.- Comparación de la composición maceral de las muestras DK1, DKII, BD, ZFII, BZ y AMI a partir de los resultados obtenidos del ASM y de la interpretación del histograma de reflectancias (resultados indirectos) obtenido del ASA.	79
Figura 5.4 - Variación de la reflectancia Scan en función del rango (Rr Tv).	80
Figura 5.5.- Composición maceral (vol% cp) en función del rango (Rr Tv %).	81
Figura 5.6.- Histograma de reflectancias medias de los diferentes grupos macerales divididas en clases de reflectancia (0,05% = 1 clase) y sus distribuciones normales (líneas punteadas) calculadas a partir del valor promedio y la desviación estándar.	82
Figura 5.7.- Variación de la reflectancia media de los grupos macerales del carbón y del Scan con el rango (Rr Tv).	83
Figura 5.8.- Variación de la desviación estándar de la reflectancia de los grupos macerales del carbón en función del rango.	83

Figura 5.9 - Microfotografías realizadas con luz reflejada y objetivo de inmersión de aceite, de los carbones polacos MR y BY. En las imágenes se presenta un ejemplo de un carbón con una relación Tv/Dv baja (MR), con mucha presencia de detrovitrinita, esporinita y semifusinita; y un carbón con una relación TV/Dv elevada (BY), donde se muestran grandes partículas de telovitrinita sin inclusiones de otros macerales. Tv = telovitrinita, Dv = detrovitrinita, Sf = semifusinita, Id = inertodetrinita, Sp = esporinita.....85

Figura 5.10.- Variación de la reflectancia de los macerales del grupo vitrinita con el rango del carbón.....86

Figura 5.11.- Variación de la desviación estándar de la reflectancia de los macerales del grupo vitrinita con el rango del carbón.....86

Figura 5.12.- Reflectancia de los macerales del grupo liptinita en función del rango del carbón.....88

Figura 5.13.- Proporción de los principales macerales del grupo inertinita en relación a la cantidad total de inertinita de la muestra de carbón.89

Figura 5.14.- Variación de la reflectancia del grupo inertinita y sus principales macerales en función del rango (Rr Tv).....90

Figura 5.15.- Variación de la desviación estándar de la reflectancia de los principales macerales del grupo inertinita con el rango del carbón.91

Figura 5.16.- Reflectograma de la muestra del carbón americano KL obtenido a partir del Análisis Scan con identificación de los grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita; σ = desviación estándar de la vitrinita.93

Figura 5.17.- Reflectograma de las muestras de los carbones MT y PW obtenidos a partir del Análisis Scan con identificación de los grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita; σ = desviación estándar de la vitrinita.94

Figura 5.18.- Reflectograma de la muestra BD obtenido a partir del Análisis Scan con identificación de grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita; σ = desviación estándar de la vitrinita.....	95
Figura 5.19.- Reflectograma de la muestra BL obtenido a partir del Análisis Scan con identificación de grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita; σ = desviación estándar de la vitrinita.....	96
Figura 5.20.- Reflectograma de la muestra KW obtenido a partir del Análisis Scan con identificación de grupos macerales durante el análisis. L = liptinita, V = vitrinita; I = inertinita; σ = desviación estándar de la vitrinita.....	96
Figura 5.21.- Variación del contenido en inertinita de los carbones con el rango en relación con su procedencia.....	97
Figura 5.22.- Variación del contenido en inertinita de los carbones con el rango en relación con su procedencia.....	98
Figura 5.23.- Variación del índice de inertodetrinita (I _d /I) y la relación fusinita/semifusinita (F/F+S _f) en relación con la procedencia del carbón.	99
Figura 5.24.- Variación de la reflectancia de la inertinita con la procedencia del carbón.	100
Figura 5.25.- Variación de la reflectancia de los principales macerales del grupo inertinita con el rango en relación con la procedencia del carbón.	101
Figura 5.26.- Relación entre la reflectancia de la inertodetrinita medida y calculada en función de las proporciones de semifusinita y fusinita y entre la reflectancia de la inertodetrinita y la semifusinita en relación con la procedencia del carbón.....	102
Figura 6.1.- Mapa esquemático de la cuenca carbonífera de Silesia. Los puntos rojos indican la localización de las minas correspondientes a cada una de las muestras.....	106

Figura 6.2.- Microfotografías realizadas con luz reflejada y objetivo de inmersión de aceite, de los carbones MR y BY. En las imágenes se presenta un ejemplo de un carbón con una relación Tv/Dv baja (MR), con mucha presencia de detrovitrinita, esporinita y semifusinita; y un carbón con una relación Tv/Dv elevada (BY), donde se muestra que incluso partículas grandes están constituidas por Telovitrinita sin inclusiones de otros macerales. Tv = telovitrinita, Dv = detrovitrinita, Sf = semifusinita, Id = inertodetrinita, Sp = esporinita.108

Figura 6.3.- Histogramas de reflectancia para los diferentes subgrupos de la vitrinita Tv (telovitrinita), Dv (detrovitrinita) y Gv(gelovitrinita).110

Figura 6.4.- Histogramas de reflectancia para los diferentes grupos macerales obtenidos a partir del análisis Scan manual. V = Vitrinita, I = Inertinita, L = Liptinita.....111

Figura 6.5.- Variación de la reflectancia de la inertinita y sus principales macerales en función del rango (Rr Tv) para los carbones de esta sección (símbolo relleno) en relación con la totalidad de los carbones caracterizados en esta tesis (símbolo vacío).112

Figura 6.6.- Variación de la reflectancia Scan en función del rango (Rr Tv) para los carbones de esta sección (símbolo relleno) en relación con la totalidad de los carbones caracterizados en esta tesis (símbolo hueco).112

Figura 6.7.- Curvas DTG de los carbones. C400, C450, C550. C750 y C1000 hacen referencia a la muestra recuperada en los ensayos termogravimétricos complementarios a las temperaturas finales de 400, 450, 550, 750 y 1000 oC.....114

Figura 6.8.- Variación de la materia volátil desprendida durante los diferentes estadios de pirólisis. MVTn y VMT1-VMT2n representan la cantidad de materia volátil emitida hasta una temperatura determinada (VMT) y entre un intervalo específico de temperaturas (T1-T2), normalizada a 100% de conversión.....115

Figura 6.9.- Microfotografías, realizadas con luz reflejada y objetivo de inmersión de aceite, de los carbones de partida y de sus equivalentes carbonizados en termobalanza a 550, 750 y 1000 oC. En las imágenes se presenta un ejemplo de rango bajo, medio y alto en relación a la selección de carbones estudiada. Se indica la reflectancia de los componentes.	118
Figura 6.10.- Variaciones de la reflectancia de la vitrinita y la inertinita en relación a la temperatura.....	119
Figura 6.11.- Variaciones de la reflectancia de la vitrinita en función de la materia volátil emitida durante el análisis termogravimétrico, normalizada al 100%.	120
Figura 6.12.- Relación entre a) Rango de los carbones y ancho de la banda G (WG) de las muestras carbonizadas a 1000 oC. b) Rango de los carbones y ancho de la banda D (WD) de las muestras carbonizadas a 1000 oC. Los valores representados corresponden al promedio de las medidas realizadas en cada muestra.....	125
Figura 6.13.- Variación de la concentración de inertinita (vol%) en función de la temperatura de pirólisis en el análisis termogravimétrico.....	128
Figura 6.14.- Variación del contenido en inertinita no reactiva normalizado al rendimiento en coque del componente con el rango del carbón (Rr Tv).....	129
Figura 6.15.- Variación del punto de corte de reflectancia entre inertinita reactiva y no reactiva en función del rango del carbón (Rr Tv). Comparación con datos presentados en Diessel y Wolff-Fischer, 1989 y Taylor et al., 1998.	130
Figura 6.16.- Cantidad relativa de los principales macerales del grupo de la inertinita no reactivos calculados utilizando los umbrales de reflectancia representados en la Figura 6.15.	131
Figura 6.17.- Variación del contenido en inertinita no reactiva normalizado al rendimiento en coque del componente con el rango del carbón (Rr Tv). Coques de caja (en rojo) y coques C1000 (en negro). La tendencia de los coques de caja está calculada excluyendo las muestras representadas con un triángulo, que corresponden a los coques obtenidos de los carbones de menor rango (KP, MR y BD).	138

Figura 6.18.- Variación del punto de corte de reflectancia entre inertinita reactiva y no reactiva en función del rango del carbón (Rr Tv). Comparación los coques de caja (en rojo) y los coques C1000 (en negro). La tendencia de los coques de caja está calculada excluyendo las muestras representadas con un triángulo, que corresponden a los coques obtenidos de los carbones de menor rango (KP, MR y BD).....138

Figura 6.19.- Cantidad relativa de los principales macerales del grupo de la inertinita no reactivos en los coques de caja, calculados utilizando los umbrales de reflectancia representados en la Figura 6.18.139

Figura 6.20.- Cantidad relativa de inertinita no reactiva normalizada para el total de los carbones analizados en esta tesis (Tabla 5.1) aplicando diferentes correlaciones en las que el límite de fusibilidad de la inertinita aumenta con el rango del carbón.140

Figura 6.21.- Cantidad relativa de inertinita no reactiva normalizada para el total de los carbones analizados en esta tesis (Tabla 5.1) aplicando criterios basados en que la fusibilidad de la inertinita depende de su reflectancia.....141

Figura 6.22.- Variación del umbral de reflectancia a partir del cual la inertinita se consideraría no reactiva basado en el ajuste de la Figura 6.15 (Guerrero et al., 2013).142

Figura 6.23.- Variación del porcentaje de inertinita no reactiva para el total de los carbones analizados en esta tesis (Tabla 5.1) aplicando el ajuste de la Figura 6.22 (Guerrero et al., 2013).....143

Figura 7.1 - Distribución de los macerales del grupo de la inertinita respecto al total de inertinita. ID = inertodetrinita; MC = macrinita; SF= semifusinita; FU =fusinita.....151

Figura 7.2 Microfotografías e imágenes de SEM de las diferentes fracciones de carbón vegetal utilizadas; a, b = CH212; c, d = CH80; e, f= CH20.154

Figura 7.3 - Distribución del tamaño de partícula de las diferentes fracciones granulométricas del carbón vegetal.....	155
Figura 7.4 - Variación de la fluidez de las mezclas en función de la cantidad y tamaño de las partículas de carbón vegetal añadidas.	159
Figura 7.5- Variación de la pérdida de fluidez máxima en % de las tres series (BF, MF y AF) en función de la cantidad y tamaño del carbón vegetal añadido a la mezcla.	160
Figura 7.6 – Intervalo plástico de los carbones estudiados.....	162
Figura 7.7- Variación de la pérdida de fluidez máxima en función de la cantidad total de inertes calculada para cada una de las mezclas de los carbones BF, MF y AF.....	165
Figura 7.8 - Curva de relaciones reactivo (R)/Inerte (I) ideales para diferentes clases de vitrinita (Schapiro et al., 1961) que se utilizan para calcular el CBI. (Vitrinite Reflectance Classes corresponde a los valores de reflectancia de vitrinita, por ej. 9 corresponde a Rr de 0.9%).....	166
Figura 7.9.- Pérdida de fluidez Gieseler en relación con el Índice de Balance Composicional (CBI).....	169
Figura 7.10 - Curvas de pérdida de fluidez correspondientes a la cantidad de carbón vegetal añadido en función del Índice de Balance Composicional (CBI) para las tres fracciones utilizadas.....	169
Figura 7.11 - Microfotografías de los semicoques obtenidos de las plastometrías Gieseler donde se indican las inclusiones orgánicas inertes y su procedencia. a) BF-CH212, b) BF-CH212, c) MF-CH80, d) MF-CH212, e) MF-CH212, f) AF-CH20. Fu= fusinita, Sf = semifusinita, Id = inertodetrinita, Ch= partícula de carbón vegetal.	172
Figura 7.12 - Inertes orgánicos cuantificados en el semicoque vs. cantidad de inertes calculados usando la composición maceral de los carbones y el rendimiento normalizado del semicoque de la Tabla 7.7.	175

Figura 7.13 – Resultados de análisis de textura óptica de la matriz de los semicoques preparados a partir de los carbones de partida.	176
Figura 7.14 - Distribución de los componentes de la textura óptica de la matriz en los semicoques de las series BF, MF y AF.	178
Figura 7.15 - Variación del índice de tamaño textural medio de los semicoques en relación a la adición de carbón vegetal.	181
Figura 7.16 – Efecto de la distribución de las inclusiones inertes en el desarrollo de la matriz anisótropa.....	182
Figura 7.17 – Microfotografías de los semicoques de la serie BF con diferentes fracciones de biomasa. a) BFCH212 15%, b) BFCH212 15%, c) BFCH80 2%, d) BFCH20 2%, e) BFCH20 15%, f) BFCH20 15%.....	183
Figura 7.18 - Relación entre la fluidez de las mezclas y el índice de tamaño textural medio (ITTM) de la matriz de los semicoques.	189
Figura 7.19.- Variación de las inclusiones orgánicas de alto relieve (IAR) y las de bajo relieve (IBR) con la adición de carbón vegetal para las series canadiense (C) y Brasileñas con adición de tamaño fino (BM) y tamaño grueso (BG).	193
Figura 7.20.- Microfotografías de los coques de las series BM y BG. (a) y (b) texturas principales de la matriz; (c) y (d) inclusiones orgánicas de bajo relieve (inertinita); e) inclusión de alto relieve (carbón vegetal); f) inclusión de alto relieve indeterminada. Sf=semifusinita, Ch=Carbón vegetal, In=Inertinita.	194
Figura 7.21.- Microfotografías de los coques de la serie canadiense (C). a) texturas principales de la matriz; b) inclusiones orgánicas finas de alto relieve rodeadas de zonas alta porosidad (vitrinita no coquizada).	195
Figura 7.22 - Variación de los índices de micro-resistencia del coque obtenido a partir del carbón BF.....	197
Figura 7.23 - Variación de los índices de micro-resistencia después de 400 revoluciones de los coques obtenidos a partir de los tres carbones base.	200

Figura 7.24 - Variación del índice R3 de los coques de las series BF, MF y AF a 400 revoluciones.	201
Figura 7.25 - Micro-resistencia mecánica de las series de coques BF, MF y AF; expresada mediante el Índice R3 a 800 revoluciones.	203
Figura 7.26 - Variación del índice R1 y el Índice de tamaño textural medio de la matriz de los coques a 400 revoluciones	204
Figura 7.27 - Variación del índice R3 y el Índice de tamaño textural medio de la matriz de los coques a 800 revoluciones.....	205
Figura 7.28 - Microfotografías de los coques de la serie BF y MF. Las flechas rosas indican fracturas o zonas de debilidad mecánica. a) BF, fractura en matriz de granular fina próxima inclusión inerte; b) BF, Fracturas y zonas de debilidad en la interface entre inclusión inerte y matriz granular; c) BF, fracturas que siguen la orientación de las texturas fibrosas de gran tamaño; d) MFCH20 15%, inclusiones inertes de pequeño tamaño bien asimiladas por la matriz, impidiendo la propagación de fracturas.	206
Figura 7.29 - Evolución del grado de conversión y de la reactividad al CO2 de las fracciones de carbón vegetal.....	209
Figura 7.30 - Evolución del grado de conversión y de la reactividad al CO2 de los coques de la serie BF-CH212.	210
Figura 7.31 - Evolución del grado de conversión y de la reactividad al CO2 de los coques de la serie MF-CH80.	212
Figura 7.32.- Variación de la conversión (Xmax; %) y la reactividad (Rmax; %/min) en función del Índice de tamaño textural medio de la matriz de las series de coques elaboradas.....	214
Figura 8.1.- Pérdida de masa de las briquetas carbonizadas en la retorta metálica.....	226

Figura 8.2.- Briqueta de la serie BMR carbonizada a 600 oC atraída por el campo de magnético de un imán.....	227
Figura 8.3 - Pérdida de masa durante la carbonización en termobalanza de las briquetas.	229
Figura 8.4 - Tasa de pérdida de masa (DTG) durante la carbonización en termobalanza de las briquetas.	229
Figura 8.5.- Apariencia externa e interna de las briquetas a) antes y b) después de su carbonización a 1000 °C.....	233
Figura 8.6.- Micrografías de las briquetas de la serie BMR: a) no carbonizadas, b) carbonización a 400 oC, c) carbonización a 600 oC, d) carbonización a 1000 oC. Objetivo de inmersión de agua 20x.....	234
Figura 8.7.- Micrografías de las briquetas de la serie BZF: a) no carbonizadas, b) carbonización a 400 oC, c) carbonización a 600 oC, d) carbonización a 1000 oC. Objetivo de inmersión de agua 20x.....	236
Figura 8.8.- Micrografías de las briquetas de la serie BQLI: a) no carbonizadas, b) carbonización a 400 oC, c) carbonización a 600 oC, d) carbonización a 1000 oC. Objetivo de inmersión de agua 20x.....	237
Figura 8.9.- Micrografía compuesta de una briqueta BZF carbonizada a 600 oC. La línea punteada delimita las zonas de matriz circundantes a las partículas de hierro afectadas por el proceso de reducción. Objetivo de inmersión de agua 20x.....	239
Figura 8.10.- Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para la muestra BZF1000, mostrando la interacción del hierro metálico y de la matriz del coque formado.	240
Figura 8.11.- Resistencia a la compresión de las briquetas carbonizadas a diferentes temperaturas.	242
Figura 8.12 - Resistencia mecánica de las briquetas medida mediante tamboramiento expresada mediante el índice I10600.	243

Figura 8.13.- Comparación entre la resistencia mecánica a la compresión y la resistencia a la abrasión de las tres series de briquetas carbonizadas a diferentes temperaturas.....244

Figura 8.14.- Comparación entre la resistencia mecánica a la compresión y a la abrasión a 600 y 1000 oC con la fluidez de los carbones incorporados en las briquetas.245

Lista de tablas

PAG

Tabla 2.1.- Clasificación, origen y características generales de los macerales del carbón Sistema ICCP 1994,(ICCP 2017, 2001, 1998)16

Tabla 2.2.- Propiedades químicas del coque siderúrgico requeridas en Europa (Leonard et al., 1997). m% = porcentaje en masa, bs = base seca.29

Tabla 4.1.- Clasificación microtextural de los coques modificada de Gray (1991)60

Tabla 5.1.- Análisis inmediato, de reflectancia y composición maceral de los carbones coquizables estudiados72

Tabla 5.2.- Análisis Scan de la muestra del carbón australiano AMI, mostrando el porcentaje en volumen libre de materia mineral (Imm), la reflectancia del componente (Rr) y su desviación estándar (σ). Comparación con el resultado de establecer las separaciones posteriormente al análisis.76

Tabla 6.1.- Análisis inmediato y elemental de los carbones estudiados.106

Tabla 6.2.- Resultados del análisis maceral de los carbones estudiados.....107

Tabla 6.3.- Resultados de los análisis Scan de los carbones estudiados. Los análisis individuales completos para cada muestra se presentan en el Anexo II.....109

Tabla 6.4.- Parámetros derivados de los ensayos termogravimétricos.....115

Tabla 6.5.- Análisis de textura óptica y reflectancias adaptado de los coques producidos en termobalanza (C1000) y los coques de caja (Ck).121

Tabla 6.6.- Análisis textural de los coques de caja.122

Tabla 6.7.- Intensidades relativas de las bandas D y G para las diferentes texturas identificadas en los coques PW, ZF y BY obtenidos a 1000 oC.....	125
Tabla 6.8.- Rendimientos del coque y materia volátil para los diferentes grupos macerales y cantidad de inertinita no reactiva medidos en el coque obtenido en termobalanza a 1000 oC.....	127
Tabla 6.9.- Porcentaje de inertinita no reactiva calculado para los carbones utilizados en este capítulo y expresión para el valor de corte de la reflectancia (Ri) para la inertinita reactiva/no reactiva.....	133
Tabla 6.10.- Resumen de las características de los carbones estudiados.	136
Tabla 6.11.- Resumen de las características texturales de los coques de caja, rendimientos de los coques para los diferentes y cantidad de inertinita no reactiva.....	137
Tabla 7.1 - Características principales de los carbones y carbón vegetal estudiados.	149
Tabla 7.2 - Composición maceral y reflectancias de los componentes de los carbones.....	150
Tabla 7.3 - Características de las fracciones granulométricas de carbón vegetal.	153
Tabla 7.4 - Parámetros de fluidez Gieseler de los carbones y sus respectivas mezclas con carbón vegetal.	158
Tabla 7.5 - Cantidad total de inertes orgánicos de las mezclas en función de la composición maceral del carbón y de la cantidad de carbón vegetal añadida.	164
Tabla 7.6 – Cálculo del CBI de los carbones base a partir de la distribución de reflectancias de los carbones y valores R/I (Figura 7.8).	168

Tabla 7.7 - Contenido en materia volátil (MV) (cp%) de los grupos macerales de cada carbón, calculados a partir de Borrego et al., (2000) y rendimientos de semicoque normalizados (RSCqN) para cada grupo maceral.....	174
Tabla 7.8 – Parámetros y formula para el cálculo del Índice de Tamaño Textural medio (ITTM).....	180
Tabla 7.9 - Análisis de textura óptica (vol %) de los semicoques de la serie BF. Los valores en <i>negrita-cursiva</i> están referidos al porcentaje total de la muestra, los otros hacen referencia al porcentaje relativo de matriz o inclusiones, dependiendo de su clase.....	184
Tabla 7.10 - Análisis de textura óptica (vol%) de los semicoques de la serie MF. Los valores en <i>negrita-cursiva</i> están referidos al porcentaje total de la muestra, los otros hacen referencia al porcentaje relativo de matriz o inclusiones, dependiendo de su clase.....	184
Tabla 7.11 - Análisis de textura óptica (vol%) de los semicoques de la serie AF. Los valores en <i>negrita-cursiva</i> están referidos al porcentaje total de la muestra, los otros hacen referencia al porcentaje relativo de matriz o inclusiones, dependiendo de su clase.....	184
Tabla 7.12.- Características principales de los carbones C (canadiense) y B (brasileño) y el carbón vegetal utilizado en las mezclas de Brasil.	190
Tabla 7.13.- Análisis de textura óptica (vol% lmm) de las series B y C. Los valores en <i>negrita-cursiva</i> están referidos al porcentaje total de la muestra, los otros hacen referencia al porcentaje relativo a la matriz o inclusiones, dependiendo de su clase.	192
Tabla 7.14 - Índices de micro-resistencia mecánica a 400 y 800 revoluciones de las series de coques BF,MF y AF; R1 (1-0,6mm) R2 (0,6-0,212mm), R3 (<212mm).....	199

Tabla 7.15- Parámetros de gasificación correspondientes a las diferentes fracciones de carbón vegetal y a las series de coques aditivados BF, MF y AF.	208
Tabla 8.1 - Características principales de los carbones y carbón utilizados para para la fabricación de briquetas.....	221
Tabla 8.2.- Composición química (% masa) del mineral de hierro utilizado en la fabricación de las briquetas.	222
Tabla 8.3.- Composición media de la melaza de caña (Olbrich, 1963)	223
Tabla 8.4.- Composición de las briquetas autorreductoras.....	224
Tabla 8.5.- Composición granulométrica de los carbones empleados en la fabricación de las briquetas.	224
Tabla 8.6.- Composición de las especies de hierro presentes en las briquetas a diferentes temperaturas de carbonización mediante espectrometría Mössbauer y Análisis químico por vía húmeda. Los análisis por vía húmeda se muestran en % en peso en relación al total de la muestra. Fe T = Hierro total; Fe 0 = Hierro metálico.....	231
Tabla 8.7.- Análisis de textura óptica (vol%) de las briquetas carbonizadas a 1000 oC y de los coques de caja vistos en el apartado 6.4 de las muestras MR y ZF. Los valores en <i>negrita-cursiva</i> están referidos al porcentaje total de la muestra, los otros hacen referencia al porcentaje relativo de matriz o inclusiones, dependiendo de su clase.....	238

Anexo II: Resultados del análisis *Scan* de las muestras estudiadas

A continuación se muestran los resultados del Análisis *Scan* en modo manual con diferenciación maceral (ASM) así como el histograma de clases de reflectancia para los grupos macerales de las 35 muestras de carbones estudiadas en esta tesis doctoral.

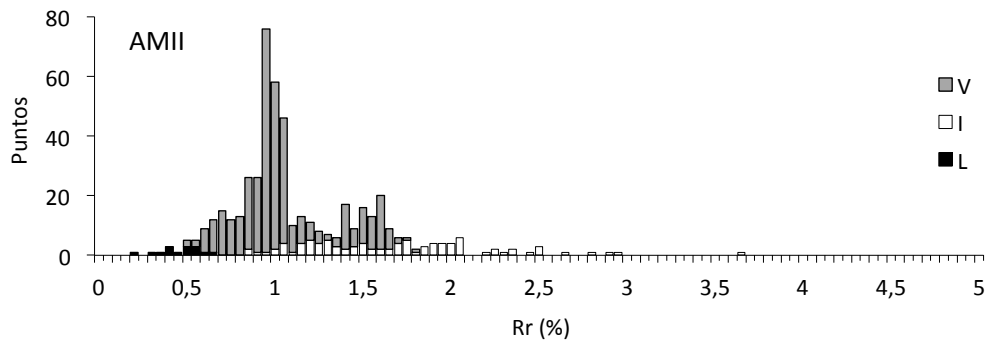
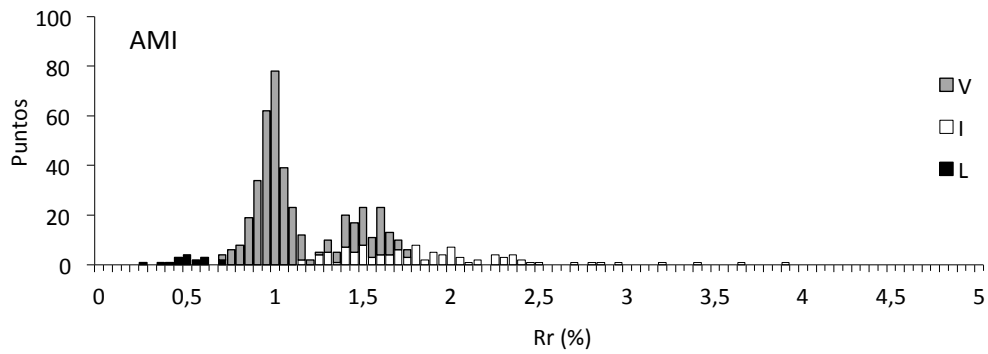
Relación de las muestras de carbones coquizables estudiadas y sus principales características. Las muestras se ordenan por orden alfabético de procedencia y de rango.

	Origen	MV m% cp	Cenizas m% bs	S _T	Rr Tv %	Vitrinita	Inertinita vol % cp	Liptinita
AMI	AUS	30,5	8,4	0,95	1,16	75,2	21,4	3,4
AMII	AUS	30,2	8,2	0,86	1,19	78,2	18,6	3,0
ON	AUS	27,2	9,1	0,62	1,18	81,1	17,6	0,0
QLII	AUS	22,8	7,8	3,64	1,21	59,0	40,0	0,0
QLI	AUS	21,4	11,6	2,35	1,35	70,0	29,2	0,0
PT	AUS	20,1	5,7	0,85	1,49	80,8	19,0	0,0
MT	CAN	34,8	7,5	0,76	0,95	75,0	20,8	4,0
SC	EEUU	32,7	9,1	0,63	1,03	78,2	19,0	2,8
KL	EEUU	32,6	8,7	0,68	1,02	74,2	23,2	2,2
KS	EEUU	26,7	6,6	1,10	1,19	84,0	14,8	0,8
WV	EEUU	26,4	9,5	2,86	1,22	82,8	14,8	1,8
BK	EEUU	23,8	8,6	0,59	1,33	78,4	20,4	0,8
AL	EEUU	23,2	8,3	2,59	1,30	75,6	22,2	0,8
PA	EEUU	22,6	7,0	0,68	1,34	80,0	17,0	1,8
OG	EEUU	21,2	9,0	0,58	1,25	76,8	22,2	0,8
RF	EEUU	20,9	6,1	0,78	1,45	82,0	16,2	1,0
MCI	EEUU	20,0	5,3	0,70	1,43	81,6	18,0	0,0
MCII	EEUU	19,0	5,1	0,56	1,47	71,8	27,8	0,0
KP	PO	39,7	8,0	0,65	0,81	77,0	15,4	7,0
KW	PO	36,0	6,3	0,50	0,87	71,2	23,0	5,0
MR	PO	33,8	3,3	0,57	0,82	68,6	27,4	3,6
BD	PO	33,8	8,4	0,59	0,82	61,8	26,6	11,6
SZ	PO	33,1	7,1	0,71	0,89	68,4	28,2	3,2
BL	PO	31,2	4,0	0,35	0,98	47,0	44,4	8,6
PW**	PO	25,9	7,0	0,55	1,12	65,4	33,0	1,2
ZF**	PO	25,2	7,3	0,52	1,14	62,6	32,0	2,4
BY	PO	25,0	6,4	0,52	1,17	66,4	31,6	2,0
ZFII	PO	24,5	8,1	0,70	1,24	63,2	34,6	2,2
JT	PO	22,4	5,5	0,43	1,30	53,4	43,4	2,6
JS	PO	21,3	7,2	0,46	1,29	50,4	48,4	1,0
CSA	RC	27,6	5,3	0,37	1,13	48,4	45,4	5,8
CSM	RC	26,7	8,2	0,49	1,15	53,6	44,4	2,0
DKII	RC	26,7	4,6	0,00	1,09	78,2	18,6	3,0
DKI	RC	26,2	5,5	0,45	1,18	51,6	38,8	9,6
CBMP	RC/PO/EEUU?	29,0	7,6	0,55	1,10	70,4	24,8	4,2

MV = contenido en materia volátil, m = masa, S_T = azufre total, bs= base seca, cp = combustible puro (base seca libre de cenizas), Rr Tv = Reflectancia de la telovitrinita.

Muestra	Alpha MV		
Procedencia	Australia		
Código Tesis	AMII		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	75,2	1,14	0,25
Telovitrinita	60,8	1,16	0,25
Detrovitrinita	14,0	1,04	0,22
Gelovitrinita	0,4	1,26	0,22
Inertinita	21,4	1,89	0,51
Fusinita	3,8	2,36	0,72
Semifusinita	6,8	1,85	0,45
Macrinita	0,4	2,16	0,29
Micrinita	1,0	1,49	0,12
Inertodetrinita	9,2	1,76	0,37
Secretinita	0,2	1,70	
Liptinita	3,4	0,53	0,11
Esporinita	3,2	0,53	0,12
Resinita	0,0		
Cutinita	0,2	0,55	
Coque	0,0		
Scan		1,28	

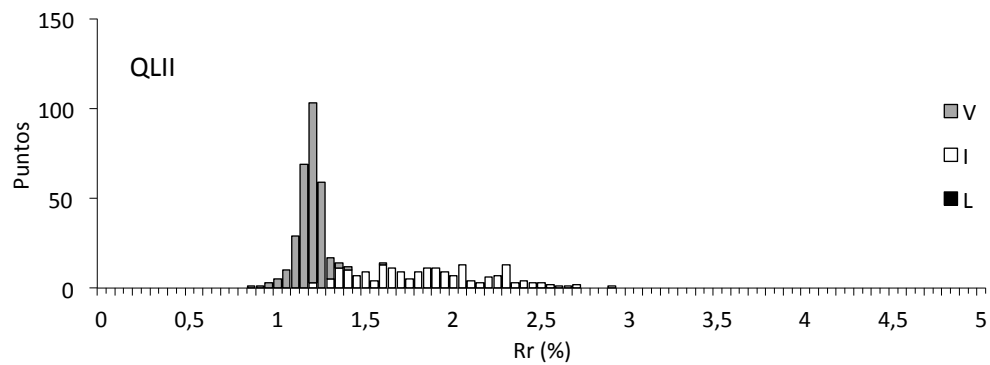
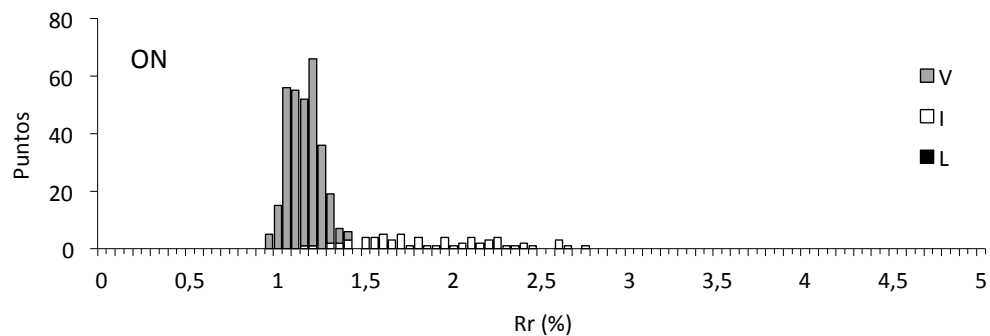
Muestra	Alpha MV II		
Procedencia	Australia		
Código Tesis	AMII		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	62,8	1,20	0,27
Telovitrinita	47,0	1,19	0,28
Detrovitrinita	15,0	1,23	0,24
Gelovitrinita	0,8	1,22	
Inertinita	33,4	1,83	0,53
Fusinita	9,0	2,27	0,71
Semifusinita	11,6	1,65	0,38
Macrinita	6,2	1,81	0,43
Micrinita	6,6	1,56	0,14
Inertodetrinita	0,0		0,52
Secretinita	0,0		
Liptinita	3,8	0,87	0,13
Esporinita	3,4	0,87	0,12
Resinita	0,4	0,83	
Cutinita	0,0		0,20
Coque	0,0		
Scan		1,40	



Comportamiento Termoplástico de los Macerales de
Carbones Coquizables y su Implicación en las Propiedades del Coque

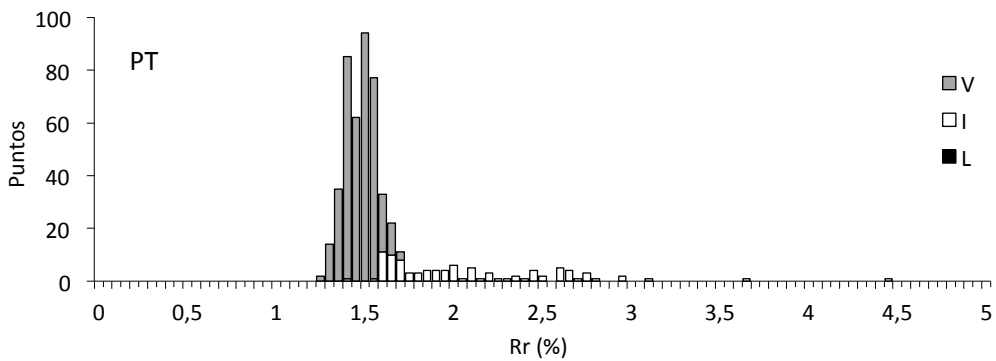
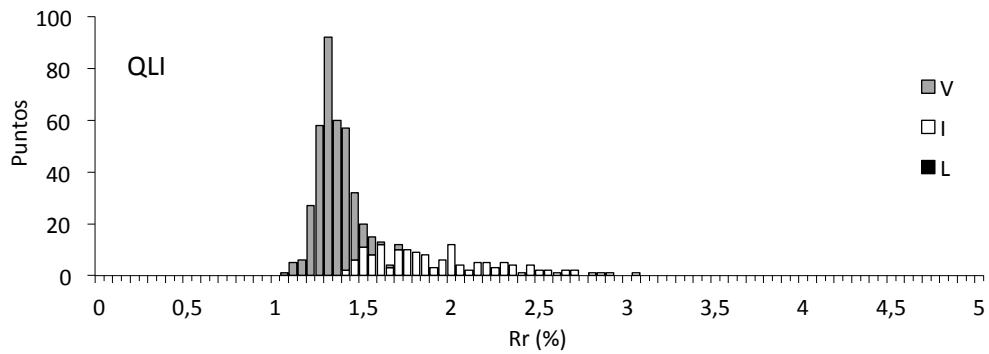
Muestra	Oakly North		
Procedencia	Australia (Queensland)		
Código Tesis	ON		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	81,1	1,17	0,09
Telovitrinita	78,2	1,18	0,09
Detrovitrinita	2,9	1,16	0,11
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	17,6	1,90	0,39
Fusinita	3,4	2,30	0,23
Semifusinita	9,5	1,69	0,28
Macrinita	1,6	2,34	0,28
Micrinita	0,0		
Inertodetrinita	3,2	1,87	0,37
Secretinita	0,0		
Liptinita	0,0		
Esporinita	0,0		
Resinita	0,0		
Cutinita	0,0		
Coque	1,3	4,65	0,49
Scan		1,35	

Muestra	Queensland II		
Procedencia	Australia (Queensland)		
Código Tesis	QLII		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	59,0	1,21	0,08
Telovitrinita	51,2	1,21	0,07
Detrovitrinita	7,8	1,20	0,11
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	40,0	1,88	0,36
Fusinita	2,8	2,17	0,30
Semifusinita	21,6	1,72	0,30
Macrinita	1,6	2,24	0,31
Micrinita	0,2	2,61	
Inertodetrinita	13,6	2,03	0,35
Secretinita	0,2	2,31	
Liptinita	0,0		
Esporinita	0,0		
Resinita	0,0		
Cutinita	0,0		
Coque	1,0	3,08	0,83
Scan		1,49	

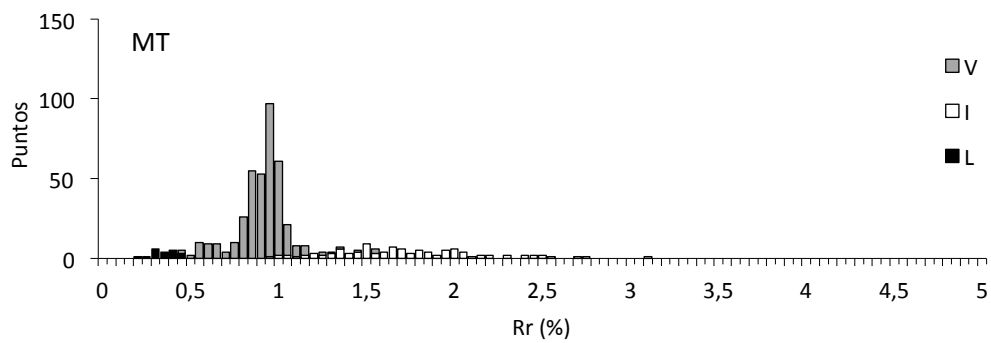


Muestra	Queensland I		
Procedencia	Australia (Queensland)		
Código Tesis	QLI		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	70,0	1,35	0,10
Telovitrinita	61,8	1,35	0,10
Detrovitrinita	8,2	1,36	0,09
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	29,2	1,95	0,37
Fusinita	5,6	2,26	0,40
Semifusinita	17,8	1,79	0,26
Macrinita	0,6	2,35	0,31
Micrinita	0,0		
Inertodetrinita	5,2	2,10	0,34
Secretinita	0,0		
Liptinita	0,0		
Esporinita	0,0		
Resinita	0,0		
Cutinita	0,0		
Coque	0,8	4,14	0,89
Scan		1,51	

Muestra	Port		
Procedencia	Australia		
Código Tesis	PT		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	80,8	1,50	0,08
Telovitrinita	74,0	1,49	0,08
Detrovitrinita	6,8	1,52	0,09
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	19,0	2,12	0,50
Fusinita	2,6	2,82	0,68
Semifusinita	8,4	1,87	0,31
Macrinita	0,4	2,18	0,72
Micrinita	1,6	1,76	0,12
Inertodetrinita	5,6	2,21	0,35
Secretinita	0,4	2,60	0,27
Liptinita	0,0		
Esporinita	0,0		
Resinita	0,0		
Cutinita	0,0		
Coque	0,2	5,69	
Scan		1,61	

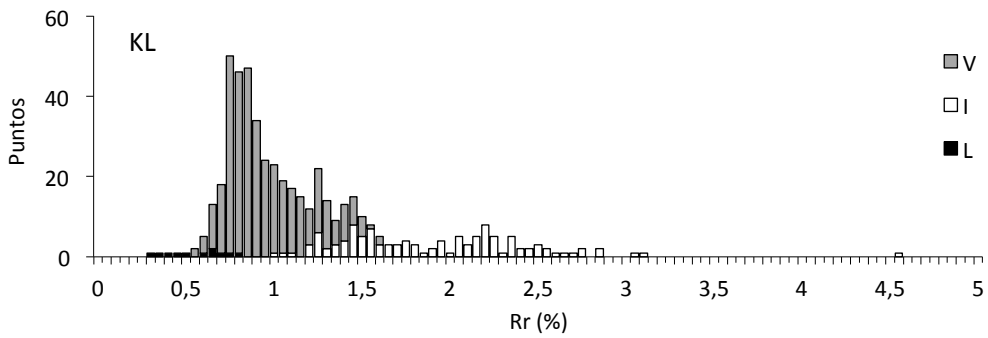
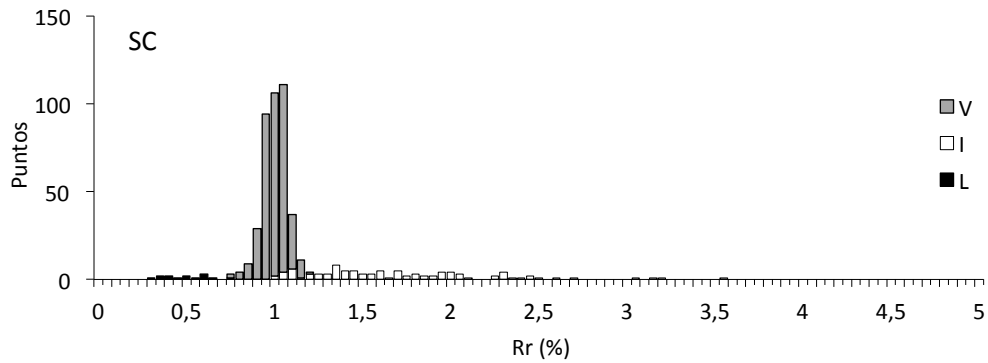


Muestra	Mountain		
Procedencia	Canadá (British Columbia)		
Código Tesis	MT		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	75,0	0,93	0,15
Telovitrinita	54,4	0,95	0,15
Detrovitrinita	20,4	0,87	0,12
Gelovitrinita	0,2	1,17	
Inertinita	20,8	1,75	0,42
Fusinita	4,2	2,07	0,46
Semifusinita	6,2	1,50	0,32
Macrinita	0,4	1,80	0,30
Micrinita	2,0	1,54	0,22
Inertodetrinita	8,0	1,84	0,37
Secretinita	0,0		
Liptinita	4,0	0,38	0,07
Esporinita	3,2	0,38	0,06
Resinita	0,0		
Cutinita	0,8	0,36	0,10
Coque	0,2	4,00	
Scan		1,08	



Muestra	Shoal Creek		
Procedencia	EEUU (Alabama)		
Código Tesis	SC		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	78,2	1,03	0,07
Telovitrinita	66,2	1,03	0,06
Detrovitrinita	12,0	0,98	0,07
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	19,0	1,73	0,53
Fusinita	3,0	2,23	0,60
Semifusinita	10,0	1,52	0,38
Macrinita	0,6	2,51	0,20
Micrinita	0,6	1,55	0,16
Inertodetrinita	4,2	1,72	0,33
Secretinita	0,6	2,25	1,20
Liptinita	2,8	0,52	0,13
Esporinita	2,4	0,49	0,11
Resinita	0,0		
Cutinita	0,4	0,73	0,05
Coque	0,0		
Scan		1,15	

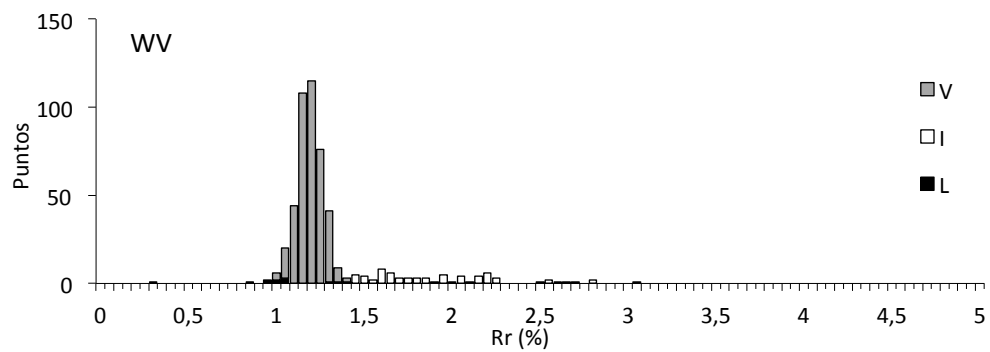
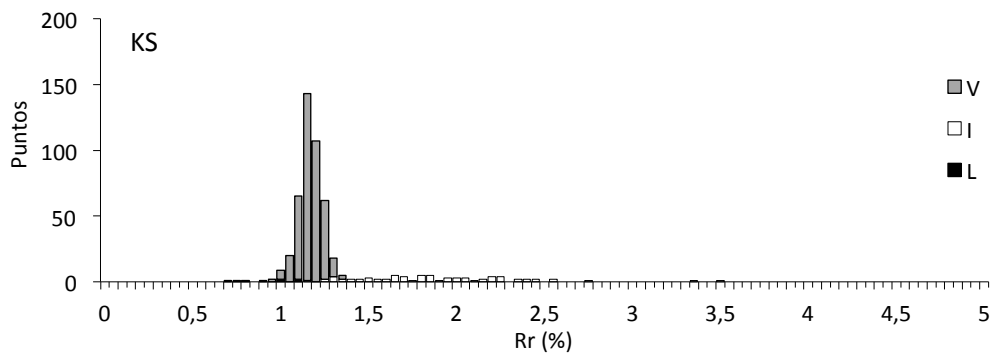
Muestra	Noble		
Procedencia	EEUU (Kentucky)		
Código Tesis	KL		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	74,2	0,98	0,22
Telovitrinita	44,6	1,02	0,22
Detrovitrinita	29,4	0,92	0,20
Gelovitrinita	0,2	0,78	
Inertinita	23,2	1,93	0,54
Fusinita	3,2	2,59	0,71
Semifusinita	11,4	1,82	0,44
Macrinita	0,4	2,01	0,50
Micrinita	0,8	1,75	0,56
Inertodetrinita	7,4	1,84	0,39
Secretinita	0,0		
Liptinita	2,2	0,58	0,17
Esporinita	1,4	0,56	0,18
Resinita	0,6	0,70	0,04
Cutinita	0,2	0,33	
Coque	0,4	6,86	0,29
Scan		1,19	



Comportamiento Termoplástico de los Macerales de
Carbones Coquizables y su Implicación en las Propiedades del Coque

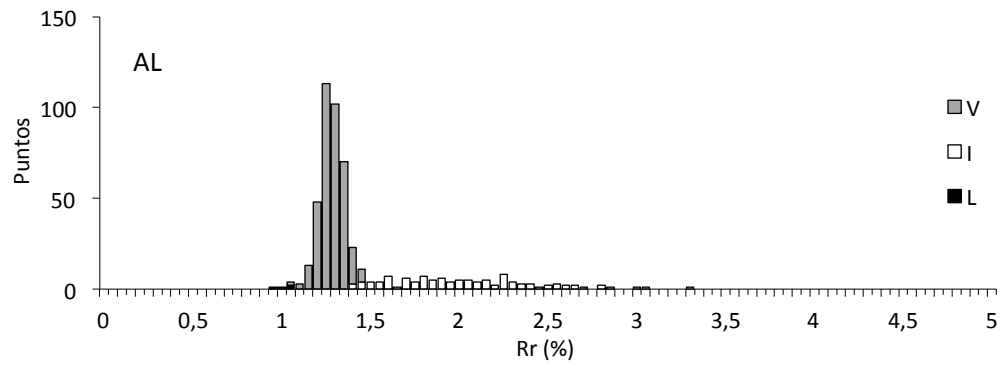
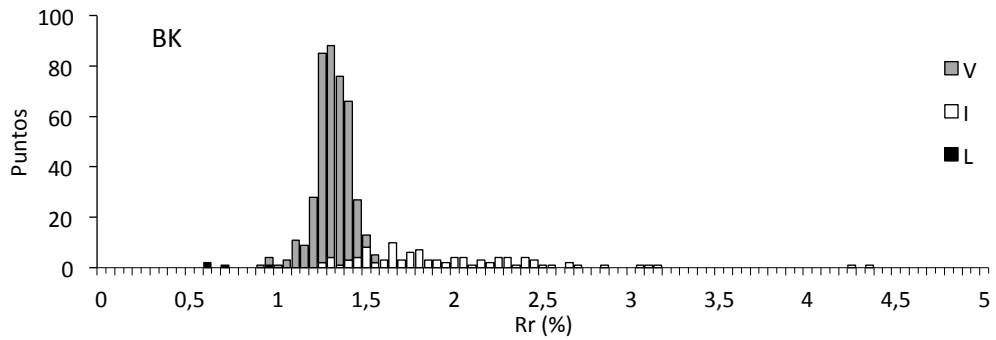
Muestra	Keystone		
Procedencia	EEUU (West Virginia)		
Código Tesis	KS		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	84,0	1,19	0,07
Telovitrinita	78,0	1,19	0,07
Detrovitrinita	6,0	1,17	0,09
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	14,8	1,89	0,47
Fusinita	3,6	2,31	0,51
Semifusinita	6,0	1,69	0,37
Macrinita	0,6	2,12	0,21
Micrinita	0,2	1,37	
Inertodetrinita	4,2	1,84	0,37
Secretinita	0,2	1,64	
Liptinita	0,8	0,95	0,14
Esporinita	0,4	1,07	0,07
Resinita	0,2	0,91	
Cutinina	0,2	0,78	
Coque	0,4	4,56	0,40
Scan		1,29	

Muestra	West Virginia		
Procedencia	EEUU (West Virginia)		
Código Tesis	WV		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	82,8	1,22	0,07
Telovitrinita	73,8	1,22	0,07
Detrovitrinita	9,0	1,19	0,06
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	14,8	1,93	0,39
Fusinita	1,6	2,70	0,24
Semifusinita	7,0	1,84	0,27
Macrinita	1,0	2,18	0,33
Micrinita	0,0		
Inertodetrinita	5,2	1,82	0,25
Secretinita	0,0		
Liptinita	1,8	0,92	0,24
Esporinita	1,8	0,92	0,24
Resinita	0,0		
Cutinina	0,0		
Coque	0,6	3,92	0,67
Scan		1,33	



Muestra	Blue Creek 7		
Procedencia	EEUU (Alabama)		
Código Tesis	BK		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	78,4	1,33	0,10
Telovitrinita	67,2	1,33	0,09
Detrovitrinita	11,2	1,32	0,12
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	20,4	1,98	0,54
Fusinita	4,4	2,53	0,72
Semifusinita	9,6	1,74	0,38
Macrinita	0,2	1,90	
Micrinita	0,0		
Inertodetrinita	5,8	1,96	0,31
Secretinita	0,4	1,84	0,10
Liptinita	0,8	0,74	0,18
Esporinita	0,4	0,80	0,28
Resinita	0,4	0,67	0,08
Cutinita	0,0		
Coque	0,4	6,30	3,50
Scan		1,45	

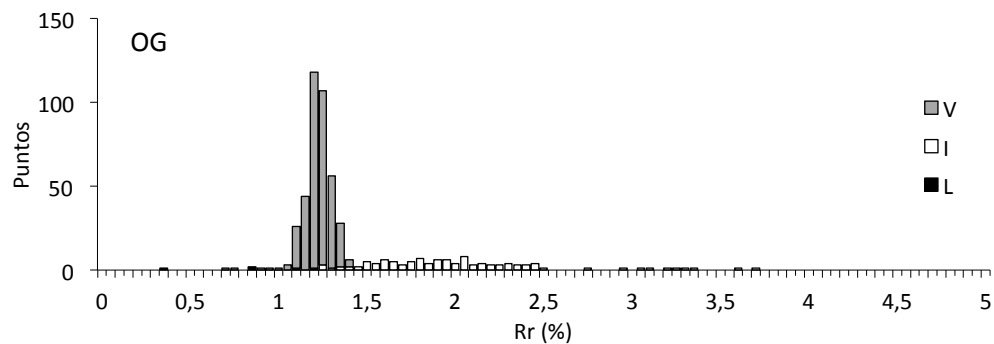
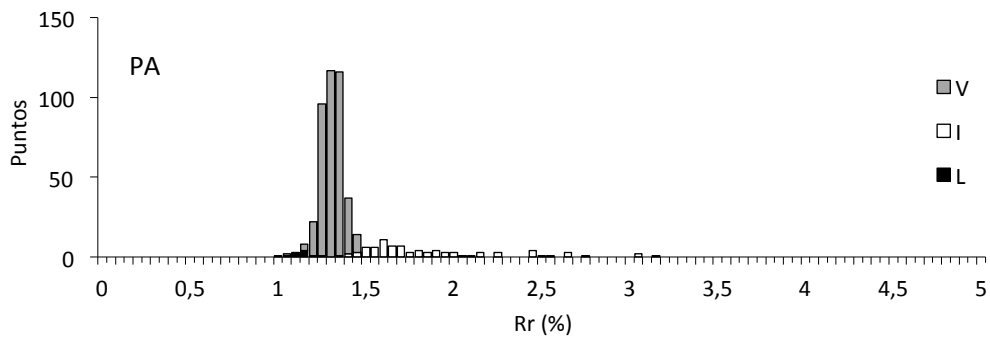
Muestra	Alabama		
Procedencia	EEUU (Alabama)		
Código Tesis	AL		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	75,6	1,30	0,06
Telovitrinita	64,8	1,30	0,06
Detrovitrinita	10,8	1,33	0,07
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	22,2	2,05	0,40
Fusinita	3,4	2,60	0,35
Semifusinita	11,0	1,90	0,36
Macrinita	0,6	1,97	0,06
Micrinita	0,0		
Inertodetrinita	6,8	2,02	0,28
Secretinita	0,4	1,85	0,07
Liptinita	0,8	1,02	0,05
Esporinita	0,6	1,01	0,06
Resinita	0,0		
Cutinita	0,2	1,05	
Coque	1,4	3,52	1,06
Scan		1,49	



*Comportamiento Termoplástico de los Macerales de
Carbones Coquizables y su Implicación en las Propiedades del Coque*

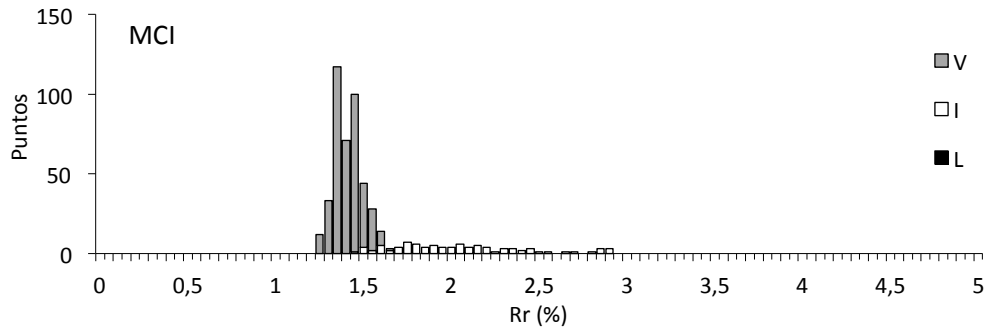
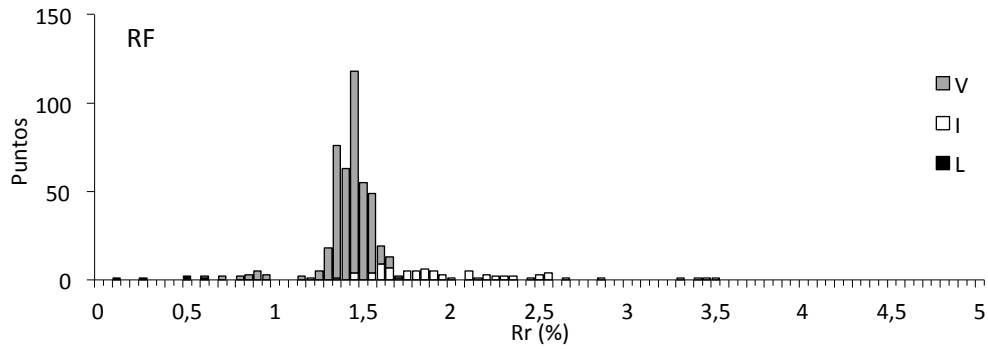
Muestra	Paradise		
	EEUU (Kentucky)		
Procedencia	PA		
Código Tesis	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	80,0	1,33	0,06
Telovitrinita	62,2	1,34	0,06
Detrovitrinita	17,8	1,33	0,05
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	17,0	1,90	0,41
Fusinita	1,8	2,75	0,30
Semifusinita	4,6	1,71	0,34
Macrinita	0,2	1,71	
Micrinita	5,4	1,74	0,19
Inertodetrinita	5,0	1,94	0,30
Secretinita	0,0		
Liptinita	1,8	1,15	0,05
Esporinita	1,8	1,15	0,05
Resinita	0,0		
Cutinina	0,0		
Coque	1,2	4,36	0,32
Scan		1,46	

Muestra	Oak Grove		
	EEUU (Alabama)		
Procedencia	OG		
Código Tesis	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	76,8	1,25	0,08
Telovitrinita	70,4	1,25	0,08
Detrovitrinita	6,4	1,25	0,08
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	22,2	2,03	0,50
Fusinita	4,4	2,66	0,51
Semifusinita	12,4	1,79	0,29
Macrinita	1,4	2,16	0,23
Micrinita	0,0		
Inertodetrinita	4,0	2,07	0,46
Secretinita	0,0		
Liptinita	0,8	0,89	0,38
Esporinita	0,6	1,07	0,18
Resinita	0,0		
Cutinina	0,0		
Coque	0,2	9,33	
Scan		1,42	

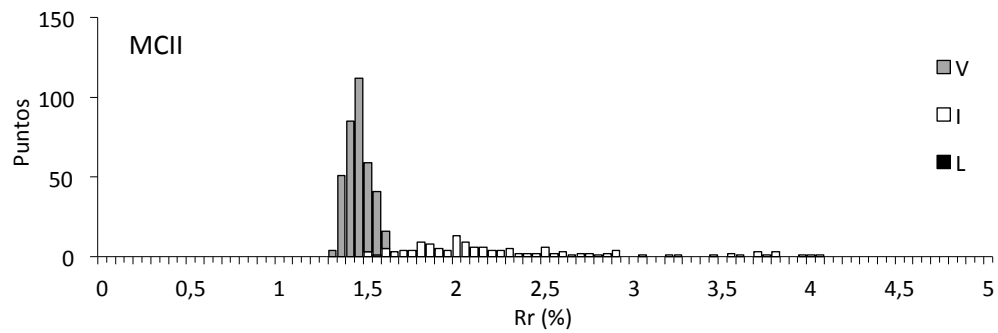


Muestra	Red Fox		
Procedencia	EEUU (West Virginia)		
Código Tesis	RF		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	82,0	1,44	0,14
Telovitrinita	75,8	1,45	0,14
Detrovitrinita	6,2	1,39	0,20
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	16,2	2,01	0,48
Fusinita	2,8	2,70	0,53
Semifusinita	8,4	1,80	0,33
Macrinita	0,0		
Micrinita	0,6	1,86	0,04
Inertodetrinita	4,4	2,00	0,29
Secretinita	0,0		
Liptinita	1,0	0,42	0,20
Esporinita	0,6	0,35	0,24
Resinita	0,0		
Cutinita	0,4	0,53	0,02
Coque	0,8	4,56	0,47
Scan		1,53	

Muestra	Montcalm 4		
Procedencia	EEUU (West Virginia)		
Código Tesis	MCI		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	81,6	1,44	0,07
Telovitrinita	74,0	1,43	0,08
Detrovitrinita	7,6	1,45	0,08
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	18,0	2,06	0,40
Fusinita	3,0	2,43	0,33
Semifusinita	7,2	1,88	0,29
Macrinita	0,6	2,46	0,33
Micrinita	0,6	1,86	0,30
Inertodetrinita	6,2	2,07	0,33
Secretinita	0,4	2,31	0,57
Liptinita	0,0		
Esporinita	0,0		
Resinita	0,0		
Cutinita	0,0		
Coque	0,4	4,10	0,85
Scan		1,55	

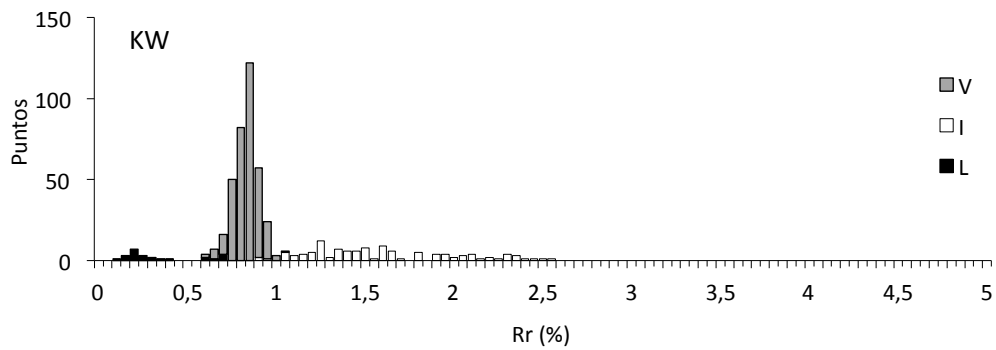
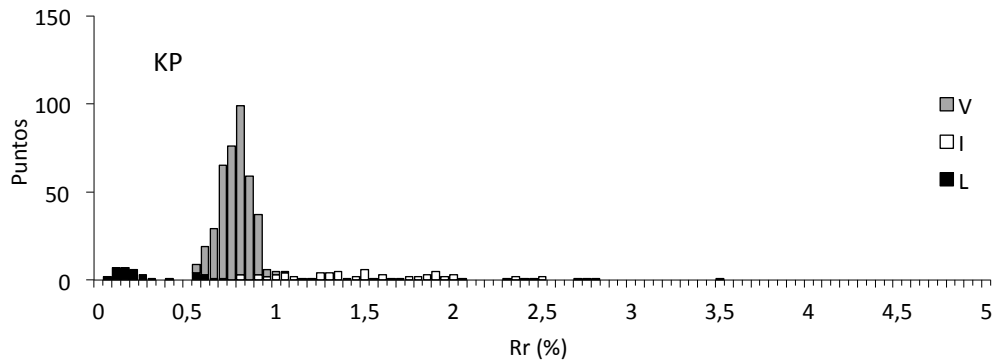


Muestra	Montcalm 6		
Procedencia	EEUU (West Virginia)		
Código Tesis	MCII		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	71,8	1,47	0,06
Telovitrinita	65,2	1,47	0,06
Detrovitrinita	6,6	1,47	0,06
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	27,8	2,31	0,61
Fusinita	6,0	3,08	0,69
Semifusinita	12,0	2,04	0,33
Macrinita	0,8	2,56	0,35
Micrinita	0,2	1,87	
Inertodetrinita	8,4	2,11	0,38
Secretinita	0,4	2,89	0,85
Liptinita	0,0		
Esporinita	0,0		
Resinita	0,0		
Cutinita	0,0		
Coque	0,4	4,01	1,18
Scan		1,71	



Muestra	Krupiński		
Procedencia	Polonia		
Código Tesis	KP		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	77,0	0,79	0,08
Telovitrinita	62,6	0,81	0,08
Detrovitrinita	14,0	0,74	0,08
Gelovitrinita	0,4	0,70	0,14
Inertinita	15,4	1,61	0,55
Fusinita	3,2	2,17	0,34
Semifusinita	6,2	1,35	0,37
Macrinita	0,6	2,60	1,04
Micrinita	0,2	1,85	
Inertodetrinita	5,2	1,45	0,42
Secretinita	0,0		
Liptinita	7,0	0,29	0,19
Esporinita	4,4	0,20	0,08
Resinita	1,8	0,57	0,12
Cutinita	0,8	0,16	0,07
Coque	0,6	4,20	0,56
Scan		0,88	

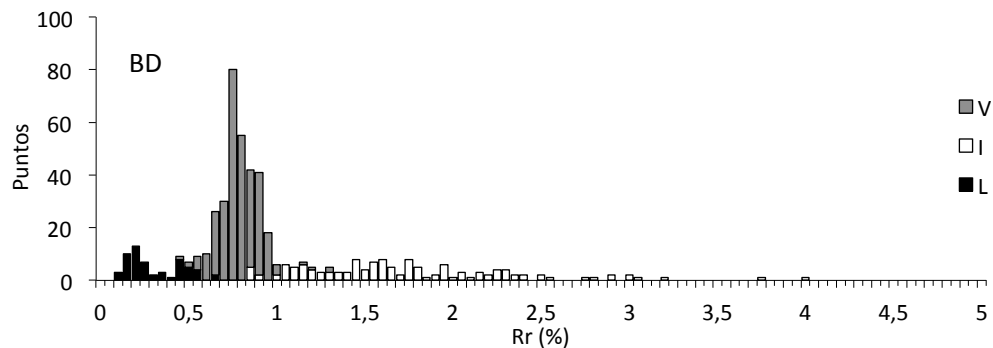
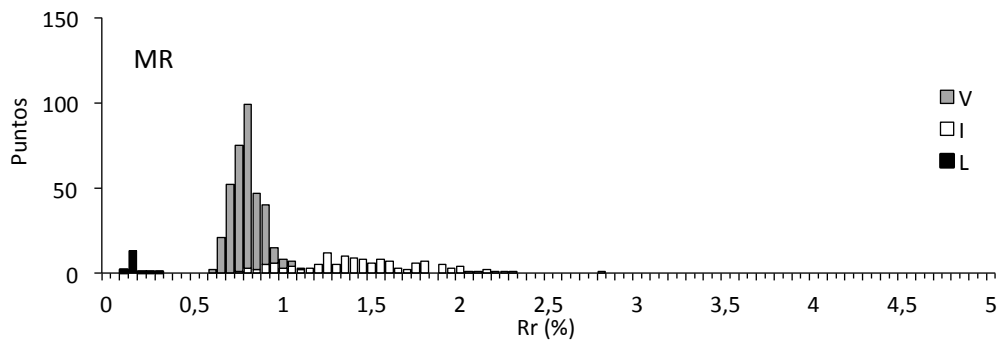
Muestra	Knurów		
Procedencia	Polonia		
Código Tesis	KW		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	71,2	0,86	0,07
Telovitrinita	54,2	0,87	0,07
Detrovitrinita	17,0	0,83	0,08
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	23,0	1,62	0,41
Fusinita	3,8	2,04	0,36
Semifusinita	10,2	1,49	0,35
Macrinita	0,2	2,45	
Micrinita	0,4	1,52	0,32
Inertodetrinita	8,4	1,57	0,37
Secretinita	0,0		
Liptinita	5,0	0,38	0,21
Esporinita	2,8	0,25	0,06
Resinita	1,4	0,69	0,05
Cutinita	0,8	0,27	0,12
Coque	0,8	3,91	0,75
Scan		1,01	



*Comportamiento Termoplástico de los Macerales de
Carbones Coquizables y su Implicación en las Propiedades del Coque*

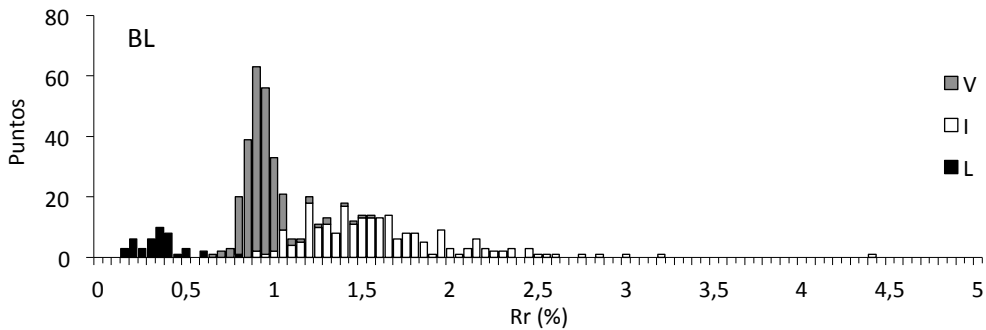
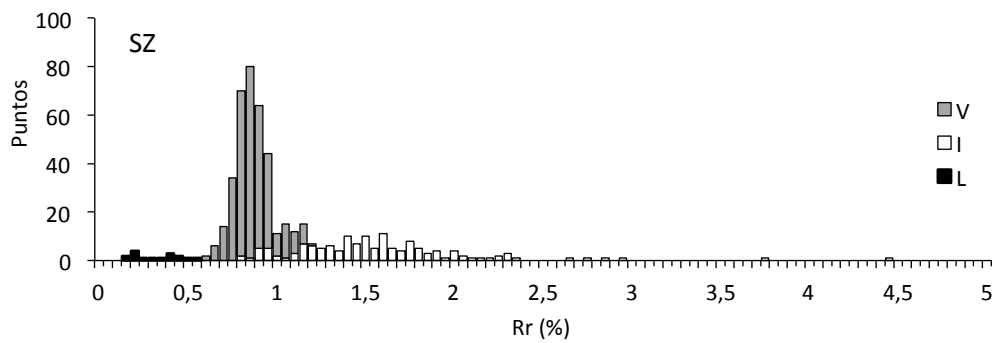
Muestra	Marcel		
Procedencia	Polonia (Silesia)		
Código Tesis	MR		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	68,6	0,81	0,08
Telovitrinita	48,0	0,82	0,08
Detrovitrinita	20,0	0,79	0,09
Gelovitrinita	0,6	0,91	0,19
Inertinita	27,4	1,47	0,37
Fusinita	7,0	1,82	0,33
Semifusinita	11,4	1,38	0,27
Macrinita	1,4	1,62	0,36
Micrinita	1,6	1,04	0,27
Inertodetrinita	6,0	1,32	0,29
Secretinita	0,0		
Liptinita	3,6	0,18	0,05
Esporinita	3,6	0,18	0,05
Resinita	0,0		
Cutinina	0,0		
Coque	0,4	6,62	1,29
Scan		0,97	

Muestra	Budryk		
Procedencia	Polonia		
Código Tesis	BD		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	61,8	0,81	0,11
Telovitrinita	43,4	0,82	0,11
Detrovitrinita	17,0	0,80	0,11
Gelovitrinita	1,4	0,70	0,06
Inertinita	26,6	1,74	0,59
Fusinita	10,6	2,22	0,58
Semifusinita	10,4	1,43	0,34
Macrinita	3,6	1,57	0,31
Micrinita	1,4	1,14	0,06
Inertodetrinita	0,6	1,24	0,30
Secretinita	0,0		
Liptinita	11,6	0,33	0,15
Esporinita	9,8	0,31	0,14
Resinita	0,0		
Cutinina	0,4	0,20	0,05
Coque	0,0		
Scan		1,00	



Muestra	Szczylowice		
Procedencia	Polonia (Silesia)		
Código Tesis	SZ		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	68,4	0,89	0,11
Telovitrinita	58,4	0,89	0,10
Detrovitrinita	10,0	0,90	0,12
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	28,2	1,60	0,51
Fusinita	5,0	2,26	0,70
Semifusinita	12,2	1,40	0,33
Macrinita	0,6	1,98	0,19
Micrinita	1,0	1,36	0,23
Inertodetrinita	8,8	1,51	0,29
Secretinita	0,6	1,48	0,46
Liptinita	3,2	0,34	0,13
Esporinita	3,2	0,34	0,13
Resinita	0,0		
Cutinina	0,0		
Coque	0,2	13,09	
Scan		1,07	

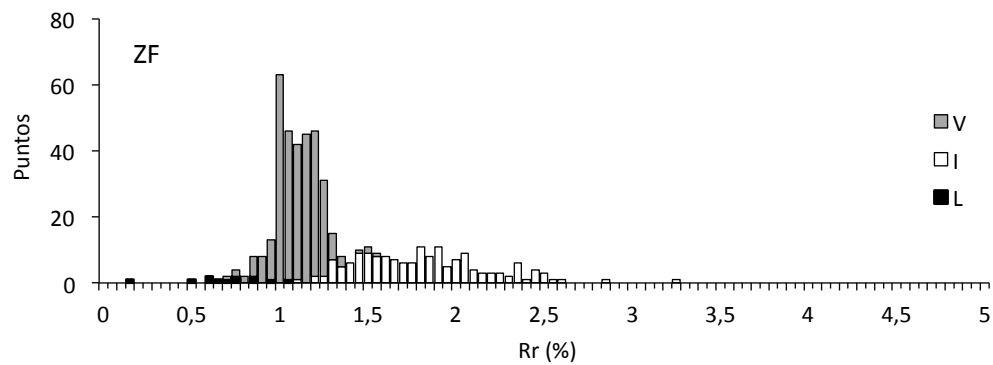
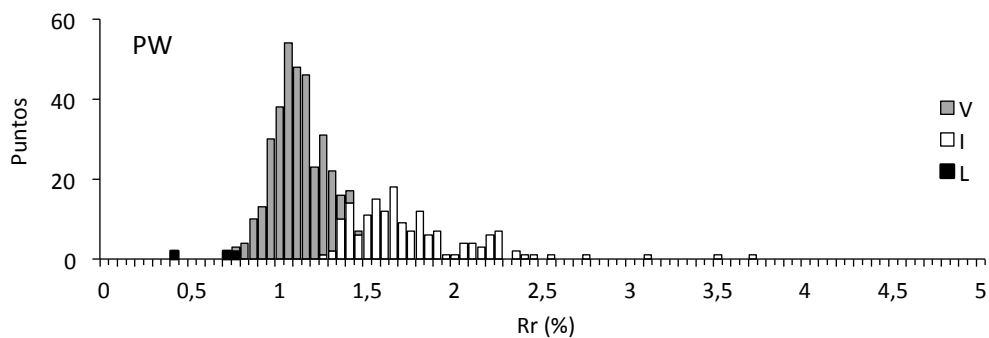
Muestra	Bielszowice		
Procedencia	Polonia		
Código Tesis	BL		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	47,0	0,96	0,12
Telovitrinita	20,8	0,98	0,11
Detrovitrinita	24,4	0,94	0,12
Gelovitrinita	1,8	0,88	0,11
Inertinita	44,4	1,62	0,45
Fusinita	11,8	2,00	0,52
Semifusinita	19,8	1,49	0,27
Macrinita	6,4	1,73	0,41
Micrinita	4,6	1,25	0,18
Inertodetrinita	1,8	1,33	0,13
Secretinita	0,0		
Liptinita	8,6	0,40	0,26
Esporinita	8,2	0,35	0,10
Resinita	0,0		
Cutinina	0,0		
Coque	0,0		
Scan		1,21	



Comportamiento Termoplástico de los Macerales de
Carbones Coquizables y su Implicación en las Propiedades del Coque

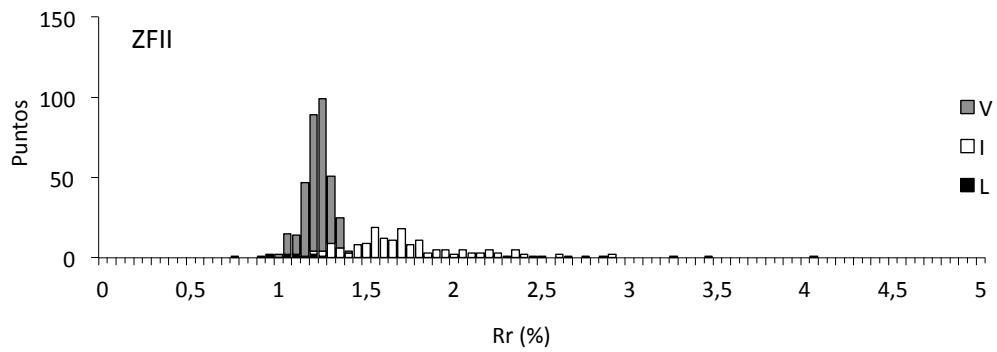
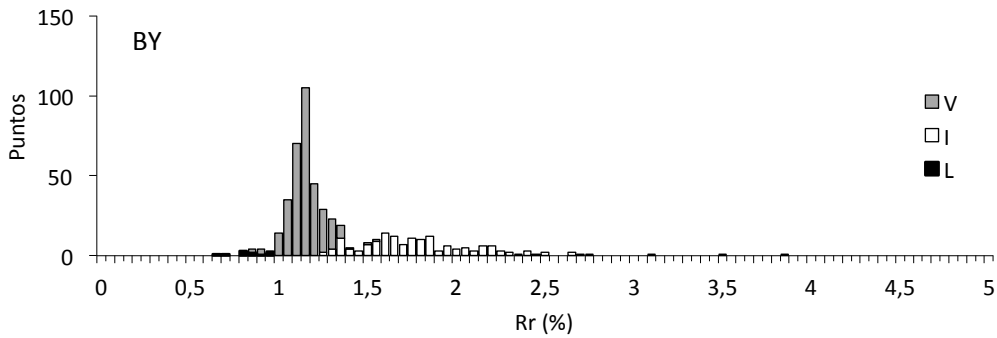
Muestra	Pniówek		
Procedencia	Polonia (Silesia)		
Código Tesis	PW		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	65,4	1,12	0,13
Telovitrinita	57,0	1,12	0,13
Detrovitrinita	8,2	1,14	0,14
Gelovitrinita	0,2	0,85	
Inertinita	33,0	1,77	0,38
Fusinita	4,4	2,37	0,53
Semifusinita	13,2	1,64	0,18
Macrinita	1,2	2,15	0,32
Micrinita	2,2	1,63	0,22
Inertodetrinita	11,8	1,70	0,26
Secretinita	0,2	1,74	
Liptinita	1,2	0,65	0,17
Esporinita	1,0	0,69	0,14
Resinita	0,0		
Cutinina	0,2		
Coque	0,4		0,55
Scan		1,34	

Muestra	Zofiowska		
Procedencia	Polonia (Silesia)		
Código Tesis	ZF		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	62,6	1,14	0,12
Telovitrinita	44,8	1,13	0,12
Detrovitrinita	17,8	1,16	0,13
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	32,0	1,84	0,37
Fusinita	4,8	2,15	0,40
Semifusinita	16,8	1,72	0,28
Macrinita	0,8	2,29	0,21
Micrinita	3,0	1,62	0,19
Inertodetrinita	6,4	1,97	0,40
Secretinita	0,2	2,00	
Liptinita	2,4	0,69	0,21
Esporinita	2,4	0,73	0,23
Resinita	0,0		
Cutinina	0,0		
Coque	3,0	6,69	1,41
Scan		1,36	



Muestra	Borynia		
Procedencia	Polonia (Silesia)		
Código Tesis	BY		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	66,4	1,17	0,09
Telovitrinita	58,0	1,17	0,09
Detrovitrinita	8,4	1,19	0,09
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	31,6	1,85	0,40
Fusinita	4,4	2,44	0,51
Semifusinita	12,4	1,73	0,28
Macrinita	1,6	2,15	0,28
Micrinita	1,8	1,75	0,11
Inertodetrinita	10,4	1,70	0,25
Secretinita	1,0	1,91	0,40
Liptinita	2,0	0,85	0,10
Esporinita	2,0	0,85	0,10
Resinita	0,0		
Cutinita	0,0		
Coque	0,0		
Scan		1,38	

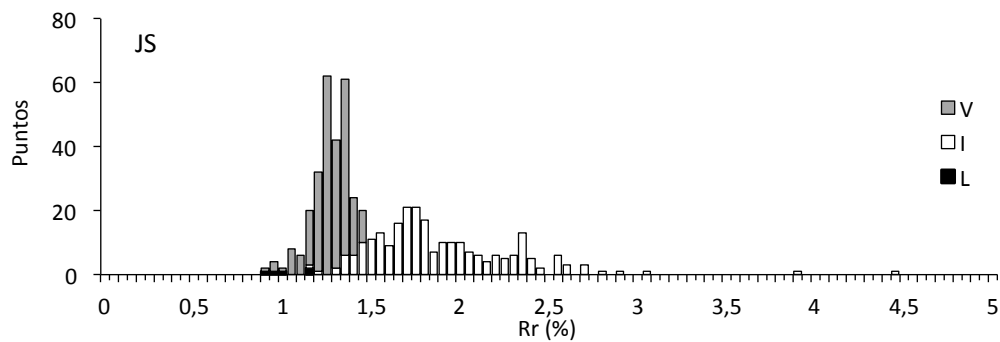
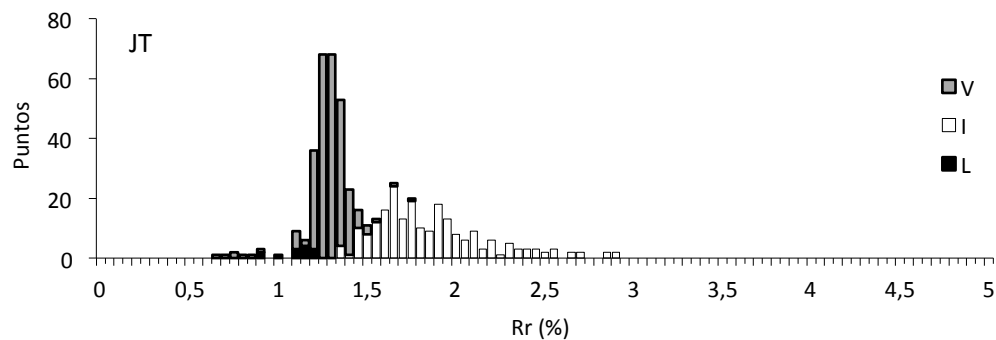
Muestra	Zofiówka II		
Procedencia	Polonia (Silesia)		
Código Tesis	ZFII		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	63,2	1,24	0,07
Telovitrinita	43,0	1,24	0,07
Detrovitrinita	18,6	1,24	0,07
Gelovitrinita	1,6	1,22	0,08
Inertinita	34,6	1,82	0,43
Fusinita	10,0	2,20	0,52
Semifusinita	14,8	1,62	0,21
Macrinita	5,2	1,80	0,39
Micrinita	2,8	1,56	0,18
Inertodetrinita	1,8	1,72	0,15
Secretinita	0,0		
Liptinita	2,2	1,09	0,14
Esporinita	2,2	1,09	0,14
Resinita	0,0		
Cutinita	0,0		
Coque	0,0		
Scan		1,44	



Comportamiento Termoplástico de los Macerales de
Carbones Coquizables y su Implicación en las Propiedades del Coque

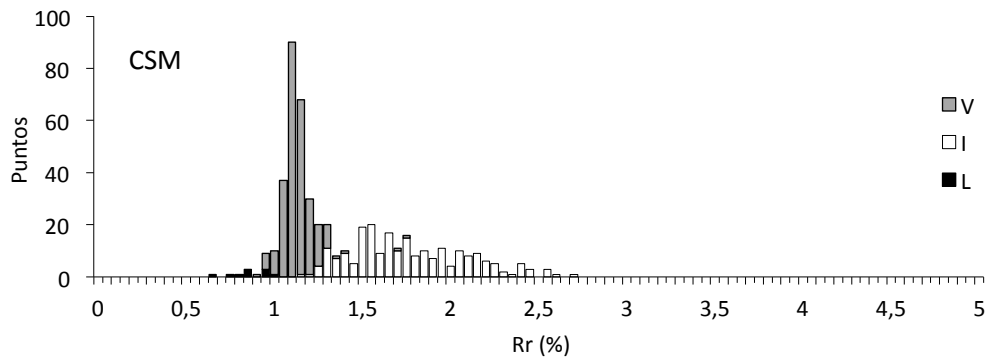
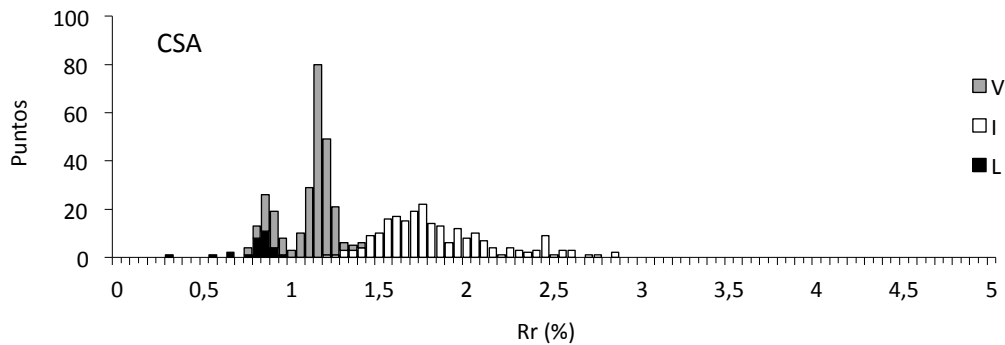
Muestra	Jastrzębie		
Procedencia	Polonia		
Código Tesis	JT		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	53,4	1,31	0,12
Telovitrinita	43,2	1,30	0,12
Detrovitrinita	9,8	1,33	0,08
Gelovitrinita	0,4	1,27	0,10
Inertinita	43,4	1,88	0,32
Fusinita	1,6	2,68	0,24
Semifusinita	17,2	1,85	0,31
Macrinita	0,4	2,11	0,17
Micrinita	2,8	1,77	0,13
Inertodetrinita	21,2	1,93	0,25
Secretinita	0,2	2,40	
Liptinita	2,6	1,13	0,10
Esporinita	2,0	1,17	0,06
Resinita	0,0		
Cutinina	0,6	1,00	0,11
Coque	0,6	4,80	1,07
Scan		1,55	

Muestra	Jasmos		
Procedencia	Polonia (Silesia)		
Código Tesis	JS		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	50,4	1,29	0,10
Telovitrinita	39,0	1,29	0,10
Detrovitrinita	11,4	1,32	0,13
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	48,4	1,92	0,41
Fusinita	4,2	2,62	0,60
Semifusinita	21,4	1,89	0,34
Macrinita	2,0	2,14	0,35
Micrinita	1,0	1,77	0,21
Inertodetrinita	18,0	1,77	0,26
Secretinita	1,8	1,94	0,36
Liptinita	1,0	1,05	0,13
Esporinita	1,0	1,05	0,13
Resinita	0,0		
Cutinina	0,0		
Coque	0,2	4,14	
Scan		1,59	



Muestra	CSA		
Procedencia	República Checa		
Código Tesis	CSA		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	48,4	1,13	0,13
Telovitrinita	36,6	1,13	0,13
Detrovitrinita	11,8	1,15	0,13
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	45,4	1,86	0,33
Fusinita	5,6	2,21	0,38
Semifusinita	15,6	1,77	0,26
Macrinita	1,2	2,38	0,38
Micrinita	2,0	1,73	0,22
Inertodetrinita	21,0	1,81	0,27
Secretinita	0,0		
Liptinita	5,8	0,83	0,13
Esporinita	4,8	0,84	0,13
Resinita	0,4	0,61	0,06
Cutinina	0,6	0,83	0,06
Coque	0,4	3,43	0,08
Scan		1,45	

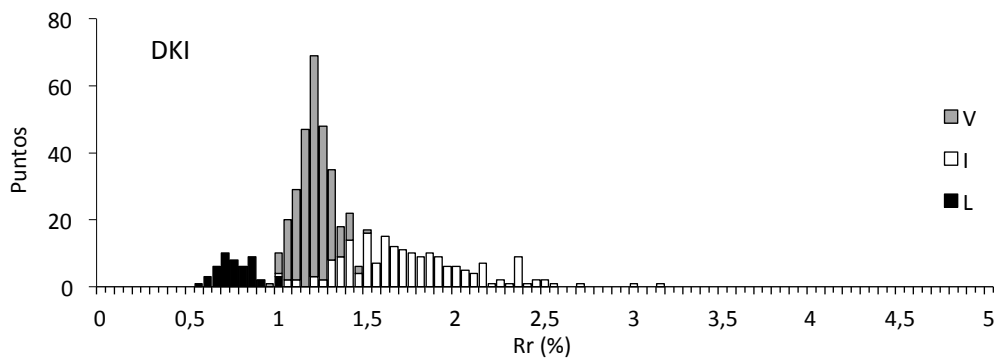
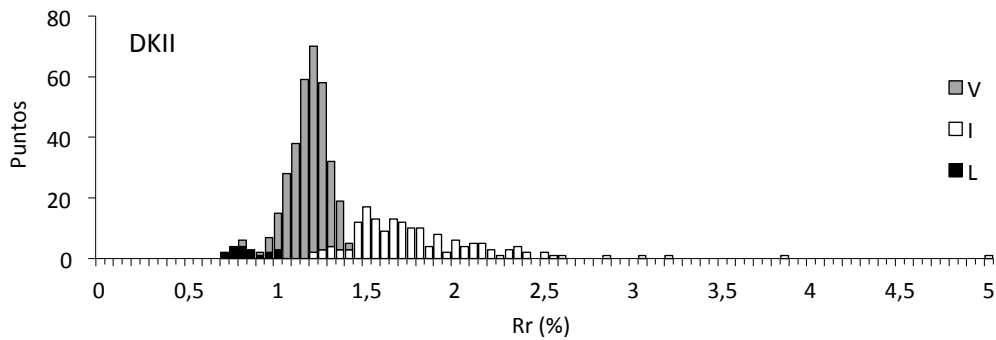
Muestra	CSM		
Procedencia	República Checa		
Código Tesis	CSM		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	53,6	1,16	0,09
Telovitrinita	39,8	1,15	0,07
Detrovitrinita	13,8	1,18	0,12
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	44,4	1,79	0,33
Fusinita	6,6	2,12	0,30
Semifusinita	14,2	1,69	0,30
Macrinita	0,6	2,07	0,50
Micrinita	1,0	1,87	0,17
Inertodetrinita	21,8	1,75	0,29
Secretinita	0,2	1,53	
Liptinita	2,0	0,88	0,11
Esporinita	1,8	0,88	0,12
Resinita	0,2	0,86	
Cutinina	0,0		
Coque	0,0		
Scan		1,43	



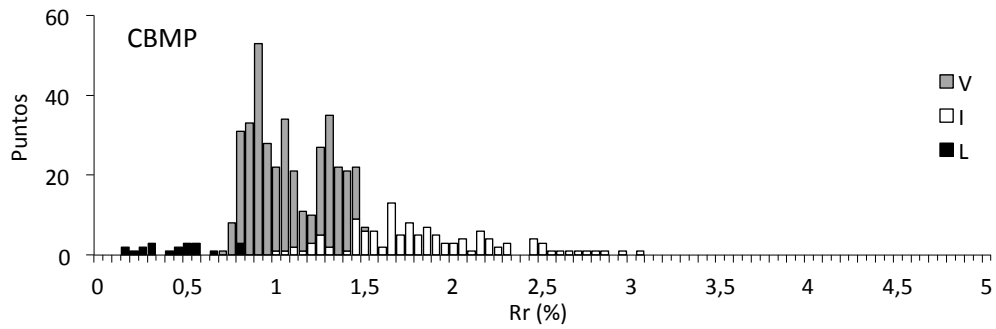
Comportamiento Termoplástico de los Macerales de
Carbones Coquizables y su Implicación en las Propiedades del Coque

Muestra	Darkov II		
Procedencia	República Checa		
Código Tesis	DKII		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	78,2	1,07	0,10
Telovitrinita	62,8	1,09	0,09
Detrovitrinita	15,4	0,99	0,11
Gelovitrinita	0,0		0,15
Inertinita	18,6	1,71	0,50
Fusinita	2,2	2,11	0,72
Semifusinita	8,8	1,54	0,23
Macrinita	0,8	2,38	0,24
Micrinita	0,6	1,17	0,15
Inertodetrinita	6,2	1,78	
Secretinita	0,0		
Liptinita	3,0	0,48	0,10
Esporinita	2,4	0,47	0,10
Resinita	0,2	0,55	0,05
Cutinita	0,4	0,53	
Coque	0,2	5,87	
Scan		1,17	

Muestra	Darkov		
Procedencia	República Checa		
Código Tesis	DKI		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	51,6	1,17	0,09
Telovitrinita	31,6	1,18	0,09
Detrovitrinita	19,6	1,16	0,10
Gelovitrinita	0,4	1,14	0,02
Inertinita	38,8	1,76	0,36
Fusinita	10,2	2,10	0,36
Semifusinita	15,6	1,64	0,27
Macrinita	5,8	1,70	0,33
Micrinita	4,6	1,56	0,19
Inertodetrinita	2,6	1,66	0,35
Secretinita	0,0		
Liptinita	9,6	0,79	0,10
Esporinita	9,6	0,79	0,10
Resinita	0,0		
Cutinita	0,0		
Coque	0,0		
Scan		1,37	



Muestra	35% CSA 30% Blue 15% Marcel 20% Pniówek Cre.		
Procedencia	RC/PO/EEUU		
Código Tesis	CBMP		
	vol (% cp)	Rr (%)	σ
Vitrinita	70,4	1,09	0,21
Telovitrinita	61,8	1,10	0,21
Detrovitrinita	8,6	1,06	0,23
Gelovitrinita	0,0		
Inertinita	24,8	1,85	0,43
Fusinita	4,0	2,29	0,34
Semifusinita	8,6	1,69	0,39
Macrinita	0,6	2,04	0,52
Micrinita	1,4	1,65	0,27
Inertodetrinita	9,2	1,80	0,35
Secretinita	1,0	2,20	0,73
Liptinita	4,2	0,47	0,21
Esporinita	3,2	0,42	0,20
Resinita	1,0	0,65	0,10
Cutinita	0,0		
Coque	0,6	4,09	0,66
Scan		1,26	



Anexo III: Publicaciones

El trabajo experimental descrito en esta tesis doctoral ha dado lugar a una serie de artículos y comunicaciones en congresos, los cuales se listan a continuación:

Artículos en revistas científicas:

- Guerrero, A., Díez, M.A., Borrego, A.G., 2013. *Effect of volatile matter release on optical properties of macerals from different rank coals*. Fuel 114, 21–30. doi:10.1016/j.fuel.2012.05.023
- Guerrero, A., Díez, M.A., Borrego, A.G., 2015. *Influence of charcoal fines on the thermoplastic properties of coking coals and the optical properties of the semicoke*. Int. J. Coal Geol. 147–148, 105–114. doi:10.1016/j.coal.2015.06.013
- Flores, B.D., Guerrero, A., Flores, I.V., Borrego, A.G., Díez, M.A., Osório, E., Vilela, A.C.F., 2017. *On the reduction behavior, structural and mechanical features of iron ore-carbon briquettes*. Fuel Process. Technol. 155. doi:10.1016/j.fuproc.2016.07.004
- Flores, B.D., Flores, I. V., Guerrero, A., Orellana, D.R., Pohlmann, J.G., Diez, M.A., Borrego, A.G., Osorio, E., Vilela, A.C.F., 2017. *Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity*. Fuel Process. Technol. 155, 97–105. doi:10.1016/j.fuproc.2016.04.012

Comunicaciones en congresos:

A. Guerrero, M.A. Díez, A. G. Borrego, *Effect of Devolatilization Under Programmed Temperature on the Optical Properties of Coal Macerals*. Comunicación poster en 63rd Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP). Porto, Portugal, 2011.

A. Guerrero, M.A. Díez, A. G. Borrego, *Effect of Volatile Matter Evolution on Optical Properties of Macerals From Different Rank Coals*. Comunicación poster en International Conference on Coal Science And Technology (ICCS&T) 2011. Oviedo, Principado de Asturias, España, 2011.

A. Guerrero, M.A. Díez, A.G. Borrego, *Evaluation of coke structure by Raman spectroscopy in relation to its optical texture*. Comunicación poster en 64th Meeting of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP) and 24th Meeting of The Society for Organic Petrology (TSOP). Beijing, China, 2012.

A. Guerrero, M.A. Díez, A.G. Borrego *Aportaciones del análisis de reflectancia "Scan" para el seguimiento de las transformaciones de los macerales del carbón durante la coquización*. Comunicación poster en VIII Congreso de la Sociedad Geológica de España (SGE). Oviedo, Principado de Asturias, España, 2012.

A. Guerrero, M.A. Díez, A.G. Borrego, *Influence of charcoal fines in the thermoplastic properties of coking coals*. Comunicación oral en International Conference on Coal Science And Technology (ICCS&T) 2013. Pensilvania, U.S.A., 2013.

A. Guerrero, M.A. Díez, A.G. Borrego, *Variation of coke optical texture with the addition of artificially prepared inertinite size fractions*. Comunicación poster en 65th Annual Meeting of International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP) and 30th Annual Meeting of The Society for Organic Petrology (TSOP). Sosnowiec, Poland, 2013.

B. D. Flores, A. Guerrero, A. G. Borrego, M. A. Díez, E. Osório, A. C. Vilela, *Carbonization Behavior in the Production of Iron-Coke*. Comunicación oral en 44º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-Primas, 15º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 2º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro. ABM. Minas Gerais, Brasil, 2014.

A. Guerrero, M.A. Díez, A.G. Borrego.- *Micro-strength and CO₂ Reactivity Variations in Cokes With The Addition of Different Sized Charcoal*. Comunicación poster en 66th Annual Meeting of International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP). Kolkata, India, 2014.

B.D. Flores, I.V. Flores, A. Guerrero, D. Orellana, J. Pohlmann, A. G. Borrego, E. Osório, A. C. F. Vilela.- *Partial incorporation of charcoal into coking coal: study on CO₂ reactivity via TGA*. Comunicación oral en ICCS&T/ACSE 27. Melbourne, Australia, 2015.

A. Guerrero, B. D. Flores, A. G. Borrego, M. A. Díez, E. Osório, A. C. F. Vilela.- *Ferro-coke Briquettes Optical Texture In Relation To Their Strength Characteristics*. Comunicación oral en ICCS&T/ACSE 27, Melbourne, Australia, 2015.

B.D. Flores, I.V. Flores, A. Guerrero, D.R. Orellana, J.G. Pohlmann, C.T. Barbieri, A. G. Borrego, E. Osório, A. C. F. Vilela.- *Charcoal as an additive to cokemaking: CO₂ reactivity study*. Comunicación poster en Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition (SIPS) 2015. Antalya, Turquia, 2015

B.D. Flores, I.V. Flores, A. Guerrero, A. G Borrego, M.A. Díez, E. Osório, A. C. F. Vilela.- *Carbonization behavior in the production of Fe-Coke..* Comunicación poster en Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition (SIPS) 2015. Antalya, Turquia, 2015.



Effect of volatile matter release on optical properties of macerals from different rank coals



A. Guerrero, M.A. Diez, A.G. Borrego*

Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 February 2012
Received in revised form 7 May 2012
Accepted 8 May 2012
Available online 8 June 2012

Keywords:

Coking coal
Pyrolysis
Thermogravimetry
Coke
Maceral reactivity

ABSTRACT

Ever since the recognition that macerals behave differently during the coking process, their thermal behaviour and its relationship with coke properties have become research topics of widespread interest. The present study is focused on the characterization of six bituminous coals of different rank from Upper Silesia (Poland) and their carbonized products obtained in a relatively high-capacity thermogravimeter under inert atmosphere and well-controlled heating conditions. A combined maceral–reflectance analysis was performed on samples carbonized at temperatures of 400, 450, 550, 750 and 1000 °C. Under such conditions, only coals with a reflectance of over 1.0% passed through a fluid stage as a result of which the coal particles lost their integrity. The reflectance of all the macerals was observed to increase with the pyrolysis temperature, temperature being the most relevant factor in determining the reflectance of inertinite macerals. The amount of unreactive inertinite exhibited a wide range of variation, with the lowest rank coals showing the smallest proportion of unreactive inertinite. The reflectance cut-off values separating reactive and unreactive inertinite decreased with coal rank to a stable value of ca. 1.5% for the highest rank coal. A 67–75% volatile matter release was required to cause a significant increase in the reflectance of the components.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The behaviour of coal macerals subjected to carbonization has been a topic of research ever since it was recognised that macerals behave differently during the coking process [1,2]. Subsequent studies have shown that the optical texture of coke and the amount of unreactives in the coke matrix may be related to parameters that determine coke properties such as reactivity and strength [3,4]. Numerous attempts have been made to establish a procedure to determine the amount of inertinite that will melt or partially react during the coking process. Early research works showed that, while fusinite was easily recognizable in the coke matrix and did not undergo any significant transformation during the coking process, part of the inertinite must have reacted because the amount of unreactives in the coke was lower than expected [5]. According to the criteria proposed by Ammosov et al. [1], 1/3 of semifusinite can be assumed to react, the rest of the inertinite macerals being considered essentially unreactive. Since then this easily applicable criterion, defined for Northern Hemisphere Carboniferous coals, has been used in numerous studies [2,6].

It was recognized very early on that the inertinite in Southern Hemisphere coals which were formed in a cool, seasonal climate, commonly associated with slowly subsiding, shallow platform basins from stunted, broad-leaved flora, consisting of many shrub-like plants [7], was more reactive than its Northern Hemisphere counterpart [8–10]. This enhanced fusibility affected not only semifusinite but also macrinite [11] and inertodetrinite [10], both of which are particularly abundant in South African coals. It was also observed that the most reflecting inertinites were typically the most unreactive, the reflectance threshold rising with the rank of the coal, although with a significant scattering of values [9,12–15]. The inertinite reflectance cut-off values have been observed to vary between 1.5% and 1.8%, with slight differences depending on the author. A different procedure based on the average reflectance of the scan reflectogram from 500 readings was proposed by Kruszewska [16]. In this case the threshold between reactive and unreactive components is determined by the scan mean. The consequence of this is that relatively high rank vitrinite-rich coals may have as an inert component part of the highest reflecting vitrinites that generate large domains in the coke matrix.

Other procedures to establish the fusibility of inertinite have been based on the intensity of its fluorescence [17] and they have shown that some inertinites with similar reflectance values may have different fluorescence properties and therefore different plastic properties. Other factors which have been recognized as playing

* Corresponding author. Address: Instituto Nacional del Carbón, CSIC, c/Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain. Tel.: +34 985119090; fax: +34 985297662.
E-mail address: angeles@incarcscic.es (A.G. Borrego).

a role in the fusibility of inertinite are the size of the component (typically small components, such as inertodetrinite, which might be associated with components with higher plasticity may have enhanced plasticity) and the degree of maceral association, as determined by microlithotype analyses [18].

The topic of maceral reactivity upon coking is being reexamined in a project of the European research fund for coal and steel which is focused on optimizing coking coal blends (RATIO-COAL). This is a preliminary study in which some Polish coals have been coked in a thermobalance in order to study the transformations undergone by the different macerals upon heating.

2. Experimental

Six Polish coals from the Upper Silesian Coal Basin, which are used for the preparation of blends for cokemaking, were selected for this work. The coals were studied by means of proximate and elemental analyses, together with thermogravimetric and petrographic analyses at a maceral level. The proximate and elemental analyses of the coals were carried out using the appropriate ISO and ASTM standard procedures, respectively [19].

2.1. Thermogravimetric analysis

Pyrolysis of the powdered coals was carried out using a thermo-analyser of high-capacity. About 90 mg of each coal with a particle size of <0.212 mm was heated at a constant rate of 5 °C/min to final temperatures of 400, 450, 550, 750 and 1000 °C, with a holding time of 2 min. Nitrogen at a flow rate of 50 mL/min was used to sweep out the volatile products. The solid residues obtained at the different temperatures (i.e., carbonized coals), were recovered for petrographic analysis. Several parameters were calculated from the weight loss (TG) and first derivative of weight loss (DTG) curves: the volatile matter released up to a specific temperature (VMT) and within a specific temperature interval (VMT1-T2); the temperature of maximum volatile matter release (Tmax) and the weight loss rate at Tmax (DTGmax).

2.2. Box cokes

Four cokes were produced from coals MR, SZ, ZF and BY by applying the box technique in industrial coke ovens. Each box had the capacity to accommodate 150 kg of coal which was stamped in a box located in the centre of the oven regular charge. The heating rate was 3 °C min⁻¹ and the coking time 24 h.

2.3. Petrographic analysis

The experimental approach used in this study consisted in performing a combined maceral-reflectance analysis. A reflected light microscope equipped with a photometer was used for the reflectance analysis following the recommendations of the ISO standard procedure for the measurement of vitrinite reflectance [20–22], but in this case for the reflectance of any maceral. For each coal 500 reflectance values were recorded and assigned to the corresponding maceral. In this way, detailed information about the maceral composition and maceral reflectance distribution was obtained. The new classifications of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP) were used for the vitrinite [23] and inertinite [24] nomenclature. Identification of the vitrinite was performed at maceral subgroup level by drawing a distinction between tissues that maintain their integrity (telovitrinite), vitrinitic material that acts as a matrix for other components (detrovitrinite), and pure gelified material (gelovitrinite). Identification of the inertinite macerals was performed at maceral level with special

attention to distinguishing between structured and unstructured inertinites, as this feature might be affected by the heating process. Identification of the liptinite macerals was performed at maceral level but is reported at maceral group level. This decision was taken in view of the low amount of liptinite, the homogeneous properties of the macerals within the group at the rank level of the coals involved in this study, and the fact that the vast majority of the liptinite macerals consisted of sporinite.

It was not possible to treat in such detail the carbonized coals obtained from pyrolysis in the thermobalance due to the transformations in the macerals caused by heating and to the limited amount of sample recovered. In this case around 200–250 points were recorded together with the corresponding maceral or maceral-derived texture. The box cokes were studied using the same experimental approach as for the carbonized coals on the basis of 500 readings. An analysis of the coke texture was performed using the ASTM D5061-92 standard [25]. Briefly, the different coke textures present in a sample were divided into the following types of textural components: fibrous, lenticular and mosaics of different sizes (coarse, medium, and fine), incipient anisotropic material and isotropic carbon. Inertinite and mineral matter inclusions were recorded separately.

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of the coals

All the coals are from the Upper Silesian Coal Basin, Poland and vary in rank from high- to medium-volatile bituminous coals (Table 1). A two-letter code is used to identify the provenance of the coals, whose location is shown in Fig. 1. The six Polish coals cover the range of coking coals used in the preparation of industrial coal blends for the production of metallurgical coke. They are

Table 1
Proximate and ultimate analyses of the studied coals.

	Ash (wt.% db)	VM (wt.% daf)	C (wt.% daf)	H (wt.% daf)	N (wt.% daf)	O _{air} (wt.% daf)	S _T (wt.% db)
MR	3.3	33.8	85.34	5.09	1.40	8.17	0.57
SZ	7.1	33.1	86.35	5.16	1.55	6.94	0.71
PW	7.0	25.9	89.03	4.81	1.44	4.72	0.55
ZF	7.3	25.2	89.11	4.73	1.41	4.75	0.52
BY	6.4	25.1	89.21	4.84	1.59	4.36	0.52
JS	7.2	21.3	90.28	4.60	1.29	3.83	0.46

dif = Calculated by difference comprising organic sulphur, S_T = total sulphur
VM = volatile matter content, db = dry basis, daf = dry-ash-free basis.



Fig. 1. Sketch map of the Upper Silesian Coal Basin showing the location of the coal mines corresponding to the samples studied.

Table 2
Petrographic maceral and reflectance analyses of the different components in the parent coals.

	MR	SZ	PW	ZF	BY	JS
Vitrinite (vol.% mmf)	69	68	65	63	66	50
Telovitrinite (vol.% mmf)	48	58	57	45	58	39
Detrovitrinite (vol.% mmf)	20	10	8	18	8	11
Gelovitrinite (vol.% mmf)	1		<1			
Inertinite (vol.% mmf)	27	28	33	32	32	48
Fusinite (vol.% mmf)	7	5	4	5	4	4
Semifusinite (vol.% mmf)	11	12	13	17	12	21
Macrinite (vol.% mmf)	1	1	1	1	2	2
Micrinite (vol.% mmf)	2	1	2	3	2	1
Inertodetrinite (vol.% mmf)	6	9	12	6	10	18
Secretinite (vol.% mmf)		1	<1	<1	1	2
Liptinite (vol.% mmf)	4	3	1	2	2	1
Natural coke (vol.% mmf)	<1	<1	<1	3		<1
Rr Tv (%)	0.82	0.89	1.12	1.13	1.17	1.29
Rr Scan (%)	0.97	1.07	1.34	1.36	1.38	1.59
Rr In (%)	1.47	1.60	1.77	1.84	1.85	1.92
Telovitrinite/Detrovitrinite	2.40	5.84	6.95	2.52	6.90	3.42
Fusinite/Inertinite	0.26	0.18	0.13	0.15	0.14	0.09
Semifusinite/Inertinite	0.42	0.43	0.40	0.53	0.39	0.44
Inertodetrinite/Inertinite	0.22	0.31	0.36	0.20	0.33	0.37
Semifusinite/Inertodetrinite	1.90	1.39	1.12	2.63	1.19	1.19
Fusinite/Semifusinite	0.61	0.41	0.33	0.29	0.35	0.20

vol. = volume, mmf = mineral matter free basis, Rr = random reflectance, Tv = telovitrinite, In = inertinite.

characterized by volatile matter contents in the range 21.3–33.8 wt.% daf, ash contents ranging from 3 to nearly 7 wt.% on a dry basis (db) and a low total sulphur content (0.46–0.71 wt.% db). The petrographic characteristics of the coals (maceral composition, reflectance) are presented in Table 2. The data in Tables 1 and 2 show that the variation in the rank parameters for the studied coals is as one would expect, with regular decreases in volatile matter, H and O contents, whereas the C content and vitrinite reflectance (Table 2) increase with the rank of the coals. In the absence of information to the contrary the rank parameter vitrinite reflectance refers to telovitrinite reflectance, as stipulated in the ISO standard [20].

The maceral analysis of the coals indicates a moderately high vitrinite content for most of the coals (around 65 vol.%) and an inertinite content of around 30 vol.%, except for the high-rank JS coal, which exhibits balanced inertinite and vitrinite contents close to 50 vol.% (Table 2). As expected the liptinite group is a minor component in these coals (<4 vol.%). Natural coke seems to be a trace component in most of the coals (<0.4 vol.%), reaching 3 vol.% only in coal ZF. All the coals show a high level of tissue preservation, as is evidenced by the predominance of telovitrinite (Tv) over detrovitrinite (Dv). Nevertheless the differences between the coals are significant. Coals SZ, PW and BY have Tv/Dv ratios higher than six and therefore relatively clean vitrinite areas are present in these coals. On the other hand coals MR, ZF and JS have Tv/Dv ratios lower than 3.5 and so a higher degree of maceral association can be expected for these coals. The reflectances of the vitrinite maceral subgroups were similar in all the coals studied. The vitrinite reflectance histograms show that the composition of the coals is more complex than initially expected (Fig. 2). Most of the coals have histograms with a Gaussian-like distribution of reflectance classes, except for PW and ZF. Both of these exhibit many classes, high standard deviations, and significant variation in liptinite reflectances, indicating the presence of more than one coal with close ranks in the sample.

The liptinite group is represented mainly by sporinite in amounts below 4 vol.%. The sporinite appears as small particles interspersed among the components inertodetrinite or detrovitrinite. Occasionally, sporinite can also be found as millimeter-sized components. The cutinite and resinite content of the samples was found to be very low.

The inertinite content of all the coals was dominated by macerals with a cellular structure (fusinite and semifusinite) and inertodetrinite, the latter comprising particles below 10 µm. Micrinite was also present in all the coals, although its amount is difficult to quantify due to its sugar-like appearance which makes it measurable only when it forms aggregates. In addition a reliable reflectance reading for this component can only be taken when it is forming relatively large aggregates and the reflectance is strongly affected by the degree of packing. Other macerals of the inertinite group were only minor components.

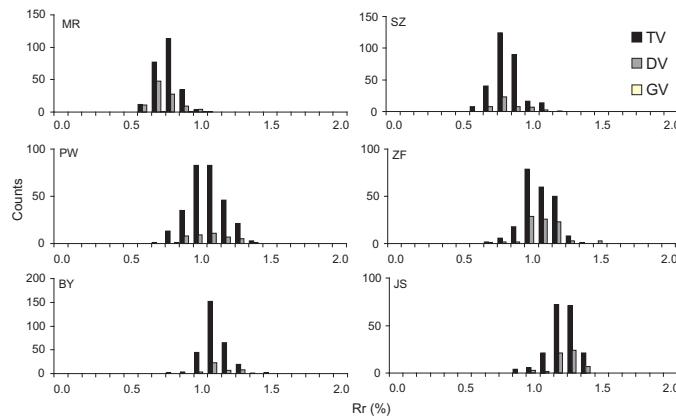


Fig. 2. Reflectance histograms for the different vitrinite subgroups. TV, DV and GV are Telovitrinite, Detrovitrinite and Gelovitrinite, respectively.

The reflectances of inertinite and its major macerals, fusinite, semifusinite and inertodetrinite are plotted in Fig. 3 versus the vitrinite reflectance of the coals. Although the reflectance of the three macerals increases with coal rank the best trend corresponds to semifusinite (regression coefficient $r = 0.9901$), which originates from moderately oxidized lignocellulosic components and therefore is still able to undergo significant changes during coalification. The reflectance of fusinite was consistently much higher than that of semifusinite and inertodetrinite, except for coal SZ where the reflectance of fusinite was only slightly higher than that of inertodetrinite. Indeed the reflectance of inertodetrinite in this coal is intermediate between that of fusinite and that of semifusinite. Fig. 3 shows a remarkable similarity between the reflectances of semifusinite and inertodetrinite in the rest of the coals. This similarity indicates that inertodetrinite is almost certainly derived from fragments of semifusinite and that it may exhibit a similar transformation capacity under coking to semifusinite, especially considering that inertodetrinite occurs in sizes below ten microns and would tend to associate with reactive macerals such as vitrinite and liptinite. Fig. 3 also shows the variations in the average reflectances of the inertinite macerals with rank. The general trend is a polynomial curve with a high regression coefficient ($r = 0.9910$). The values are only slightly higher than those of semifusinite. Indeed the regression coefficient of the polynomial trend relating the semifusinite and inertinite reflectances was 0.9832.

The scan reflectance, which is an average value of all the reflectance readings for any maceral, reflects both the maceral composition and the rank of the coal. The scan reflectance and vitrinite reflectance are expected to follow a linear trend for coals with a similar maceral composition. A very good correlation was found for this set of coals between the scan reflectance and the vitrinite reflectance even though some of the samples were not individual coals but blends of coals with similar characteristics (Fig. 4).

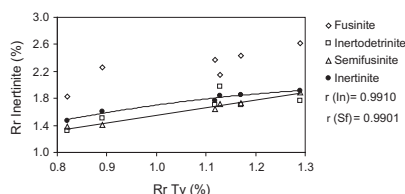


Fig. 3. Variation of inertinite reflectance and major macerals of the inertinite group with rank (Rr Tv).

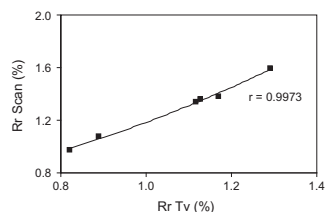


Fig. 4. Variation of the Scan reflectance with rank (Rr Tv) for the studied coals.

3.2. Thermal behaviour of the coals

The most relevant pyrolytic characteristics of the coals studied are shown in the profiles of the volatile matter evolution in the form of weight loss (TG) and its first-derivative with respect to time (DTG). The first point to note in Fig. 5 is that the TG/DTG profiles are similar for all the coals studied. This is because the pyrolysis process takes place in practically the same temperature range (300–800 °C), where several physico-chemical phenomena occur simultaneously (i.e. devolatilization, cracking, polymerization, condensation, isomerization, molecular arrangement, etc.). As can be seen in Fig. 6, for all the coals, thermal decomposition starts above 300 °C and accelerates in the region of 400–550 °C. Within this temperature range, about 60% of total volatile products of the coal are released (Fig. 6). Above 550 °C and up to 750 °C, the transformation of the semicoke which still contains a significant amount of residual volatile matter (about 18–20% of the total gases generated) proceeds at very low rates. The last stage of pyrolysis (750–1000 °C) is even slower and is characterized by the total transformation of the organic macromolecular coal network into coke (graphitizable carbon material). However, as a consequence of the different rank of the coals, the volatile matter is released in different amounts and at different rates and stages. In general, lower-rank coals release a higher quantity of volatile matter, producing smaller amounts of coke (Table 3) than higher-rank coals and they display a higher maximum rate of pyrolysis (DTG_{max}) at a lower temperature (T_{max}). Three groups of coals can be established on the basis of thermal behaviour. Coals MR and SZ with a vitrinite reflectance below 0.9%, have a low T_{max} and exhibit a

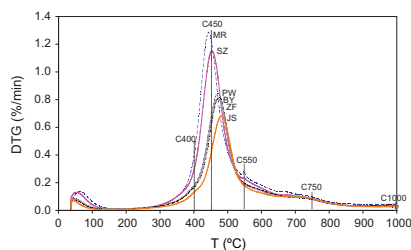


Fig. 5. DTG curves of the coals. C400, C450, 550, C750 and C1000 denoted the carbonized coals recovered from additional thermogravimetric runs under the same experimental conditions and at final temperatures of 400, 450, 550 750 and 1000 °C.

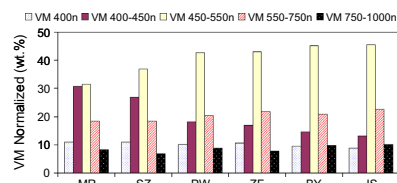


Fig. 6. Variation of the volatile matter released at different pyrolysis stages. VMTn and VMT1–T2n denote the amount of volatile matter evolved up to a specific temperature (VMT) and within a specific temperature interval (T1–T2) normalized to 100%.

Table 3
Parameters derived from the thermogravimetric analysis.

Coal	MR	SZ	PW	ZF	BY	JS
CY (wt.% db)	67.4	70.7	76.6	77.2	77.0	80.5
Tmax (°C)	444	453	470	471	474	482
DTGmax (%/min)	1.285	1.152	0.847	0.808	0.816	0.682
VM400 (wt.% db)	3.6	3.2	2.4	2.4	2.2	1.7
VM400–450 (wt.% db)	10.1	7.9	4.2	3.9	3.4	2.6
VM450–500 (wt.% db)	7.2	8.0	7.3	7.1	7.3	6.1
VM500–550 (wt.% db)	3.1	2.8	2.7	2.7	3.1	2.7
VM550–750 (wt.% db)	6.0	5.4	4.8	5.0	4.8	4.4
VM750–1000 (wt.% db)	2.7	2.0	2.1	1.8	2.3	2.0

CY = Coke yield at 1000 °C, Tmax = temperature of maximum rate of volatile matter release, DTGmax = maximum rate of volatile matter release, VMT = volatile matter evolved up to a specific temperature (T) and within a specific temperature interval (T1–T2).

high devolatilization rate (DTGmax). Coals PW, ZF and BY with a vitrinite reflectance between 1.12% and 1.17% have almost identical thermograms. Finally, the lowest DTGmax and highest Tmax are those of coal JS which has the highest rank and highest inertinite content of the group.

As mentioned in the experimental section, the temperatures for carbonized coals preparation were selected on the basis of the DTG changes described above (Fig. 6) and the solid material was recovered after cooling in nitrogen atmosphere for microscopic examination. At the lowest temperature of 400 °C (C400), close to the beginning of the volatile matter release, the coal particles still maintain their integrity, no signals of softening and agglomeration are observed and the conversion degree is still low (8–10%). Above this temperature, the coal begins to modify its plasticity via the breakage of chemical cross-linkages (i.e. methylene and ether cross-links) and, as a consequence, the coal passes through a stage of rapid evolution of volatile matter, with maximum release occurring between 444 and 482 °C depending on the rank of the coal. Afterwards, the rate of volatile matter release gradually falls. From a physical and chemical point of view, this carbonization stage is the key to the development of the structure of high-temperature cokes. At 550 °C (C500), practically all the tar evolution is completed and the coal particles agglomerate to form a coherent semicoke. The next step is the transformation of semicoke (post-plastic stage), which can be considered as being relatively simple from a chemical point of view [26–29]. This stage mainly consists of the progressive elimination of small molecules, mainly hydrogen, from the periphery of the aromatic layers, after which there follows a series of condensation reactions that favour the growth of the graphite-like layers formed during the resolidification to semicoke at the end of the evolution of most of the volatile products. Two samples are obtained at this stage (750 and 1000 °C). From Fig. 5 it can be deduced that the early stage of semicoke transformation from 550 to 750 °C involves a high degree of transformation of aromatic clusters resulting in the increased production of volatiles composed largely of hydrogen [26–29]. It is important to note that under the thermogravimetric conditions of the pyrolysis experiments, secondary reactions are minimized, and therefore the semicoke and coke structures are more closely dependent on the characteristics of the parent coal.

3.3. Relationship between the optical properties of the carbonized coals and the volatiles released in relation to coal rank

The effect of devolatilization on the reflectance of the coals is dependent on the rank of the parent coal. Below 550 °C the appearance of the coal grains in the heated sample does not significantly change (Fig. 7), although a slight increase in the reflectance of all the maceral groups is observed (Fig. 8). It can be seen that the higher the increase in reflectance, the lower the reflectance of the parent maceral with convergence occurring at a temperature of

around 600 °C (Fig. 8). This result is similar to that obtained by Kormorek and Morga [30] for whom the sharpest increase in reflectance occurred between 600 and 800 °C. At 550 °C, lignite is no longer distinguishable and the texture of the samples shows different characteristics. In the lowest rank coals (MR and SZ), the vitrinite has a homogeneous appearance but does not develop anisotropy while the borders of the grains remain distinguishable (Fig. 7). Although homogenization of the vitrinite increases, its subgroups (detrovitrinite and telovitrinite) and the inertinite macerals (inertodetrinite and micrinite) are still distinguishable. The regnant cellular structure, which is a distinguishing feature of semifusinite, tends to disappear upon heating. This, together with the convergence of reflectances makes it more difficult to distinguish between telovitrinite and semifusinite. In the higher rank samples (PW, ZF, BY and JS) the vitrinite melts at 550 °C and forms an anisotropic matrix with a wide range of sizes in some areas (Fig. 7). It can be seen that the different orientations of the ordered structural units formed upon heating have favoured a scattering of the reflectance readings. The macerals of the inertinite group can be distinguished clearly. Most of them are isotropic but some semifusinites and inertodetrinites developed anisotropy upon heating. These particles generally exhibit lower reflectance values than the isotropic inertinites.

At 750 °C (C750) the reflectance of macerals rises to values close to 5% (Fig. 8). At this temperature, the fused coke matrix shows higher reflectance values than the inertinite (Fig. 8). The dispersion of the reflectance values for both the vitrinite and inertinite also increases. It becomes more difficult to differentiate between the isotropic matrix and the inertinite inclusions in coals MR and SZ due to the similar reflectance values of both maceral groups and to the loss of structure in inertinite, mainly semifusinite. The appearance of vitrinite-derived material in coals MR and SZ at 750 °C differs only slightly. While MR still retains its grain integrity and its matrix has a mostly isotropic texture, the matrix in SZ has fused, developing incipient anisotropy in some areas. The vitrinite-derived matrix in the higher rank coals displays a range of optical textures, the highest rank sample exhibiting the coarsest optical texture (Fig. 7). In addition, anisotropy is not evenly distributed within the sample. The areas derived from large, clean vitrinite components generate weaker anisotropic material, whereas the edges of pores and areas close to inertinite inclusions (Fig. 7) show coarser optical texture. The inertinite inclusions are slightly less reflective than the matrix and lose some of their primary structure, thereby acquiring a more homogeneous appearance.

At 1000 °C (C1000) the reflectance of the vitrinite-derived matrix is clearly higher than that of inertinite (Fig. 8). The scattering of reflectance values also increases. Although their textures do not show any relevant differences compared to those observed at 750 °C, the reflectances of the material continue to increase, reaching values greater than 6.5% Rr. An incipient anisotropy appears in certain areas of the matrix of the lowest rank coals (SZ and MR).

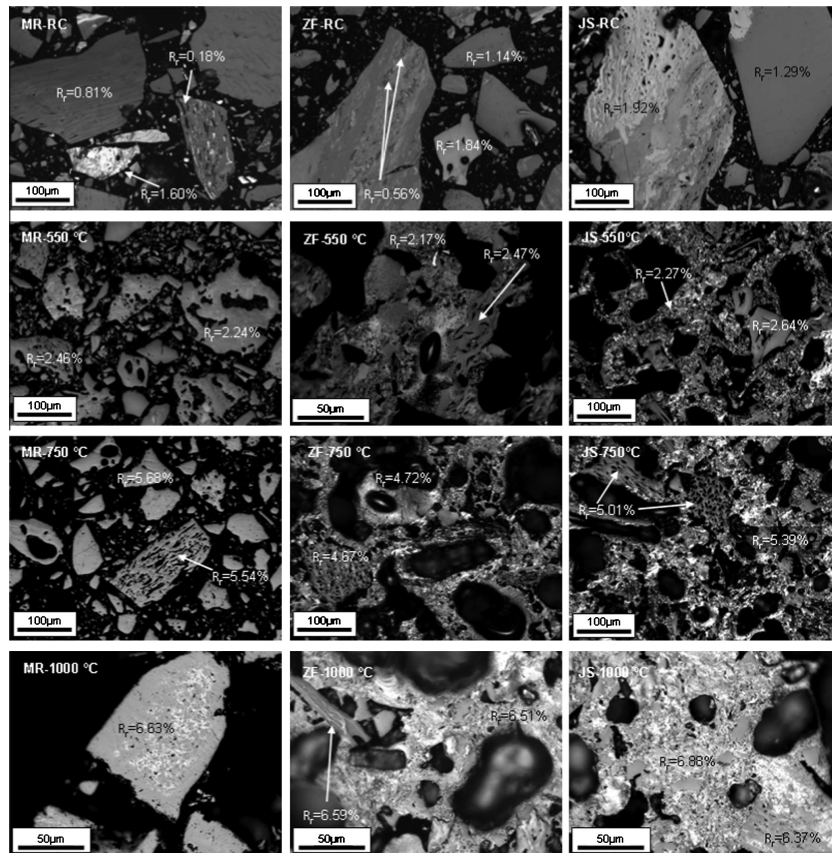


Fig. 7. Reflected light oil immersion optical micrographs of the raw and carbonized coals at temperatures of 550, 750 and 1000 °C in a thermobalance. An example of lower, medium and higher rank coals within the set have been selected. The reflectance of the component is indicated.

The formation of a highly reflecting secondary structure is observed in SZ and MR at 1000 °C, usually in the interior of the vitrinite grains. This appears to be a carbon-rich structure with a high relief possibly formed by carbon-enriched exudates from the matrix. This secondary structure also appears in the higher rank samples to a lesser extent. The matrix of the higher rank coals shows a well-developed anisotropic structure, especially in JS (Fig. 7). In this sample the inertinite inclusions are easier to recognize because of the greater contrast between the anisotropic matrix and the isotropic inertinites.

The increase in the reflectance of the coke matrix is shown in Fig. 9 versus the volatile matter released in the thermobalance. It can be seen that there is a slight increase in reflectance until the volatile release reaches 67–75%. Below this threshold vitrinite

reflectance remains below 2%, whereas above this threshold the reflectance rises sharply, reaching values of around 7% at 1000 °C. As in the case of vitrinite, the main factor controlling inertinite reflectance is the peak temperature at which the sample is heated. The increase in inertinite reflectance up to 550 °C is rather small, but any further increase beyond this temperature results in a drastic increase in reflectance values [30].

3.4. The textural characteristics of the cokes

The four cokes prepared in boxes in the industrial coke ovens were also examined under an optical microscope and scan reflectance analyses of the coke matrices and inertinites were carried out in the same way as for the thermobalance-heated coals. Opti-

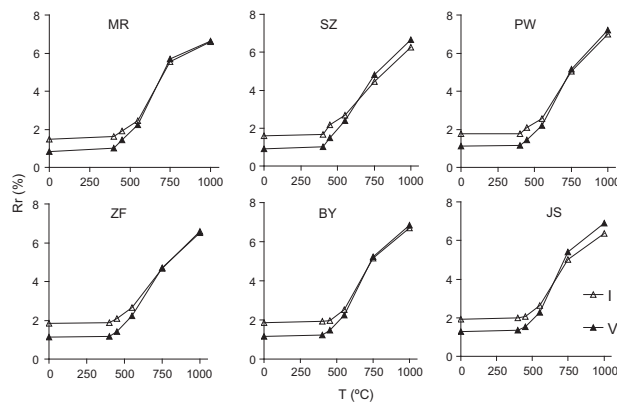


Fig. 8. Variation of vitrinite and inertinite reflectances with temperature for the studied coals.

cal texture petrographic analyses were also performed. The results are shown in Table 4. It can be seen that, as the rank of the parent coal increases, the amount of greater optical textures also increases at the expense of the isotropic and incipient anisotropic matrix. The recognizable inertinite is separated into two different categories: unfused inertinite and partially altered inertinite (i.e., inertinite that has developed some anisotropy and has undergone some deformation in its cellular structure). As a matter of fact the amount of recognizable inertinite increases with the rank of the coal and, in particular, that of the partially altered inertinite. This may be for one of two reasons. In the set of coals studied the lower rank coals contain smaller amounts of inertinite (~28% versus ~33%), although this difference alone does not explain the different amounts of inertinite identified in the cokes. The second reason may be that the optical characteristics of the dominant matrix might be playing a role. In the lower rank coals the amount of isotropic matrix is substantial and so this material would be indistinguishable from the inertinite unless a relief or cellular structure could be used as a distinguishing feature. Indeed any isotropic inertodetrinite inside an isotropic matrix, both abundant in coals MR and SZ, would be difficult to distinguish from the matrix. In addition inertinite in lower rank coals would be able to transform to a greater extent, resulting in less unreactive organic components. The difference in reflectance separating coals MR and SZ (0.07%) would be enough to cause considerable differences in the textural appearance of the matrix. The dominant textural appearance of MR is isotropic, whereas that of SZ is fine mosaic. The major component of the matrix of cokes ZF and BY is also mosaic although it is of a coarser texture than that of SZ. Although the difference in rank between coals ZF and BY is very small in terms of reflectance, the texture of the mosaic is larger in the coke prepared from the lower reflectance coal. The larger size of the optical texture of coke ZF compared to coke BY could be due to the larger amount of high reflectance vitrinite classes in the histogram, favourable to the generation of optical textures of a larger size. The reflectances of the coke matrix and inertinite are also presented in Table 4. If these results are compared with those of Fig. 8 it can be seen that the reflectances of thermobalance C1000 cokes are very similar to those of the box cokes.

3.5. Calculation of the amount of unreactive inertinite based on petrographic parameters

The amount of recognizable inertinite in the C1000 samples is shown in Table 5. This inertinite can be considered as essentially unreactive, although it might have undergone some transformations. The amount of vitrinite-, lipitinite- and inertinite-derived material to be expected in the coke can be calculated by using the expressions of Borrego et al. [31] for the variation of volatile matter content of vitrinite, inertinite and lipitinite with rank (Table 5). As previously reported [1,2,8–17,32–34], the amount of recognizable inertinite in the C1000 samples was consistently lower than the amount of expected inertinite-derived coke, indicating that a significant part of inertinite-derived material is no longer distinguishable from the coke matrix. Fig. 10 shows the variation in the amount of inertinite with increasing temperature. In general the amount of inertinite increased in C400 samples compared to the raw coal, probably due to the more extensive devolatilization

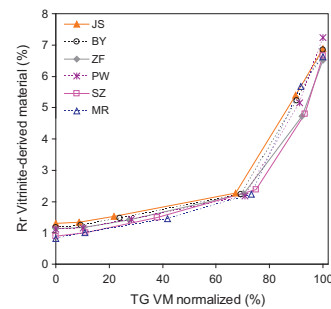


Fig. 9. Variation of the vitrinite reflectance as a function of the normalized volatile matter evolved during the thermogravimetric analysis.

Table 4
Petrographic analysis of the box coques.

		MR	SZ	ZF	BY
Coke matrix (vol.% mmf)	Isotropic	61	14	1	1
	Incipient anisotropic	22	15	<1	<1
	Mosaic	9	62	75	74
	Fine	7	49	6	9
	Medium	1	12	19	47
	Coarse	1	1	50	18
	Lenticular	1		6	6
	Fine	<1		6	5
	Medium	<1		<1	1
	Coarse				
	Fibres				
	Fine				
	Medium				
Coarse					
Inclusions (vol.% mmf)	Unaltered inertinite	3	6	3	9
	Partially altered inertinite	5	3	15	11
	Rr coke matrix (%)	6.81	6.88	6.57	6.82
	Rr Inertinite (%)	6.51	7.20	7.13	7.43

Table 5
Calculated coke and volatile yields for the different maceral groups and measured amounts of unreacted inertinite in the 1000°C TG Coke.

Parameter	MR	SZ	PW	ZF	BY	JS
Calculated ^a VM released by Vitrinite (wt.%)	26.5	25.4	20.7	19.7	20.2	13.8
Calculated ^a VM released by Inertinite (wt.%)	6.2	6.2	6.7	6.5	6.3	9.2
Calculated ^a VM released by Liptinite (wt.%)	2.1	1.7	0.4	0.9	0.7	0.3
Estimated coke yield from Vitrinite (vol.%)	65.2	64.7	62.6	61.7	63.8	48.2
Estimated coke yield from Inertinite (vol.%)	32.4	33.0	36.3	36.0	34.4	50.9
Estimated coke yield from Liptinite (vol.%)	2.4	2.3	1.1	2.2	1.8	0.9
Inertinite in 1000 °C TG coke (vol.% mmf) Point Counting	4.8	7.0	19.5	26.3	30.5	42.0
Relative amount of unreacted inertinite in 1000°C TG coke referred to the inertinite content in the parent coal (%)	17.4	24.8	58.9	79.8	96.5	86.6

^a Data calculated according to Borrego et al. [31].

experienced by the vitrinite [35] compared to inertinite at relatively low temperatures. This would generate a larger amount of inertinite-derived solid residue. Any further increase in temperature would cause a significant reduction in the amount of inertinite (Fig. 10). As can be seen in Fig. 10 the most drastic transformation occurs between 550 and 750 °C [36] and the most sensitive coals are the lowest rank coals (MR and SZ).

The relative proportions of matrix/inclusion in the box coke and in the C1000 TG samples are similar and therefore the amount of unreactive material in the C1000 coke may be considered a good way to estimate the amount of unreactive material that will be

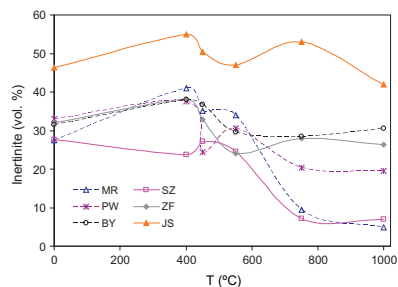


Fig. 10. Variation of inertinite concentration (vol.%) during heating experiments in the thermobalance.

generated by coals during carbonization. The amount of identifiable inertinite in C1000 can be normalized to the inertinite content in the coal (Table 5). The relative amount of unreacted inertinite increased with coal rank and can be adjusted to a polynomial curve (Fig. 11). In addition by using the amount of unreacted inertinite and assuming that the highest reflecting inertinites are those most likely to be unreactive, reflectance thresholds can be calculated for the inertinite. As the percentage of unreactive inertinite was rather low for the lowest rank coals the reflectance cut-off point for these coals was relatively high (around 1.8% inertinite reflectance), whereas the cut-off point for higher rank coals was in the range of 1.34–1.63% inertinite reflectance. These values are in the range of those proposed by Diessel [9] and Thomas et al. [14], although they follow a different trend to that of Diessel and Wolff-Fischer [13] and Taylor et al. [15]. In both cases the reflectance cut-off point increases with the rank of the coals (Fig. 12). The different signs of the trends (positive in references [13,15] and negative in

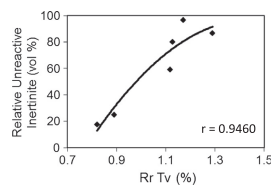


Fig. 11. Variation of the relative amount of unreacted inertinite with coal rank (Rr Tv).

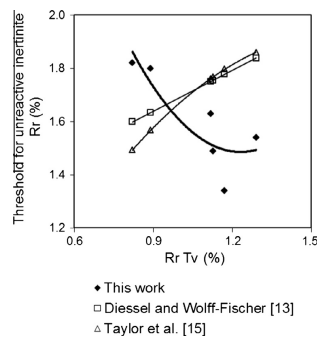


Fig. 12. Variation of the reflectance cut-off between reactive and unreactive inertinite as a function of coal rank (Rr Tv). Comparison with previously reported data.

this work) has significant implications for the fusibility of inertinite. The trend derived from this work suggests that most of the inertinite from the lowest rank coals would react or would be so similar in its optical properties to those of the coke matrix that both components would be virtually indistinguishable. While this could be the case for coal MR which has around 60% of isotropic coke, it would not be the case for coke SZ which has a significant amount of mosaic and incipient anisotropic texture in its coke matrix (77%), which is easy to distinguish from inertinite (Table 4).

On the basis of the detailed petrographic analyses carried out in this work further information can be extracted from the results. For example the amount and type of inertinite macerals surpassing the threshold for fusibility can be calculated. Fig 13 shows the amount (normalized to the respective maceral content in the parent coal vol.%) of major inertinite macerals that exceed the inertinite reflectance cut-off point for fusibility. This value will indicate the amount of unreactives that can be expected for each maceral. As an example in coal MR 50% of the fusinite and 10% of both semifusinite and inertodetrinite will be unreactive, whereas for coal JS 100% of the fusinite and 90% of both semifusinite and inertodetrinite will be unreactive.

The results obtained in this work can be compared with those of other procedures employed by different authors to calculate the

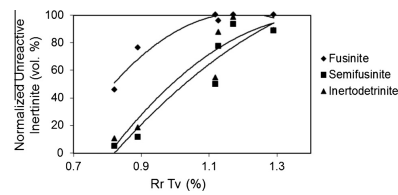


Fig. 13. Relative amount of unreactive major macerals of the inertinite group calculated using the cut-off values of Fig. 12.

amount of unreactive inertinite in the coking process. The results are presented in Table 6 together with the criteria used in each case. The first group consists of linear expressions, in some of which a constant is added to the vitrinite reflectance to calculate the threshold [8,10,32] and in others cases in addition to the constant a factor multiplies the vitrinite reflectance [13,34]. The best-fitting expression of Taylor et al. [15] was a polynomial curve. As can be seen in Table 6, the largest proportion of unreactive inertinite was obtained for either coals PW or ZF, both of them non-single coals. The differences between the proportions of unreactive inertinite in the various coals ranged between 6% and 23% depending on the expression used in the calculations. In the second group of criteria the cut-off reflectance values are based on the inertinite reflectance alone, without there being clear relationship with the vitrinite reflectance of the parent coal. This is the case of the restrictive criterion ($R_i > 2.2\%$) proposed by Shapiro et al. [33], yielding very low amounts of unreactive inertinite. An interval of inertinite reflectance with a lower reflectance limit of $R_i = 1.4\text{--}1.5\%$ and an upper limit of $1.75\text{--}1.80\%$ has also been suggested [9,14]. These criteria would yield increasing amounts of unreactive inertinite with increasing rank as a consequence of the increase in maceral reflectance with rank. Some authors also use criteria based on maceral composition, the most popular of which regards one third of the semifusinite as reactive. This approach yields 83–87 vol.% of unreactive inertinite for the studied coals. The values calculated on the basis of two thirds of both semifusinite and inertodetrinite being unreactive are also provided in Table 6, given the similarity between the inertodetrinite and semifusinite reflectances in these coals (Fig. 3). The amount of unreactive inertinite calculated in this way then decreases to values of 72–79 vol.%. For each coal the differences when applying these criteria were very large, but the differences between coals were only considered

Table 6
Percentage of unreactive inertinite calculated for the coals used in this study and expression for the reflectance cut-off value (Ri) for unreactive/reactive inertinite.

Reference	Criterion	MR	SZ	PW	ZF	BY	JS	Max-Min
Taylor et al. [8]	Ri cut-off > 0.2 + Rv	87.6	91.3	99.4	92.5	93.0	94.0	11.8
Falcon and Soyman [10]	Ri cut-off > 0.3 + Rv	82.5	84.1	88.5	85.6	86.1	85.3	6.0
Skorupska et al. [32]	Ri cut-off > 0.5 + Rv	65.7	68.1	60.0	64.4	61.4	55.2	12.9
Pearson [34]	Ri cut-off > 0.24 + 0.99Rv	85.4	88.4	98.2	91.9	89.2	92.7	12.8
Diessel and Wolff-Fischer [13]	Ri cut-off > 1.18 + 0.51Rv	32.8	41.3	40.6	56.3	52.5	50.0	23.4
Taylor et al. [15]	Ri cut-off > 0.10 + 2.28Rv - 0.71Rv ²	46.0	46.4	40.0	55.6	46.8	46.6	15.6
Kruszewska [16]	Rr cut-off > Rscan	89.8	91.3	99.4	96.3	92.4	85.3	14.0
Diessel [9]	Ri cut-off > 1.5%	43.1	55.8	80.0	80.0	84.8	93.1	50.0
Thomas et al. [14]	Ri cut-off > 1.8%	19.7	24.6	36.4	52.5	46.8	53.9	34.2
Shapiro et al. [33]	Ri cut-off > 2.2%	2.9	9.4	13.3	16.3	15.8	23.3	20.4
This work (Table 5)	Measured by point counting	17.4	24.8	58.9	79.8	96.5	86.6	79.1
Amosov et al. [1]	Inertinite-1/3 semifusinite	86.1	85.3	86.7	82.5	86.9	84.6	4.4
This work maceral criterion	Inertinite-1/3(id + sf)	78.8	74.6	74.7	75.8	75.9	71.7	7.1
	Min	2.9	9.4	13.3	16.3	15.8	23.3	4.4
	Max	89.8	91.3	99.4	96.3	93.0	94.0	79.1

Ri = inertinite reflectance; id = inertodetrinite; sf = semifusinite.

significant (between 20% and 50%) when a fixed value for inertinite reflectance was used to establish the threshold (Table 6).

4. Conclusions

A suite of Polish coals typically used as part of coking blends (0.82–1.29% vitrinite reflectance) has been studied in detail in order to assess the extent and manner of transformation of different macerals upon heating. The reflectance of all the macerals increased with increasing temperature obscuring some of the distinguishing features of the macerals. For the lowest rank coals, in which the coke matrix remained isotropic, it was difficult to distinguish between vitrinite- and inertinite-derived materials in the heated samples and the formation of a carbon-rich secondary structure was observed in the highest temperature samples. Heating over 550 °C caused part of the cellular structure of semifusinite to be lost, making it difficult to distinguish this semifusinite from macrinite. In addition inertodetrinite was also difficult to distinguish from the matrix in the lowest rank coals.

The reflectance reached by both vitrinite and inertinite heated to any given temperature was more closely related to the temperature of treatment than to the reflectance of the parent coal. Nevertheless the optical texture of the coke matrix differed considerably according to coal rank. The higher volatile vitrinites lost their volatile matter more quickly and remained isotropic, whereas the lower volatile vitrinite had more time to re-organize its carbonaceous residue to form anisotropic ordered structures.

The drastic increase in both vitrinite and inertinite reflectance occurred after 550 °C and corresponded to a relatively narrow volatile loss interval (67–75% of the coal volatile matter). At this temperature a significant decrease in the amount of unreacted inertinite was observed.

The proportion of identifiable inertinite in the coke matrix increased with the increase in coal rank. The reflectance threshold identified as determining the reactivity of inertinite decreased with coal rank to around 1.5% of vitrinite reflectance.

Depending on the rank of the coal unreactive fusinite ranges between 50% and 100% whereas unreactive semifusinite and inertodetrinite range between 10% and 100% for the studied coals. This indicates that not only the inertinite macerals that are traditionally considered semi-reactive, such as semifusinite, but also a substantial amount of fusinite (traditionally considered unreactive) underwent significant transformation during the coking process.

Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the Research Programme of the Research Fund for Coal and Steel (Grant Agreement number RFC-PR-09024). Co-financing from PCTI Grant COF11-39 is also acknowledged. I. Jelonek (U. Silesia University) is gratefully acknowledged for providing the coal samples and box cokes for this study.

References

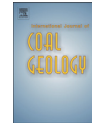
- [1] Ammosov II, Eremin IV, Sukhenko SI, Oshurkova IS. Calculation of coking charges on the basis of petrographic characteristics of coals. *Koks Khim* 1959;2:9–12.
- [2] Schapiro N, Gray RJ. The use of coal petrography in coke making. *J Inst Fuel* 1964;37:234–42.
- [3] Mackowsky M-Th. Prediction methods in coal and coke microscopy. *J Microsc* 1976;109:119–37.

- [4] Díez MA, Álvarez R, Barriocanal C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking. *Int J Coal Geol* 2002;50:389–412.
- [5] Kröger C, Pohl A. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Steinkohlengefügebestandteile (Macerale). III Das Entgasungsverhalten. *Brennst-Chem* 1957;38:102–7.
- [6] Furimsky E, Palmer AD, Kalkreuth WD, Cameron AR, Kovacic G. Prediction of coal reactivity during combustion and gasification by using petrographic data. *Fuel Proc Technol* 1990;25:135–51.
- [7] Diessel CFK. Coal and coal-bearing depositional systems. Berlin: Springer-Verlag; 1992. 721 pp.
- [8] Taylor GH, Mackowsky MTh, Alpern B. The behaviour of inertinite during carbonisation. *Fuel* 1967;46:431–40.
- [9] Diessel CFK. Carbonization reactions of inertinite macerals in Australian coals. *Fuel* 1983;62:883–92.
- [10] Falcon RMS, Snyrna CP. An introduction to coal petrography: atlas of petrographic constituents in the bituminous coals of Southern Africa. *Geol Soc South Afr Rev* 1986;27 [Paper 2].
- [11] Nandi BN, Brown TD, Lee GK. Inert coal macerals in combustion. *Fuel* 1977;56:125–30.
- [12] Jones RB, McCourt CB, Morley C. Maceral and rank influences on the morphology of coal char. *Fuel* 1985;64:1460–7.
- [13] Diessel CFK, Wolff-Fischer E. Der Einfluß von Kohlenzusammensetzung und Inkohlungsgrad auf die Reaktivität und die Festigkeit von Hüttenkoks. *Glückauf-Forschungshefte* 1989;50:44–51.
- [14] Thomas CG, Gosnell ME, Gawronski E, Phong-Anant D, Shibaoka M. The behaviour of inertinite macerals under pulverised fuel (pf) combustion conditions. *Org. Geochem*, 1993;20:779–88.
- [15] Taylor GH, Teichmüller M, Davis A, Diessel CFK, Littke R, Robert P. Organic petrology. Berlin: Gebrüder Borntraeger; 1998. 704 pp.
- [16] Kruszezwska K. The use of reflectance to determine maceral composition and the reactive-inert ratio of coal components. *Fuel* 1989;68(753–775):7.
- [17] Diessel CFK. Fluorometric analysis of inertinite. *Fuel* 1985;64:883–92.
- [18] Rentel K. The combined maceral-microlithotype analysis for the characterization of reactive inertinites. *Int J Coal Geol* 1987;9:77–86.
- [19] Pajares J, Díez MA. Coal and coke. In: Worsfold PJ, Townshend A, Poole CF, editors. *Encyclopedia of analytical science*. Oxford: Elsevier; 2005. p. 182–97.
- [20] ISO 7404-2 (2009). Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 2: Method of preparing coal samples. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. 8 pp.
- [21] ISO 7404-3 (2009). Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 3: Method of determining maceral group composition. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. 6 pp.
- [22] ISO 7404-5 (2009). Methods for the petrographic analysis of bituminous coal and anthracite – Part 5: Method of determining microscopically the reflectance of vitrinite. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland. 14 pp.
- [23] International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP). The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 1998;77:349–538.
- [24] International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP). The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 2001;80:459–71.
- [25] ASTM D5061-92. Standard test method for microscopical determination of volume percent of textural components in metallurgical coke; 2004. 5 pp.
- [26] Patrick JW. The coking of coal. *Sci Prog Oxf* 1974;61:375–99.
- [27] Clarke DE, Marsh H. Mechanism of formation of structure within metallurgical coke and its effect on coke properties. *Erdöl und Kohle-Erdgas* 1986;39:113–22.
- [28] Loison R, Foch P, Boyer A. *Coke quality and production*. London: Butterworth; 1989.
- [29] Marsh H. The cokemaking process. In: *Ironmaking Conf. Proc. ISS-AIME*; 1992. p. 569–80.
- [30] Komorek J, Morga R. Evolution of optical properties of vitrinite, sporinite and semifusinite in response to heating under inert conditions. *Int J Coal Geol* 2007;71:389–404.
- [31] Borrego AG, Marbán G, Alonso MJG, Alvarez D, Menéndez R. Maceral effects in the determination of proximate volatiles in coal. *Energy Fuels* 2000;14:117–26.
- [32] Skorupska N, Sanyal A, Hesselman J, Crelling J, Edwards IAS, Marsh H. The use of an entrained flow reactor to assess the reactivity of coals of high inertinite content. In: *Proc. of the ICCS'87*, Elsevier Amsterdam; 1987. p. 827–31.
- [33] Schapiro N, Gray RJ, Eusner GR. Recent developments in coal petrography. In: *Blast furnace, coke oven and raw materials committee of the iron and steel division conference*, vol. 20, Philadelphia, 1961. p. 89–112.
- [34] Pearson DE. Fusible inertinite in coking coals. In: *ICSTI/ironmaking conference proceedings*, Toronto, 1998. p. 753.
- [35] Alonso MJG, Alvarez D, Borrego AG, Menéndez R, Marbán G. Systematics effects of coal rank and type on the kinetics of coal pyrolysis. *Energy Fuels* 2001;15:413–28.
- [36] Morga R. Chemical structure of semifusinite and fusinite of steam and coking coal from Upper Silesian Coal Basin (Poland) and its changes during heating as inferred from micro-FTIR analysis. *Int J Coal Geol* 2010;84:1–15.



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Coal Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijcoalgeo

Influence of charcoal fines on the thermoplastic properties of coking coals and the optical properties of the semicoke



Adrià Guerrero, María A. Diez, Angeles G. Borrego*

Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), c/ Francisco Pintado Fe 26, 33011 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 February 2015
 Received in revised form 26 June 2015
 Accepted 27 June 2015
 Available online 4 July 2015

Keywords:

Coking coal
 Charcoal
 Inertinite
 Fluidity
 Semicoke
 Optical texture

ABSTRACT

The aim of this work is to investigate the influence of the addition of organic inerts such as charcoal with a well-controlled particle size on the development of fluidity in three coking coals of different rank, maceral composition, and rheological properties. Three size fractions of charcoal, <20, 20–80, and 80–212 μm , that can be considered as artificially prepared inertinites were used. The different charcoal fractions were added in amounts of 2, 5, 10, and 15 wt.% to selected high-quality coking coals with a Gieseler maximum fluidity (Fmax) of 373 (LF), 541 (MF), and 1891 (HF) ddpm. Increasing the amount of charcoal in the blend led to a progressive inverse exponential reduction in fluidity. This reduction was accompanied by a shortening of the fluid interval due to an increase in the softening temperature. In the case of the finest charcoal fraction, the inhibition of fluidity was even more pronounced. The HF coal with a relatively high fluidity was very sensitive to minimum amounts of charcoal addition, losing nearly half of its fluidity when 5 wt.% charcoal was added. A similar reduction in Fmax was also observed for LF, while MF with only a slightly higher fluidity displayed a different trend. From the results it can be seen that the inherent characteristics of a coal are critical factors that affect the extent of the reduction in fluidity caused by the incorporation of charcoal. The differences can be partially attributed to the amount of inertinite present in the parent coal and to the macerals within the inertinite, especially fusinite, semifusinite, and inertodetrinite. In relation to petrographic changes in the matrix of the semicokes, there is a general trend for isotropic material to increase and the size of the anisotropic textures to decrease with the addition of charcoal. Inclusions within the semicoke matrix also change according to the amount and the size of the charcoal added to coal.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Coals used for the production of metallurgical coke have certain physical properties which cause the individual coal particles to soften, liquefy, agglomerate and, then, resolidify into a hard and porous carbon material (semicoke) when heated up to 500 °C in an oxygen-deficient atmosphere. With further heating up to 1000–1200 °C, this intermediate carbon material is converted into a high-temperature coke with a strong mechanical resistance and moderate reactivity towards CO₂. The development of fluidity up to 500 °C is considered a key step in coal thermochemical behavior in a coke oven and, consequently, for the structure and properties of the resultant coke (Patrick, 1975; Loison et al., 1989; Marsh, 1992; Butterfield and Thomas, 1995; Diez, in press). In fact, the optical texture achieved in the semicoke stage is generally retained in the coke (Patrick et al., 1973, 1979; Fukuyama et al., 1981; Fortin and Rouzaud, 1993, 1994).

Any pre-treatment of coal or incorporation of carbon-containing additives that alter the physical and chemical processes will modify

the development of coal fluidity (Clemens and Matheson, 1995; Sakurovs, 2000; Fernandez et al., 2009). Chemically active additives such as pitch, tar, petroleum residues, polymers, and oils may act as fluidity enhancers or inhibitors depending on their ability to donate and/or accept transferable hydrogen, whereas inert additives (anthracite, char, breeze coke, calcinated coke, oxygenated polymers) have a detrimental effect on fluidity (Valia and Hooper, 1994; Menendez et al., 1996; Barriocanal et al., 1998; Diez et al., 2005, 2012a). This detrimental effect has been attributed to the presence of oxygen-rich volatiles, the greater surface area of the additives that adsorbs some of the tar contributing to plasticity, or to the smaller particle size of the additives. Thus, among the factors affecting fluidity when carbonaceous additives in a solid state are added are not only the amount of additive, but also the type and size (Loison et al., 1989; Sakurovs, 2000; Diez et al., 2009).

In recent years, the incorporation of woody biomass such as charcoal in coal blends for cokemaking has attracted a great deal of interest as a way to reduce fossil CO₂ emissions (Hanrot et al., 2009; MacPhee et al., 2009; Ueda et al., 2009; Pohlmann et al., 2010). The processes involved in the formation of charcoal to a certain extent resemble those of the formation of inertinite in coal (Diessel, 1992). There are, however,

* Corresponding author.

E-mail address: angeles@incar.csic.es (A.G. Borrego).

striking differences such as the fact that the charcoal is not subjected to coalification and that artificial charcoals can be expected to show less variability than those formed in nature during forest fires (Scott and Glasspool, 2007) or after extensive oxidation processes in cold-temperate peatlands (Taylor et al., 1989). Studies performed over the years on the behavior of inertinite during the coking process and on its influence on coke properties have shown that: i) a significant part of inertinite is transformed during the process, with the most reactive inertinite developing an anisotropic mosaic optical texture while the least reactive inertinite remains isotropic (Taylor et al., 1967; Diessel, 1983; Diessel and Wolff-Fischer, 1986); ii) the assumption that only one third of the semifusinite in Carboniferous coals reacts, which has been commonly held for years when formulating coal blends (Amossov et al., 1957; Schapiro et al., 1961), underestimates the amount of reactive inertinite in Gondwana and many younger coals (Pearson and Price, 1985; Diessel and Wolff-Fischer, 1986; Grandsen et al., 1991; Choudhury et al., 2008); iii) the fusibility of inertinite is strongly and inversely related to its reflectance (Diessel, 1983; Diessel and Wolff-Fischer, 1987; Komorek and Morga, 2007; Pusz et al., 2009; Guerrero et al., 2013); iv) small inertinite components such as micrinite or inertodetrinite, regardless of their poor fusibility, may have a positive effect on coke strength because they are easily integrated within the coke matrix (Mackowsky, 1977); and v) large particles (over 50 μm), on the contrary, favor the propagation of fissures and cause a decrease in mechanical strength (Miyazu, 1974). The addition of charcoal to coal would, therefore, act as an inert carbon additive and reduce fluidity (Sakurovs, 2000; Diez et al., 2012a,b; Montiano et al., 2013). The level of reduction has been shown to be dependent on the amount (Ng et al., 2012), and type (Diez and Borrego, 2013) of charcoal added, the severity of the pre-treatment to which it has been subjected, and its size (Sakurovs, 2000; MacPhee et al., 2009). This work attempts to study the effect of the addition of well-controlled size fractions of charcoal to coals of different fluidity, rank, and petrographic composition. The difference between this and other previous works in which charcoals of different sizes have been added (MacPhee et al., 2009) is essentially the smaller size of the charcoal used in the present study, corresponding to a size-range typical of organic inerts in coal (inertinite macerals). Special attention is paid to the differences between the parent inertinite and the added charcoal, the effect of the additions on fluidity and on the optical texture of the semicoke, and also to the way in which the charcoal is incorporated into the semicoke matrix.

2. Experimental

Three coals from the United States and Australia, which are typically used in formulation of metallurgical coal blends, were selected. The series comprised coals of different fluidity and will be referred to as lower, medium, and higher fluidity coal (LF, MF, and HF, respectively). The charcoal is a commercial charcoal originating from Brazil which is used for metallurgical purposes and is produced at a nominal temperature of 450 °C. The chemical characterization of the coals and charcoal (CH) consisted of a proximate (ISO, 17246:2010) and ultimate analysis (ISO, 29541:2010 for C, H, and N content and ISO, 19579:2006 for total sulfur content). The thermoplastic characteristics of the coals and the coal–charcoal blends were determined by using a constant-torque Gieseler plastometer (ASTM D2639). Briefly, the samples (5 g, <0.425 mm) were heated from 300 °C up to 500 °C at a heating rate of 3 °C/min, the rotation of a stirrer placed inside the sample indicating the fluidity, which was recorded in dial divisions per minute (ddpm), as a function of the temperature. The maximum fluidity value (Fmax), and the temperatures of maximum fluidity (TF), softening (Ts), and resolidification (Tr) were also recorded. The plastic or fluid interval was defined as the difference between Tr and Ts. The Gieseler semicokes were recovered for a petrographic analysis of the optical texture. The petrographic analysis of the coal consisted of performing a combined maceral–reflectance analysis, recording the reflectance of every

maceral selected by point-counting. The relevant standards were ISO 7404–05:2009 for measuring the maceral reflectance and ISO 7404–03:2009 for choosing the components. For each coal, 500 reflectance values were recorded and assigned to the corresponding maceral and/or maceral group, allowing detailed information on the maceral compositions and their reflectance distributions to be collected. The nomenclature used was that of the International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP, 1998, 2000). Identification of the inertinite and liptinite macerals was performed at maceral level. However, the liptinite is reported at the maceral-group level due to the small amount of this component and the fact that most of it consisted of sporinite. Identification of vitrinite components was performed at maceral subgroup level, distinguishing between components derived from tissues that maintain their integrity (telovitrinite), vitrinite that acts as a matrix for other components (detrovitrinite), and pure gelified material (gelovitrinite).

The charcoal size fractions were separated by wet-sieving from a sample ground to a top size of 212 μm using a succession of sieves of different sizes and finally a collection flask for the smallest fraction (Fig. 1). The charcoal water-slurry with particles below 20 μm was then filtered under vacuum using a Millipore glass fiber filter. The fractions selected were: 212–80 μm (CH212), 80–20 μm (CH80), and <20 μm (CH20). The suitability of the CH fractions was assessed by Coulter analyses using ethanol as dispersant and by scanning electron microscopy (SEM). The coals were blended with each charcoal fraction in amounts of 2, 5, 10, and 15 wt.% to yield a total of 36 coal–charcoal samples (12 for each coal).

The optical texture of the 36 Gieseler semicokes was determined using the classification of the ASTM D5061–07 standard plus some additional categories for the discrimination of coal and charcoal inerts. The components of the semicokes were divided into the following categories: a) a matrix comprising isotropic and anisotropic material with a mosaic, lenticular, or fiber texture; b) organic inert inclusions comprising components with smooth edges probably derived from inertinite present in the coal and components with sharp edges of different size probably derived from the added charcoal; and c) mineral matter (Gray and Devanney, 1986).

As the coal–charcoal blends were prepared by weight and identification of the charcoal in the semicokes can only be performed on a volume basis, the real densities of the coal, charcoal, and coal minerals ashed at below 500 °C were measured to perform the weight-to-volume conversions so that a relationship could be established between i) the amount of inertinite in the coal and that identified in the semicokes and ii) the amount of added charcoal and its amount identified in the semicoke. The real density of the different components was determined by He

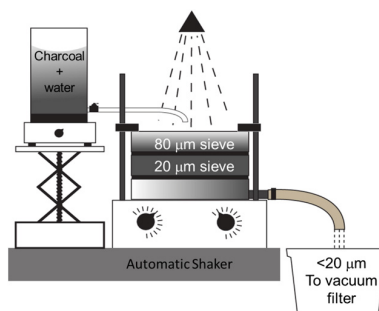


Fig. 1. Schematic diagram of charcoal fraction separation method by the wet sieving process.

picnometry. Prior to analysis the samples were outgassed under vacuum at 90 °C for 90 min. However, an additional calculation was required because of the loss of volatiles during the Gieseler assay. The Gieseler semicokes typically retain 10% of their volatiles regardless of the rank of the parent coal (Loison et al., 1989; van Krevelen, 1993). Although at the rank of coking coals the differences in volatile matter content of the various maceral groups are not very large, the coke yield of inertinite can be expected to be slightly higher than that of vitrinite. The expressions used for volatile loss of the maceral groups were those of Borrego et al. (2000), it being assumed that the semicoke retains 10% of its volatile matter content.

3. Results and discussion

3.1. Coal and charcoal characteristics

The three bituminous coals are characterized by an ash content of below 10 wt.% and a sulfur content of below 1 wt.% (Table 1) as typically required for prime coking coals used for metallurgical coke production. They range in volatile matter content from 27.2 to 21.2 wt.% daf and in vitrinite reflectance from 1.18 to 1.25% (Table 2), both of these parameters moving in opposite directions. The comparatively low volatile matter content of the LF coal even though its vitrinite reflectance is only 0.03% higher than that of MF is due to its larger inertinite content (22.2 vs 14.8%, Table 2), which typically has less volatile matter than vitrinite (Borrego et al., 2000). Other rank chemical parameters vary as expected, with C increasing and H and O decreasing as vitrinite reflectance increases (Table 1). A general trend for the Gieseler maximum fluidity (Fmax) and plastic interval to decrease with increasing coal rank was observed. The difference in fluidity between MF (541 ddp) and HF (1891 ddp) is relatively large for two coals whose vitrinite reflectances only differ by 0.03%. The real density of the coal organic matter, calculated from the density values of the coals and the low-temperature-ashed mineral matter (2.73 g cm⁻³), ranges between 1.20 and 1.24 g cm⁻³ and is similar for both MF and HF. These values are slightly lower than expected for coals with similar carbon contents (Gan et al., 1972, and van Krevelen, 1993). Compared to the chemical compositions of the coals, the charcoal has a lower carbon and hydrogen content but a significantly higher oxygen content. The total sulfur and ash contents are very low, whereas the volatile matter content is within

Table 1
Main characteristics of the coals and charcoal studied.

	LF	MF	HF	CH
<i>Coal</i>				
Volatile matter (wt.% db)	19.3	23.8	24.7	22.4
Volatile matter (wt.% daf)	21.2	26.3	27.2	23.4
Ash (wt.% db)	8.9	9.5	9.1	4.3
Mineral matter calculated using Parr formula (wt.%)	9.9	10.8	10.2	4.6
ρHe coal (g/cm ³)	1.38	1.37	1.36	1.48
ρHe organic matter (g/cm ³)	1.24	1.20	1.20	1.43
<i>Elemental composition (wt.%)</i>				
St db	0.58	0.95	0.62	0.03
C daf	91.92	89.13	87.65	82.48
H daf	4.99	5.12	5.23	2.82
N daf	1.93	1.54	2.37	0.67
(O+S _{org}) _{daf}	1.15	4.21	4.76	14.03
<i>Gieseler fluidity parameters</i>				
Fmax (ddpm)	373	541	1891	
Ts (°C)	419	406	397	
Tf (°C)	461	457	457	
Tr (°C)	497	493	493	
Plastic range (°C)	78	87	96	

wt = weight; db = dry basis; daf = dry-ash-free basis; ρHe = helium density; Fmax = maximum fluidity; Ts = softening temperature; Tf = temperature of maximum fluidity; Tr = resolidification temperature.

Table 2

Petrographic (maceral and reflectance) analyses of the different components of the coals (vol = volume; Rr = random reflectance).

Coal	LFC		MFC		HFC	
	vol. (%)	Rr (%)	vol. (%)	Rr (%)	vol. (%)	Rr (%)
Vitrinite	76.8	1.25	82.8	1.22	81.1	1.17
Telovitrinite	70.4	1.25	73.8	1.22	78.2	1.18
Detrovitrinite	6.4	1.25	9.0	1.19	2.9	1.16
Inertinite	22.2	2.03	14.8	1.93	17.6	1.90
Fusinite	4.4	2.66	1.6	2.70	3.4	2.30
Semifusinite	12.4	1.79	7.0	1.84	9.4	1.69
Macrinite	1.4	2.16	1.0	2.18	1.6	2.34
Inertodetrinite	4.0	2.07	5.2	1.82	3.2	1.87
Liptinite	0.8	0.89	1.8	0.92	–	–
Coke	0.2	9.33	0.6	3.92	1.3	4.65

the range of that of the coals (Table 1). The differences in chemical composition of the charcoal and coals will affect the composition of the volatiles released upon carbonization (mainly oxygen-rich gases in the case of the charcoal and hydrogen and hydrocarbons in the case of coals). It should be noted that the helium density of the charcoal is higher than that of the organic matter in the coal (Table 1), which is consistent with the fact that the He density of inertinite is higher than that of vitrinite in coals (van Krevelen, 1993).

Petrographic characterization revealed further differences between the coals. The inertinite content ranges from 14.8 vol.% in MF to 22.2 vol.% in LF whereas the liptinite content is very low and consists mostly of sporinite (Table 2). Telovitrinite is by far the most abundant vitrinite subgroup and the reflectances of both subgroups (telovitrinite and detrovitrinite) are very similar, indicating a significant homogeneity of vitrinite optical properties within each coal. The most abundant inertinite maceral is semifusinite, which accounts for around 50% of the total inertinite content of the coals. The reflectance of fusinite is one of the highest, while semifusinite has one of the lowest reflectances within the inertinite group. The relative abundances of inertinite macerals in LF and HF are very similar, whereas MF has a higher inertodetrinite and a lower fusinite content than the others. The charcoal reflectance measured in the two largest fractions is 2.03%, which is slightly higher than the average value for inertinite in MF and HF and similar to the inertinite reflectance of LF. The scatter of reflectances in the charcoal is larger as a consequence of the inhomogeneity of the carbonization process. Although the average charcoal reflectance is higher than the average inertinite reflectance of the coals, other statistics such as the mode (1.81%) and the median (1.78%), are close to the average reflectance of semifusinite, which is the main inertinite maceral in these coals (Table 2).

3.2. Morphology of the charcoal fractions

The morphology of the charcoal fractions used for blending is shown in Fig. 2. The particles in CH212 and CH80 exhibit a cell-wall structure typical of oxidized or charred lignocellulosic tissues from woody plants (i.e. the appearance characteristic of fusinite in coal). However, the charcoal particles show no evidence of deformation or compaction, as is commonly observed in inertinite and particularly in semifusinite macerals. This feature would be useful for helping to distinguish charcoal particles from inertinite in the microscopic examination of semicokes. The particles in the largest fraction have a clear fusiform shape, with a width of <212 μm, but a length that is significantly larger than that. The smaller particles are more equidimensional and the voids have almost disappeared in the particles of the smallest fraction, where only fragments of the cell walls remain, often with a "Y" or "X" shape. These particles, which have an average diameter of 12 μm, fall within the range of inertodetrinite in coal. The size distribution also shows that most of the particles in the finest fraction are distinguishable with an optical microscope, because the amount of particles below two

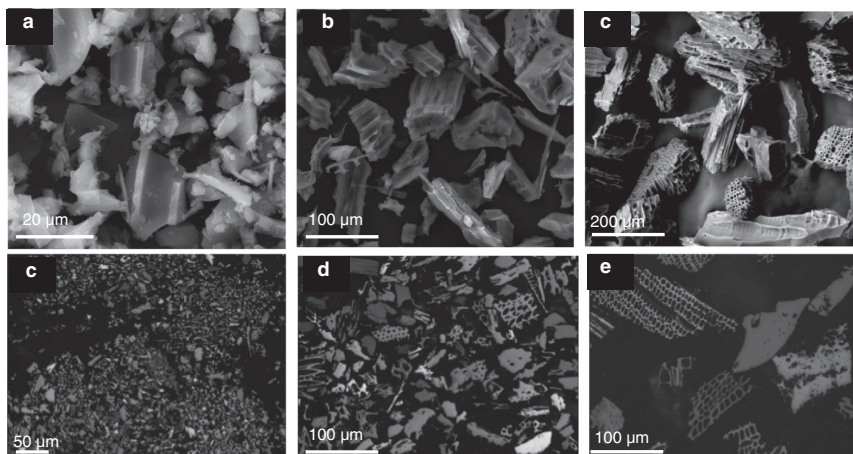


Fig. 2. SEM and microphotographs images of the charcoals of different size: a.d) CH20; b.e) CH80; c.f) CH212.

microns size is very small. As the fine hydrophobic organic particles tend to group together when embedded in the mounting resin, a special effort to homogenize must be made when preparing the blends. The possibility of some of the particles segregating during the sieving process was taken into account and the consistency of size distribution within each fraction was also checked. Table 3 shows the ash contents, densities, and the size distributions of the different charcoal fractions. The density values increase slightly with the increase in ash content from CH212 to CH20, reflecting a slight trend towards enrichment of the mineral matter due to its liberation during grinding. This is a very common phenomenon in coal, where the segregation is even greater than in the present case (Mendez et al., 2003). The density of the organic matter remains similar (Table 3) and the scatter of charcoal reflectances in the two largest fractions is also similar, indicating that segregation of organic components with different charring intensities has not occurred. The size distribution also shows very little overlapping for the most common sizes between the different fractions.

Table 3
Some chemical and physical parameters of the charcoal fractions.

Parameter	CH212	CH80	CH20
Ash (wt.% db)	3.05	3.16	4.81
ρ_{He} charcoal ($g\ cm^{-3}$)	1.47	1.48	1.50
ρ_{He} organic matter ($g\ cm^{-3}$)	1.43	1.43	1.43
<i>Coulter size-distribution</i>			
Frequency <2 μm (%)	–	–	3.2
Frequency 2–10 μm (%)	–	1.0	47.7
Frequency 2–25 μm (%)	–	9.5	44.3
Frequency 25–50 μm (%)	–	39.5	4.8
Frequency 50–100 μm (%)	10.7	46.6	–
Frequency 100–200 μm (%)	67.7	3.4	–
Frequency >200 μm (%)	21.6	–	–
Mean size (μm)	189	60	12
Mode size (μm)	147	66	10

Wt. = weight; db = dry basis; daf = dry-ash-free basis; ρ_{He} = helium density

3.3. Influence of charcoal addition on coal fluidity development

Gieseler plasticity is an important test not only for evaluating the coking capacity of coals and the effect of either chemically and/or physically inert or active additives on a specific blend, but also for assessing the optimum amount of additive required for a particular blend (Diez and Alvarez, 2013). The interactions between coal and charcoal in the plastic stage of the carbonization process will be reflected in the variation of Gieseler parameters. Fig. 3 shows the variation of Fmax for the various blends with the addition of charcoal to the three coals in different amounts. In all cases, biomass addition causes a decrease in Fmax which shows an exponential trend. The shapes of the exponential curves are different and not exclusively related to the rank and/or fluidity of the parent coals. This finding suggests that the extent of reduction must be the result of a combination of both the type of coal and the particle size of the charcoal used. In general, these results are consistent with the view that the addition of any type of biomass to coking coals reduces their capacity to develop a fluid phase during thermal treatment (Diez et al., 2012a; Castro Díaz et al., 2012). The greater surface area of the fine inert particles is at least partially responsible for binding the plasticising fraction of a coal and, consequently, favoring the inhibition of fluidity development (Loison et al., 1989).

The comparison of the general trends of the blends made up of the coking coals and charcoal reveals certain similarities and differences. For a charcoal addition of 2 wt.%, the drop in Fmax of the HF blends shows only small differences depending on which of the biomasses is added, the reduction varying between 28 and 32%. When the amount of charcoal in the blend is increased to 15 wt.%, the effect of charcoal particle size becomes more prominent. In the case of MF and LF coals significant differences in Fmax arise from the addition of charcoal of different sizes to the coal even in small amounts (2 wt.%). The solid particles from charcoal are more easily embedded into the fluid system of the MF coal which experiences the smallest reduction in fluidity at all levels of addition and all three charcoal particle sizes. This trend is more clearly appreciated in Fig. 4 where the loss in fluidity expressed as a percentage of the original Fmax is plotted for the various coal–charcoal

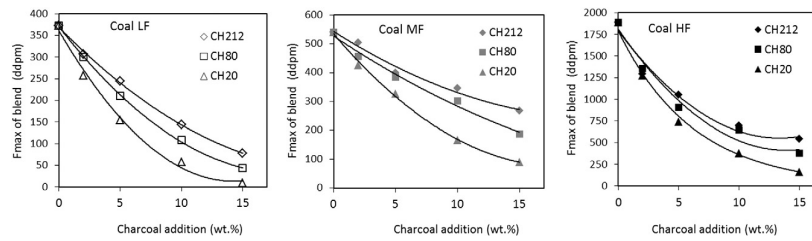


Fig. 3. Variation in the fluidity of the blends with the amount and size of the charcoal added.

blends. With regard to the ability of the LF and HF coals to incorporate charcoal into their fluid mass, the reduction in F_{max} is greater in HF than in LF for the addition of up to 5 wt.% charcoal whereas the opposite occurs for 10–15 wt.% additions. The highest losses in F_{max} and the smallest differences between the blends are observed with high additions (10–15 wt.%) of the finest charcoal (Fig. 4).

The reduction that an inert carbon material such as charcoal can cause is attributed to its high physical adsorption capacity. Charcoal can adsorb the decomposition products from coal which can then act as plasticizers so that they are responsible for any modification of softening and fluidity development (Loison et al., 1989). The smaller the size of the charcoal, the greater the surface of contact with the metaplast and, therefore, the greater the possibility of interaction between the matrix and the inert components. In addition, as the devolatilization intervals of charcoal and coal overlap to some extent (Diez et al., 2012a; Alonso et al., 2001), the charcoal will emit oxygen-rich volatiles that can participate in the blockage of fluidity by establishing cross-linked O–C bonds. In summary, charcoal, being a high surface-area carbon solid, is able to adsorb a large variety of tarry substances which may promote interactions with the matrix. This gives rise to changes in the nature of the char-tar and coal-tar interactions and in the devolatilization rate, which will, in turn, affect the thermal behavior patterns of the entire plastic stage of the coal. Both the F_{max} and the plastic interval are affected by the addition of charcoal due to the increase in the softening temperature of the blend, which is sharper in the case of the finest fraction. The resolidification temperature, on the other hand, tends to decrease with the addition of charcoal, causing a further narrowing of the plastic interval, this effect also being greater in the case of the smallest size fraction.

3.4. Influence of coal inerts on the suppression of thermoplasticity with charcoal addition

Taking into account that coal thermoplasticity is the result of a combination of coalification (rank) and the genetic components (macerals) of coal, both factors should be considered to understand coal-char

interactions during the transient plasticity phenomenon. It is well known that coal fluidity is not only controlled by the relative proportions of components that favor plasticity through physical and chemical processes (vitrinite and liptinite) and of inert components, which are physically passive (inertinite and mineral matter), but also by the rank-dependent thermoplastic properties of the vitrinite itself.

The fluid/plastic system could be considered as a three-phase system where gases, liquids, and solid particles coexist. Hence, the addition of solid inerts will modify fluidity through: i) varying the amount and chemical type of plastic components; ii) affecting the temperature-dependent fluidity development; iii) the contribution of solid particles dispersed in the fluid matrix; and iv) the formation of trapped gases in the fluid phase. Considering that most of the unfused inertinite from coal probably remains in a solid state during the development of fluidity, the inertinite content of the base coal is a critical factor to be considered when incorporating additional inerts to the blend. An examination of the maceral composition of the coals studied reveals that coal MF, whose F_{max} is the least affected by the addition of charcoal, has the lowest inertinite content (14.8 vol.% vs. 17.6 and 22.2 vol.% for coals HF and LF, respectively). Consequently coal MF is able to more easily assimilate a larger amount of suspended solids in the fluid matrix. Fig. 5 shows the variation in F_{max} as a function of the total organic inerts in the parent blend. As the blends are prepared by weight but the maceral composition is quantified by volume, a weight-to-volume transformation for the charcoal was carried out using its density values (Table 3) in order to calculate the amounts of organic inerts by volume in the blends. All the values were adjusted to potential curves and both the effect of charcoal size and the amounts of organic inerts are important.

In the case of the curves of the coals with a moderate-to-low fluidity (MF and LF), the total amounts of organic inerts appear to explain the differences observed between them since the curves tend to converge at certain organic inert values. However, a rather different shape is observed for HF indicating that neither the properties of the vitrinite nor the amount of inerts by themselves can explain the behavior of the studied coals. One way to combine both variables is through the

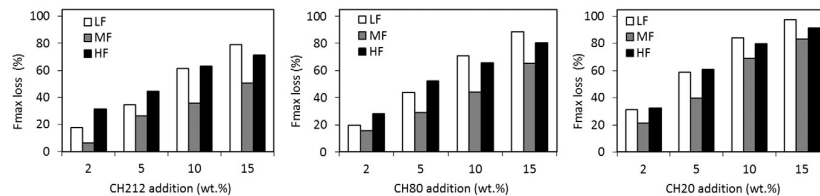


Fig. 4. Percentage loss of F_{max} for the LF, MF and HF coals as a function of charcoal amount and size.

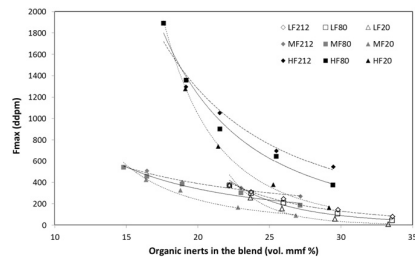


Fig. 5. Variation of Gieseler Fmax with the total amount of organic inerts (charcoal + inertinite group macerals).

“Compositional Balance Index—CBI” as defined by Schapiro et al. (1961). This index is a quotient between the actual inerts in the coal and those calculated as optimum from a few experimental curves. The index is based on the principle that different vitrinites, with different fluidity properties, have different optimum reactive/inert ratios, making it possible to determine whether a coal is short of inerts for reaching an optimum strength. The curve has a minimum reactive/inert ratio of 2.5 for a vitrinite reflectance of 0.9% and the ratio increases for lower and higher rank coals, reaching values of over 10 for coals with a vitrinite reflectance greater than 1.4%. Although the focus is on strength rather than on thermoplasticity, the CBI allows a comparison to be made between the capacity of vitrinite of different ranks to accept inerts. The CBI values of each coal are shown in Table 4 and indicate that MF is clearly short of inerts, whereas LF is in excess of the optimum amount even when no charcoal has been added. When the drop in fluidity is plotted vs CBI (Fig. 6), the ranking of the coals is similar to that observed in the plots of Fig. 4. This shows that MF is able to accept a higher amount of charcoal than either the HF or LF coals for a similar drop in fluidity, suggesting that if a coal is short of inerts, as determined by the CBI, a larger amount of charcoal can be added to this coal with only a minimal loss of fluidity. In Fig. 7, the loss in Fmax is plotted vs CBI for the three coals and the lines connect the values corresponding to different charcoal additions. A similar shape is observed in the curves for equivalent amounts of inerts despite the differences in the sizes of the charcoals added. The differences are larger for 2 and 5 wt.% additions but the curves become closer for 10 and 15 wt.% additions. Moreover, the differences between the losses in Fmax become minimal as the added charcoal sizes become smaller.

It is difficult to establish whether the size of the inertinite in the parent coal also plays a role in the drop in Fmax because the amounts of inertodetrinite (<10 μm) are rather small in all three coals (3 to 5 vol.%) and because only minor differences between the three coals are observed. It is nevertheless worth noting that most of the inertinite in the coals will be in the size range of the medium and coarse charcoals added to the blends and that the MF coal has the highest proportion of inertodetrinite.

Table 4
Volatile matter (VM) content (daf %) of the maceral groups for each coal calculated from Borrego et al. (2000) and normalized semicoke yields (NSCY) of the different macerals.

	LF	MF	HF
VMvitrinite	28.4	29.1	30.2
VMinertinite	19.4	19.6	19.9
VMligninite	30.1	31.5	33.5
NSCkyvitrinite	75.1	81.2	79.9
NSCkyinertinite	24.0	16.8	20.1
NSCkyligninite	0.9	2.1	0.0

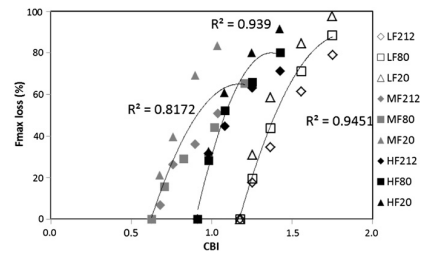


Fig. 6. Loss in Gieseler fluidity in relation to the Compositional Balance Index (CBI).

3.5. Distinguishing charcoal and inertinite in the semicoke

Inertinite in coal is formed by more or less rapid processes of lignocellulosic tissue devolatilization and oxidation, on top of which coalification is superimposed due to heating and to lithostatic pressure. Charcoal can be considered as the fast partial devolatilization product of similar tissues which occurred in an oxygen-deficient atmosphere where the effect of coalification is lacking. The cell-lumens in the charcoal would then remain mostly undeformed both in high reflecting and low reflecting material, whereas they would be much more deformed in semifusinite, and less so in fusinite. Fusinite typically has a high polishing relief, which can also be expected in, at least, the highest reflecting charcoals. Inertinite, especially if it is of moderate size, could easily be integrated into the semicoke matrix, whereas the integration of charcoal would be very much dependent on blend homogenization before coking and the ability of the molten vitrinite to penetrate the structure of the charcoal. Some examples of inertinite and charcoal in the semicokes are shown in Fig. 8. The most relevant characteristic that distinguishes charcoal from isotropic inertinite is the higher polishing relief of the charcoal and the fact that the cell-lumens are often open and sometimes have not been infiltrated by the matrix. In addition, charcoal particles remained isotropic whereas inertinite may develop anisotropy during the semicoke formation, frequently with wavy-like extinction, although formation of anisotropic domains in the lowest reflecting inertinites has also been observed. The presence of certain anisotropy in organic inclusions can be considered a distinguishing feature for inertinite and these particles are typically well-integrated in the coke matrix and show low-to-moderate relief. In the case of isotropic unfused components, and because it is difficult to unequivocally assign them to either charcoal or inertinite, the criterion of sharp edges was used as the main distinguishing feature in this study. Thus, smooth-edged particles of less than 20 μm probably derive from inertodetrinite whereas the sharp-edged particles are attributed to the finest charcoal. In addition, most of the smooth-edged inerts of more than 20 μm are derived from macrinite and semifusinite, while the sharp-edged particles in the size range of 80–212 μm are probably derived from charcoal. Fusinite also could yield particles with sharp or smooth edges depending on the accompanying components.

The different categories in which organic inerts have been split trying to assign the organic inerts present in the semicoke to the charcoal or the coal are shown in Tables 5, 6, and 7. The amount of inerts in the semicoke has also been estimated from the original amount in the parent coals. The steps involved in the estimation were as follows: i) calculation of the semicoke yields of charcoal and each maceral group (Borrego et al., 2000) considering that they retain 10% of the volatiles, and ii) normalization of the matrix and organic inert yields to a mineral matter free basis. The estimation of organic inert yields in the semicoke is plotted in Fig. 9 versus the actual amount determined

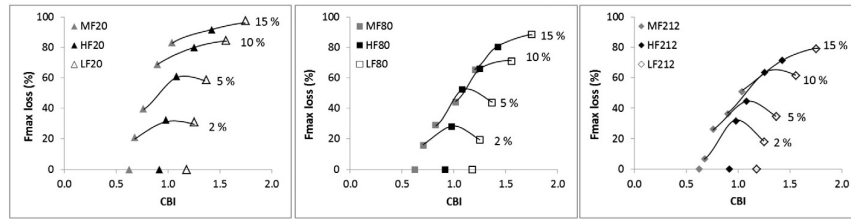


Fig. 7. Shape of the loss in fluidity curves corresponding to different charcoal additions as a function of the Compositional Balance Index (CBI) for the three size fractions.

by point counting. The plot shows that the calculated organic inerts are generally close to those quantified and that for small amounts of added charcoal the amounts quantified by point counting are generally lower than those predicted, whereas in the case of large additions the amounts actually quantified are larger than those calculated. Even assuming that the calculated values are subject to a certain degree of error due to the weight-to-volume transformations and to the fact that the coke yields of the maceral groups are derived from mathematical expressions, all the calculations will be subject to a similar degree of error and, therefore, the observed trends can be considered as consistent. These results suggest that inertinite is more reactive when a limited amount of charcoal is added. In addition, the positive deviation of the organic inerts quantified by point-counting at high charcoal additions might indicate that in these conditions not only was any inertinite and charcoal identifiable as an inclusion, but also that minor vitrinite-derived semicoke matrix could have remained isotropic, being difficult to distinguish from organic inclusions.

3.6. Influence of charcoal on semicoke optical texture

To assess the effect of controlled-size charcoal addition to coal on the development of optical texture, the semicokes recovered from each Gieseler plastometer run were studied by optical microscopy. Several reasons justified the selection of the Gieseler semicokes: i) The coal composition is a key factor in the development of optical texture and porous structure of coal-based carbons and therefore the optical textures of semicoke and coke are closely related to the nature of the parent coal; ii) most of the characteristics of high-temperature coke are established in the temperature range 350–500 °C, and after the resolidification process, the organization of carbon arrangements in the semicoke is preserved under the usual conditions of coke oven operation (Loison et al., 1989); iii) Gieseler plastometry is a useful technique and widely used in research and industry when deciding which coal or additive to use in a blend for coke production and to predict coke quality; iv) semicokes produced in dynamic and isothermal

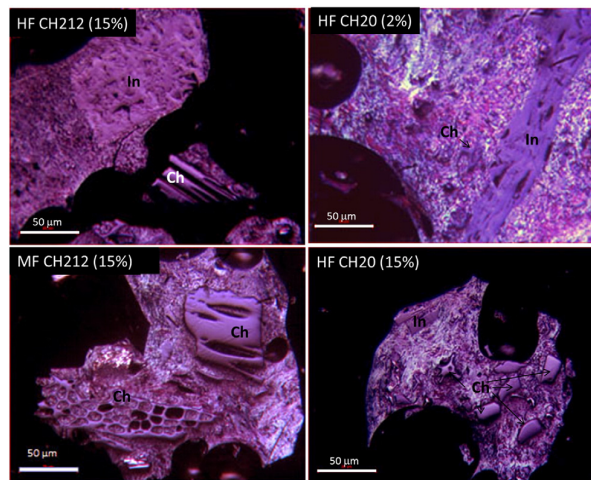


Fig. 8. Photomicrographs of the semicokes obtained in a Gieseler plastometer showing the inertinite inclusions (In) and charcoal inclusions (Ch).

Table 5

Optical texture (vol. %) analyses of semicokes from LF coal. Values in bold refer to the percentage of the component in the sample and the other values to the percentage relative to the matrix or inert organic inclusions, depending on their class.

Blend	LF	LF212	LF212	LF212	LF212	LF80	LF80	LF80	LF80	LF20	LF20	LF20	LF20
Charcoal (%)	0	2	5	10	15	2	5	10	15	2	5	10	15
Matrix	71.6	72.8	71.1	65.2	59.4	70.2	66.2	64.4	57.0	73.2	65.2	53.8	54.1
Isotropic (I)	2.3	5.7	3.5	5.0	5.0	5.4	5.4	10.2	10.7	6.3	2.4	11.1	17.1
Incipient anisotropic (Ia)	1.1	2.5	0.3	0.0	2.4	4.3	4.8	9.0	9.9	4.6	1.8	10.4	16.3
Mosaic	3.1	3.8	1.9	8.3	17.5	41.3	20.2	63.7	42.0	39.6	16.6	39.3	51.5
Fine (fM)	0.0	0.0	0.0	1.2	2.4	15.1	5.1	26.7	14.5	9.8	3.1	15.2	19.7
Medium (mM)	2.0	1.9	0.6	1.8	7.4	21.4	4.5	34.5	15.3	23.2	6.4	14.8	18.6
Coarse (cM)	1.1	1.9	1.3	5.2	7.7	4.8	10.6	2.5	12.2	6.6	7.1	9.3	13.3
Domain	93.1	89	95.3	86.8	74.1	51.6	74.0	25.5	46.6	53.8	75.8	46.7	27.7
Fine (fD)	7.7	8.2	12.3	20.6	26.6	29.1	35.6	17.4	26.7	25.1	27.0	18.9	12.5
Medium (mD)	75.7	73.6	74.8	57.1	34.0	15.7	32.6	7.5	17.2	23.0	38.7	24.8	11.7
Coarse (cD)	9.7	7.1	8.2	9.2	13.5	6.8	5.7	0.6	2.7	5.7	10.1	3.0	3.4
Fibers	2.0	3.0	0.9	2.5	4.7	2.3	0.6	1.2	1.1	1.1	5.5	3.3	4.2
Fine (fF)	2.0	3.0	0.6	2.5	4.7	1.1	0.3	0.6	1.1	0.8	4.6	2.6	3.8
Medium (mF)	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0	0.9	0.0	0.6	0.0	0.3	0.9	0.7	0.4
Coarse (cF)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Inclusions	26.8	25.6	28.0	33.2	39.4	27.2	31.6	33.8	41.3	25.4	32.2	45.0	44.5
Smooth-edged inerts (SMEI)	71.0	64.8	57.6	48.2	40.6	53.7	36.7	39.6	24.7	50.4	45.3	38.5	33.2
Inertodetrinite	18.3	14.8	9.6	8.4	11.2	14.7	15.2	9.5	8.4	14.2	13.7	12.8	7.8
Sharp edged inerts (SHEI)	10.7	19.5	30.4	40.4	44.7	30.9	47.5	49.7	64.7	33.9	39.8	48.7	59.0
212–80 µm	6.1	10.9	20.8	33.1	35.5	7.4	10.8	5.3	7.9	7.1	5.0	4.4	1.8
80–20 µm	2.3	5.5	6.4	4.8	7.6	14.0	25.9	33.1	46.3	10.2	3.7	3.1	6.0
<20 µm	2.3	3.1	3.2	2.4	1.5	9.6	10.8	11.2	10.5	16.5	31.1	41.2	51.2
Undifferentiated isotropic inclusions	0.0	0.8	2.4	3.0	3.6	0.7	0.6	1.2	2.1	1.6	1.2	0.0	0.0
Mineral matter	1.6	1.6	0.9	1.6	1.2	2.6	2.2	1.8	1.7	1.4	2.6	1.2	1.4

conditions in a Gieseler plastometer or in laboratory-scale ovens have provided valuable information on the development of optical texture as a function of coal properties (Hower and Lloyd, 1999) as well as on the mechanisms involved in the development of coal rheological properties with carbon-bearing additives (Grint et al., 1985; van Krevelen, 1993; Clemens and Matheson, 1995; Menendez et al., 1996, 1997; Sakurovs, 2000).

Tables 5 to 7 show the results obtained from the textural analyses performed on each of the 36 coal-charcoal blends. The semicoke matrix from the highest rank coal (LF) has the largest optical texture made up mainly of medium size domains (Table 5), whereas that from the lowest

rank coal (HF) is made up of a combination of mosaics and domains (Table 7). The MF coal, that has a vitrinite reflectance value intermediate between the other two coals, yields the smallest optical texture in the semicoke which is dominated by fine-to-medium-size mosaics (Table 6). Overall, the amounts of sharp-edged inerts in the different size intervals are in good agreement with the sizes of the charcoal added to the coal.

The addition of 2 wt.% charcoal to the coal causes a decrease in the size of the anisotropic components of the matrix. In the case of the LF and MF coals, a 2 wt.% addition of charcoal produces an appreciable decrease in the size of the optical textures. This decrease is less

Table 6

Optical texture (vol. %) analyses of semicokes from MF coal. Values in bold refer to the percentage of the component in the sample and the other values to the percentage relative to the matrix or inert organic inclusions, depending on their class.

Blend	MF	MF212	MF212	MF212	MF212	MF80	MF80	MF80	MF80	MF20	MF20	MF20	MF20
Charcoal (%)	0	2	5	10	15	2	5	10	15	2	5	10	15
Matrix	84.8	82.6	79.8	72.8	66.2	80.6	78.2	71.0	65.8	81.6	72.5	70.6	71.3
Isotropic (I)	7.1	6.3	10.6	7.1	7.9	4.7	7.2	5.3	6.7	4.9	15.1	2.8	11.2
Incipient anisotropic (Ia)	4.7	5.8	8.0	2.7	6.6	3.7	5.6	3.1	4.9	3.4	12.8	2.8	6.1
Mosaic	68.4	79.2	72.7	76.8	83.7	85.6	70.6	81.4	86.6	84.8	69.3	90.1	86.3
Fine (fM)	39.4	46.2	46.6	50.0	71.6	53.8	52.4	52.4	72.6	56.4	54.7	64.6	68.4
Medium (mM)	21.2	28.6	19.8	25.7	12.1	31.5	15.3	27.3	13.4	27.2	12.3	23.2	15.4
Coarse (cM)	7.8	4.4	6.3	1.1	0.0	0.2	2.8	1.7	0.6	1.2	2.2	2.3	2.5
Domain	25.5	14.3	18.0	18.0	8.2	9.4	22.8	14.1	7.6	11.0	16.8	7.1	5.0
Fine (fD)	16.0	11.1	12.5	12.6	6.3	7.4	15.6	11.0	6.1	9.3	11.7	6.8	3.9
Medium (mD)	6.8	2.9	4.5	4.6	1.5	1.7	6.9	3.1	1.5	1.7	4.7	0.3	1.1
Coarse (cD)	2.6	0.2	1.0	0.8	0.3	0.2	0.3	0.0	0.0	0.0	0.3	0.0	0.0
Fibers	0.2	0.5	0.0	0.3	0.9	0.7	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Fine (fF)	0.0	0.5	0.0	0.3	0.9	0.7	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Medium (mF)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Coarse (cF)	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Inclusions	11.8	15.8	17.8	25.8	31.2	17.6	19.8	27.6	32.6	17.4	22.9	27.6	27.1
Smooth edges Inerts (SMEI)	35.6	38.0	24.7	23.1	17.9	44.3	27.3	25.4	16.0	27.6	30.1	24.6	22.1
Inertodetrinite	18.6	11.4	16.9	7.7	6.4	13.6	11.1	6.5	5.5	13.8	14.2	6.5	4.4
Sharp edged inerts (SHEI)	45.8	50.6	53.9	69.2	71.2	42.0	59.6	68.1	77.9	58.6	54.9	68.8	73.5
212–80 µm	13.6	32.9	27.0	49.2	46.2	12.5	8.1	10.1	4.3	16.1	6.2	5.1	0.7
80–20 µm	18.6	10.1	13.5	16.2	19.2	20.5	37.4	49.3	51.5	3.4	2.7	5.1	3.7
<20 µm	13.6	7.6	13.5	3.8	5.8	9.1	14.1	8.7	22.1	39.1	46.0	58.7	69.1
Undifferentiated isotropic inclusions	0.0	0.0	4.5	0.0	4.5	0.0	2.0	0.0	0.6	0.0	0.9	0.0	0.0
Mineral matter	3.4	1.6	2.4	1.4	2.6	1.8	2	1.4	1.6	1.0	4.7	1.8	1.6

Table 7

Optical texture (vol. %) analyses of semicokes from HF coal. Values in bold refer to the percentage of the component in the sample and the other values to the percentage relative to the matrix or inert organic inclusions, depending on their class.

Blend	HF	HF212	HF212	HF212	HF212	HF80	HF80	HF80	HF80	HF20	HF20	HF20	HF20
Charcoal (%)	0	2	5	10	15	2	5	10	15	2	5	10	15
Matrix	80.0	81.8	77.0	74.8	64.8	79.8	72.5	70.8	64.6	80.4	67.8	71.6	64.0
Isotropic (I)	10.3	0.5	11.4	3.8	2.8	5.3	9.1	2.3	0.6	1.4	16.5	3.6	4.1
Incipient anisotropic (Ia)	6.8	0.5	10.8	1.6	1.5	2.3	8.0	1.1	0.6	1.0	15.3	1.4	4.1
Mosaic	31.3	53.3	30.7	79.1	60.8	47.4	37.2	75.4	77.7	59.0	29.5	79.6	81.6
Fine (fM)	13.5	20.3	12.2	45.5	26.2	13.8	18.7	27.1	31.3	26.9	15.9	43.9	51.6
Medium (mM)	12.0	32.0	10.2	31.0	31.5	28.6	14.3	45.8	43.7	29.4	10.3	34.1	29.1
Coarse (cM)	5.80	1.00	8.30	2.70	3.10	5.00	4.10	2.50	2.80	2.70	3.20	1.70	0.90
Domain	59.5	45.5	56.5	17.4	36.1	47.4	54.3	22.9	21.7	39.6	54.6	17.9	14.1
Fine (fD)	29.5	30.3	34.9	12.6	26.2	31.3	43.3	19.5	17.6	29.6	40.4	13.7	13.1
Medium (mD)	23.8	12.5	17.2	3.7	8.0	12.0	9.4	3.4	3.1	8.2	13.0	3.6	0.9
Coarse (cD)	6.3	2.7	4.4	1.1	1.9	4.0	1.7	0.0	0.9	1.7	1.2	0.6	0
Fibers	0.8	0.7	1.7	0.8	0.9	1.5	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.3
Fine (fF)	0.8	0.5	1.7	0.5	0.9	0.8	0.0	0.0	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0
Medium (mF)	0.0	0.2	0.0	0.3	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3
Coarse (cF)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Inclusions	18.6	16.4	20.3	24.2	33.4	18.4	24.6	27.8	34.2	18.0	30.0	26.6	35.4
Smooth edges Inerts (SMEI)	30.1	46.3	23.2	24.8	19.8	32.6	42.3	23.7	20.5	41.1	26.7	25.6	21.5
Inertodetrinite	12.9	9.8	10.5	5.8	7.8	10.9	5.7	8.6	7.0	14.4	9.3	6.8	8.5
Sharp edges Inerts (SHEI)	36.6	41.5	54.7	67.8	70.1	54.3	46.3	66.9	72.5	42.2	56.0	66.9	68.9
212–80 μm	10.8	34.1	38.9	45.5	51.5	10.9	10.6	5.8	11.1	11.1	5.3	7.5	1.7
80–20 μm	12.9	3.7	13.7	15.7	14.4	34.8	22.8	45.3	50.3	7.8	8.0	4.5	4.0
<20 μm	12.9	3.7	2.1	6.6	4.2	8.7	13.0	15.8	11.1	23.3	42.7	54.9	63.3
Undifferentiated isotropic inclusions	20.4	2.4	11.6	1.7	2.4	2.2	5.7	0.7	0.0	2.2	8.0	0.8	1.1
Mineral matter	1.4	1.8	2.8	1.0	1.8	1.8	3.0	1.4	1.2	1.6	2.2	1.8	0.6

important when the largest charcoal is added (CH212) but there is a reduction in domains of approximately 50% with the addition of CH80 and CH20. This decrease mainly affects the domains of largest size. The HF coal seems to be the least affected by the addition of small amounts of charcoal, which mainly involves the medium-size domain texture, while the amounts of fine domain texture remain more or less the same. Generally speaking, regardless of the optical texture of the charcoal-free semicoke, the addition of carbonized biomass causes a reduction in the optical size of the matrix, the extent of which depends on the amount of charcoal added. Both the amount and the size of the charcoal appear to play a relevant role and the addition of small particles of biomass causes a greater reduction in the size of the optical texture than the addition of large biomass particles. The reduction in texture size with the addition of charcoal is observed in all three semicokes but the semicoke with the smallest optical texture (MF) is

the least affected by this reduction. The reduction observed in the size of the texture may have significant implications for the reactivity of the coke and this effect may be accompanied by other possible effects resulting from the catalytic influence of mineral matter (MacPhee et al., 2009; Ng et al., 2011; Diez and Borrego, 2013), which are important in the present case due to the low mineral matter content of the charcoal used.

4. Conclusions

A systematic study of the addition of charcoal with a well-controlled size to good coking coals has revealed significant differences in the fluid properties of the coal-charcoal blends and the optical texture of the corresponding semicokes. The reduction in the fluidity of the coal when charcoal was added was not only dependent on the rank of the coal and the fluidity properties of the vitrinite, but also on the amount of inertinite and the optimum ratio of reactive-to-inert components within the coal. The coals with a higher reactive-to-inert ratio were able to incorporate a higher amount of charcoal as the effect on their thermoplastic properties was less detrimental.

The reduction in fluidity with the addition of charcoal was found to be related to the particle size of the charcoal. It was observed that the smaller the charcoal particles, the greater the suppression of fluidity. Additions of charcoal in the range of the particle sizes of this study caused a reduction in the optical texture of the semicokes that would enhance any increase in reactivity resulting from the addition of biomass. The addition of small charcoal particles of a similar size to inertodetrinite caused a greater reduction in the size of the optical textural components than the incorporation of larger charcoal particles.

Acknowledgments

The research leading to these results has received funding from the Research Programme of the Research Fund for Coal and Steel (Grant Agreement number RFC-PR- 09024). Co-financing from PCTI grant COF11-39 and funds from MICINN (PIB2010BZ-00418 project) are also acknowledged. J.C. Hower and two anonymous referees are thanked for revision and improvement of the manuscript.

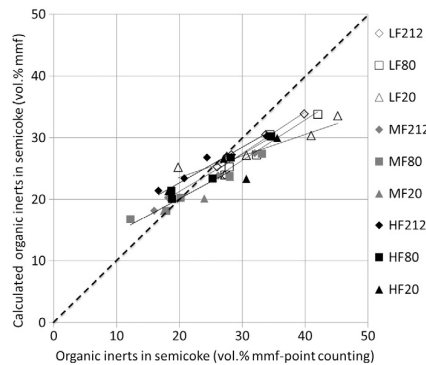


Fig. 9. Organic inerts quantified in the semicoke vs. those calculated using the maceral composition of the coals and the normalized semicoke yields of Table 4.

References

- Alonso, M.J.G., Alvarez, D., Borrego, A.G., Menendez, R., Marbán, G., 2001. Systematics effects of coal rank and type on the kinetics of coal pyrolysis. *Energy Fuels* 15, 413–428.
- Ammosov, I.I., Eremin, I.V., Sukhenko, S.F., Oshurkova, L.S., 1957. Calculation of coking changes on basis of petrographic characteristics of coals. *Coke Chem. USSR* 2, 9–12.
- ASTM D2639/D2639M-13, 2013. Standard Test Method for Plastic Properties of Coal by the Constant-Torque Gieseler Plastometer. ASTM International, West Conshohocken, PA (www.astm.org).
- ASTM D5061-07, 2007. Standard Test Method for Microscopical Determination of the Textural Components of Metallurgical Coke. ASTM International, West Conshohocken, PA (www.astm.org).
- Barriocanal, C., Alvarez, R., Canga, C.S., Diez, M.A., 1998. On the possibility of using coking plant waste materials as additives for coke production. *Energy Fuels* 12, 981–989.
- Borrego, A.G., Marbán, G., Alonso, M.J.G., Alvarez, D., Menendez, R., 2000. Maceral effects in the determination of proximate volatiles in coal. *Energy Fuels* 14, 117–126.
- Butterfield, I.M., Thomas, K.M., 1995. Some aspects of changes in the macromolecular structure of coals in relation to thermoplastic properties. *Fuel* 74, 1780–1785.
- Castro Diaz, M., Zhao, H., Kokonya, S., Dufour, A., Snape, C.E., 2012. The effect of biomass on fluidity development in coking blends using high-temperature SAOS rheometry. *Energy Fuels* 26, 1767–1775.
- Choudhury, N., Mohanty, D., Boral, P., Kumar, S., Hazra, S.K., 2008. Microscopic evaluation of coal and coke for metallurgical usage. *Curr. Sci.* 94, 74–81.
- Clemens, A.H., Matheson, T.W., 1995. The effect of selected additives and treatments on Gieseler fluidity in coals. *Fuel* 74, 57–62.
- Diessel, C.F.K., 1983. Carbonization reactions of inertinite macerals in Australian coals. *Fuel* 62, 883–892.
- Diessel, C.F.K., 1992. Coal and Coal-bearing Depositional Systems. Springer-Verlag, Berlin (721 pp.).
- Diessel, C.F.K., Wolff-Fischer, E., 1986. Vergleichsuntersuchungen an Kohlen und Koksens zur Frage der Inertinitreaktivität. *Glückauf-Forsch.* 47, 203–211.
- Diessel, C.F.K., Wolff-Fischer, E., 1987. Coal and coke petrographic investigations into the fusibility of Carbonaceous and Permian coking Coals. *Int. J. Coal Geol.* 9, 87–108.
- Diez, M.A., 2014. Metallurgical coke. In: Colás, R., Totten, G.E. (Eds.), *Encyclopedia of Iron, Steel and their Alloys*. Taylor and Francis Group, New York, USA <http://dx.doi.org/10.1081/E-EISA-120050908> (in press).
- Diez, M.A., Alvarez, R., 2013. Advances in the recycling of plastic wastes for metallurgical coke production. *J. Mater. Cycles Waste* 15, 247–255.
- Diez, M.A., Borrego, A.G., 2013. Evaluation of CO₂-reactivity patterns in coles from coal and woody biomass blends. *Fuel* 113, 59–68.
- Diez, M.A., Barriocanal, C., Alvarez, R., 2005. Plastic wastes as modifiers of the thermoplasticity of coal. *Energy Fuels* 19, 2304–2316.
- Diez, M.A., Alvarez, R., Melendi, S., Barriocanal, C., 2009. Feedstock recycling of plastic wastes/oil mixtures in cokemaking. *Fuel* 88, 1937–1944.
- Diez, M.A., Alvarez, R., Fernandez, M., 2012a. Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals. *Fuel* 96, 306–313.
- Diez, M.A., Smatanova, N., Rodriguez, E., Borrego, A.G., 2012b. Influence of woody biomass on coal thermoplasticity. *Proc. 64rd Annual Meeting of the ICCP*, 2012, Beijing, China, (CD-version).
- Fernandez, A.M., Barriocanal, C., Diez, M.A., Alvarez, R., 2009. Influence of additives of various origins on thermoplastic properties of coal. *Fuel* 88, 2365–2372.
- Fortin, F., Rouzaud, J.N., 1993. The role of the molecular component in coke microtexture formation. *Fuel* 72, 245–250.
- Fortin, F., Rouzaud, J.N., 1994. Different mechanisms of coke microtexture formation during coking coal carbonization. *Fuel* 73, 795–809.
- Fukuyama, T., Funabiki, Y., Itagaki, S., 1981. Estimation of coke properties using petrographic analysis of semi-coke. *J. Fuel Soc. Jpn.* 60, 174–182.
- Gan, H., Nandi, S.P., Walker Jr., P.L., 1972. Nature of the porosity in American coals. *Fuel* 51, 272–277.
- Gransden, J.F., Jørgensen, J.G., Manery, N., Price, J.T., Ramey, N.J., 1991. Application of microscopy to coke making. *Int. J. Coal Geol.* 19, 77–107.
- Gray, R.J., Devanney, K.F., 1986. Coke carbon forms: microscopic classification and industrial applications. *Int. J. Coal Geol.* 6, 277–297.
- Grint, A., Mehani, S., Trehwella, M., Crook, M.J., 1985. Role and composition of the mobile phase in coal. *Fuel* 64, 1355–1361.
- Guerrero, A., Diez, M.A., Borrego, A.G., 2013. Effect of volatile matter release on optical properties of macerals from different rank coals. *Fuel* 114, 21–30.
- Hanrot, F., Sert, D., Delinchant, J., Pietruck, R., Bürgler, T., Babich, A., Fernandez, M., Alvarez, R., Diez, M.A., 2009. CO₂ mitigation for steelmaking using charcoal and plastics wastes as reducing agents and secondary raw materials. *Proc. 1st Spanish National Conf. on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy*. Recimat 09, paper S05-4 (Available at: <http://hdl.handle.net/10261/18433>).
- Hower, J.C., Lloyd, W.G., 1999. Petrographic observations of Gieseler semi-coles from high volatile bituminous coals. *Fuel* 78, 445–451.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 1998. The new vitrinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 77, 349–538.
- International Committee for Coal and Organic Petrology (ICCP), 2001. The new inertinite classification (ICCP System 1994). *Fuel* 80, 459–471.
- ISO 17246, 2010. Coal-proximate Analysis. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 19579, 2006. Solid Mineral Fuels – Determination of Sulfur by IR Spectrometry. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 29541, 2010. Solid Mineral Fuels – Determination of Total Carbon, Hydrogen and Nitrogen Content – Instrumental Method. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 7404-3, 2009. Methods for the Petrographic Analysis of Coals – Part 3: Method of Determining Maceral Group Composition. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 7404-5, 2009. Methods for the Petrographic Analysis of Coals – Part 5: Method of Determining Microscopically the Reflectance of Vitrinite. International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Komorek, J., Morga, R., 2007. Evolution of optical properties of vitrinite, sporinite and semifusinite in response to heating under inert conditions. *Int. J. Coal Geol.* 71, 389–404.
- Loison, R., Foch, P., Boyer, A., 1989. *Coke Quality and Production*. Butterworth, London (353 pp.).
- Mackowsky, M.-T.H., 1977. Prediction methods in coal and coke microscopy. *J. Microsc. (Oxford)* 109, 119–136.
- MacPhee, J.A., Gransden, J.F., Giroux, L., Price, J.T., 2009. Possible CO₂ mitigation via addition charcoal to coking coal blends. *Fuel Process. Technol.* 90, 16–20.
- Marsh, H., 1992. The cokemaking process. *AIME Ironmaking Proc.* 51, pp. 569–580 (Toronto).
- Mendez, L.B., Borrego, A.G., Martinez-Tarazona, M.R., Menendez, R., 2003. Influence of petrographic and mineral matter composition of coal particles on their combustion reactivity. *Fuel* 82, 1875–1882.
- Menendez, J.A., Pis, J.J., Alvarez, R., Barriocanal, C., Fuente, E., Diez, M.A., 1996. Characterization of petroleum coke as an additive in metallurgical cokemaking. Modification of thermoplastic properties of coal. *Energy Fuels* 20, 1262–1268.
- Menendez, J.A., Pis, J.J., Alvarez, R., Barriocanal, C., Canga, C.S., Diez, M.A., 1997. Characterization of petroleum coke as an additive in metallurgical cokemaking. Influence on metallurgical coke quality. *Energy Fuels* 11, 379–384.
- Miyazu, T., 1974. The evaluation and design of blends using many kinds of coals for cokemaking. *Int. Iron Steel Cong., Düsseldorf*, Pap. 1.2.2.1.
- Montiano, M.G., Barriocanal, C., Alvarez, R., 2013. Effect of the addition of waste sawdust on thermoplastic properties of a coal. *Fuel* 106, 537–543.
- Ng, K.W., MacPhee, J.A., Giroux, L., Todoschuk, T., 2011. Reactivity of bio-coke with CO₂. *Fuel Process. Technol.* 92, 801–804.
- Ng, K.W., Giroux, L., MacPhee, J.A., Todoschuk, T., 2012. Incorporation of charcoal in coking coal blend—a study of the effects on carbonization conditions and coke quality. *AISTech Conf. Proc.* (13 pp.).
- Patrick, J.W., 1975. Recent developments in understanding the fundamental aspects of the coking process. *The Coke Oven Managers' Association (COMA) Year-Book*, Mexborough, UK, pp. 201–263.
- Patrick, J.W., Reynolds, M.J., Shaw, F.H., 1973. Development of optical anisotropy in vitrains during carbonization. *Fuel* 52, 198–204.
- Patrick, J.W., Reynolds, M.J., Shaw, F.H., 1979. Optical anisotropy of carbonized coking-coal and caking-coal vitrains. *Fuel* 58, 501–509.
- Pearson, D.E., Price, J.T., 1985. Reactivity of inertinite (coal typing) of western Canadian coking coal. *Int. Conf. Coal Sci. Sydney*, pp. 907–908.
- Pohlmann, J.G., Osório, E., Vilela, A.C.F., Borrego, A.G., 2010. Reactivity to CO₂ of chars prepared in O₂/N₂ and O₂/CO₂ mixtures for pulverized coal injection (PCI) in blast furnace in relation to char petrographic characteristics. *Int. J. Coal Geol.* 84, 293–300.
- Pusz, S., Kwicinska, B., Koszorek, A., Krzesinska, M., Pilawa, B., 2009. Relationships between the optical reflectance of coal blends and the microscopic characteristics of their coles. *Int. J. Coal Geol.* 77, 356–362.
- Sakurovs, R., 2000. Some factors controlling the thermoplastic behaviour of coals. *Fuel* 79, 379–389.
- Schapiro, N., Gray, R.J., Eusner, G.R., 1961. Recent developments in coal petrography. *AIME Blast Furnace Coke Oven and Raw Material. Proc.* 20, pp. 89–112.
- Scott, A.C., Glasspool, L.J., 2007. Observations and experiments on the origin and formation of inertinite group macerals. *Int. J. Coal Geol.* 70, 53–66.
- Taylor, G.H., Mackowsky, M.-T.H., Alpern, B., 1967. The behaviour of inertinite during carbonization. *Fuel* 46, 431–440.
- Taylor, G.H., Liu, S.Y., Diessel, C.F.K., 1989. The cold-climate origin of inertinite-rich Gondwana coals. *Int. J. Coal Geol.* 11, 1–22.
- Ueda, S., Watanabe, K., Yanagiya, K., Inoue, R., Ariyama, T., 2009. Optimization of biomass utilization for reducing CO₂ in ironmaking process. *J. Iron Steel Res. Int.* 16, 593–599.
- Valia, H.S., Hooper, W., 1994. Use of reverts and non-coking coals in metallurgical coke making. *ISS Ironmaking Conf. Proc.* 53, pp. 89–105.
- van Krevelen, D.W., 1993. *Coal: Typology-Physics-Chemistry-Constitution*. 3rd edn. Elsevier, Amsterdam (979 pp.).



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel Processing Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuproc

Research article

On the reduction behavior, structural and mechanical features of iron ore-carbon briquettes

B.D. Flores^a, A. Guerrero^{a,b}, I.V. Flores^a, A.G. Borrego^{b,*}, M.A. Díez^b, E. Osório^a, A.C.F. Vilela^a

^a Iron and Steelmaking Laboratory (IASID), UFRGS, PO Box 15021, 91501-970 Porto Alegre, Brazil
^b Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Francisco Píntado Fe, 26, 33011Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 January 2016
 Received in revised form 30 June 2016
 Accepted 5 July 2016
 Available online 14 July 2016

Keywords:

Cold briquetting
 Ferro-carbon
 Self-reducing briquettes
 Carbonization
 Blast furnace

ABSTRACT

The utilization of Ferro-coke briquettes is increasingly being considered as a process to reduce CO₂ emissions and energy consumption in blast furnace. The briquettes were prepared using iron ore, charcoal, lime, a binder and three different coals of poor coking properties. The coals have Gieseler maximum fluidity below 100 ddpm and are vitrinite-rich with inertinite content close to 30%. The briquettes were carbonized up to 1000 °C in a laboratory-scale oven and in a thermogravimetric analyzer which permitted a detailed evaluation of the weight loss at each stage of carbonization. Iron reduction, strength (both compression and drum tests) and optical properties of the carbon matrix were evaluated in the carbonized briquettes.

The carbonization process caused significant differences in the optical textures of the carbonized materials, in particular in higher rank coals, where there was a greater range of optical texture sizes compared to the cokes from single coals. The best resistance to compression was observed in the briquettes with the larger optical texture, whereas the best resistance in a drum was that of the briquettes having larger proportion of mosaics. Furthermore, the Fe-coke briquettes produced by cold briquetting and carbonization show self-reducing properties of iron oxides.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The growing need for a drastic reduction of greenhouse gases emission leads the steel industry to search for innovative solutions to reduce energy consumption and neat CO₂ emissions [1]. A good example is the European ULCOS (Ultra Low CO₂ Steelmaking) project [2] aimed at identifying various routes for CO₂ emissions abatement and the numerous investments of the Japanese industry and government [3]. A long-term research work on a wide spectrum of innovative low-carbon technologies is still required before they can be deployed at an industrial scale. In this scenario over the last decades, technologies categorized as efficiency improvers for existing blast furnaces (BFs) have emerged as green short-term growing technologies in the iron and steel industry [4]. Among the environmental and resource-saving options the improvement of the reaction efficiency in the blast furnace may lead to a decrease of the reduction agent ratio (RAR), decreasing CO₂ emissions [4–13]. The concept of this new technology is based on the reduction of the temperature of the thermal reserve zone (TRZ) of blast furnace, which can be achieved through the use of highly reactive lump coke. Naito et al. [5] showed the potential of highly reactive coke to reduce the TRZ temperature in an adiabatic BF simulator, which lowered the reducing agent consumption rate by approximately 25–35 kg/ton of pig

iron. However, Babich et al. [14] reported some limitations to the reduction of TRZ temperature in modern blast furnaces using highly-reactive lump cokes.

For the viability of reducing TRZ temperature, two different approaches related to the highly reactive coke produced in conventional coke ovens have been reported. The first one is aimed at the addition of iron- or calcium-inorganic additives to the coal blends to be carbonized in coke ovens, while the second approach involves the impregnation of the coke surface by using aqueous solutions of iron- and calcium-salts [6,7,14]. A reduction of 10 kg of reducing agent per ton of pig iron can be attained with the use of such cokes in large scale BF tests.

A third approach is based on the incorporation of nut coke into the iron bearing layers in a BF. Nut coke is recognized as a low-value product generated in cokemaking that improves BF productivity and reduces coke consumption, overall CO₂ emissions of the steel plant and production cost of iron [15]. By mixing nut coke with sinter the increase in BF productivity increases for 1.5–4% and, at the same time, a reduction of the coke rate accounts for 4–8%. This approach has been widely implemented in modern BFs with pulverized coal injection (PCI).

Another different approach to decrease CO₂ emissions and BF coke consumption has been reported by Higuchi et al. [8]. The authors provide the use of the so-called Fe-coke briquettes made up of iron ore and carbon from coal as a novel blast furnace burden material. Green or raw briquettes could be charged to the blast furnace in mixed burden

* Corresponding author.

E-mail address: angeles@incarcsc.es (A.G. Borrego).

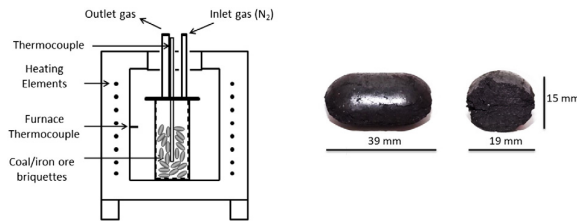


Fig. 1. Experimental device used for the carbonization tests.

layers with conventional iron-ore-bearing burden (sinter and pellets). In the case of raw briquettes, coal will exhibit in situ carbonization and the iron oxides achieve a fast reduction to FeO and metallic Fe. In such situation, the reactivity towards CO₂ of the carbon inside the briquette is enhanced by increasing the ratio of mixed iron ore, due to the catalytic effect of iron on Boudouard reaction and direct iron reduction. Furthermore the authors have proposed that the briquettes manufacture with 43% iron may reduce the TRZ temperature up to 180 °C, increasing reduction efficiency by 6.8%. The cold briquetting process of iron ore and carbon sources has emerged as a complementary approach to the sintering process. It is interesting to highlight that Fe-coke briquettes facilitates the introduction of low-grade coal and iron ore resources.

Within this context, this work is aimed to describe the production of cold Fe-coke briquettes from coal/iron ore blends, the in-situ iron-oxides reduction ability inside the briquettes during carbonization and the mechanical properties after carbonization. The importance of coal quality as a carbon source to promote the reduction of iron oxides in raw Fe-coke briquettes, their physical properties and the

transformations that occur during the carbonization of such agglomerates are discussed.

2. Materials and methods

2.1. Manufacture of coal/iron ore briquettes

Three coals of different ranks were used in the preparation of the briquettes: two Polish coals MR and ZF (high- and medium-volatile bituminous, respectively) and one Australian coal (QS). All of them exhibit very weak coking properties as detected by Gieseler plastometry. Additionally, Eucalyptus charcoal of Brazilian production was used as a carbon source and initiator of iron reduction. Ultimate, proximate, petrographic and thermoplastic characteristics of the briquette components were assessed by following the corresponding standard procedures. The ash composition of carbon sources was determined by X-ray fluorescence in a Siemens-Bruker SRS3000 equipment.

Grain size for coal and charcoal was <3 mm and for iron ore <0.150 mm. Due to the relevance of the grain size distribution in

Table 1
Proximate, ultimate, rheological and petrographic analyses of the coals and charcoal.

	MR	ZF	QS	Ch
Proximate analysis				
Volatile matter (wt.% db)	32.7	23.4	18.9	22.4
Ash (wt.% db)	3.3	7.3	11.6	4.3
Fixed carbon (wt.%)	64	69.3	69.5	73.4
Ultimate analysis				
C (wt.% db)	82.52	82.6	79.29	78.96
H (wt.% db)	4.92	4.38	4.33	2.7
N (wt.% db)	1.35	1.31	1.89	0.64
S (wt.% db)	0.57	0.52	2.35	0.03
O (wt.% db)	7.34	3.88	0.53	13.4
Rheological properties				
Gieseler maximum fluidity (ddpm)	8	93	24	–
Petrographic analyses				
Random reflectance, Rr (%)	0.82	1.14	1.35	–
Vitrinite (vol.% mf)	68.9	64.5	70.6	–
Inertinite (vol.% mf)	27.5	33	29.4	–
Liptinite (vol.% mf)	3.6	2.5	0	–
Chemical analysis of ash				
SiO ₂ (%)	34.90	44.72	50.65	7.83
Al ₂ O ₃ (%)	22.59	26.69	26.81	1.87
Fe ₂ O ₃ (%)	15.23	9.05	12.41	0.69
TiO ₂ (%)	0.97	1.13	1.29	0.00
MnO (%)	0.16	0.13	0.20	2.17
CaO (%)	8.80	4.48	2.98	47.14
MgO (%)	4.06	2.11	1.19	9.37
Na ₂ O (%)	1.82	2.12	0.30	3.12
K ₂ O (%)	3.22	4.59	1.69	16.46
SO ₃ (%)	8.25	3.44	0.79	3.29
P ₂ O ₅ (%)	0.00	1.55	1.59	8.04

db: on a dry basis; mf: on a minerals-free basis;

Table 2
Weight percent of the different components of the briquettes.

Briquette	BMR	BZF	BQS
Iron ore			
Fe _T	18.3	18.3	18.3
O _{red}	7.5	7.5	7.5
Gangue	1.3	1.3	1.3
Coal + charcoal			
Volatile matter (wt.% db)	20.2	14.8	12.1
Ash (wt.% db)	2.1	4.5	7.0
Fixed carbon (wt.%)	41.0	44.0	44.2
Binder			
CaO	2.4	2.4	2.4
Molasses	2.4	2.4	2.4
H ₂ O	4.8	4.8	4.8

briquette manufacture and properties, the coals were sieved in different size intervals and re-composed in order to prepare the coals for the blends. The size intervals were 3–2, 2–1, 1–0.5, 0.5–0.212 and <0.212 mm. The three intermediate intervals were in an amount of 25 wt.%, whereas the largest fraction was in a proportion of 8 wt.%, and the smallest one accounted for 17 wt.%. Coal QS had a larger proportion of the smallest and the largest fractions, which was compensated by 5 wt.% less of the fractions between 1 and 0.212 mm.

A mixture of molasses and CaO (1: 1) with a dilution factor of 2:1 was used as binder to ensure required strength in the briquettes before carbonization.

The iron-carbon composites were produced by cold briquetting in a Komarek B050 roll press machine using a force of 35 kN. The briquettes were produced with pillow-shape and dimensions of 39 mm length, 19 mm width and 15 mm thick. They were cured in an oven for 24 h at 35 °C (Fig. 1). The relative proportions of the components of the briquettes were: 58.8 wt.% of coal, 4.5 wt.% of Eucalyptus charcoal of Brazilian production, 27.1 wt.% iron ore and 9.6 wt.% binder. The optimum amount of binder added was previously determined with the set of solid constituents to be the minimum rate in the briquette that gives a composite with fully coated solid particles and sealed up voids, and with a resistance high enough for handling and transport.

Charcoal was incorporated in the briquettes to facilitate gasification and CO generation at a much lower temperature than the progressively transformed coal. The total amount of carbon source in the briquettes was adjusted considering that carbon should exceed the stoichiometric amount required for reducing iron ore and a carbon residue should be left to maintain the cohesion [8,9].

2.2. Carbonization tests

The carbonization was carried out in a laboratory electrical furnace (Fig. 1), using 20 briquettes per batch which were charged inside a retort and placed in the oven preheated at 250 °C. Each sample batch

was heated at 6.5 °C/min (± 0.3 °C) up to three different final temperatures which reflect the pronounced coal changes during its transformation to coke: 400 °C (pre-plastic stage of coal), 600 °C (semicoke) and 1000 °C (coke). The final temperature was then maintained for 60 min. After the test, the crucible was taken out of the furnace for cooling under 1 L/min N₂ flow.

Thermogravimetric tests were performed in a Netsch STA 409 PC Luxx thermal analyzer using a small block (7 × 15 × 15 mm) cut from the briquette weighting 1 g. The sample was heated from room temperature to 1000 °C at a heating rate of 4 °C/min under a N₂ flow of 100 mL/min.

2.3. Fe-coke briquettes' characterization

The main Fe phases within briquettes before and after carbonization were determined on samples crushed to 44 µm by X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy. A Siemens D500 X-ray diffractometer was used for obtaining the X-ray diffractograms using monochromatic CuKα 2θ radiation from 5° to 75°. The identification was performed with a Philips X-Pert Software. The Mössbauer spectroscopy was performed at room temperature using a constant acceleration electromechanical drive system with multichannel analyzer for collecting and storing the data. ⁵⁷Co in rhodium was used as a source, with nominal activity of 10 mCi.

Chemical wet analyses were performed following the method of Hughes et al. [16] to determine the metallization degree of the samples.

The mechanical characteristics of Fe-coke briquettes were evaluated via compression and drum tests. The compression tests were carried out in a universal testing machine Shimadzu Autograph AG-X 50 kN. The compression trials were done using 20 N preload and with constant crosshead speed of 0.1 mm/min and averaging four values. Drum tests were carried out in a I-type tube of 700 mm length and 130 mm diameter using a charge of 10 briquettes per test and a speed of 20 rpm. Mechanical strength of the briquettes was evaluated by the weight of

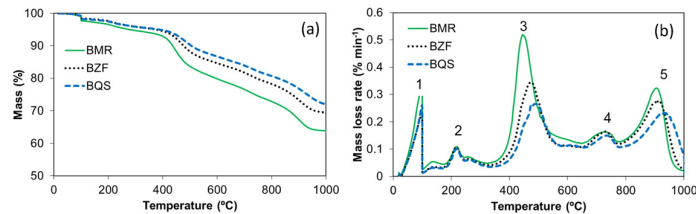


Fig. 2. Thermograms (a) and differential thermal curve (DTC) of the three briquetted samples (b) indicating the main processes associated to mass loss: 1 = loss of moisture; 2 = loss of volatile matter from binder and coal light components; 3 = loss of volatile matter from thermal cracking associated to the development of coal plasticity; 4 = reduction of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ to FeO; 5 = reduction of FeO to Fe⁰.

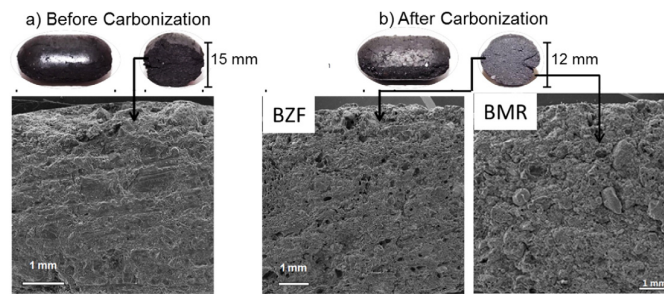


Fig. 3. Structure of briquettes under the scanning electron microscope-SEM before and after carbonization at 1000 °C.

material retained on a 10 mm sieve (CS10 index) and the production of fines <1 mm (CS1 index) after 100, 200, 300, 400, 500 and 600 revolutions [17].

Optical analyses were performed on half cut briquettes previously embedded in resin and polished. The assessment of the optical texture of the coke was carried out using an optical microscope with polarized light and 50× immersion oil objective, on the basis of 500 counts. The description of coke texture was adapted from ASTM D 5061, which divides the different optical textures in: isotropic, incipient anisotropy, circular or mosaic, lenticular, ribbon and organic inert. Besides, categories of charcoal and iron were counted.

3. Results and discussion

3.1. Raw materials' characterization

The main characteristics of the three coals and the charcoal used in the preparation of the briquettes are shown in Table 1. The coals MR and ZF have low to moderate ash content and low content in sulfur, whereas QS has relatively high ash and sulfur contents. The volatile matter contents vary as expected, decreasing with the increase in vitrinite reflectance. The charcoal has volatile matter content within the range of that of the coals, very low S and ash contents and comparatively higher O and lower H contents. All the coals are vitrinite-rich coals with moderate inertinite contents (close to 30%) and low liptinite contents in the lower rank coals and they have maximum Gieseler fluidity values (Fmax) below 100 ddp. The coals are within the rank interval of those used in the formulation of coking blends, but have too low Fmax values to be considered major components of the blends. The chemical composition of the coal ashes is dominated by SiO₂ with significant differences among the coals (35–51%), which are compensated mainly by some alkali oxides (CaO, MgO, Na₂O and K₂O), since

moderate variation is observed in Al₂O₃ (23–27%) and Fe₂O₃ (9–15%) contents. Although the differences in ash chemical composition, and especially in the concentration of some alkalis with strong catalytic activity [18], could be responsible for some differences in the reduction rate of iron ore, the strong catalytic effect of iron ore, added in amount of 27 wt.% would be masking any difference derived from the coal ash chemical composition. As expected, the charcoal is rich in alkalis, but its low amount in the briquettes and the low ash content of the charcoal would make negligible the catalytic effects promoted by the alkaline biomass ashes in the briquettes. The iron ore contains 67% of total iron, which is essentially hematite and minor amounts of wüstite (2.6%) and impurities such as SiO₂, Al₂O₃, CaO and MgO.

The bulk composition of the briquettes calculated according to the weight of each component and the proximate analyses of the fuels is shown in Table 2. The contents of total iron (Fe_T), reducible oxygen (O_{red}), gangue, CaO, molasses and H₂O were constant for all the samples whereas volatile matter, fixed carbon and ash varied for the different briquettes.

3.2. The Fe-coke briquettes carbonization behavior

The curves of mass loss and mass loss rate of the briquettes prepared with the three coals show similar profiles (Fig. 2). A first mass loss before 100 °C is due to moisture release, a second wide peak maximizing at 220 °C would mainly be attributed to the molasses decomposition [19] with contribution of weakly bonded volatile matter in coal and the third main peak, between 340 and 600 °C, is due to the release of volatile matter during coal pyrolysis and occurs simultaneously with the rheological transformations (plastic stage) [20,21]. The beginning of devolatilization and its maximum mass loss rates are slightly different for each briquette. The temperature at which the devolatilization starts as well as the peak of maximum mass loss rate varies with the rank of the coals [20,21]. The briquette BMR, produced with the lowest rank coal (Rr = 0.82%), starts the devolatilization at a lower temperature and experiences the greatest mass loss, being followed by BZF (Rr = 1.14%) and BQS (Rr = 1.35%). Furthermore, the mass losses observed for the briquettes until 600 °C are close to the values of volatile matter yield presented in Table 1. The devolatilization of charcoal would occur simultaneously with coal volatiles release [22–25]. Next significant mass loss occurs at around 730 °C (Fig. 2b), attributed to the increase of partial pressure of CO inside the briquettes, promoting the reduction of iron oxide with consumption of carbon. Besides that, mass losses from the resolidified semicoke (mainly hydrogen and small quantities of methane) would occur. The H₂ together with CO would contribute to the reduction of the iron oxides in the briquettes. With further increase in temperature the reduction of wüstite to metallic iron should become possible as indicated by the peak above 800 °C (Fig.

Table 3
Petrographic analysis of the Fe-coke briquettes obtained at 1000 °C, expressed in vol.%.

	BMR-1000	BZF-1000	BQS-1000
Matrix	69.0	53.3	40.4
Isotropic	68.0	24.2	9.4
Circular or mosaic	1.0	27.5	13.6
Lenticular	0.0	1.6	7.2
Ribbon	0.0	0.0	10.2
Organic inclusions	10.0	27.9	32.2
Organic inerts from coal	4.6	23.0	19.4
Charcoal	4.8	3.4	9.0
Others	0.6	1.6	3.8
Mineral matter from coal	1.6	0.6	1.4
Iron	19.4	18.2	26.0

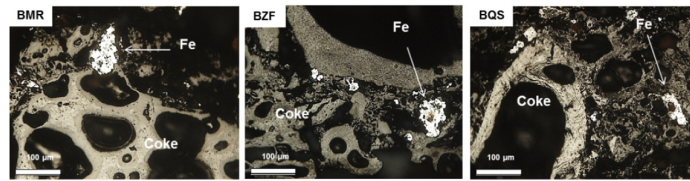


Fig. 4. Appearance through the optical microscope of the briquettes from the different coals carbonized at 1000 °C.

2b), this peak being greater and centered at lower temperature for the lowest rank coal.

During carbonization up to 400 °C the water release and binder decomposition produce development and/or enhancement of cracks and fissures in the briquettes. The most important structural changes occur at the temperature at which coal devolatilization has been completed. Minor differences between briquettes carbonized at 600 and 1000 °C are identified via SEM analysis and the highest temperature briquettes show a significant cohesion degree and the development of porosity as it can be observed in Fig. 3. The latter is particularly enhanced in the briquette from the highest fluidity coal (Fig. 3b).

3.3. The carbon matrix texture of the Fe-coke briquettes

During the thermochemical changes of the briquettes, each coal (MR, ZF and QS) generates a coke with important differences in terms of optical texture (Table 3), which are illustrated in Fig. 4. The carbon matrix from the lowest rank coal MR shows mostly an isotropic or incipient anisotropic optical texture, whereas the intermediate rank coal has a more balanced composition of isotropic and circular or mosaics, and the highest rank coal have the largest variety of optical textures. According to the petrographic composition of the parent coals the amount of inclusions identified in the briquettes does not keep a good relationship with the inertinite content in the raw coal since the amount of inertinite was around 30% and the amount of organic inerts in the briquettes range from 10 to 32%. The low amount of inerts in the carbonized briquettes BMR at 1000 °C and the consequently high amount of carbon matrix are surely due to the difficulties to distinguish isotropic matrix and inclusions in coals whose vitrinite often yield isotropic optical texture [26]. In the case of BZF and BQS the inert contents in the briquettes are closer to the inertinite content in coal. The higher amount of inorganic components in BQS could be due to the contribution of pyrite, since this coal is the one with the highest S and ash content and is also the one with a higher proportion of metallic minerals.

The degree of anisotropy of the carbon matrix can be related with properties like mechanical strength and reactivity [27,28]. In general, the larger the anisotropic domains, the lower are the coke mechanical strength and reactivity.

The charcoal added to the briquettes can be distinguished from the inclusions on the basis of the undeformed cell cavities and sharp edges [29]. The amounts of distinguishable charcoal in the carbonized briquettes range between 3.5 and 9%. It should be kept in mind that the carbonaceous components and also the metallic oxides lose volatiles during carbonization and that the petrographic quantification is done by volume instead of weight.

If the size of the optical texture shown in Table 3 is compared with that of the cokes prepared by the box test from the same coals and using stamped charge [26], the results indicate a reduction of optical texture size probably caused by the catalytic effect of the iron ore and/or the CaO using as binder. Although a quantitation of the local catalytic effects is very difficult, the images of Fig. 4 show darker rims in the matrix surrounding the pores in BMR and smaller optical textures in the vicinity of metallic elements.

3.4. The Fe-coke briquettes mechanical strength

Fig. 5 shows the results obtained from the mechanical compression tests carried out for briquettes before and after carbonization. The compression rupture strength of the non-carbonized briquettes and those treated at 400 °C are very similar for all coals used, varying between 167 and 201 N. That indicates that even after the decomposition of the binder between 130 and 220 °C the briquettes kept its structural integrity. The increase in carbonization temperature up to 600 °C clearly enhances the compression rupture strength of the briquettes, attributable to the transformations leading to the formation of semicoke. This increase in compression strength is sharper for the briquettes produced from coals with higher maximum fluidity (Table 1), BZF being the briquettes with the highest compression strength at this temperature. Further increase in the carbonization temperature up to 1000 °C only produces briquettes more resistant to compression when the highest-rank coal QS is a component of the briquettes. The remaining series of briquettes, BMR and BZF, maintain the resistance achieved at 600 °C. The briquettes made up of the lowest-rank coal MR show the lower compressive rupture strength after treatment at 1000 °C, followed by the briquettes BZF and BQS. For comparison, usual metallurgical cokes have compressive strength of 2000 N [7]. The additional increase of compression strength above 600 °C exhibit by briquettes BQS could be explained by a secondary devolatilization and further raise in coke structure organization that occur with the increase of temperature up to 1000 °C, but this increase is only significant in the briquettes from the highest rank coal and with the largest optical texture size.

The cold mechanical strength of the non-carbonized briquettes gives a guideline on their resistance to provide a better handling and transport of the briquettes with the minimum generation of fines. Fig. 6 shows a similar mechanical behavior of the green briquettes regardless of the parent coal. The CS10 index (>10 mm in size) after 100

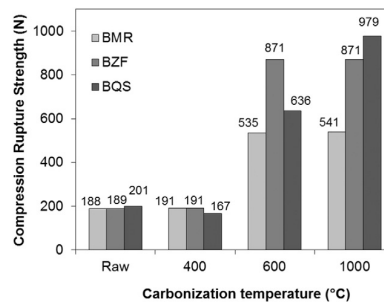


Fig. 5. Compression rupture strength for Fe-coke briquettes.

Table 2
Weight percent of the different components of the briquettes.

Briquette	BMR	BZF	BQS
Iron ore			
Fe _T	18.3	18.3	18.3
O _{red}	7.5	7.5	7.5
Gangue	1.3	1.3	1.3
Coal + charcoal			
Volatile matter (wt.% db)	20.2	14.8	12.1
Ash (wt.% db)	2.1	4.5	7.0
Fixed carbon (wt.%)	41.0	44.0	44.2
Binder			
CaO	2.4	2.4	2.4
Molasses	2.4	2.4	2.4
H ₂ O	4.8	4.8	4.8

briquette manufacture and properties, the coals were sieved in different size intervals and re-composed in order to prepare the coals for the blends. The size intervals were 3–2, 2–1, 1–0.5, 0.5–0.212 and <0.212 mm. The three intermediate intervals were in an amount of 25 wt.%, whereas the largest fraction was in a proportion of 8 wt.%, and the smallest one accounted for 17 wt.%. Coal QS had a larger proportion of the smallest and the largest fractions, which was compensated by 5 wt.% less of the fractions between 1 and 0.212 mm.

A mixture of molasses and CaO (1: 1) with a dilution factor of 2:1 was used as binder to ensure required strength in the briquettes before carbonization.

The iron-carbon composites were produced by cold briquetting in a Komarek B050 roll press machine using a force of 35 kN. The briquettes were produced with pillow-shape and dimensions of 39 mm length, 19 mm width and 15 mm thick. They were cured in an oven for 24 h at 35 °C (Fig. 1). The relative proportions of the components of the briquettes were: 58.8 wt.% of coal, 4.5 wt.% of Eucalyptus charcoal of Brazilian production, 27.1 wt.% iron ore and 9.6 wt.% binder. The optimum amount of binder added was previously determined with the set of solid constituents to be the minimum rate in the briquette that gives a composite with fully coated solid particles and sealed up voids, and with a resistance high enough for handling and transport.

Charcoal was incorporated in the briquettes to facilitate gasification and CO generation at a much lower temperature than the progressively transformed coal. The total amount of carbon source in the briquettes was adjusted considering that carbon should exceed the stoichiometric amount required for reducing iron ore and a carbon residue should be left to maintain the cohesion [8,9].

2.2. Carbonization tests

The carbonization was carried out in a laboratory electrical furnace (Fig. 1), using 20 briquettes per batch which were charged inside a retort and placed in the oven preheated at 250 °C. Each sample batch

was heated at 6.5 °C/min (± 0.3 °C) up to three different final temperatures which reflect the pronounced coal changes during its transformation to coke: 400 °C (pre-plastic stage of coal), 600 °C (semicoke) and 1000 °C (coke). The final temperature was then maintained for 60 min. After the test, the crucible was taken out of the furnace for cooling under 1 L/min N₂ flow.

Thermogravimetric tests were performed in a Netsch STA 409 PC Luxx thermal analyzer using a small block (7 × 15 × 15 mm) cut from the briquette weighting 1 g. The sample was heated from room temperature to 1000 °C at a heating rate of 4 °C/min under a N₂ flow of 100 mL/min.

2.3. Fe-coke briquettes' characterization

The main Fe phases within briquettes before and after carbonization were determined on samples crushed to 44 μm by X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy. A Siemens D500 X-ray diffractometer was used for obtaining the X-ray diffractograms using monochromatic CuKα 2θ radiation from 5° to 75°. The identification was performed with a Philips X-Pert Software. The Mössbauer spectroscopy was performed at room temperature using a constant acceleration electromechanical drive system with multichannel analyzer for collecting and storing the data. ⁵⁷Co in rhodium was used as a source, with nominal activity of 10 mCi.

Chemical wet analyses were performed following the method of Hughes et al. [16] to determine the metallization degree of the samples.

The mechanical characteristics of Fe-coke briquettes were evaluated via compression and drum tests. The compression tests were carried out in a universal testing machine Shimadzu Autograph AG-X 50 kN. The compression trials were done using 20 N preload and with constant crosshead speed of 0.1 mm/min and averaging four values. Drum tests were carried out in a I-type tube of 700 mm length and 130 mm diameter using a charge of 10 briquettes per test and a speed of 20 rpm. Mechanical strength of the briquettes was evaluated by the weight of

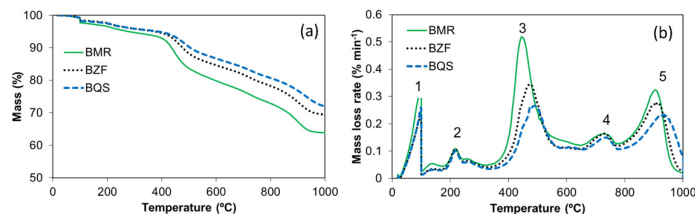


Fig. 2. Thermograms (a) and differential thermal curve (DTC) of the three briquetted samples (b) indicating the main processes associated to mass loss: 1 = loss of moisture; 2 = loss of volatile matter from binder and coal light components; 3 = loss of volatile matter from thermal cracking associated to the development of coal plasticity; 4 = reduction of Fe₂O₃ and Fe₃O₄ to FeO; 5 = reduction of FeO to Fe⁰.

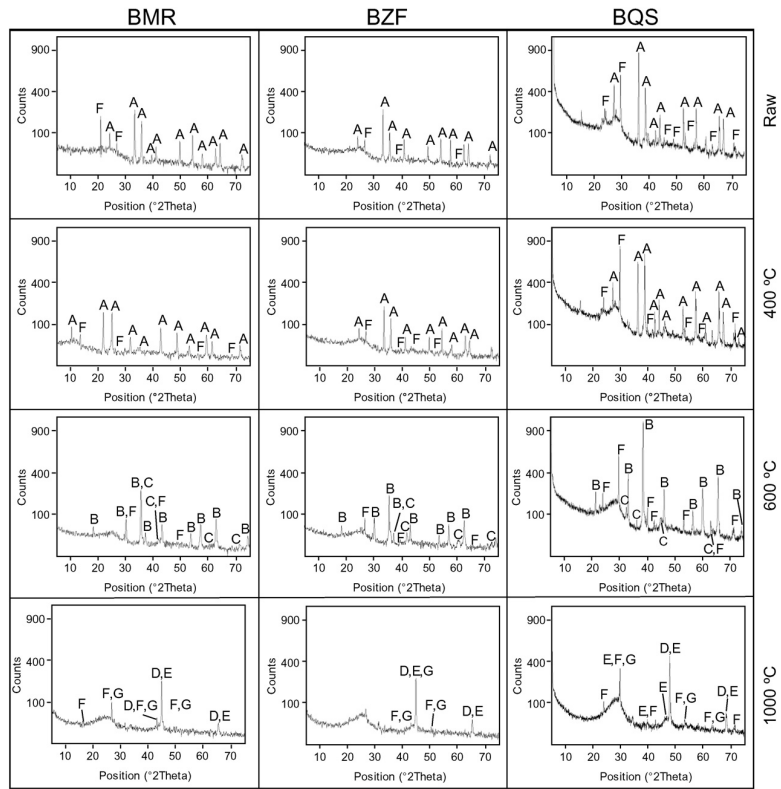


Fig. 7. X-ray diffractograms for briquettes produced at room temperature and after carbonization test at 400, 600 and 1000 °C. A = hematite; B = magnetite; C = wüstite; D = metallic iron; E = iron carbides; F = quartz; G = graphite.

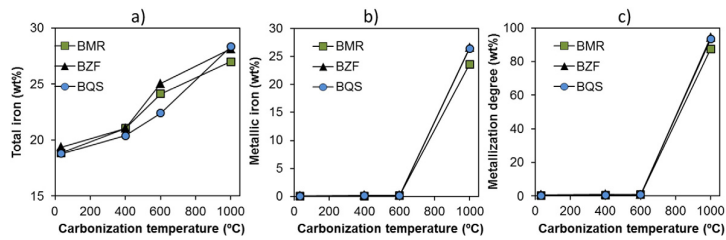


Fig. 8. Iron phases in the raw briquettes and after carbonization at 400, 600 and 1000 °C determined by chemical wet analysis: a) total iron; b) metallic iron and c) metallization degree.

carbonized briquettes as it is shown in Fig. 7. From the X-ray diffractograms, the presence of quartz and a broad graphite band is clearly identified. Although the amount of SiO₂ in the iron ore is low (Table 2), the presence of quartz in all XRD patterns is not surprising, since quartz is present in the mineral matter of coals and exhibits high crystallinity which remains after carbonization. XRD also provides additional information of the transformation of the carbon in the briquettes. Graphite is also identified in the briquettes carbonized at 1000 °C, whose presence indicates that carbon textures of coke in the briquettes begin to be transformed by graphitization which seems to occur at a relatively mild temperature. In such conditions, catalytic effects of iron dispersed in the carbon matrix increase the tendency towards graphitization. Graphitization is considered to start with the release of hydrogen, which allows for the arrangement of the graphitic planes approaching to each other [31].

The results of chemical wet analyses as the amount of total iron (Fig. 8a), metallic iron (Fig. 8b) and metallization degree (Fig. 8c) are similar to those of Mössbauer spectroscopy, although they have a lower degree of detail. The total iron tends to be concentrated in the briquettes as consequence of the mass loss due to moisture release, binder decomposition and release of volatile matter and oxygen from the iron oxides. As previously observed by spectroscopic techniques, metallic iron is only observed in the briquettes carbonized at 1000 °C. The metallization degree achieved values of 87.5 (BMR), 93.3 (BQS) and 94.4% (BZF). Although different from the complete metallization derived from the Mössbauer spectroscopy, these results can be considered reliable, since the presence of iron carbides in the metallic iron can interfere in the values, decreasing the expected results.

4. Conclusions

The thermogravimetric experiments together with the laboratory-scale carbonization tests of Fe-carbon briquettes allowed a detailed evaluation of the iron ore reduction as a function of the temperature. After the coal-coke transformation, the two DTG peaks at 750 °C and 900–950 °C were associated to the reduction of iron forms, Fe₃O₄ → FeO and FeO → Fe⁰, respectively. Although all the coals tested have a low Gieseler maximum fluidity, the degree of cohesion of the briquettes was better for those produced from coals with the highest maximum fluidity. The mechanical resistance in a drum test was higher for briquettes carbonized at higher temperature and for those prepared from coals with a higher maximum fluidity.

The size of the optical textural components of the briquettes is markedly affected by the coal rank, increasing the size of anisotropic carbon as the rank of the coal increased. Nevertheless the size of the optical texture was smaller when it is compared with the optical texture of coke prepared from the same coal. This fact indicates some catalytic effects of the iron-bearing material that would have higher reactivity than the typical metallurgical coke from the same coal.

Acknowledgement

This work has been financed through a bilateral Spain (MICINN)-Brazil (CNPq) project PIB2010BZ-00418. The support of the Post-Graduation Program in Mining, Metallurgical and Materials Engineering (PPGE3M) from Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS) project CNPq 551374/2010-1 is also acknowledged.

References

[1] H. Konishi, K. Ichikawa, T. Usui, Effect of residual volatile matter on reduction of iron oxide in semi-charcoal composite pellets, *ISIJ Int.* 50 (2010) 386–389.
[2] J.P. Birat, F. Hanrot, ULCOS: The European steel industry's effort to find breakthrough technologies to cut its CO₂ emissions significantly, *EU/Asia Workshop on Clean Production and Nanotechnologies*, Seoul, 1999 (<http://www.ulcos.org/en/press.php> Accessed 17.01.2016).

[3] N. Takeda, Development of ferro-coke process for mitigating CO₂ emissions in ironmaking, IEAGHG/IEIS Iron & Steel Industry CCUS & Process Integration Workshop, Tokyo, November 2013 (Accessed 17.01.2016. http://www.ieaghg.org/docs/General_Docs/Iron%20and%20Steel%20%20secured%20presentations/2_1120%20Kanji%20Takeda.pdf).

[4] F. Hanrot, D. Sert, J. Delinchant, R. Pietruck, T. Bürgler, A. Babich, M. Fernández, R. Alvarez, M.A. Díez, CO₂ mitigation for steelmaking using charcoal and plastics wastes as reducing agents and secondary raw materials, RECI-MAT09, 1st Spanish National Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-Energy, F. A. López, F. Puertas, F. J. Alguacil, A. Guerrero (Eds.), (Madrid, Spain. Available at Digital CSIC: <http://hdl.handle.net/10261/18433>).

[5] M. Naito, A. Okamoto, K. Yamaguchi, T. Yamaguchi, Y. Inoue, Improvement of blast furnace reaction efficiency by temperature control of thermal reserve zone, *Nippon Steel Technical Report* 94, 2006.

[6] S. Nomura, H. Ayukawa, H. Kitaguchi, T. Tahara, S. Matsuzaki, S. Koizumi, Y. Ogata, T. Nakayama, T. Abe, Improvement in blast furnace reaction efficiency through the use of highly reactive calcium rich coke, *ISIJ Int.* 45 (2005) 316–324.

[7] S. Nomura, S. Naito, K. Yamaguchi, Post-reaction strength of catalyst-added highly reactive coke, *ISIJ Int.* 47 (2007) 831–839.

[8] K. Higuchi, S. Nomura, K. Kunitomo, H. Yokoyama, M. Naito, Enhancement of low-temperature gasification and reduction by using iron-coke in laboratory scale tests, *ISIJ Int.* 51 (2011) 1308–1315.

[9] A. Takashi, F. Kiyoshi, F. Hidekazu, Development of carbon iron composite process, *IFE Technical Report* 13, 2009.

[10] The Technical Society, The Iron and Steel Institute of Japan, Production and technology of iron and steel in Japan during 2012, *ISIJ Int.* 53 (2013) 927–934.

[11] Y. Tanaka, T. Ueno, K. Okumura, S. Hayashi, Reaction behavior of coal rich composite iron ore hot briquettes under load at high temperatures until 1400 °C, *ISIJ Int.* 51 (2011) 1240–1246.

[12] K. Takeda, H. Sato, T. Anyashiki, T. Sato, H. Fujimoto, H. Sumi, A. Watanabe, M. Sato, K. Higuchi, M. Hamaguchi, Y. Ujizawa, Pilot plant scale development of an innovative ironmaking process for usage of low graded raw materials and CO₂ mitigation, The 6th International Congress on the Science and Technology of Ironmaking – ICSTI, Rio de Janeiro 2012, pp. 710–721.

[13] A. Uchida, T. Kanai, Y. Yamazaki, H. Hiraki, Y. Saito, H. Aoki, N. Komatsu, N. Okuyama, M. Hamaguchi, Quantitative evaluation of effect of hyper-coal on ferro-coke strength index, *ISIJ Int.* 53 (2013) 403–410.

[14] A. Babich, D. Senk, H.W. Gudenau, Effect of coke reactivity and nut coke on blast furnace operation, *Ironmak. Steelmak.* 36 (2009) 222–229.

[15] V.I. Loginov, S.M. Solomatin, A.T. Korzh, Experimental melts with blast furnaces charged with mixture of coke and sinter, *Metallurgist* 20 (1976) 245–250.

[16] H. Hughes, J. Davey, B.D. Sumnerhill, The Determination of Metallic Iron Oxides Reduced Ores, British Steel Corporation, London, 1976.

[17] M.A. Díez, R. Alvarez, J.L.G. Cimadevilla, Briquetting of carbon-containing wastes from steelmaking for metallurgical coke production, *Fuel* 114 (2013) 216–223.

[18] J.T. Price, J.F. Grandsen, M.A. Khan, Effect of the Properties of Western Canadian Coals on their Coking Behaviour, Coke Reactivity and its Effect on Blast Furnace Operation, AIME, Warrendale, USA 1990, pp. 89–105.

[19] H. Ollrich, The molasses, *Fermentation Technologist*, Institut für Zuckerindustrie, Berlin, Germany, 1963.

[20] C. Barriocanal, M.A. Díez, R. Alvarez, M.D. Casal, C.S. Ganga, On the relationship between coal plasticity and thermogravimetric analysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 67 (2003) 23–40.

[21] M.J.G. Alonso, D. Alvarez, A.G. Borrego, R. Menéndez, G. Marbán, Systematic effects of coal rank and type on the kinetics of coal pyrolysis, *Energy Fuel* 15 (2001) 413–428.

[22] M.A. Díez, R. Alvarez, M. Fernández, Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals, *Fuel* 96 (2012) 306–313.

[23] M.A. Díez, A.G. Borrego, Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends, *Fuel* 113 (2013) 59–68.

[24] S. Kokonya, M. Castro-Díaz, C. Barriocanal, C.E. Snape, An investigation into the effect of fast heating on fluidity development and coke quality for blends of coal and biomass, *Biomass Bioenergy* 56 (2013) 295–306.

[25] J.G. Pohlmann, E. Osório, A.C.F. Vilela, M.A. Díez, A.G. Borrego, Integrating physico-chemical information to follow the transformations of biomass upon torrefaction and low-temperature carbonization, *Fuel* 131 (2014) 17–27.

[26] A. Guerrero, M.A. Díez, A.G. Borrego, Effect of volatile matter release on optical properties of macerals from different rank coals, *Fuel* 114 (2013) 21–31.

[27] H. Marsh, D.E. Clarke, Mechanisms of formation of structure within metallurgical coke and its effect on coke properties, *Erdöl und Kohle* 39 (1986) 113–122.

[28] R.J. Gray, K.F. Devanney, Coke carbon forms: microscopic classification and industrial applications, *Int. J. Coal Geol.* 6 (1986) 277–297.

[29] A. Guerrero, M.A. Díez, A.G. Borrego, Influence of charcoal fines on the thermoplastic properties of coking coals and the optical properties of the semicoke, *Int. J. Coal Geol.* 147–148 (2015) 105–114.

[30] B.D. Flores, I.V. Flores, M.C. Bagatini, E. Osório, A.C.F. Vilela, Study on reducing and melting behavior of mill scale/petroleum coke blend, *Tecnología em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 10, 2013, p. 365.

[31] J.W. Patrick, A. Walker, Porosity and Strength of Carbon Materials, in: J.W. Patrick (Ed.), *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*, Edward Arnold 1995, pp. 195–208 Chap. 7.



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel Processing Technology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/fuproc

Research article

Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity



Bruno D. Flores^{a,*}, Ismael V. Flores^a, Adrià Guerrero^{b,a}, Daniel R. Orellana^a, Juliana G. Pohlmann^a, Maria A. Diez^b, Angeles G. Borrego^b, Eduardo Osório^a, Antônio C.F. Vilela^a

^a Federal University of Rio Grande do Sul (UFRGS), Iron and Steelmaking Laboratory (LASID), PO Box 15021, 91501-970, Porto Alegre, Brazil

^b Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Francisco Pintado Fe, 26, 33011, Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 January 2016
Received in revised form 5 April 2016
Accepted 6 April 2016
Available online 14 April 2016

Keywords:

Charcoal
Coke
Coke reactivity
Thermogravimetry - TGA

ABSTRACT

The aim of this work was to investigate the effect that adding charcoal to a coking coal has upon the CO₂ reactivity and structure of cokes produced at a laboratory scale. Charcoal was added to a vitrinite-rich medium volatile coking coal in three amounts (3, 5 and 8 wt%) and in two different particle size ranges (below 1 mm and between 3 and 4 mm) and carbonization was conducted in a laboratorial scale coke oven. Thermogravimetric analyses were used to assess coke reactivity towards CO₂ under isothermal and nonisothermal conditions. Morphological analyses via optical and scanning electron microscopies using samples from before and after gasification were also carried out. It was found that controlling the amount and the particle size of charcoal added, coke reactivity did not differ considerably from the reference coke, although the TGA indicated that the addition of charcoal has the tendency to increase coke reactivity. The main structural changes due charcoal addition were the increase of coke surface area and the decrease of its structural order, justifying the noticed increase of coke reactivity.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metallurgical coke, obtained by carbonizing an appropriate blend of coals at temperatures up to 1100 °C is the most suitable agent for reducing iron oxides in blast furnaces. In recent years, the international coking coal market has experienced considerable volatility, giving rise to a notorious variability in coal prices and problems related to supply [1]. In addition, CO₂ emissions from the ironmaking process account for about 70% [2–4] of all those from the steel industry, because of the large amounts of fossil fuels used as both heat source and reducing agent in the process.

In this context, numerous techniques and technologies have been proposed to reduce production costs and the environmental impact involved in the ironmaking process. Among the various proposed strategies, the use of biomass as an additive for cokemaking was brought up in recent years as a way to produce low-cost coking blends and a reduction in CO₂ emissions [1,5–13].

One of the issues that come to mind due to adding biomass in coal blends is the reduction of coal rheology. Fundamental studies [1,5–8,14] found that the extent of fluidity reduction depends on the type, particle size, quantity and thermal treatment of the added biomass. Therefore, coke quality should not just be affected by the inherent differences between coke and biomass, but also by the lessening of coal fluidity which could alter coke formation phenomena and hence its structure [8].

In what concerns coke quality, Montiano et al. [7] and Ueki et al. [9] reported a decrease in coke cold strength proportional to the quantity and particle size of biomass. In terms of reactivity, many studies showed that the introduction of woody biomasses in coal blends significantly increased the CO₂ reactivity of coke [1,7,10–13]. Macphee et al. [10] observed that the addition of fine-sized charcoal had a stronger negative effect on CRI and CSR than that of coarse charcoal. The authors considered that fine charcoal dispersed calcium from its mineral matter into coke structure more homogeneously, therefore generating a bigger catalytic effect on gasification. Moreover, Ng et al. [11] and Diez et al. [12] identified a decrease in the threshold temperature of Boudouard reaction between 50 and 100 °C for addition of 2–5% of biomass, considerably increasing coke reactivity. According to Diez et al. [12], the oxygen content and functionality, the ash composition and the isotropic porous nature of the biomasses, the inhibition of fluidity development in the carbonized blend and the microporosity of the cokes, all contribute to explain the increase in CO₂ reactivity of the cokes with addition of biomass.

This work describes the initial part of a long term study which looks forward to incorporating charcoal into industrial coking blends. Thus, the aim of the present work was to investigate the effect that adding charcoal to a coking coal has upon the CO₂ reactivity and structure of cokes produced at a laboratory scale (oven of 1 kg capacity). The charcoal was added to a single coal instead of a coal blend to reduce the effects of coal heterogeneity, facilitating the identification of charcoal addition effects. Thermogravimetry was used to perform coke gasification under dynamic and isothermal conditions using blocks of cokes instead of pulverized sample, which is more common in TGA tests [11,12].

* Corresponding author.

E-mail address: bruno.flores@ufrgs.br (B.D. Flores).

Such approach combined with microscopy was used to verify if the added charcoal particles were consumed prior to coke matrix.

2. Experimental

2.1. Materials

A USA vitrinite-rich medium volatile coking coal was selected and used to prepare blends with different amounts of charcoal. The charcoal used in this study was industrially produced from the carbonization of eucalyptus wood in Brazil, and it consists of fines (particles under 20 mm) generated during the particle size adjustment for charcoal utilization in small blast furnaces. Therefore such material can be in special cases considered a waste material.

2.2. Coal blends and carbonization procedure

In order to compare the effect of charcoal particle size in coke reactivity, the charcoal was milled and separated in two particle size distributions: below 1 mm, named as *fine charcoal* and between 3 and 4 mm, named *coarse charcoal*. These charcoal fractions were individually added in amounts of 3, 5 and 8 wt% to the coking coal with particle size approximately 80% below 2.83 mm.

The carbonization of the individual coking coal and coal/charcoal blends was carried out in a laboratory scale oven. Charges of 1 kg with bulk density of 800 kg/m³ and 8 wt% of moisture content were introduced into a preheated oven at 500 °C and then heated at 3 °C/min up to 1000 °C. The temperature in the centre of the coal charge was monitored and it reached 1000 °C, remaining at this temperature for 1 h. After the end of the experiment, the coke was removed from the retort and quenched on water. The coke samples were identified as: CA (individual coke used as a reference), ChF-3, 5 and 8 (cokes with addition of *fine charcoal*) and ChC-3, 5 and 8 (cokes with addition of *coarse charcoal*), where the numbers correspond to the charcoal content added to each mixture.

2.3. Coke gasification

Thermogravimetric analyses (TGA) were used to assess coke reactivity towards CO₂. Small coke pieces were carefully shaped with diamond saw in a cubic form, with 10 mm edge and 850 ± 20 mg weight. The use of coke lumps for TGA rather than powder was preferred in order to preserve the original size of charcoal particles and its relation and distribution in coke matrix. Likewise, the preparation process to obtain a powder sample could expose charcoal particles that would be previously in a gasification free region (inner areas of coke matrix), increasing the surface available for reaction and hence coke reactivity.

Coke reactivity was measured under isothermal and nonisothermal conditions: i) isothermal test was measured by heating the coke samples at 30 °C/min from room temperature up to 1000 °C at a nitrogen flow of 150 mL/min. Afterward, the nitrogen was switched to CO₂ with the same flow and the temperature was kept at 1000 °C for 180 min; ii) nonisothermal test was measured by heating the coke samples at 30 °C/min from room temperature up to 1000 °C and then cooled down to 700 °C, under a nitrogen flow of 150 mL/min. The nitrogen was switched to CO₂ and temperature was increased to 1000 °C at 3 °C/min. The isothermal test was drawn to compare the effect of charcoal addition on coke reactivity, while the nonisothermal test was used to assess the gasification threshold temperature.

Plots of weight loss and weight loss rate were obtained for both experimental conditions and coke conversion and apparent reaction rate (ARR) were calculated according to Eqs. (1) and (2).

$$\text{Conversion} = \left(1 - \frac{(m_0 - m_t)}{m_0} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

$$\text{ARR} = - \frac{1}{m_0} \cdot \frac{dm}{dt} \quad (2)$$

where m_0 is the initial weight after release of moisture and volatile matter, m_t is the instantaneous weight and dm/dt is the first derivative of weight loss curve. The weight of samples was used in ash-free basis. Therefore, coke conversion is given in percentage and apparent reaction rate is given in 1/min. The conversion and the apparent reaction rate for each sample in both experimental conditions were calculated based on the average of two tests. The differences between the duplicates were always within ±2%.

For comparison reasons, the charcoal particles size ranges added to coke production were submitted to CO₂ gasification tests (30 ± 0.5 mg) in isothermal conditions.

2.4. Coke structure

2.4.1. Scanning electron microscopy

Coke structure and charcoal incorporation into coke matrix were assessed by scanning electron microscopy (SEM). The observations were carried out on the surface of the same samples used in thermogravimetric tests before and after 20 and 180 min of isothermal gasification. Such analysis intended to show the general differences between coke matrix and charcoal, as well as the common observed changes due char addition on coke gasification. Thus, a quantitative analysis by SEM was out of the scope of this study.

2.4.2. Coke optical texture

The analysis of coke optical texture was performed according to the procedures described in ASTM D5061. Basically the analysis consists on investigating the surface of polished coke samples using a reflected light microscope, in which 500 point counts (observations) are recorded. The coke texture nomenclature used in this work was described by Gray in 1991 [15] and is presented in Table 3. This classification divides coke matrix textures into: isotropic, incipient, circular, lenticular and ribbon; the latter three categories are subdivided according to texture size (fine, medium and coarse). Inclusions were divided into organic inerts and non coked vitrinite. Inorganic inerts composed by mineral matter were counted separately and not reported. In this study the classification was modified to differentiate organic inerts from coal and charcoal. Once it is difficult to assign unequivocally the origin of organic inert inclusions (inertinite or charcoal), the relief of the charcoal inerts and the fact that they are strictly isotropic [8] have been used to distinguish them from inertinite. Thus, subclasses were added to the organic inert classification dividing them into low or high relief. The organic inert low relief is mainly derived from semifusinite and macrinite, while high relief is mainly derived from charcoal, although some inertodetrinite and fusinite may be part of both low and high relief components.

2.4.3. Coke surface area analysis

Coke surface area was determined from gas adsorption isotherms, using N₂ at 77 K and CO₂ at 273 K as adsorptives with a Quantachrome Nova 2200e equipment. Coke samples (<75 μm) and charcoal (<1 mm and between 3–4 mm) were vacuum degassed for 20 h, at 300 °C and 90 °C, respectively, prior to gas adsorption. These temperatures are not expected to modify the coke and charcoal structures. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory was applied to N₂ adsorption data to describe mesopore surface area and the Dubinin-Radushkevich (DR) method was applied to CO₂ isotherms up to P/P₀ of 0.035 to evaluate micropore surface area.

3. Results

The characteristics of the coal and charcoal used in the carbonization tests are shown in Table 1. The coal is a prime quality vitrinite-rich coking coal with <10% ash yield, <1% S content, volatile matter yield of 21% and Gieseler maximum fluidity of 994 ddpm. Compared with the coal, the charcoal has some higher volatile matter yield, half of the ash yield and very low S content, the latter two features being advantageous from the viewpoint of coke quality. The ultimate analysis indicates higher C and also H and N contents and significantly lower O content in the coal than in the charcoal. The ash chemistry was not very distinct, both coal and charcoal were comprised by aluminosilicates and had similar iron and Na₂O contents. The amount of CaO and MgO were higher in the charcoal whereas K₂O and P₂O₅ contents were lower. According to other studies [10,12], the chemical composition of charcoal (from hardwood) ashes is dominated by calcium and iron oxides. Such difference could be explained by the fact that the charcoal used in this study is a remaining material of industrial particle size adjustment and contamination due to its industrial handling can be expected, increasing the content of aluminosilicates.

3.1. Effect of charcoal on coke reactivity

The graphics presented in Fig. 1 (a) and (b) show the conversion curves and the apparent reaction rate obtained from isothermal experiments for coke samples with addition of *fine* and *coarse* charcoal, respectively. Table 2 lists some important parameters extracted from these experiments and from charcoal gasification tests.

The graphics in Fig. 1 demonstrate that the reactivity profiles of all coke samples exhibit similarities. At the beginning of gasification (within 10 min), the reaction rates achieve maximum values (ARR_{max}, Table 2) for all studied samples. This first stage is followed by a gradual reduction on the rate of coke consumption up to the point in which the rates stabilizes, in values near to ARR = 1 × 10⁻³ min⁻¹. After this period all samples seem to be consumed at a similar rate. *Fine charcoal* presented an ARR_{max} approximately two times higher than *coarse charcoal*, both several times higher than those of coke samples.

Table 1
Coal and charcoal characterization.

		Unit	Coking coal	Charcoal
Proximate	Volatile matter	(wt% db)	21.0	24.2
	Ash		9.2	4.5
	Fixed carbon		69.8	71.3
Ultimate	S	(wt% daf)	0.71	0.04
	C		88.9	80.7
	H		5.4	3.3
	N		2.6	0.7
	O		2.0	15.3
Ash composition	SiO ₂	(wt%)	50.07	52.50
	Al ₂ O ₃		31.27	23.70
	Fe ₂ O ₃		7.29	8.02
	CaO		2.47	4.97
	K ₂ O		2.71	1.32
	Na ₂ O		0.57	0.68
	TiO ₂		1.70	0.92
	MgO		0.94	1.26
	P ₂ O ₅		1.04	0.24
	SO ₂		1.75	2.73
Petrography	Rr	(%)	1.34	-
	Vitrinite	(vol% mmf)	81.5	-
	Liptinite		0.0	-
	Semifusinite		7.9	-
	Other inertinites		10.6	-
Rheology	Max. Gieseler fluidity	ddpm	944	-
	Free swelling index		7	-

db = dry basis; daf = dry-ash-free basis; mmf = mineral matter free; ddpm = dial division per minute.

The increase in charcoal content had an important effect on coke apparent reaction rate. It is noticeable in Fig. 1 (a) that when *fine* charcoal increases from 0 to 8%, the maximum apparent reaction rate (ARR_{max}) is nearly duplicated (Table 2). Additionally, it can be observed that in general the greater the charcoal content, the higher the ARR values up to stabilization point. The conversion values obtained at the end of the gasification experiments (Conversion_{180 min}) were strongly influenced by the reaction rate in the first stage of test. Once again comparing the reference coke to cokes with 8% of *fine* and *coarse* charcoal, the increase in final conversion was 32% and 14%, respectively.

Although the general trend of charcoal addition was to increase coke conversion; samples with 3% of *fine* charcoal and 3 and 5% of *coarse* charcoal presented a final conversion close (<8% difference) to the reference coke.

3.2. Effect of charcoal on gasification threshold temperature

Fig. 2 presents the conversion (a-b) throughout the thermogravimetric experiments under nonisothermal conditions for the coke samples with addition of *fine* and *coarse* charcoal, respectively. The observed differences in conversion of the two series of coke samples are negligible below 850 °C.

Above this temperature the addition of charcoal (*fine* or *coarse*) results in a higher coke conversion, for any given temperature. The effects of charcoal addition on the gasification threshold temperature become evident when analyzing the relationship between apparent reaction rate and temperature (Fig. 2 (c-d)). The ARR for both series of coke samples are close to zero up to 800 °C, showing that coke gasification does not occur in an appreciable manner below this temperature. The effects of *fine* charcoal addition on ARR could be appreciated above 820 °C, where for a given temperature the higher the charcoal content, the greater the gasification rate. This trend is also observed for the cokes produced with the addition of *coarse* charcoal, nevertheless, significant differences between the reference coke and the other samples were only appreciable above 800 °C.

In general, nonisothermal experiments indicate that cokes with charcoal addition have a lower initial temperature of reaction when compared to reference coke. As a comparative measurement of changes on gasification threshold temperature caused by charcoal addition, an arbitrary apparent reaction rate (0.25 × 10⁻³ min⁻¹) was chosen and marked as a straight horizontal line in Fig. 2 (c-d). The reference coke CA achieved the chosen reaction rate only when the temperature reached 910 °C (Fig. 2c) while cokes with 3% and 8% of *fine charcoal* reached the same ARR at 874 °C and 853 °C, respectively. The same comparison made to the addition of 3% and 8% *coarse* charcoal shows that the temperature for reaching the chosen ARR decrease to 901 °C and 841 °C, respectively.

3.3. Effect of charcoal on coke structure

Fig. 3 (a-f) shows SEM micrographs of coke produced with 8% of *coarse* charcoal as an illustration of the differences on structure of charcoal and coke matrix. Charcoal having already undergone mild carbonization, behaved as an inert material, keeping its cellular structure preserved, which is formed by a large number of cell lumina typical of plant structures with relatively uniform size and distribution (Fig. 3 (b)). On the other hand, coke matrix originated by softening and resolidification of coking coal (Fig. 3 (c)) presents a structure dominated by coarse vacuoles. Generally the charcoal particles were found well bonded to coke matrix, as represented by the arrows in Fig. 3 (a). However, it was noticed that some charcoal particles were not bonded with coke matrix as represented in Fig. 3 (a) by the filled circle. The interfaces of well bonded charcoal particles (Fig. 3 (d-e)) have a quite different morphology than the rest of coke matrix, having an irregular form. Fig. 3 (f) presents the interface of coke matrix and charcoal particle in the case of not bonded particle.

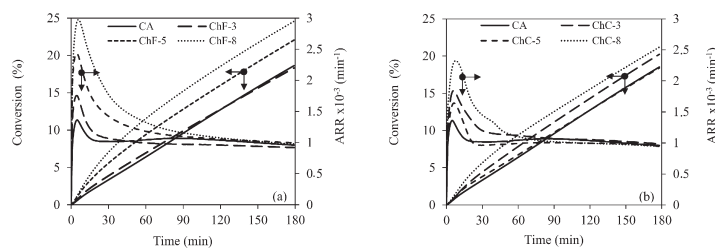


Fig. 1. Conversion and apparent reaction rate obtained for isothermal tests of cokes with addition of: (a) fine; (b) coarse charcoal.

Fig. 4 (a–f) shows microscopy images of the main optical textures found in the coke samples and Table 3 contains the quantification of results of these textural components made by point-counting procedure. Coke matrix in all studied samples is mainly formed by lenticular textures of medium and coarse sizes (Fig. 4 (b)) and well developed ribbon textures (Fig. 4 (a)). Isotropic, incipient and mosaic textures represent <5% of coke matrix in all cases. In the reference coke, around 3% of the inclusions are assigned to non coked vitrinite and the amount of other organic inerts in the coke (23.4%) indicates that most of the inertinite in the parent coal (18.5%) is distinguishable in the coke. The slight increase in inertinite in the coke compared to the coal can be attributed to the lower mass loss of inertinite upon carbonization because for a coal of 1.34% vitrinite reflectance the volatile matter yield of inertinite is 10 points lower than that of vitrinite [16].

Before going into the assessment of quantitative changes due to charcoal addition, it is important to mention that the distinction between charcoal and coal inerts in the coke is not trivial. Fig. 4 (c–d) shows the wavy-like anisotropy typical of semifusinite while Fig. 4 (e) shows the well preserved cell walls of charcoal, which commonly do not suffer deformation during the carbonization. Fusinite in coke may also have a high polishing relief, as is also expected in charcoal particles (Fig. 4 (f)). Indeed about half of the coarse organic inerts in the reference coke show a high polishing relief, indicating that a significant part of inertinite in coal yield high relief organic inerts. Despite this general similarities there are some characteristics related to their process of formation that may help to distinguish them as discussed in more details in reference [8].

The observed changes due charcoal addition (for fine and coarse particles) on lenticular and ribbon textures of all coke samples were never >10% and do not show any well-defined trend. In a recent study [8] with cokes produced with addition of charcoal of size <212 μm, a reduction of texture size in the coke matrix was observed, which was greater, the smaller the particle size. This was attributed to an increase of the interaction in the inclusion-matrix interfaces, which would be less important in the millimeter size charcoal such as used in this study. Although there was not important change on anisotropy texture, increasing charcoal content (fine or coarse particles) clearly increases the quantity of organic

inerts, in particular those of high relief (>20 μm) indicating that most of the charcoal particles go to this category. The increase is slightly larger than what it could be expected from the amounts of charcoal added and which is accompanied by a decrease of the amount of low relief organic inerts. The charcoal particle size did not appear to have influenced the textural composition of cokes in any appreciable manner.

Table 4 displays the measured N₂ and CO₂ surface areas for the reference coke, cokes with addition of fine and coarse charcoal and the charcoal particles. The calculated surface areas for the cokes with charcoal addition, which was made based on the measured surface areas of the reference coke and the charcoal particles, assuming that the surface area could be explained only by additive law is also shown in Table 4. The reference coke had the lowest surface areas of all coke samples, with a N₂ surface area of 4.1 m²/g and a CO₂ surface area of 2.2 m²/g. In contrast, individual charcoal particles had the highest surface areas, being the CO₂ surface areas (charcoal fine = 140.6 and coarse = 137.4 m²/g) much higher than the N₂ (charcoal fine = 80.0 and coarse = 52.9 m²/g). It is interesting to notice that there was only a slightly difference on CO₂ surface areas between the two charcoal particles size ranges (fine and coarse).

The addition of charcoal into coke promoted general increase in the surface area measured by nitrogen and carbon dioxide (Table 4). Comparing the samples produced with 8% of charcoal and the reference coke, the increase in surface area due charcoal addition was approximately 2 times for N₂ area and 6 times for CO₂. The prominent increase in the CO₂ surface area indicates that the charcoal addition introduces a large number of micropores on coke structure. Such observation is consistent with the high microporosity structure of individual charcoal particles. It is worth to notice that the increase in N₂ and CO₂ surface areas caused by charcoal addition was for most of the samples slightly higher than what could be expected by a simple additive law, as demonstrated by the differences between the measured and calculated values. For coarse charcoal addition, however, sample ChC-5 showed N₂ surface area higher than expected (calculated). The analysis was repeated 3 times, nevertheless the results were consistent.

The particle size of the added charcoal (fine or coarse) influenced the nitrogen and carbon dioxide coke surface area. It is seen in Table 4 that

Table 2
Parameters taken from isothermal reactivity tests.

	Unit	CA	ChF	ChC	ChF-3	ChF-5	ChF-8	ChC-3	ChC-5	ChC-8
ARR _{max}	$\times 10^{-3} (\text{min}^{-1})$	1.4	86.5	38.9	1.7	2.4	3.0	1.8	1.6	2.3
ARR _{30 min}		1.0	–	–	1.1	1.6	2.1	1.4	1.1	1.7
ARR _{60 min}		1.0	–	–	1.0	1.2	1.3	1.1	1.0	1.1
ARR _{180 min}		1.0	–	–	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9
t _{ARRmax}	(min)	5	3	5	5	4	6	6	6	8
Conversion _{30 min}	%	3.3	–	–	3.9	5.6	6.9	4.4	3.8	5.5
Conversion _{60 min}		6.4	–	–	6.9	9.4	11.5	7.8	6.7	9.4
Conversion _{180 min}		18.6	–	–	18.3	22.1	24.6	20.2	18.4	21.2

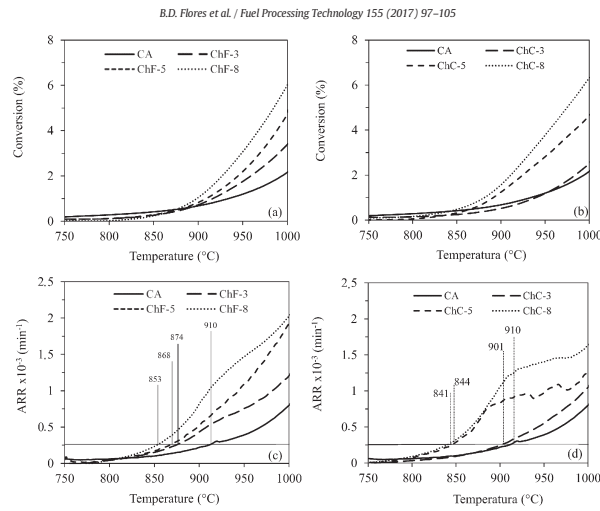


Fig. 2. Influence of charcoal addition on coke initial temperature of reaction. Conversion of cokes with addition of (a) fine; (b) coarse charcoal; Apparent reaction rate of cokes with addition of (c) fine; (d) coarse charcoal.

the smaller the particle size of charcoal, the larger was the surface area of the produced coke.

3.4. Coke structure evolution during gasification

Fig. 5 shows SEM micrographs of a coke sample before (a) and after 20 (b and c) and 180 min of gasification (d–f).

The arrows in Fig. 5 (a) indicate charcoal particles, which were identified prior to the gasification experiments as non-fused and slightly darker areas than the coke matrix. As can be seen in Fig. 5 (b), after 20 min of gasification coke matrix still present a smooth appearance and well preserved borders while the cellular structure of charcoal shows clear signs of degradation (Fig. 5 (c)). This indicates a low degree of coke consumption in the first 20 min of gasification reaction, being

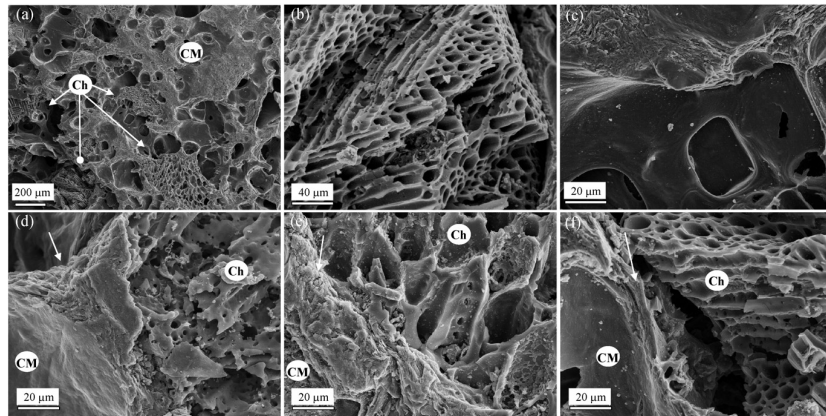


Fig. 3. Structure of coke with addition of charcoal. (a) Charcoal particles incorporated in coke matrix; (b) typical charcoal structure (c) typical coke matrix structure; (d), (e) and (f) interface of coke matrix and charcoal particle.

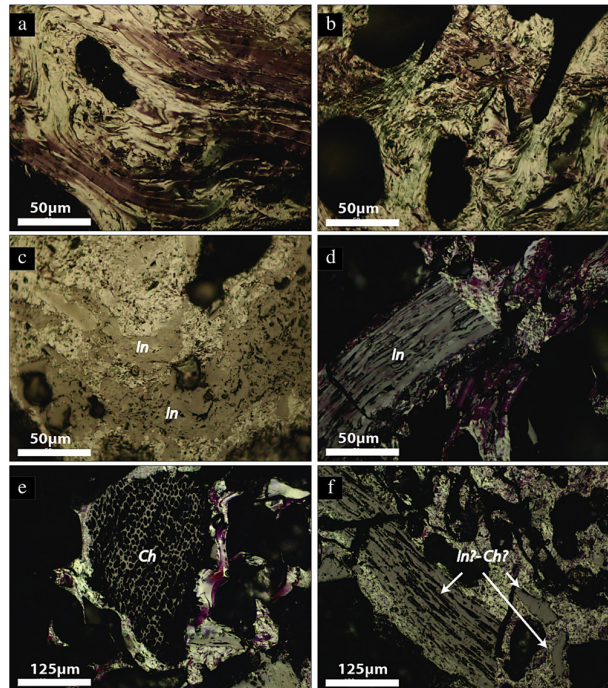


Fig. 4. Photomicrographs of the coke produced with addition of charcoal. (a) and (b) main textures of the coke matrix; (c) and (d) low relief inertinite inclusions showing evidences of compaction and deformation; (e) charcoal inclusion with well-preserved vegetative structure; (f) high relief inclusions. Sf = semifusinite, Ch = Charcoal, In = Inertinite.

charcoal preferably consumed. The localized gasification of charcoal was sufficient to expose and coalesce pores on charcoal walls and to reveal the ash left after consumption of the organic matter. In the image of coke sample after 180 min of gasification (Fig. 5 (d)), the arrows indicate the position of the voids left in the coke surface (Fig. 5 (e) and (f)) due to complete charcoal gasification. At this final stage, the voids were coated with a thin ash layer (Fig. 5 (e) and (f)) and the surface of coke matrix appears degraded in comparison with Fig. 5 (b), especially on the boundaries with charcoal particles.

4. Discussion

As it was shown by the isothermal tests (Fig. 1 (a) and (b)), the addition of charcoal in both particle sizes (< 1 mm and 3–4 mm) produced cokes with higher reactivity to CO₂. This trend was also observed in previous studies [1,7,10–13], and is expected regarding the high apparent reaction rates observed for the charcoal samples (Table 2). It is noteworthy that the differences in coke reactivity caused by charcoal addition were much more pronounced during the first minutes of gasification. This behavior seems to be occasioned by the preferential consumption of charcoal during the first hour of test, as revealed by the investigation of coke structure by SEM during the isothermal gasification (Fig. 5). These observations indicate that charcoal particles are completely

consumed before the coke matrix, which corroborate to explain why the apparent reaction rate of coke samples during the isothermal reactivity tests became approximately equal in all samples after the first hour of test (Figs. 1 (a) and (b)).

The nonisothermal tests revealed that charcoal addition also plays an important role in the temperature at which coke starts to react with CO₂ (Fig. 2). The decrease in gasification threshold temperature (between 9 and 69 °C) was a function of the amount of charcoal added and its magnitude was similar to other studies [10,12]. In a blast furnace perspective, the coke gasification threshold temperature determines the temperature of thermal reserve zone [17]. Such temperature has fundamental importance on the consumption of coke in the reactor and generally varies in the range of 950–1000 °C. A decrease on this temperature, without any careful thought (especially on the reducibility of iron ore) would lead to an increase of coke consumption. However, studies in a blast furnace simulator using high-reactivity coke with lower gasification threshold temperature has been promoted as a potential way to improve blast furnace reaction efficiency and thus reduce coke consumption [18,19].

The increase in coke reactivity observed with charcoal addition occurs due to a combination of factors. Charcoal particles as demonstrated in Fig. 4 (e) are completely isotropic, thus decreasing coke anisotropy. These isotropic textures have less crystallite organization than

Table 3
Optical texture components of coke produced with addition of charcoal.

	CA	ChF-3	ChF-5	ChF-8	ChC-3	ChC-5	ChC-8
	(Volume % – mineral matter free)						
Matrix	73.7	69.7	72.8	63.9	72.7	66.2	68.5
Isotropic	1.6	1.2	0.0	1.4	1.0	1.2	1.6
Incipient	2.0	1.6	0.6	1.4	1.0	1.2	2.0
Mosaic	3.0	2.6	2.8	3.5	2.6	1.4	3.0
Mosaic (fine)	1.4	0.6	2.0	1.9	0.8	0.3	1.4
Mosaic (medium)	1.2	1.2	0.2	1.7	1.4	1.2	1.2
Mosaic (fine)	0.4	0.8	0.6	0.0	0.4	0.0	0.4
Lenticular	38.5	34.6	37.0	28.6	46.2	31.1	38.5
Lenticular (fine)	5.7	6.2	2.5	4.5	7.9	2.8	5.7
Lenticular (medium)	15.1	14.4	12.2	12.7	18.2	13.6	15.1
Lenticular (coarse)	17.7	13.9	22.2	11.4	20.2	14.7	17.7
Ribbon	28.6	29.8	32.4	29.0	21.8	31.3	28.6
Ribbon (fine)	8.9	9.6	9.8	8.4	8.1	8.4	8.9
Ribbon (medium)	6.4	9.1	8.7	7.2	5.2	6.7	6.4
Ribbon (coarse)	13.3	11.1	13.9	13.5	8.5	16.1	13.3
Inclusions	26.2	30.3	27.1	36.1	27.3	33.9	31.6
Organic inerts (low relief)	17.1	16.5	11.8	18.6	15.0	13.8	10.5
Fine	4.2	3.0	2.4	2.9	3.8	2.6	2.1
Coarse	12.9	13.5	9.4	15.7	11.1	11.2	8.4
Organic inerts (high relief)	6.2	11.4	14.7	16.7	10.9	19.9	20.5
Fine	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0	0.2	0.0
Coarse	6.2	11.4	14.7	16.3	10.9	19.6	20.5
Non cokeified vitrinite	2.8	2.4	0.6	0.8	1.4	0.2	0.6

anisotropic areas, presenting a greater number of active sites which are more susceptible to be attacked by CO₂ [20,21]. Even though in this work the dispersion of the charcoal particles in coke matrix was not large enough to cause the reduction of the optical textures as observed in other studies [8], it produces an increase in inclusion-matrix boundaries, generating pores and weaker contact zones where the CO₂ can easily attack the coke matrix [22].

The reactivity of carbonaceous materials is also influenced by the surface area available for gasification [23,24]. It has been shown that charcoal in *fine* or *coarse* size has a much higher surface area than the reference coke (Table 4), that can partially explain the increase on coke surface area caused by charcoal addition. The increase in coke surface area caused by charcoal addition, relatively higher than what could be expected by an additive law prediction, may be supported by different studies that have reported the influences of charcoal on the extent to what coal can fuse [5,8,10,12,14]. The suppression of coal fluidity may be more pronounced at the interfaces of coal/charcoal, where the release of oxygen-rich volatiles would result in a lower degree of structural organization. Fig. 3 (d and f) shows an example of such areas in which significant discontinuities are observed at the charcoal-matrix boundary creating channels for reactants diffusion that may favor a further increase in reactivity than that derived from the neat charcoal increase.

The charcoal particle size also had an important influence on coke reactivity. The addition of *fine* charcoal resulted in higher conversion values and maximum apparent reaction rate than the addition of *coarse* charcoal (Fig. 1). It is postulated that this behavior can mostly be explained by the degree of structural disorder caused by each particle size, which is believed to be higher for smaller sizes. It is interesting to

note, however, that the most suitable particle size to maximize coke quality (in terms of reactivity to CO₂ and mechanical strength) is not evident and should be somehow optimized. Due to the preferential consumption of charcoal particles during the gasification of coke, the number and size of voids left on coke structure will vary according to charcoal particle size which may impact in mechanical strength, especially for large particles. Such idea corroborates with the drastic reduction on the standard test of coke strength after reaction (CSR) with the addition of charcoal reported by MacPhee et al. [10]. On the other hand, coke reactivity seems to be higher for charcoal in small particle size.

Another interesting point related to coke reactivity due to the addition of charcoal is the chemical and mineralogical composition of inorganic compounds present in this material. In general, it is accepted that elements such as iron, calcium, potassium and sodium can act as catalyzers for Boudouard reaction, increasing the coke reactivity [25–26], although it is known that not all crystalline mineral phases containing such elements can catalyze the gasification reaction [27]. According to some researchers [10,12], the high presence of calcium minerals in charcoal can be cited as a major cause of the increase in coke reactivity when charcoal is added to coal blends. However, Table 1 showed that the charcoal used in this studied is mainly composed of silicon and aluminum oxides, such as the coking coal and that most of the catalyzing oxides are either on similar proportion in coal and charcoal ashes (i.e. Fe₂O₃) or are compensated to each other (i.e. higher CaO in the charcoal, but lower K₂O than in the coal). Likewise, the amount of charcoal added was restricted to a maximum of 8% and its ash yield is half of that of coal. Therefore it is not expected a relevant contribution of catalyzing elements with the addition of charcoal to the blends although they may play a local role.

Finally, it is important to highlight that although the general trends found for charcoal addition was the production of more reactive cokes, all the indicators taken from the isothermal and nonisothermal tests carried out in this work demonstrated that the addition of 3% of *coarse* charcoal would produce a quite similar coke to the sample used as reference in terms of reactivity.

Although different studies [28,29] have demonstrated that TGA of coke lumps and the industrial standard test to measure coke reactivity (CRI) correlated well, any extrapolation of such results to industrial practice should be limited. As mentioned before this work is the first part of a long term study that seeks to enable the introduction of charcoal in industrial production of coke. Thus, this work sought to gain a better understanding of the effects of adding charcoal on coke reactivity and structure. For that the study was limited to a single coal and cokes were produced in laboratory scale. However, these results are encouraging once the replacement of coal for charcoal in coke making would represent a direct reduction on CO₂ emission due to the carbon neutral character of biomass products [30]. Therefore, further studies on coke mechanical strength before and after gasification are under development and will help to get a better scenario of the effects of charcoal addition on coke quality. Also the manipulation of charcoal structure and its interaction with coke matrix obtained from a larger variety of coals are under assessment. Taking all these aspects into consideration, it is expected to obtain a deeper understanding about the influence of charcoal addition on coke structure, reactivity and mechanical strength (cold strength and CSR) and also about the techniques with potential

Table 4
Specific surface area using N₂ and CO₂ as adsorptives for reference coke, coke samples with addition of *fine* and *coarse* charcoal and for *fine* and *coarse* charcoal particles. Calculated values were obtained by additive law.

Surface area	Unit	CA	ChF-3	ChF-5	ChF-8	ChC-3	ChC-5	ChC-8	<i>Fine</i> charcoal	<i>Coarse</i> charcoal
N ₂ (measured)	m ² /g	4.1	7.5	9.4	10.8	6.1	9.2	8.4	80.0	52.9
N ₂ (calculated)	–	–	6.4	7.9	10.2	5.6	6.5	8.0	–	–
CO ₂ (measured)	–	2.2	8.3	9.5	14.8	7.6	9.2	13.1	137.4	140.6
CO ₂ (calculated)	–	–	6.3	9.0	13.0	6.4	9.1	13.3	–	–

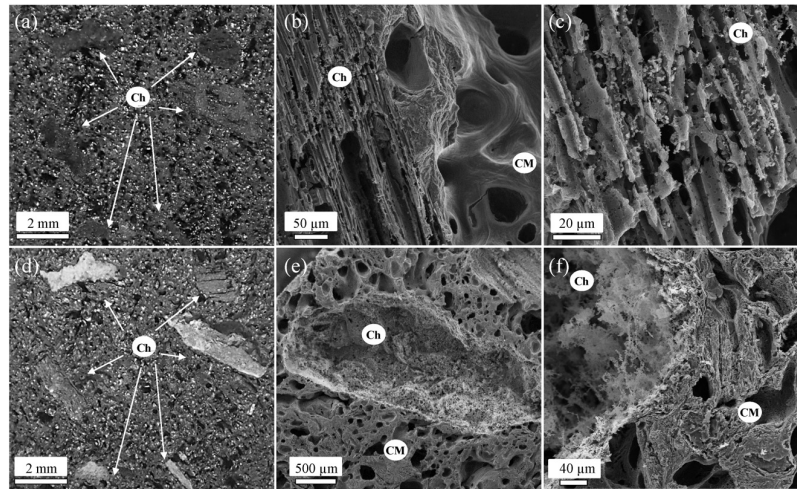


Fig. 5. Coke structure in different stages of isothermal gasification. (a) before; (b–c) after 20 min; (d–f) after 180 min of gasification.

to increase charcoal content in coke without significant quality impairment.

5. Conclusions

On this first part of a long term study that seeks to fully understand the effects of adding charcoal on coke quality aiming its industrial application, the influence of blending charcoal on coke reactivity and structure was examined. The blends were composed of a vitrinite-rich medium volatile coking coal and charcoal added in two particle sizes and from 3 to 8% addition with cokes production in a laboratorial scale. Isothermal and nonisothermal coke gasification experiments have demonstrated that the addition of charcoal had the tendency to increase coke reactivity. Careful control of charcoal amount and particle size seems to be crucial for keeping coke reactivity within certain limits. Under isothermal gasification, cokes with up to 3% of *fine* and up to 5% of *coarse* charcoal behaved similarly to the reference coke. Taking into consideration the influence of charcoal on gasification threshold temperature, only the addition of 3% of *coarse* charcoal appeared to be suitable to produce a coke similar to the reference.

Thus, it was concluded that larger particles have lower influence on coke reactivity. Nevertheless, microscopic examination indicated that charcoal particles were completely consumed before the coke matrix during the gasification experiments. As a result of such behavior charcoal particle size will certainly impair coke resistance throughout gasification, where the larger the particles, the higher will be the chance of coke fracture. Due to these concurrent effects, it will be necessary in the future to optimize the ideal particle size of charcoal to produce cokes with acceptable gasification and mechanical properties.

Based on the observed changes on coke structure due to charcoal addition, any attempt to introduce biochar into coal blends without impairing coke reactivity will have to deal with two main problems: the increase of surface area available for gasification and the decrease of coke structural order. In our view both aspects can be manipulated by appropriated biomass selection, carbonization process and also by

coating char particles with suitable additives. Furthermore, it is interesting to highlight that coal selection may play an important role on the addition of charcoal into coal blends. It is expected that in such blends coals with high fluidity may be desirable to compensate the inert character of biochar. On the other hand, coals with high inertinite content or low fluidity may be avoided.

The results and the knowledge acquired in this first work are encouraging and will help proposing the necessary conditions to sustainably add biochar into industrial coke production maintaining acceptable levels of coke quality. Such goal is especially important in countries such as Brazil with abundant quantities of biomass and where the incorporation of biochar in coal blends may be an interesting alternative to help the metallurgical industry to decrease cost production and especially to mitigate CO₂ emissions.

Acknowledgments

We acknowledge the Brazilian National Council of Research and Development (CNPq 551374/2010-1 project) and the Ministry for Science and Innovation from Spain MICINN (PIB2010BZ-00418 project) for its financial and the Brazilian Coal Net.

References

- [1] M.G. Montiano, E. Díaz-Faes, C. Barriocanal, Partial briquetting vs direct addition of biomass in coking blends, *Fuel* 137 (2014) 313–320.
- [2] T. Ariyama, R. Murai, J. Ishii, M. Sato, Reduction of CO₂ emissions from integrated steel works and its subjects for a future study, *ISIJ Int.* 45 (2005) 1371–1378.
- [3] M. Shimizu, M. Naito, Technological progresses and researches on blast furnace ironmaking in the new century, *Tetsu to Hagane* 92 (2006) 694–702.
- [4] C. Xu, D. Gang, A brief overview of low CO₂ emission technologies for iron and steel making, *J. Iron Steel Res.* 17 (2010) 1–7.
- [5] M.A. Diez, R. Alvarez, M. Fernández, Biomass derived products as modifiers of the rheological properties of coking coals, *Fuel* 96 (2012) 306–313.
- [6] M.G. Montiano, C. Barriocanal, R. Alvarez, Effect of addition of waste sawdust on thermoplastic properties of coal, *Fuel* 106 (2013) 537–543.
- [7] M.G. Montiano, E. Díaz-Faes, C. Barriocanal, Influence of biomass on metallurgical coke quality, *Fuel* 116 (2014) 175–182.

- [8] A. Guerrero, M.A. Díez, A.G. Borrego, Influence of charcoal fines on the thermoplastic properties of coking coals and the optical properties of the semicoke, *Int. J. Coal Geol.* 147 (2015) 105–114.
- [9] Y. Ueki, Y. Nunome, R. Yoshiie, I. Naruse, Y. Nishibata, S. Aizawa, Effect of woody biomass addition on coke properties, *ISIJ Int.* 54 (2014) 2454–2460.
- [10] J.A. Macphée, J.F. Grandsen, L. Giroux, J.T. Price, Possible CO₂ mitigation via addition of charcoal to coking coal blends, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 16–20.
- [11] K.W. Ng, J.A. Macphée, L. Giroux, T. Todoschuk, Reactivity of bio-coke with CO₂, *Fuel Process. Technol.* 92 (2011) 801–804.
- [12] M.A. Díez, A.G. Borrego, Evaluation of CO₂-reactivity patterns in cokes from coal and woody biomass blends, *Fuel* 113 (2013) 59–68.
- [13] M. Castro-Díaz, A. Dufour, N. Brosse, R. Okese, C. Snape, Understanding the effects of biomass addition to coking coals during carbonisation, *ICCS 8T*, 2011.
- [14] R. Sakurovs, Some factors controlling the thermoplastic behaviour of coals, *Fuel* 79 (2000) 379–389.
- [15] R.J. Gray, Some petrographic applications to coal, coke and carbons, *Org. Geochem.* 17 (1991) 535–555.
- [16] A.G. Borrego, G. Marbán, M.J.G. Alonso, D. Alvarez, R. Menendez, Maceral effects in the determination of proximate volatiles in coal, *Energy Fuels* 14 (2000) 117–126.
- [17] R. Loison, P. Foch, A. Boyer, *Coke: Quality and Production*, Butterworths, Paris, 1989 161–162.
- [18] M. Naito, A. Okamoto, K. Yamaguchi, T. Yamaguchi, Y. Inoue, Improvement of blast furnace reaction efficiency by temperature control of thermal reserve zone, *Nippon Steel Tech. Rep.* 94 (2006).
- [19] S. Nomura, S. Naito, K. Yamaguchi, Post-reaction strength of catalyst-added highly reactive coke, *ISIJ Int.* 47 (2007) 831–839.
- [20] H. Fujita, M. Hijiriyama, S. Nishida, Gasification reactivities of optical textures of metallurgical cokes, *Fuel* 62 (1983) 875–879.
- [21] A. Arenillas, F. Rubiera, C. Pevida, C.O. Ania, J.J. Pis, Relationship between structure and reactivity of carbonaceous materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* 76 (2004) 593–602.
- [22] T. Matsumura, M. Ichida, T. Nagasaka, K. Kato, Carbonization behaviour of woody biomass and resulting metallurgical coke properties, *ISIJ Int.* 48 (5) (2008) 572–577.
- [23] P.L. Walker, F. Rusinko, L.G. Austin, *Gas Reactions of Carbon*, Academic Press, New York, 1959 206.
- [24] Y.F. Chiu, Y.F. Study of coke petrography and factors affecting coke reactivity, *Ironmak. Steelmak.* 5 (1982) 196–199.
- [25] W.W. Gill, N.A. Brown, C.D.A. Coin, M.R. Mahoney, The influence of ash on the weakening of coke, *Ironmaking Conference Proceedings*, 44 1985, pp. 233–238.
- [26] J.T. Price, M.J. Hillé, M.A. Khan, J.F. Grandsen, Minerals in coal and high temperature properties of coke, *Ironmaking Conference Proceedings*, 53 1994, pp. 79–87.
- [27] M. Grigore, R. Sakurovs, D. French, V. Sahajwalla, Influence of mineral matter on coke reactivity with carbon dioxide, *ISIJ Int.* 46 (2006) 503.
- [28] F.L.G.E. Oliveira, V. Zymła, N. Jannotti, Reactivity of coke used in the electric furnace for ferroalloys production, *3rd International Meeting on Ironmaking 2008*, pp. 1154–1164.
- [29] J.I. Rodero, J. Sancho-Gorostiaga, M. Ordiales, D. Fernandez-Gonzalez, J. Mochon, I. Ruiz-Bustanza, A. Fuentes, L.F. Verdeja, Blast furnace and metallurgical coke's reactivity and its determination by thermal gravimetric analysis, *Ironmak. Steelmak.* 42 (2015) 618–625.
- [30] F. Hanrot, D. Sert, J. Delinchant, R. Pietruck, T. Bürgler, A. Babich, M. Fernández, R. Alvarez, M.A. Díez, CO₂ mitigation for steelmaking using charcoal and plastics wastes as reducing agents and secondary raw materials, *1st Conference on Advances in Materials Recycling and Eco-energy*, 2009 505–4.

Fecha del CVA	17/04/2017
---------------	------------

Parte A. DATOS PERSONALES

Nombre y Apellidos	Adrià Guerrero Costa		
DNI	43543720M	Edad	31
Núm. identificación del investigador	Researcher ID		
	Código Orcid		

A.1. Situación profesional actual

Organismo	Instituto Nacional del Carbón		
Dpto. / Centro	Energía y Medio Ambiente / Instituto Nacional del Carbón		
Dirección	Avd. Catalunya 89-91 6º 1ª, 08917, Badalona		
Teléfono	(+34) 687659276	Correo electrónico	aguerrero.geo@gmail.com
Categoría profesional	Titulado superior de actividades técnicas y profesionales	Fecha inicio	2011
Espec. cód. UNESCO	250302 - Petrología experimental; 250602 - Geología del carbón		
Palabras clave	Petrología		

A.2. Formación académica (título, institución, fecha)

Licenciatura/Grado/Doctorado	Universidad	Año
Máster en geología por la Universitat de Barcelona	Universitat de Barcelona	2010
Licenciado en Geología	Universitat de Barcelona	2009

Parte C. MÉRITOS MÁS RELEVANTES (ordenados por tipología)

C.1. Publicaciones

- Artículo científico.** Flores, Bruno D.; et al. 2017. Effect of charcoal blending with a vitrinite rich coking coal on coke reactivity. Fuel Processing Technology. 155, pp.97-105. ISSN 03783820, ISBN 0378-3820.
- Artículo científico.** Flores, B.D.; et al. 2017. On the reduction behavior, structural and mechanical features of iron ore-carbon briquettes. Fuel Processing Technology. 155. ISSN 03783820.
- Artículo científico.** Guerrero, Adria; D{í}ez, Maria A.; Borrego, Angeles G.2015. Influence of charcoal fines on the thermoplastic properties of coking coals and the optical properties of the semicoke. International Journal of Coal Geology. 147-148, pp.105-114. ISSN 01665162.
- Artículo científico.** Guerrero, Adria; D{í}ez, Maria A.; Borrego, A.G.2013. Effect of volatile matter release on optical properties of macerals from different rank coals. Fuel. 114, pp.21-30. ISSN 00162361.

C.2. Proyectos

- Incorporación de biomasa en la producción de acero para la reducción de emisiones de CO₂. Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico; Ministerio de Ciencia e Innovación. Investigación. Ángeles Gómez Borrego. (Instituto Nacional del Carbón). 16/06/2011-01/12/2013.
- Improvement of Coal Carbonization Through the Optimization of Fuel in Coking Coal Blends (RATIO-COAL). Comisión Europea. Iwona Jelonek. (Instituto Nacional del Carbón). Desde 01/07/2010. 383,56 €.

