



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**Construcción de un modelo de mezcla  
de carbones colombianos para la  
producción de coque. Aplicación de  
análisis petrográficos, reológicos y  
termogravimétricos**

**Camilo Guerrero Tamayo**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Química  
Bogotá, Colombia  
Año 2012



**Construcción de un modelo de mezcla  
de carbones colombianos para la  
producción de coque. Aplicación de  
análisis petrográficos, reológicos y  
termogravimétricos**

**Camilo Guerrero Tamayo**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ciencias Química**

Director:

Dr. Ing. José de Jesús Díaz Velásquez

Línea de Investigación:

Materiales y Energía

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (LICE)

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento Química  
Bogotá, Colombia  
Año 2012



## **Agradecimientos**

Un gran agradecimiento al Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía de la Universidad Nacional de Colombia (LICE), en especial a su director José de Jesús Díaz por el apoyo a esta investigación. A la compañía Coquecol S.A.C.I. quien mostró gran interés y brindó soporte para el desarrollo de este trabajo y a Ricardo Gallo y Francisco Montoya quienes promovieron la formulación del proyecto desde la etapa inicial.



## Resumen

Con el fin de desarrollar modelos que permitan predecir la calidad del coque obtenido en los procesos de coquización, especialmente los índices de calidad Drum Index (DI), Resistencia Mecánica del Coque después de Reacción (CSR) e Índice de Reactividad del Coque (CRI), se seleccionaron 6 carbones de las regiones de Cundinamarca y Boyacá, con los cuales se realizaron 14 mezclas binarias y 5 ternarias. Los carbones individuales se caracterizaron mediante análisis próximo, último, reológico, petrográfico y químico de cenizas, más el análisis termogravimétrico. Se determinaron los índices de calidad de coques obtenidos a partir de los carbones y las mezclas. Los resultados muestran que los parámetros de máxima velocidad de desprendimiento de volátiles (VDV max) y la temperatura de máxima velocidad de desprendimiento de volátiles (T max) extraídos del análisis termogravimétrico son adecuados para caracterizar los carbones y las mezclas y que junto con el índice de basicidad de cenizas modificado (MBI) y la composición maceral, permiten la elaboración de modelos de mezcla y predicción de los índices de calidad del coque DI, CSR y CRI.

**Palabras clave:** Carbón; Coque; Mezclas de Carbón; Predicción de Calidad del Coque; Análisis Termogravimétrico.

## Abstract

Six Cundinamarca's and Boyacá's coals were selected to develop a coke quality prediction model, specially the coke's quality index Drum Index (DI), Coke Strength After Reaction (CSR) and Coke Reactivity Index (CRI). Those coals were used to make 14 binary and 5 ternary blends. The coals were characterized by proximate, ultimate, rheological and petrographic analysis, ash chemical composition and the thermogravimetric analysis. Each coke's quality index was measured for single coals and blends. The parameters derived from the thermogravimetric analysis, maximum velocity of de-volatilization (VDV max) and the temperature of

maximum velocity of de-volatilization ( $T_{max}$ ) showed good capability to make coal blend models and Coke Quality Prediction to calculate DI, CSR and CRI. Inclusion of MBI (modified basicity index) and maceral composition parameters were necessary to improve the Coke Quality Prediction

**Keywords:** Coal; Coke; Coal Blends; Coke Quality Prediction; Thermogravimetric Analysis.

# Contenido

	Pág.
<b>Resumen .....</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de figuras.....</b>	<b>XI</b>
<b>Lista de tablas.....</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de símbolos y abreviaturas.....</b>	<b>XIV</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
Antecedentes .....	1
Generalidades y Estado del Arte.....	2
Carbón y Coque .....	2
Modelos de Predicción de Calidad del Coque .....	4
Modelos de Predicción de Calidad del Coque Desarrollados Colombia .....	4
Planteamiento del Problema.....	5
<b>1. Caracterización del Carbón.....</b>	<b>7</b>
1.1 Marco Teórico.....	7
1.2 Sección Experimental.....	9
1.3 Resultados y Discusión.....	10
1.3.1 Caracterización Básica.....	10
1.3.2 Clasificación de los Carbones.....	14
1.3.3 Análisis Petrográficos.....	15
1.3.4 Análisis de Fluidez y Dilatación.....	17
1.3.5 Composición Química de Cenizas.....	18
1.3.6 Caracterización con Análisis Termogravimétrico.....	20
1.4 Conclusiones.....	26
<b>2. Carbonización de Carbones Individuales.....</b>	<b>27</b>
2.1 Marco Teórico.....	27
2.1.1 Generalidades del Proceso de Coquización.....	28
2.2 Sección Experimental.....	29
2.2.1 Condiciones de Coquización.....	30
2.2.2 Caracterización del Coque.....	31
2.3 Resultados y Discusión.....	32
2.3.1 Contenido de Cenizas y Materia Volátil en Coques Individuales .....	32
2.3.2 CRI - CSR y Drum Index en Coques Individuales.....	33

2.3.3	Tamaño Medio en Coques Individuales .....	33
2.3.4	Índices de Calidad de Coque en Función de Reflectancia de la Vitrinita .....	35
2.3.5	Índices de Calidad de Coque en Función de T max ...	37
2.3.6	Índices de Calidad de Coque en Función de VDV max .	39
2.3.7	Correlaciones para los Índices de Calidad de los Coques .....	41
2.4	Conclusiones .....	44
<b>3.</b>	<b>Modelo de Mezclas .....</b>	<b>45</b>
3.1	Marco Teórico .....	45
3.2	Diseño de Mezclas .....	46
3.2.1	Diseño Experimental de Mezclas .....	48
3.2.2	Modelos de Regresión Múltiple Lineal .....	51
3.3	Sección Experimental .....	52
3.4	Resultados y Discusión .....	53
3.4.1	Caracterización de Mezclas .....	53
3.4.2	Caracterización de los Coques .....	57
3.4.3	Análisis de Gráficos de Contorno de CSR y DI para Mezclas .....	59
3.4.4	Modelo de Mezcla Basado en Proporciones para los 5 Carbones .....	64
3.4.5	Relaciones para los Índices de Calidad de los Coques: Mezclas y Carbones Individuales .....	67
3.4.6	Modelo de Mezcla Multiparamétrico .....	72
3.5	Conclusiones .....	75
<b>4.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>77</b>
4.1	Recomendaciones .....	78
<b>A.</b>	<b>Anexo: Detalle del Análisis Estadístico .....</b>	<b>79</b>
	<b>Bibliografía .....</b>	<b>87</b>

## Lista de figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1-1:</b> Representación Gráfica del Sistema de Clasificación del Carbón Según Norma ISO 11760 (05).....	8
<b>Figura 1-2:</b> Relación entre contenido de Materia Volátil (BSLC) y Reflectancia de la Vitrinita. .....	13
<b>Figura 1-3:</b> Relación entre contenido H/C atómico y Reflectancia de la Vitrinita.....	13
<b>Figura 1-4:</b> Relación entre Contenido de Oxígeno (BSLC) y Reflectancia de la Vitrinita.....	14
<b>Figura 1-5:</b> Diagrama Triangular para Grupos Macerales expresados en Porcentaje (BSLMM) .....	16
<b>Figura 1-6:</b> Relación Entre Máxima Fluidez y Reflectancia de la Vitrinita.....	17
<b>Figura 1-7:</b> Diagrama triangular de asociaciones de los principales óxidos presentes en los carbones, expresados en porcentajes. ....	19
<b>Figura 1-8:</b> Parámetros Termogravimétricos a partir de la Curva TGA-DTG del Carbón.....	21
<b>Figura 1-9:</b> Curva DTG de los Seis Carbones.....	22
<b>Figura 1-10:</b> Relación entre Máxima Fluidez y VDV max. ....	23
<b>Figura 1-11:</b> Relación Entre T max y Reflectancia de la Vitrinita. ....	24
<b>Figura 1-12:</b> Relación Entre T max y Reflectancia de la Vitrinita, Excluyendo el Carbón 6.....	24
<b>Figura 1-13:</b> Relación entre VDV max y T max. ....	25
<b>Figura 2-1:</b> Fotografía Horno Piloto de Coquización.....	30
<b>Figura 2-2:</b> Esquema Horno Piloto de Coquización.....	30
<b>Figura 2-3:</b> Relación entre Tamaño Medio en Coques y Reflectancia de la Vitrinita de Carbones Individuales.....	34
<b>Figura 2-4:</b> Relación entre Tamaño Medio en Coques y VDV max de Carbones Individuales. .	35
<b>Figura 2-5:</b> Relación entre CSR en Coques y Reflectancia de la Vitrinita de Carbones Individuales. ....	36
<b>Figura 2-6:</b> Relación entre CRI en Coques y Reflectancia de la Vitrinita de Carbones Individuales. ....	36
<b>Figura 2-7:</b> Relación entre DI en Coques y Reflectancia de la Vitrinita de Carbones Individuales. ....	37
<b>Figura 2-8:</b> Relación entre CSR en Coques y T max de Carbones Individuales. ....	38
<b>Figura 2-9:</b> Relación Entre CRI en Coques y T max de Carbones Individuales.....	38
<b>Figura 2-10:</b> Relación entre DI en Coques y T max de Carbones Individuales.....	39
<b>Figura 2-11:</b> Relación entre CSR en Coques y VDV max de Carbones Individuales. ....	40
<b>Figura 2-12:</b> Relación entre CRI en Coques y VDV max de Carbones Individuales. ....	40
<b>Figura 2-13:</b> Relación entre DI en Coques y VDV max de Carbones Individuales.....	41

<b>Figura 2-14:</b> Relación entre DI en Coques, T max y VDV max de Carbones Individuales. ....	42
<b>Figura 2-15:</b> Relación entre DI en Coques, Reflectancia y Máxima Fluidéz de Carbones Individuales. ....	42
<b>Figura 2-16:</b> Relación entre CSR, DI en Coques y MBI de Carbones Individuales. ....	43
<b>Figura 3-1:</b> Gráfica Diseño de Mezclas [50]. ....	47
<b>Figura 3-2:</b> Gráfica Diseño de Mezclas, Triangulo A. ....	50
<b>Figura 3-3:</b> Gráfica Diseño de Mezclas, Triangulo B. ....	50
<b>Figura 3-4:</b> Gráfica Diseño de Mezclas, Triangulo C. ....	50
<b>Figura 3-5:</b> Gráfica Diseño de Mezclas, Triangulo D. ....	50
<b>Figura 3-6:</b> Gráfica Diseño de Mezclas, Triangulo E. ....	50
<b>Figura 3-7:</b> Correlación entre Reflectancia y Máxima Fluidéz para carbones y mezclas. ....	54
<b>Figura 3-8:</b> Correlación entre T max y VDV max para carbones y mezclas. ....	55
<b>Figura 3-9:</b> Triángulo A. Gráfica de Contorno para CSR. ....	61
<b>Figura 3-10:</b> Triángulo A. Gráfica de Contorno para DI. ....	61
<b>Figura 3-11:</b> Triángulo B. Gráfica de Contorno para CSR. ....	61
<b>Figura 3-12:</b> Triángulo B. Gráfica de Contorno para DI. ....	62
<b>Figura 3-13:</b> Triángulo C. Gráfica de Contorno para CSR. ....	62
<b>Figura 3-14:</b> Triángulo C. Gráfica de Contorno para DI. ....	62
<b>Figura 3-15:</b> Triángulo D. Gráfica de Contorno para CSR. ....	63
<b>Figura 3-16:</b> Triángulo D. Gráfica de Contorno para DI. ....	63
<b>Figura 3-17:</b> Triángulo E. Gráfica de Contorno para CSR. ....	63
<b>Figura 3-18:</b> Triángulo A. Gráfica de Contorno para DI. ....	64
<b>Figura 3-19:</b> Gráfica de Correlación entre DI del Coque y Ro de Mezclas y Carbones. ....	67
<b>Figura 3-20:</b> Gráfica de Correlación entre DI del Coque y T max de Mezclas y Carbones. ....	68
<b>Figura 3-21:</b> Gráfica de Correlación entre DI del Coque y Contenido de Vitrinita en Mezclas y Carbones. ....	68
<b>Figura 3-22:</b> Gráfica de Correlación entre CSR del Coque y Ro en Mezclas y Carbones. ....	69
<b>Figura 3-23:</b> Gráfica de Correlación entre CSR del Coque y T max en Mezclas y Carbones. ....	70
<b>Figura 3-24:</b> Gráfica de Correlación entre CSR del Coque y contenido de Vitrinita en Mezclas y Carbones. ....	70
<b>Figura 3-25:</b> Gráfica de Contorno entre DI del Coque y VDV max y T max de Mezclas y Carbones. ....	71
<b>Figura 3-26:</b> Gráfica de Contorno entre DI del Coque y log ddpm y Ro de Mezclas y Carbones. ....	71

## Lista de tablas

	Pág.
<b>Tabla 1:</b> Características Típicas del Coque Empleado para la Operación de Altos Hornos...	3
<b>Tabla 1-1:</b> Análisis Próximo, Último y Poder Calorífico .....	11
<b>Tabla 1-2:</b> Análisis Petrográficos .....	11
<b>Tabla 1-3:</b> Análisis de Plastometría, Dilatometría e Índice de Hinchamiento .....	12
<b>Tabla 1-4:</b> Composición Química de Cenizas .....	12
<b>Tabla 1-5:</b> Clasificación de los Carbones Según Normas ISO y ASTM.....	15
<b>Tabla 1-6:</b> Índice de basicidad [4] e Índice de basicidad modificados (MBI).....	20
<b>Tabla 2-1:</b> Relación entre el Proceso de Coquización, Fenómenos y Tipo de Análisis .....	28
<b>Tabla 2-2:</b> Fenómenos Asociados al Proceso de Coquización.....	29
<b>Tabla 2-3:</b> Parámetros de Calidad de Coque Producido a Partir de los Carbones Individuales .....	32
<b>Tabla 3-1:</b> Nomenclatura para Mezclas y Carbones Individuales .....	49
<b>Tabla 3-2:</b> Carbones Constituyentes de cada Triángulo.....	49
<b>Tabla 3-3:</b> Resumen Análisis de Carbones y Mezclas .....	56
<b>Tabla 3-4:</b> Resultados Completos Carbonizaciones y Caracterización del Coque .....	58
<b>Tabla 3-5:</b> Parámetros Estadísticos en el Análisis de Mezclas, Triángulos A, B, C, D, E. ....	65
<b>Tabla 3-6:</b> Parámetros Estadísticos de Evaluación de Modelo de Mezcla en Proporciones ... ..	66
<b>Tabla 3-7:</b> Parámetros Estadísticos de Evaluación de Modelos de Regresión Múltiple Lineal .....	73

## Lista de símbolos y abreviaturas

### Abreviaturas

#### Abreviatura Término

---

<i>BS</i>	Base Seca
<i>BSLC</i>	Base Seca Libre de Cenizas
<i>BSLMM</i>	Base Seca Libre de Materia Mineral
<i>Ro</i>	Reflectancia Media Aleatoria de la Vitritina
<i>TGA</i>	Análisis Termogravimétricos
<i>DTG</i>	Derivada del Análisis Termogravimétrico
<i>T max</i>	Temperatura de máxima velocidad de desprendimiento de volátiles en el análisis TGA
<i>VDV max</i>	Máxima velocidad de desprendimiento de volátiles en el análisis TGA
<i>ddpm</i>	Divisiones de dial por minuto, resultado del análisis de plastometría Gieseler
<i>Log ddpm</i>	Resultado del logaritmo en base diez para ddpm
<i>T ia</i>	Temperatura inicial de ablandamiento de plastometría Gieseler
<i>T mf</i>	Temperatura de máxima fluidez de plastometría Gieseler
<i>T sd</i>	Temperatura de resolidificación de plastometría Gieseler
<i>IHL</i>	Índice de Hinchamiento Libre
<i>T1</i>	Temperatura de Ablandamiento en el análisis dilatométrico
<i>T2</i>	Temperatura de Contracción Máxima en el análisis dilatométrico
<i>T3</i>	Temperatura de Dilatación Máxima en el análisis dilatométrico
<i>%C</i>	Porcentaje de Contracción
<i>%D</i>	Porcentaje de Dilatación
<i>CRI</i>	Índice de Reactividad del Coque
<i>CSR</i>	Resistencia Mecánica del Coque Después de la reacción
<i>DI</i>	Índice de Tambor ( <i>Drum Index</i> ), equivalente a $DI^{150}_{15}$
<i>BI</i>	Índice de Basicidad
<i>MBI</i>	Índice de Basicidad Modificado
<i>MAE</i>	Residual Absoluto Promedio
<i>S</i>	Error estándar de la regresión

# Introducción

## Antecedentes

El coque es el principal combustible y agente reductor utilizado en los Altos Hornos de producción de arrabio [1]. Con la creciente demanda mundial de este material impulsada principalmente por China y las economías emergentes, las industrias dedicadas a su fabricación, buscan promover investigaciones encaminadas a aumentar la productividad de sus procesos (Producción de Coque, Sinterización, Alto horno, Siderurgia, etc.), así como a la reducción de costos de fabricación por adquisición de materias primas y uso eficiente de las mismas. El mineral de hierro y el carbón (empleado en la producción de coque) son los responsables de la mayor parte del costo de producción del acero [2].

El coque se produce a partir de mezclas de carbones con diferentes características o propiedades, disponibles a diferentes precios, lo cual convierte en un desafío industrial la fabricación de este material empleando mezclas de carbones de menor costo, manteniendo los principales parámetros de calidad del producto, la resistencia mecánica en frío y en caliente, la reactividad y el tamaño medio. Para lograr este objetivo se han desarrollado múltiples modelos de mezcla del carbón encaminados a hacer uso eficiente de los carbones disponibles con cierta tecnología de producción y con algunos aditivos [1].

Con el gran potencial de Colombia, dadas sus reservas de carbones coquizables, se están desarrollando modelos de mezcla de carbón en el ámbito nacional [3] y trabajos importantes en la caracterización de los diversos carbones bituminosos que se explotan habitualmente en los departamentos de Cundinamarca y Boyacá en el interior del país [4-6]. Estos modelos de mezcla de carbón no han sido adoptados totalmente por las compañías colombianas productoras de coque, debido al estado primario del desarrollo de los modelos, a la necesidad de una caracterización intensiva y dispendiosa de los carbones que se emplearán en el proceso y a la baja interacción entre la industria y los centros de investigación. Trabajos recientes muestran que el uso de

parámetros de caracterización del carbón, derivados del análisis termogravimétrico pueden convertirse en herramienta para la construcción de modelos de mezcla de carbón, con un buen nivel de predicción.

## Generalidades y Estado del Arte

### Carbón y Coque

El carbón es una roca sedimentaria de origen orgánico, formado a partir de restos vegetales, resultado de un proceso de transformación progresiva conocido como carbonificación [7]. Industrialmente los carbones tienen diferentes aplicaciones según sus características, y habitualmente los carbones bituminosos se emplean en la producción de coque. El coque es un material sólido poroso con una gran resistencia mecánica, enriquecido en carbono fijo, utilizado como materia prima en diversos procesos siderúrgicos y metalúrgicos [1, 3, 8]. Este material se obtiene mediante el proceso de carbonización (coquización) en donde ocurren múltiples transformaciones químicas, físicas y fisicoquímicas.

El proceso de coquización puede definirse como el conjunto de fenómenos físicos, químicos y fisicoquímicos responsables de la transformación de un carbón o una mezcla de carbones en el coque. La transformación del carbón al coque se lleva a cabo mediante el calentamiento del carbón, hecho que favorece el desprendimiento de ciertas moléculas de la estructura carbonosa, las cuales se convierten en sustancias plastificantes capaces de llevar el conjunto de la masa de carbón a un estado plástico, donde los distintos granos de carbón tienen la capacidad de aglomerarse. En este estado plástico -que ocurre generalmente entre los 350 y 500 °C- suceden simultáneamente reacciones de craqueo y aromatización. Una vez la temperatura del sistema supera la temperatura del intervalo plástico se presenta un aumento rápido en la masa molecular de los componentes del carbón, formando una red continua de enlaces químicos, en su mayoría aromáticos, dando lugar a la resolidificación. La masa de carbón, una vez resolidificada, produce lo que se denomina semi-coque, que con el incremento de la temperatura encima de 850 °C y la liberación de materia volátil se consolida estructuralmente para formar finalmente el coque [8].

La coquización a nivel industrial se efectúa en diferentes tipos de hornos, utilizando diversas tecnologías en donde las variables que pueden modificarse son la cantidad de carbón coquizada por horno, la temperatura y el tiempo de coquización, entre otras.

Los hornos de coquización usados en la actualidad pueden tener sistemas de recirculación de energía y de recuperación de subproductos. La competencia de los fenómenos de transporte de masa y energía, así como los parámetros velocidad de calentamiento del carbón, temperatura final de la coquización y tiempo de residencia en el horno son aspectos controlados usualmente y están muy relacionados con las características finales de calidad del coque producido [2, 9-12].

Los principales parámetros de calidad del coque (utilizado en la industria metalúrgica) están asociados con las características que este material debe poseer para ser utilizado en los Altos Hornos de producción de acero; características de combustible, agente reductor químico y soporte permeable. Así, la resistencia mecánica en frío, la reactividad y la resistencia mecánica en caliente son tres de los principales factores a controlar en la producción del coque, sin dejar de lado la composición química, el tamaño medio y la porosidad [1-2, 8]. En la tabla 1 se muestran los valores deseados de calidad de coque metalúrgico en diferentes regiones del mundo [1].

**Tabla 1:** Características Típicas del Coque Empleado para la Operación de Altos Hornos

Parámetro	Europa	Australia	América	Japón
Tamaño Medio (mm)	47 - 70	50	50	45 - 60
M <sub>40</sub>	78 - 88	85	n.a.	n.a.
M <sub>10</sub>	5 - 8	6,5	n.a.	n.a.
I <sub>40</sub>	53 - 55	n.a.	n.a.	n.a.
I <sub>20</sub>	> 77,5	n.a.	n.a.	n.a.
DI <sup>150</sup> <sub>15</sub>	n.a.	84,4	n.a.	83 - 85
Factor de Estabilidad ASTM	n.a.	63,6	60	n.a.
CSR	>60	74,1	61	50 - 65
CRI	20 - 30	17,7	23	n.a.

n.a.: No aplica.

Tabla adaptada de Díez et al [1].

Para determinar la resistencia mecánica del coque existen diversos ensayos desarrollados en diferentes países, no obstante el ensayo Japonés denominado Índice de Tambor (**Drum Index**) se usa en la actualidad con mayor frecuencia para evaluar el desempeño operacional del coque en los Altos Hornos de alta productividad. Adicionalmente, el método desarrollado por la Nippon Steel, para medir la reactividad del coque (Índice de reactividad del coque **CRI**) y su resistencia mecánica después de la reacción (**CSR**), se emplea internacionalmente y se adoptó como procedimiento ASTM.

## Modelos de Predicción de Calidad del Coque

Los modelos de predicción de calidad del coque han sido desarrollados para llevar las mezclas de carbón a parámetros óptimos que garanticen la producción de coque con buena resistencia mecánica y/o reactividad [11-17]. Estos intervalos óptimos de reactividad de las mezclas de carbones se encuentran mediante el direccionamiento de las propiedades petrográficas, reológicas, térmicas y la composición química de cenizas hacia zonas de respuesta para la obtención del mejor coque [17-21], buscando maximizar el uso de los carbones más abundantes y de menor precio.

Los modelos de predicción de calidad del coque se pueden clasificar en dos generaciones. La primera en la cual se buscaba principalmente tener control sobre la resistencia mecánica de coque producido. La segunda (y actual) en donde además del control de resistencia mecánica, toma gran importancia la reactividad del coque cuando se carga al alto horno y su resistencia mecánica en caliente. Para los dos casos la competencia entre parámetros petrográficos y reológicos sigue siendo el eje fundamental de la construcción de los modelos [1].

## Modelos de Predicción de Calidad del Coque Desarrollados Colombia

Dentro de los primeros trabajos representativos a nivel nacional sobre modelos de predicción de calidad del coque se encuentran los trabajos de "Influencia de propiedades y modelamiento matemático en coquización" realizado por Ingeominas [5-6], y el informe final del proyecto "Desarrollo e implementación de mezclas para la obtención de coque metalúrgico y control de calidad para su exportación", realizado en la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC) en el 2001 [22]. En el trabajo desarrollado por Ingeominas - previo a la caracterización de los carbones provenientes de la región de Cundinamarca y Boyacá - se evaluaron 22 modelos de predicción de calidad de Coque, encontrando que los modelos de Harrison (basado en el concepto de macerales reactivos-inertes) y Munnix (basado en las propiedades plásticas del carbón) eran los más apropiados para explicar los resultados obtenidos [6].

Otro trabajo destacado fue realizado en la *Universidad Nacional de Colombia* "Aprovechamiento de carbones coquizables de Cundinamarca

y Boyacá. Coque, Plan de acción 2001" [23] en este trabajo se tomó como base de partida los requerimientos de calidad del coque exigidos por los mercados internacionales, para la adecuación de las bases de datos disponibles en *Minercol*.

Trabajos más recientes se han desarrollado en la Universidad Nacional Sede Bogotá, en donde se destaca el estudio efectuado por Cadena en el año 2007 [3], donde a partir de parámetros parciales de reflectancia de los macerales del carbón, fueron establecidos modelos de regresión para predecir el CRI y CSR de los coques obtenidos mediante una carbonización a escala laboratorio. También se debe mencionar el trabajo de Ajiaco en 2011 [24] en donde se encontraron buenas correlaciones entre los índices de calidad del coque CRI y CSR y los análisis termogravimétricos, la espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa y los análisis petrográficos de los carbones precursores.

## Planteamiento del Problema

En la actualidad no se ha desarrollado en Colombia ningún modelo de mezclas de carbón con el cual se pueda predecir la calidad del coque obtenido mediante coquización en un horno piloto con un comportamiento térmico conocido, e integrando como principales parámetros de calidad de este producto la resistencia mecánica en frío del Coque determinada como Índice de Tambor DI, el Índice de Reactividad del Coque CRI y la Resistencia Mecánica del Coque después de Reacción CSR.

Adicionalmente, resultados del análisis termogravimétrico de los carbones coquizables colombianos no han sido empleados en ningún modelo de mezcla de carbones para la fabricación de coque, aun cuando en trabajos recientes han empezado a estudiarse, mostrando relaciones interesantes con resultados de análisis petrográficos y reológicos [25]. El uso de análisis termogravimétrico con carbones de otros países ya ha sido documentado, planteando importantes posibilidades de aplicación en la coquización [26-35].

Con esta información de partida se establece que la presente tesis se enfocará en:

- Establecer un modelo de mezclas de carbón que prediga las características DI, CRI y CSR en el coque producido; modelo que se espera se convierta en una buena herramienta tanto para el entendimiento de la incidencia de las características de una mezcla de carbón sobre las propiedades de un coque resultante, como para aplicaciones

en la fabricación de coque en la industria nacional dedicada a la producción y comercialización de este material.

- Usar los resultados del análisis termogravimétrico de los carbones para lograr un mayor alcance en la aplicación del modelo de mezcla, permitiendo su aplicación en una forma más general para Carbones con muy alta o muy baja fluidez, casos en los cuales el análisis de plasticidad tiene limitaciones en cuanto a precisión y exactitud del método analítico.

Para el desarrollo del modelo de mezcla de carbón en este proyecto de tesis se siguen las etapas:

- Caracterización completa de los carbones que incluye análisis próximo, petrográfico, reológico y termogravimétrico buscando correlaciones de los resultados.
- Carbonización de los carbones individuales y caracterización de los coques obtenidos, buscando correlacionar los índices de calidad del coque con las características de los carbones precursores.
- Diseño de mezclas, caracterización y coquización.

Esta secuencia metodológica permite evaluar la correspondencia entre los resultados de las distintas técnicas de caracterización del carbón, tema de gran interés en la comprensión del papel que puede tener un tipo de carbón al hacer parte de una mezcla, y así encontrar las correlaciones entre sus principales características y su incidencia sobre los índices de calidad del coque objeto de estudio.

# 1. Caracterización del Carbón

## 1.1 Marco Teórico

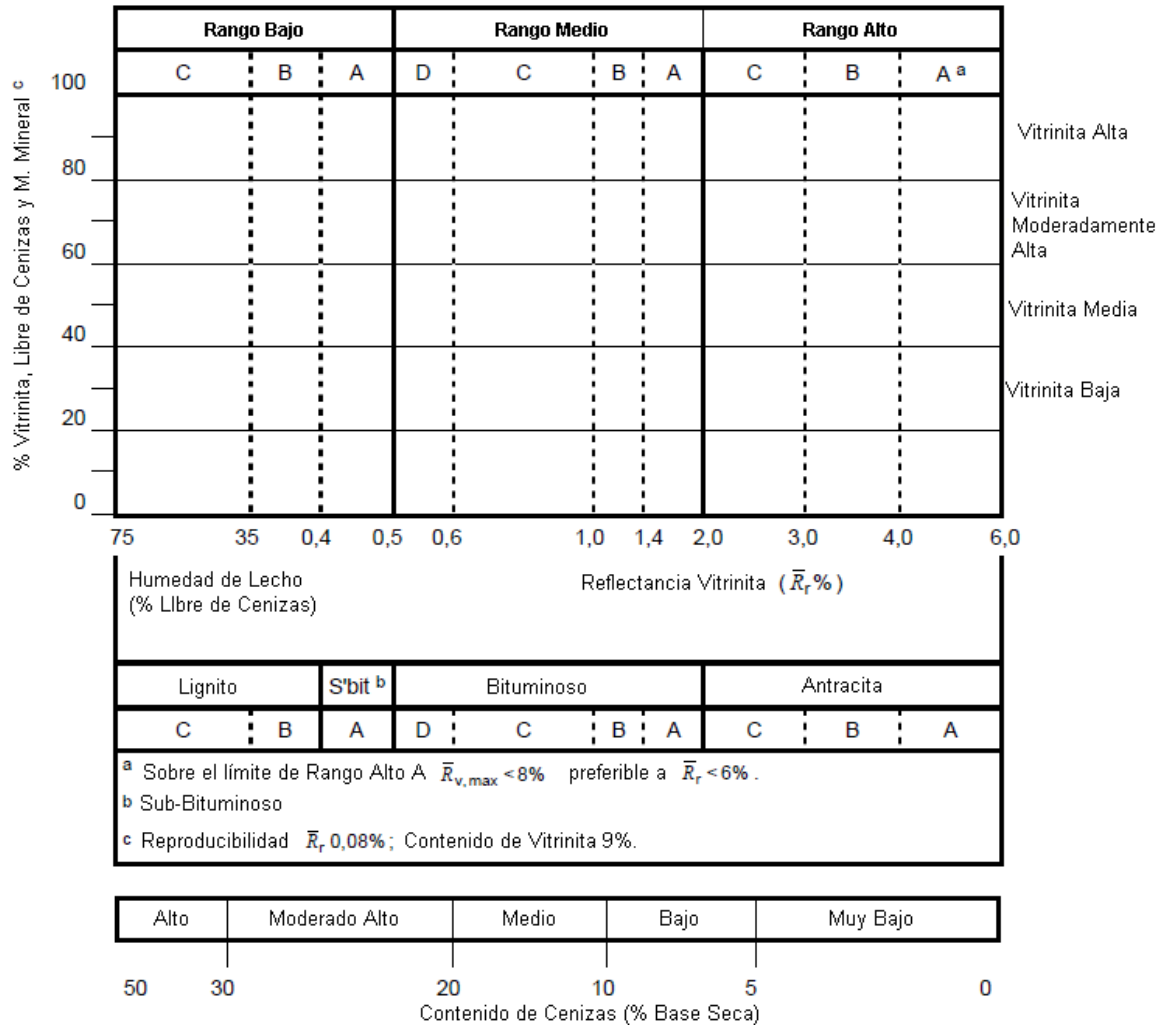
Carbones de diferentes regiones del mundo muestran variaciones significativas en sus propiedades físicas, químicas y fisicoquímicas, a causa de múltiples razones, entre ellas las más destacadas son las variaciones en la naturaleza del precursor orgánico, la diversidad en los tipos de materia mineral asociada con el material y el grado de evolución geológica que haya sufrido el carbón [36].

Existen diversos métodos para la caracterización de los carbones, todos ellos enfocados en la determinación de las principales características del material y en la determinación de sus propiedades y comportamiento frente a un proceso industrial. Como resultado de la caracterización es posible ubicar un carbón dentro de los sistemas de clasificación existentes [8]. El sistema ampliamente empleado para la clasificación de los carbones es el establecido por la ASTM (*American Society for Testing and Materials*), D388-12 [37] en donde los carbones se clasifican principalmente por el contenido de materia volátil, el poder calorífico y el carácter aglomerante, una clasificación que no es completa para emplearse en procesos de coquización, pues deja de lado varias de las características principales de los carbones utilizados en este proceso. Por otro lado, la clasificación sugerida por la ISO (*International Organization for Standardization*) en 2005 [36] resulta más aplicable a los carbones utilizados en procesos de coquización, dado que contempla el rango del carbón, la composición maceral y el contenido de cenizas. En la Figura 1-1 se muestra la representación gráfica de la clasificación del carbón según la norma ISO 11760 de 2005.

En este trabajo se efectuó una caracterización rigurosa de los carbones incluyendo, además de los análisis habituales como análisis próximo, último, calorífico y de composición química de cenizas, análisis especiales como análisis petrográficos, reológicos y termogravimétricos, estos últimos muy enfocados en las características y comportamiento del carbón frente a procesos de coquización. En la sección experimental se especificarán las

técnicas y los procedimientos seguidos para realizar los análisis de caracterización.

**Figura 1-1:** Representación Gráfica del Sistema de Clasificación del Carbón Según Norma ISO 11760 (05).



El uso de análisis termogravimétricos para la caracterización de carbones se ha empleado con éxito en reportes recientes [25, 29, 33, 35, 38]. El calentamiento del carbón en una atmósfera inerte a una velocidad de calentamiento dada, muestra perfiles característicos para carbones de diferente rango empleados en procesos de coquización. Varios de los reportes sugieren que las reacciones de descomposición del carbón en la atmósfera inerte son características de cada carbón y están muy relacionadas con sus propiedades frente a procesos de coquización. Se obtienen fuertes correlaciones entre los resultados de los análisis DTG, la fluidez máxima y la reflectancia de la vitrinita [33, 38].

Adicionalmente parámetros extraídos de los análisis DTG para carbones coquizables se han utilizado en la construcción de modelos de predicción de los índices de calidad del Coque CRI y CSR [24, 29, 32, 34].

## 1.2 Sección Experimental

Se seleccionaron cinco carbones bituminosos y un carbón antracítico (según clasificación ASTM) de las regiones de Cundinamarca y Boyacá, con características representativas de los distintos carbones de la zona, habitualmente empleados en procesos de coquización.

Para la elección de las minas de carbón productoras de los carbones seleccionados se tomó como referencia la base de datos de la compañía Coquecol S.A.C.I.

Una vez seleccionadas las minas, se realizó un muestreo representativo del carbón de explotación de cada una de ellas, buscando que las características de las muestras tomadas fueran representativas del proceso de producción habitual de las minas, teniendo como restricción que la muestra corresponda al carbón extraído de un único (y específico) manto de carbón. Se tomaron 200 kg de muestra para realizar los análisis y las coquizaciones correspondientes. La cantidad remanente de carbón se almacenó en canecas plásticas selladas, para favorecer la conservación de las características de las muestras [39].

Los análisis de caracterización del carbón se realizaron de acuerdo con las siguientes normas técnicas de uso internacional.

- *Análisis Próximo:* Efectuado según los procedimientos estándar de determinación de Materia Volátil, Cenizas y Humedad, siguiendo las normas ASTM D3175-07, D3174-04 y D3173-03 respectivamente.
- *Análisis Último:* Se realizó siguiendo la norma ASTM D3176-89R02.
- *Composición Química de Cenizas:* Se determinó siguiendo las normas ASTM D2795-95 Y ASTM D3682-01R06.
- *Análisis Reológicos:* Los análisis reológicos realizados fueron el Índice de Hinchamiento Libre (Norma ASTM D 720-91R04) y el análisis de Plastometría Gieseler ASTM D2639-08, en un equipo

Preiser Model 4000 Plastometer-Dilatometer, Modelo 6300. Además se realizó el análisis de Dilatometría siguiendo la Norma ASTM D5515-97R04.

- *Análisis Petrográficos:* En los análisis Petrográficos se realizó la determinación de Composición Maceral del Carbón siguiendo la norma ASTM D 2799-05 y la determinación de la Reflectancia Media Aleatoria de la Vitritina de acuerdo con la norma ASTM D 2798-05. Estos análisis se efectuaron usando un Microscopio Digitalizado Leica DM 6000 M con un fotómetro acoplado J&M versión 1.0E.
- *Análisis Termogravimétrico:* El análisis termogravimétrico se efectuó en un equipo Mettler Toledo® TGA DSC 1, siguiendo el procedimiento adaptado del estudio de Días-Faes et al [34-35], donde una muestra con tamaño inferior a 0,250 mm se calienta desde una temperatura ambiente hasta alcanzar 950°C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto, bajo una corriente de nitrógeno de 100 mL/minuto. De las curvas de TG/DTG se extraen los valores de velocidad de desprendimiento de volátiles (VDV) y temperatura de máxima velocidad de desprendimiento de volátiles (T max).

## 1.3 Resultados y Discusión

### 1.3.1 Caracterización Básica

Los resultados de los análisis de caracterización de los carbones estudiados aparecen en las Tablas 1-1 a 1-4. Se aprecia que los resultados de análisis próximo, análisis último, análisis reológicos, análisis petrográficos y químicos de cenizas, están dentro de los valores habituales reportados para este tipo de carbones usados tradicionalmente en Colombia para procesos de producción de coque [3-4, 25, 38].

No obstante, las diferencias entre los resultados de los análisis de los distintos carbones dan cuenta de las variaciones en el rango (o madurez) del carbón, las propiedades termoplásticas y el comportamiento hacia el proceso de coquización.

**Tabla 1-1:** Análisis Próximo, Último y Poder Calorífico

Carbón Número	Análisis Próximo (Base Seca)			Análisis Próximo (BSLC)		Poder Calorífico (BS)		Análisis Último (BSLC)				
	Cenizas, BS (%)	Materia Volátil, BS (%)	Carbón Fijo, BS (%)	Materia Volátil, BSLC (%)	Carbón Fijo, BSLC (%)	(Btu/Lb)	(Kcal/Kg)	Carbón, BSLC (%)	Hidrógeno, BSLC (%)	Nitrógeno, BSLC (%)	Azufre, BSLC (%)	Oxígeno, BSLC (%)
1	7,13	16,07	76,80	17,30	82,70	14.331	7.962	90,41	3,69	2,61	0,87	2,44
2	8,41	19,31	72,28	21,08	78,92	13.932	7.740	91,20	4,31	2,48	0,63	1,37
3	8,32	26,34	65,34	28,73	71,27	14.170	7.872	89,67	4,43	2,00	0,62	3,30
4	9,54	28,59	61,87	31,61	68,39	13.962	7.757	88,17	4,75	2,01	1,00	4,08
5	9,98	31,12	58,90	34,57	65,43	13.989	7.772	88,07	4,96	2,06	0,69	4,22
6	12,14	13,37	74,49	15,22	84,78	13.537	7.521	87,47	5,26	1,98	0,61	4,67

**Tabla 1-2:** Análisis Petrográficos

Carbón Número	Vitrinita (BS)	Fusinita (BS)	Semifusinita (BS)	Macrinita (BS)	Micrinita (BS)	Funginita (BS)	Inertodetrinita (BS)	Resinita (BS)	Esporinita (BS)	Cutininita (BS)	Liptodetrinita (BS)	Material Mineral (BS)	Vitrinitas (BSLCMM)	Inertinitas (BSLCMM)	Liptinitas (BSLCMM)	Ro
1	81,70	2,80	7,50	2,30	0,00	0,00	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	5,00	86,0	14,1	0,0	1,81
2	75,30	5,70	8,70	2,30	0,30	1,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,00	80,1	19,9	0,0	1,55
3	72,40	6,99	12,85	1,70	0,58	0,58	0,18	0,00	0,00	0,00	0,00	4,72	76,0	24,0	0,0	1,23
4	77,50	2,50	11,00	1,50	0,00	0,00	1,50	0,00	0,00	0,00	0,00	6,00	82,4	17,6	0,0	1,12
5	72,80	3,30	9,50	2,30	0,30	0,00	1,00	3,80	0,00	2,50	0,00	4,50	76,2	17,2	6,6	1,05
6	84,20	4,00	1,90	2,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,00	90,5	9,5	0,0	1,83

**Tabla 1-3:** Análisis de Plastometría, Dilatometría e Índice de Hinchamiento

Carbón Número	Plastometría					Dilatometría					IHL
	T <sub>ia</sub> (°C)	T <sub>mf</sub> (°C)	T <sub>sd</sub> (°C)	ddpm	Log ddpm	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	%C	%D	
1	470	470	470	6	0,78	331	465	465	16	-16	5,5
2	406	471	495	126	2,10	331	436	477	18	55	8,0
3	404	458	492	3.168	3,50	352	411	469	28	163	8,5
4	392	452	489	9.090	3,96	356	393	478	37	244	7,5
5	375	471	516	29.947	4,48	330	395	495	11	278	8,0
6	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	N.R.	1,0

N.R.: No reporta resultado la técnica

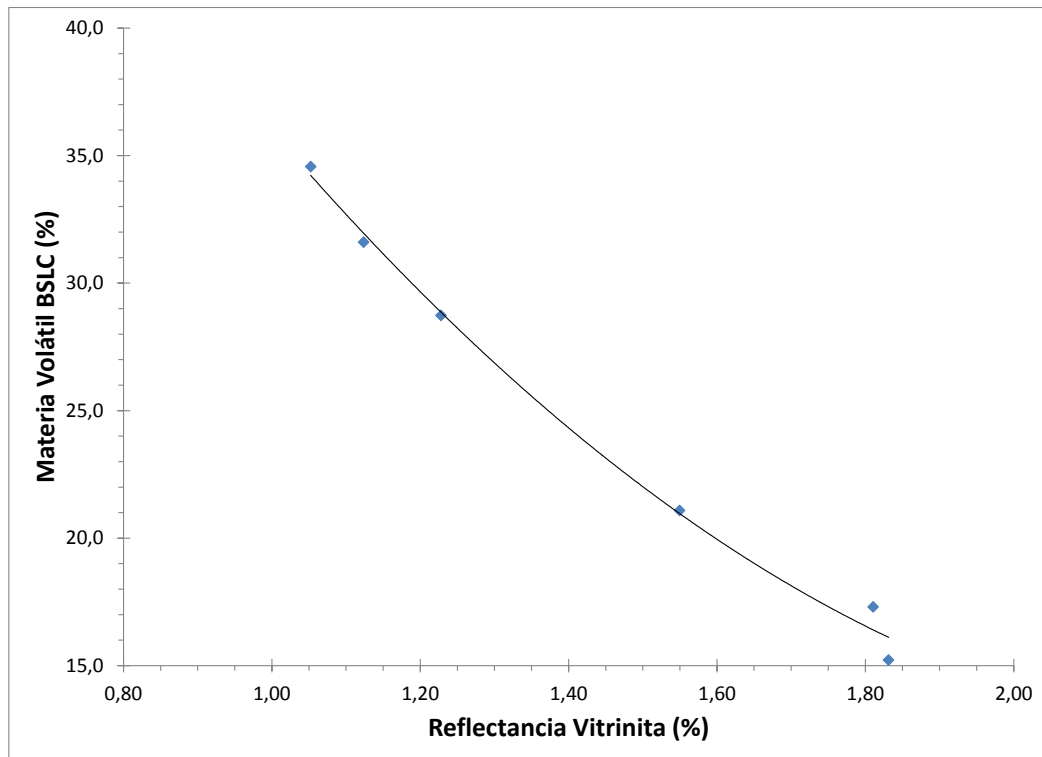
**Tabla 1-4:** Composición Química de Cenizas

Carbón Número	Composición Química de Cenizas (%) <sup>R.N.</sup>												
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO <sub>2</sub>	SrO	SO <sub>3</sub>	BaO
1	63,70	25,90	2,66	1,80	0,56	0,69	1,23	1,41	1,51	0,02	0,12	0,31	0,10
2	64,15	25,77	3,17	1,50	0,45	0,75	1,23	1,35	1,17	0,02	0,10	0,25	0,07
3	57,99	30,98	4,39	1,62	0,35	0,71	0,81	1,19	1,40	0,01	0,10	0,31	0,15
4	66,03	26,30	1,68	0,97	0,46	0,61	1,30	1,41	0,78	0,01	0,06	0,30	0,08
5	62,95	26,73	3,11	1,55	0,49	0,72	1,14	1,60	1,19	0,02	0,11	0,32	0,07
6	63,27	26,09	3,28	1,53	0,48	0,92	1,13	1,47	1,31	0,01	0,12	0,32	0,06

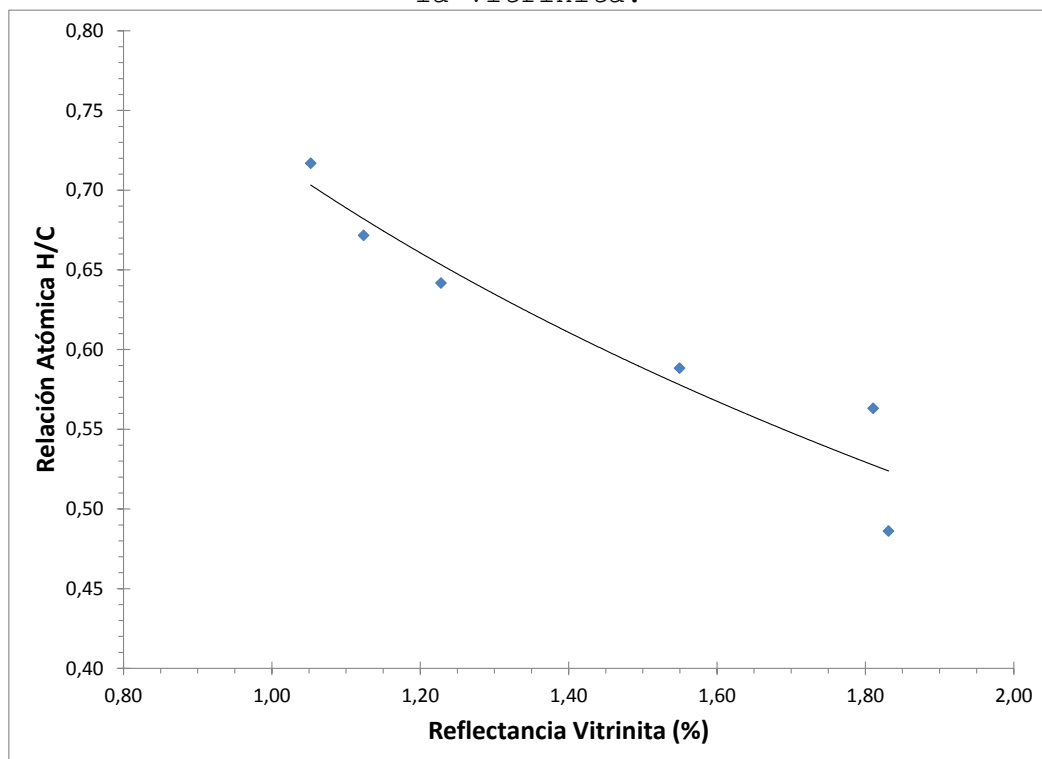
R.N.: Resultados Normalizados a 100%

En la Figura 1-2 se observa el comportamiento característico de incremento en el rango del carbón (expresado como reflectancia de la vitrinita), a medida que el contenido de materia volátil disminuye; lo cual se atribuye al aumento de la aromaticidad en la estructura molecular del carbón como una consecuencia del incremento en el rango [7, 40], hecho que también se relaciona con la variación observada de la relación atómica H/C, Figura 1-3, que disminuye con el aumento del rango del carbón.

**Figura 1-2:** Relación entre contenido de Materia Volátil (BSLC) y Reflectancia de la Vitrinita.

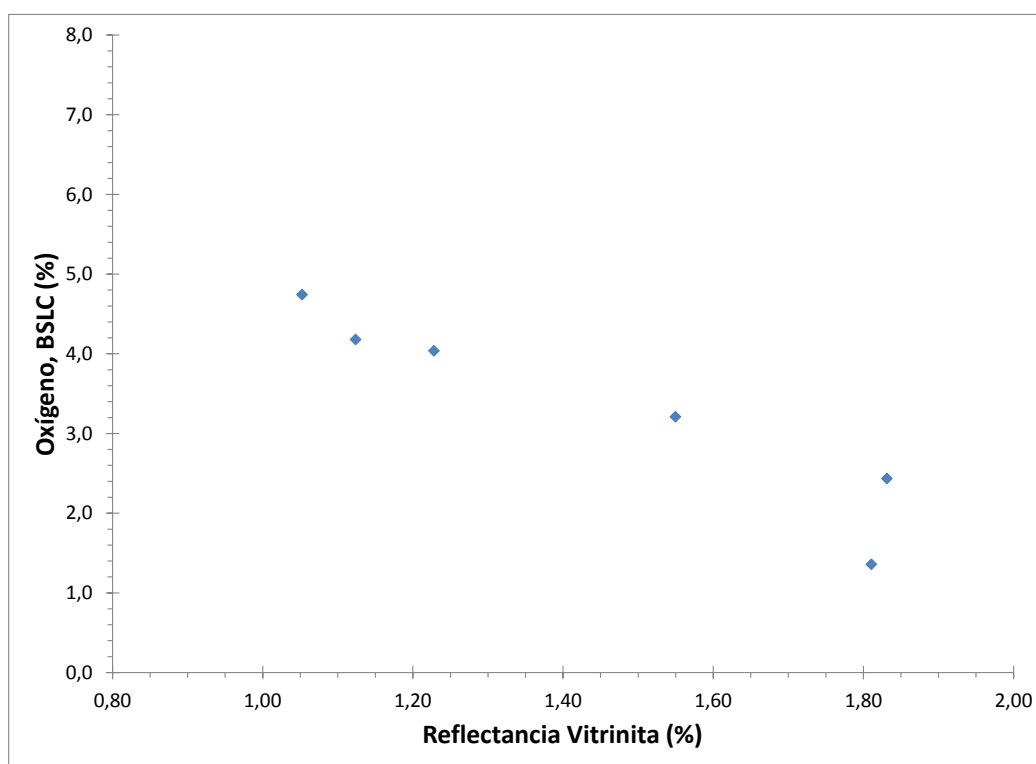


**Figura 1-3:** Relación entre contenido H/C atómico y Reflectancia de la Vitrinita.



El contenido de oxígeno en los carbones analizados tiende a incrementar conforme disminuye el rango del carbón, tal como aparece en la Figura 1-4, esta tendencia es interesante y en otros reportes ha sido atribuida a variaciones de concentración -dentro de la estructura del carbón- de grupos funcionales oxigenados durante la maduración del carbón [7, 40]. Los contenidos de oxígeno encontrados son óptimos para el desarrollo de la fase plástica durante el calentamiento que se realiza en la producción industrial de coque [24].

**Figura 1-4:** Relación entre Contenido de Oxígeno (BSLC) y Reflectancia de la Vitrinita.



Por otro lado, el contenido de cenizas y de azufre total de los carbones empleados está dentro de los valores típicos para los carbones explotados en la zona minera, lo cual permite que sean empleados en la producción de coque.

### 1.3.2 Clasificación de los Carbones

En la Tabla 1-5 aparece la clasificación ASTM e ISO, para los carbones empleados. Según la norma ASTM se tiene el carbón 6 como Semiantracita, los carbones 1, 2 como bituminosos bajo volátil,

los carbones 3, 4 como bituminosos medio volátil y el carbón 5 como alto volátil.

La clasificación ISO de mayor riqueza descriptiva ubica todos los carbones como carbones de Rango Medio y con contenido de vitrinitas entre moderadamente alto y alto, características destacables para los carbones en estudio, como se mostrará a lo largo del capítulo.

**Tabla 1-5:** Clasificación de los Carbones Según Normas ISO y ASTM

Carbón Número	Clasificación ASTM <sup>D388</sup>	Clasificación ISO <sup>11760</sup>
1	Bituminoso Bajo Volátil	Rango Medio A, Vitrinita Alta, Ceniza Baja
2	Bituminoso Bajo Volátil	Rango Medio A, Vitrinita Alta, Ceniza Baja
3	Bituminoso Medio Volátil	Rango Medio B, Vitrinita Moderada Alta, Ceniza Baja
4	Bituminoso Medio Volátil	Rango Medio B, Vitrinita Alta, Ceniza Baja
5	Bituminosos Alto Volátil A	Rango Medio B, Vitrinita Moderada Alta, Ceniza Baja
6	Semiantracita	Rango Medio A, Vitrinita Alta, Ceniza Media

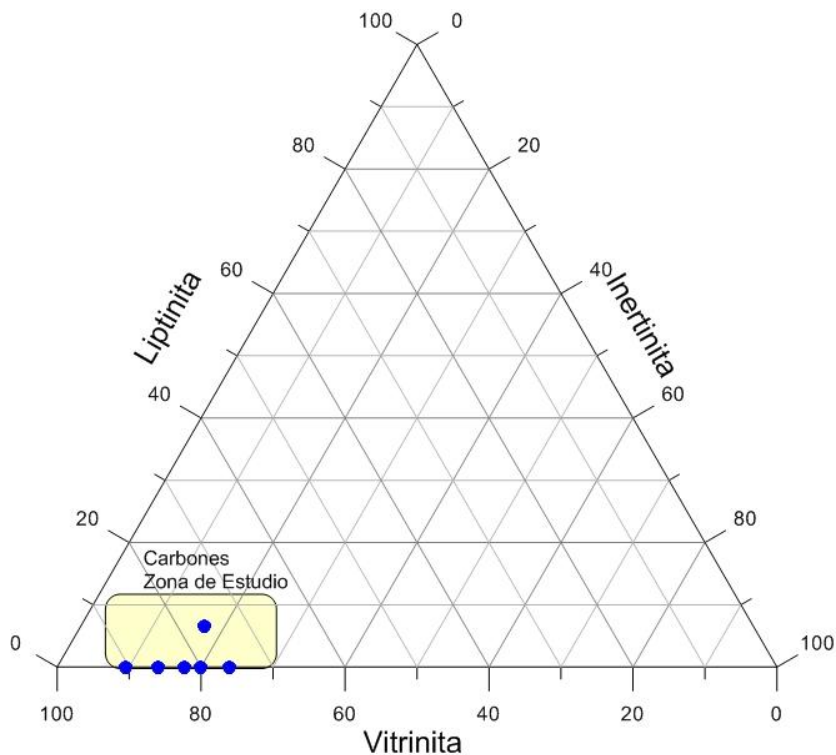
### 1.3.3 Análisis Petrográficos

Los análisis petrográficos realizados fueron la determinación de los componentes macerales del carbón y la medición de la reflectancia media aleatoria de la vitrinita ( $R_0$ ), que en adelante se referirá tan solo como reflectancia de la vitrinita. Los resultados de los análisis petrográficos aparecen en la Tabla 1-2.

Como se conoce, la composición maceral del carbón es una determinación cualitativa de sus diferentes componentes microscópicos, que se distinguen por color, reflectividad, forma y relieve en las superficies pulidas. Los grupos macerales reúnen diferentes macerales dentro de familias con cierta similitud química y fisicoquímica, por tanto las diferencias en las proporciones de los grupos macerales están muy relacionadas con la reactividad de los carbones hacia procesos de combustión, licuefacción o generación de coque [30, 41].

La Figura 1-5 muestra mediante un diagrama ternario la composición de grupos macerales en los carbones empleados: Vitrinita, Liptinita e Inertinita.

**Figura 1-5:** Diagrama Triangular para Grupos Macerales expresados en Porcentaje (BSLMM)



Los carbones 1 al 5 (bituminosos) mostraron tener un contenido de Vitrinita entre 76 y 86 %, un valor alto, típico de los carbones de la región. Para los carbones 1 al 4 no fueron detectados componente del grupo de la Liptinita, posiblemente a causa de la mayor evolución (y rango) de estos carbones; asociada con la disminución de grupos funcionales oxigenados dentro de la estructura del carbón y remoción de grupos alifáticos, constituyentes habituales de los macerales del grupo de la Liptinita [30]. El carbón 5 (el de menor rango y mayor contenido de materia volátil) fue el único que presentó liptinitas. El contenido de inertinitas de los carbones mencionados estuvo dentro de 14 y 24 %, un valor intermedio.

El carbón 6 (semiantracítico en la clasificación ASTM) mostró un alto contenido de vitrinitas, superior a los demás carbones. El alto rango de este carbón es consecuente con la ausencia de macerales del grupo de la liptinita.

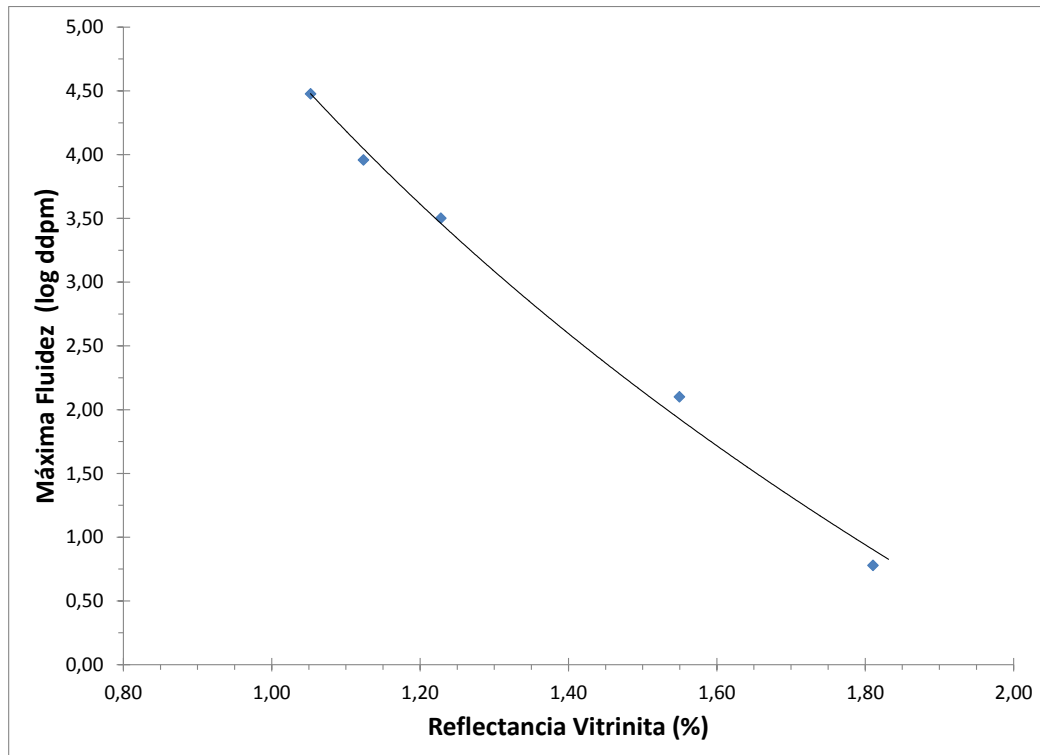
La reflectancia de la vitrinita es un parámetro petrográfico universalmente utilizado y aceptado para la clasificación de los carbones y la estimación de su grado de madurez o rango. Los carbones de Cundinamarca-Boyacá empleados en este estudio muestran

altos valores de reflectancia de la vitrinita, con resultados entre 1,05 y 1,83. Estos carbones son provenientes de la *formación guaduas*, con un edad estimada entre 50 a 70 millones de años [4]. La gran evolución geológica ocurrida en la región geográfica del Sinclinal Checua-Lenguazaque, es responsable de la aparición de carbones “jóvenes” con valores de reflectancia de la vitrinita tan altos. En contraste, carbones de rango similar en otras regiones de mundo tienen una mayor edad geológica entre 150 y 250 millones de años [7, 41]. Este hecho ratifica la particularidad geológica responsable de la maduración de los carbones empleados y podría estar relacionado con el bajo o escaso contenido de macerales del grupo de la liptinita.

### 1.3.4 Análisis de Fluidez y Dilatación

En cuanto al análisis de plastometría (Tabla 1-4) se aprecian diferencias marcadas para los distintos carbones con respecto a los valores de intervalo plástico y máxima fluidez, como consecuencia de las diferencias existentes en el rango para cada carbón. La variación de la máxima fluidez en función del rango del carbón se observa en la Figura 1-6, figura conocida como diagrama MOF [1].

**Figura 1-6:** Relación Entre Máxima Fluidez y Reflectancia de la Vitrinita.



Los valores de índice de hinchamiento libre (Tabla 1-3 ) indican que todos los carbones tienen un poder de aglomeración fuerte [7], a excepción del carbón 6, correspondiente a un carbón semiantracítico.

Dentro de los carbones analizados, los carbones de alto rango tienen una baja fluidez en la medición de Plastometría Gieseler, el carbón número 6, no presenta valores de fluidez, lo cual se convierte en una limitación de la técnica de análisis y no permite determinar -a través de esta técnica- las características de los carbones de alto rango, ni elucidar su comportamiento hacia los procesos industriales de coquización donde se empleen.

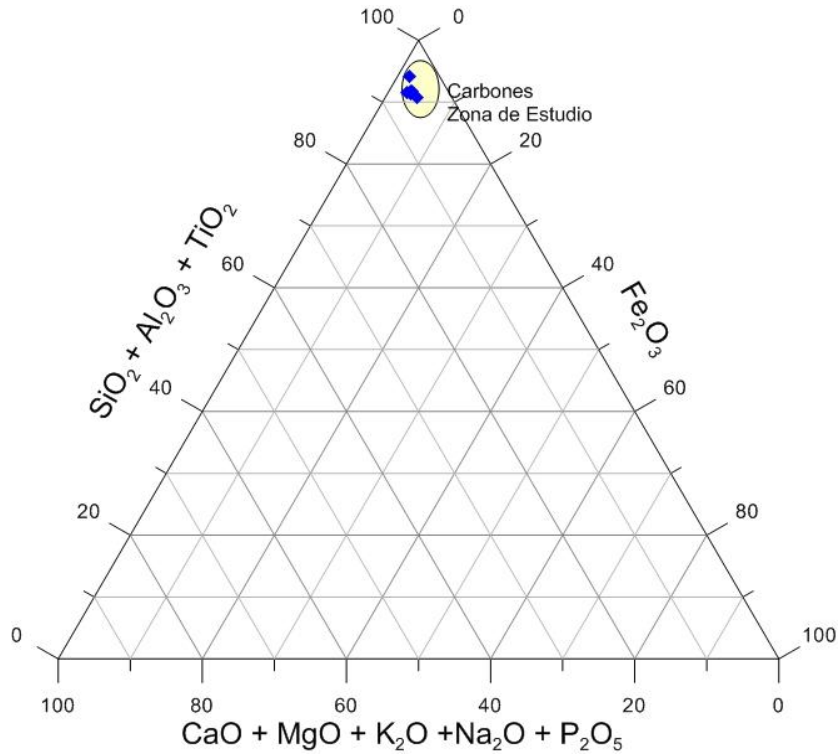
Los análisis de Dilatometría aparecen en la Tabla 1-3, con valores de dilatación máxima entre 55 y 278 para los carbones 2 al 5. Si bien, varios de modelos de predicción de calidad del coque como Simonis-Beck, Mackowsky-Simonis y Gibson, han adoptado resultados de los análisis de dilatación dentro de sus ecuaciones de predicción [5], es apreciable que para carbones colombianos como el carbón 1, dichos modelos no pueden extrapolarse. El carbón 1, que no presenta dilatación, se emplea frecuentemente en procesos industriales de producción de coque con muy buenos resultados en los índices de calidad del coque producido [24]. La técnica analítica de medición de Dilatometría tampoco es aplicable para la evaluación de las propiedades de carbones semiantracíticos como el carbón 6. Por estas razones el análisis Dilatométrico resulta limitado en la evaluación de características tecnológicas de los carbones estudiados frente a procesos de coquización.

### 1.3.5 Composición Química de Cenizas

Los carbones Colombianos, de la zona de Cundinamarca-Boyacá han mostrado en diversos estudios tener un gran potencial para la producción de coque metalúrgico de alta resistencia mecánica después de la reacción CSR y una reactividad moderada expresada por el índice CRI [3, 5, 24, 42], en virtud de su bajo contenido hierro y calcio, elementos que catalizan las reacciones de gasificación e incrementan la reactividad del coque. En general se conoce que los elementos Na>K>Ca>Fe>Mg (en ese orden) tienen un efecto catalítico positivo incrementando la reactividad del coque y por tanto el índice de CRI, mientras que los elementos Ti>Si>Al (en ese orden) tienen efecto negativo disminuyendo la reactividad del coque.

La Figura 1-7 muestra las proporciones de los óxidos presentes en las cenizas del carbón, en función de su naturaleza química, observándose que todos los carbones se encuentran en la misma zona alto contenido de  $SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2$  y bajo contenido de los demás óxidos.

**Figura 1-7:** Diagrama triangular de asociaciones de los principales óxidos presentes en los carbones, expresados en porcentajes.



A partir de la composición química de las cenizas del carbón se han encontrado índices que permiten relacionar esta composición con parámetros de calidad del coque [43]. Las ecuaciones para índice de basicidad [4] e índice de basicidad modificados (MBI) aparecen a continuación:

$$BI = \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \tag{1.1}$$

$$MBI = \frac{100 * Cenizas}{100 - M.Vol.} * \frac{Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O + P_2O_5}{SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2} \tag{1.2}$$

No es habitual incluir el porcentaje de  $TiO_2$  en las Ecuaciones 1.1 y 1.2, no obstante el contenido significativo de este óxido en las cenizas de los carbones estudiados, se consideró necesario adicionarlo junto con los óxidos  $SiO_2$  y el  $Al_2O_3$ , en virtud de su similitud química frente a las reacciones de gasificación del coque.

Adicionalmente los carbones analizados tienen un Índice de Basicidad entre 0,08 y 0,12 (ver Tabla 1-6 y Ecuación 1.1) que favorece la producción de coque con valores de CSR superiores a 60 según correlaciones encontradas en varios reportes [24, 43].

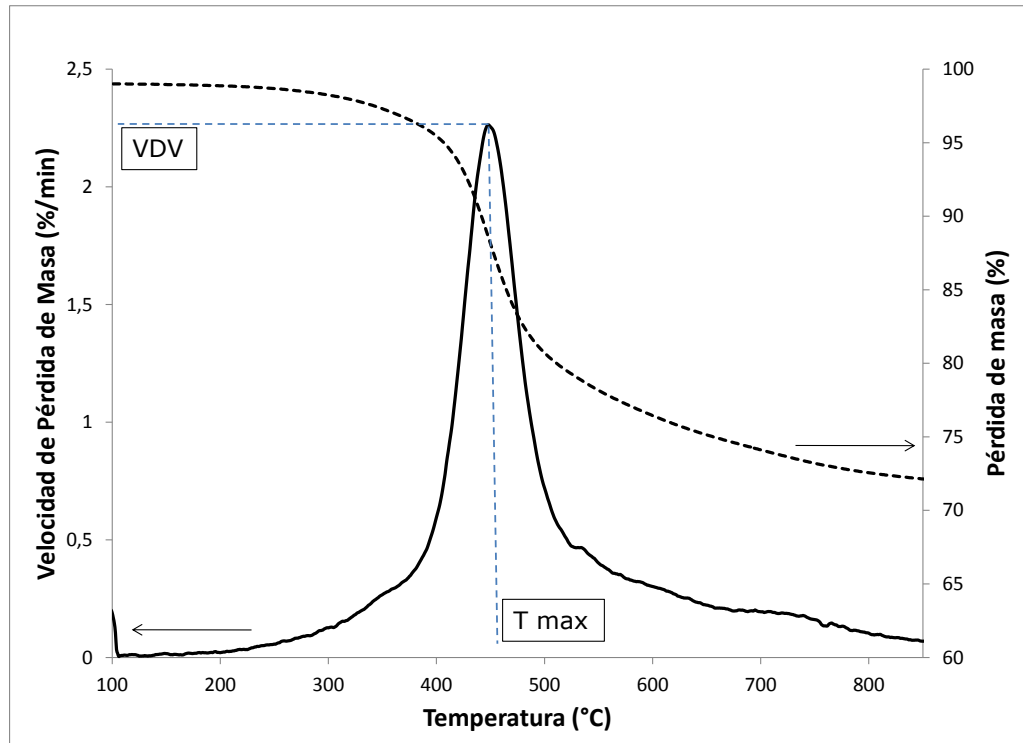
**Tabla 1-6:** Índice de basicidad [4] e Índice de basicidad modificados (MBI)

Carbón Número	BI	MBI
1	0,0926	0,787
2	0,0907	0,945
3	0,1028	1,161
4	0,0619	0,827
5	0,0898	1,301
6	0,0952	1,334

### 1.3.6 Caracterización con Análisis Termogravimétrico

La Figura 1-8 muestra un termograma típico de un carbón bituminoso y los parámetros máxima velocidad de desvolatilización o desprendimiento de volátiles (VDV max) y temperatura de máxima velocidad de desvolatilización (T max) obtenidos del análisis termogravimétrico DTG.

**Figura 1-8:** Parámetros Termogravimétricos a partir de la Curva TGA-DTG del Carbón.

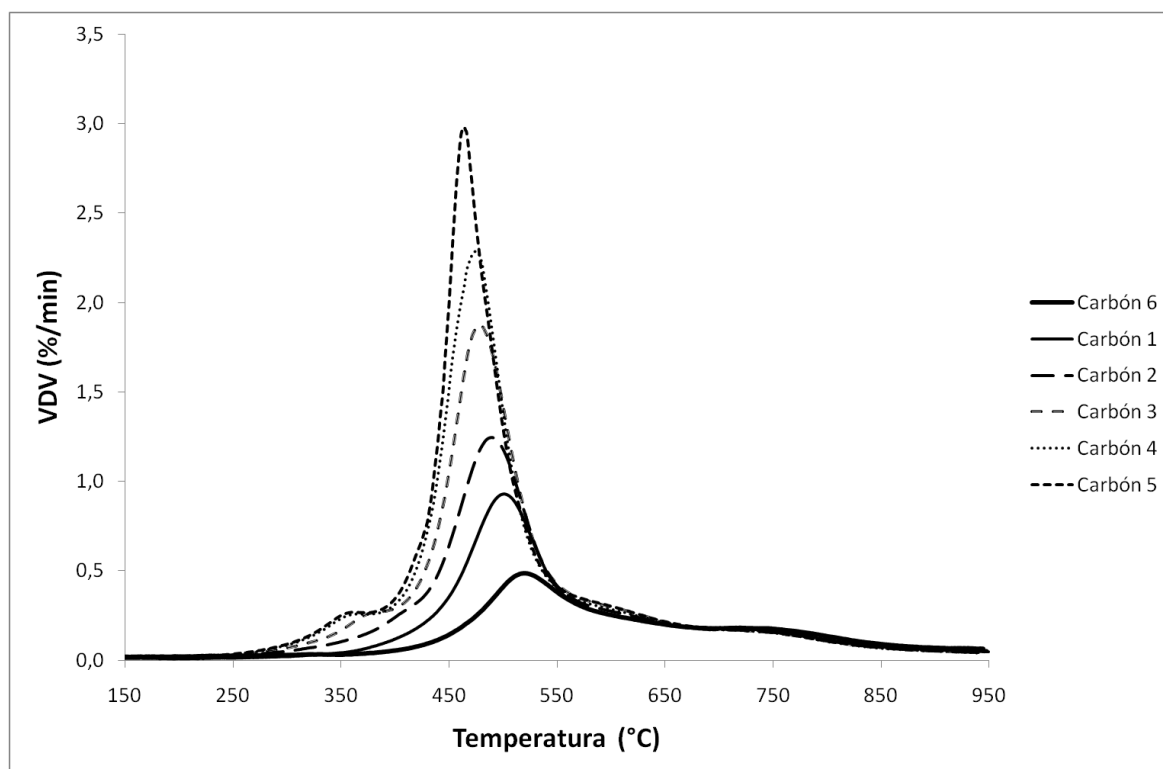


En general, el perfil observado en el análisis termogravimétrico DTG (Figuras 1-8 y 1-9), muestra cuatro etapas, la primera en temperaturas inferiores a 200 °C donde se libera humedad contenida en la muestra. La segunda etapa entre 250 y 400 °C se registra el inicio de la primera pérdida significativa de masa, correspondiente al inicio del desprendimiento de componentes volátiles del carbón, que en la tercera etapa (intervalo plástico) entre 400 y 550 °C acelerar la liberación de materia volátil, esta etapa es correspondiente al intervalo de plasticidad de los carbones. En la cuarta y última etapa (temperaturas superiores a 550 °C, intervalo post-plástico) el desprendimiento de masa disminuye, la fase plástica de los carbones finaliza e inician las reacciones de estabilización del carbonizado [25, 34, 38].

Lo descrito anteriormente es consistente con un reporte reciente de Strezov et al [44] que aborda el estudio de la desvolatilización de los carbones bituminosos en condiciones de pirólisis a través de técnicas analíticas como TG-FTIR acoplado a espectrometría de masas, buscando un mayor entendimiento químico y molecular del fenómeno. En dicho estudio se encontraron 5 regiones de Desvolatilización:

1. Región de Deshidratación y liberación de moléculas de agua ligadas de forma fuerte a la estructura del carbón (alrededor de 200 °C).
2. Región pre-plástica con reacciones pre-pirolíticas endotérmicas (antes de 400 °C).
3. Región plástica exotérmica con evolución de alquitranes y posteriores reacciones de resolidificación (entre 400 y 550 °C).
4. Región de desvolatilización secundaria endotérmica con liberación de hidrocarburos, algunas moléculas de agua, CS<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S (antes de 700 °C).
5. Región de Contracción de Planos de Carbono con evolución final de Hidrógeno (después de 700 °C).

**Figura 1-9:** Curva DTG de los Seis Carbones.

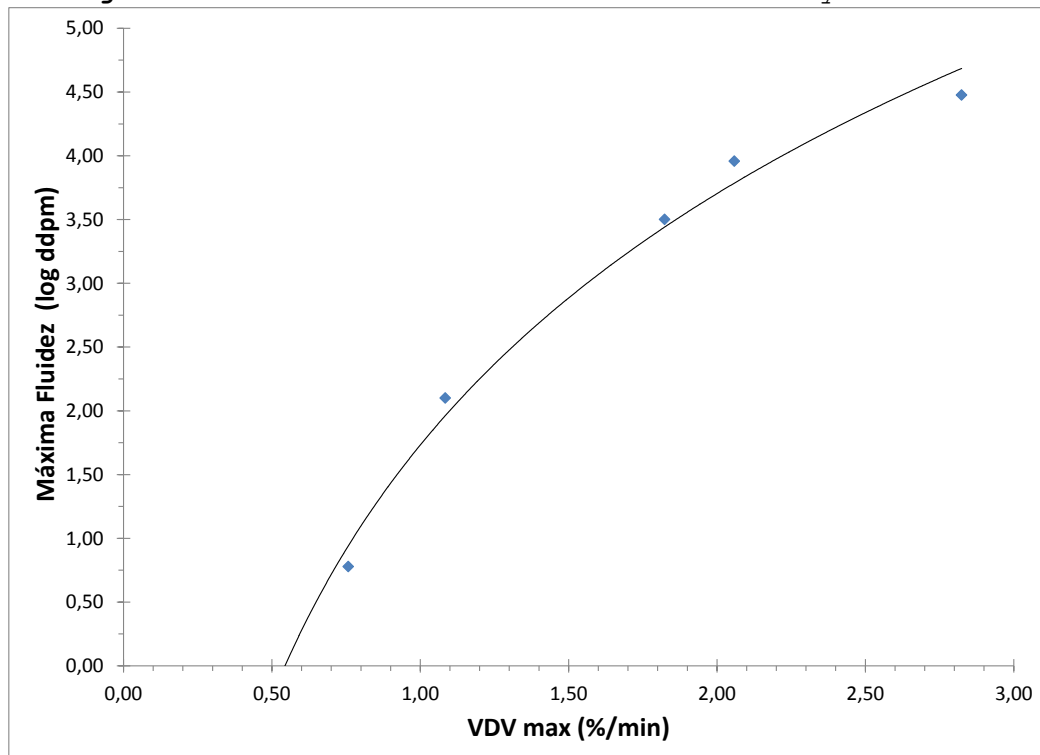


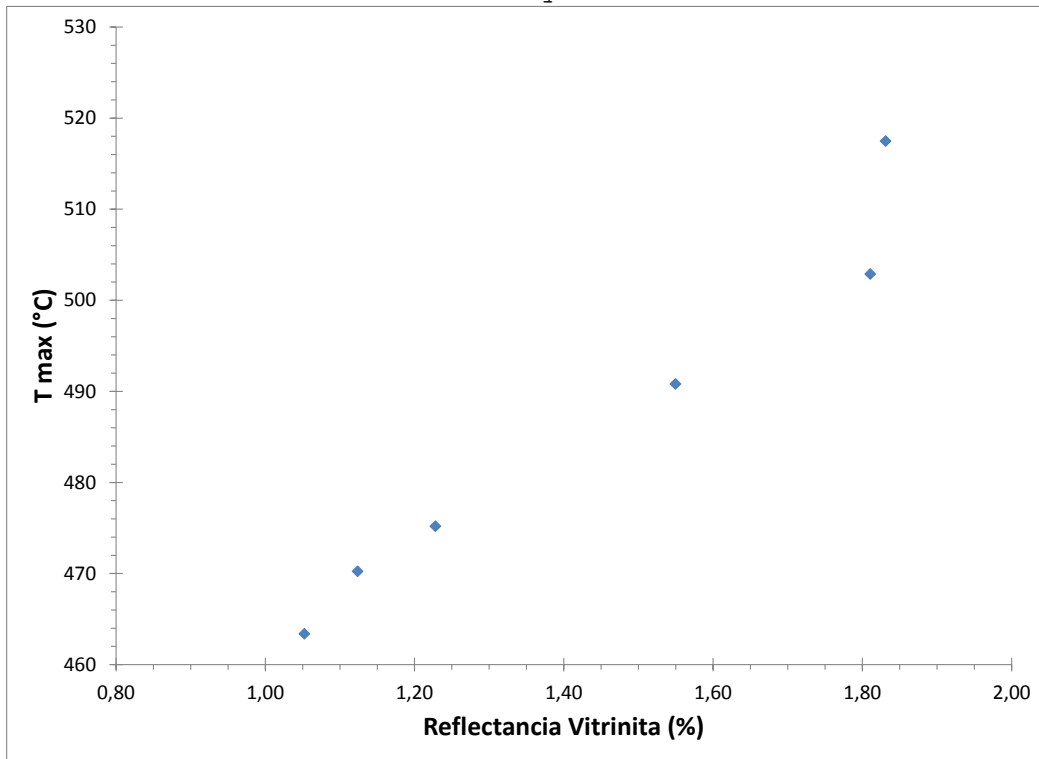
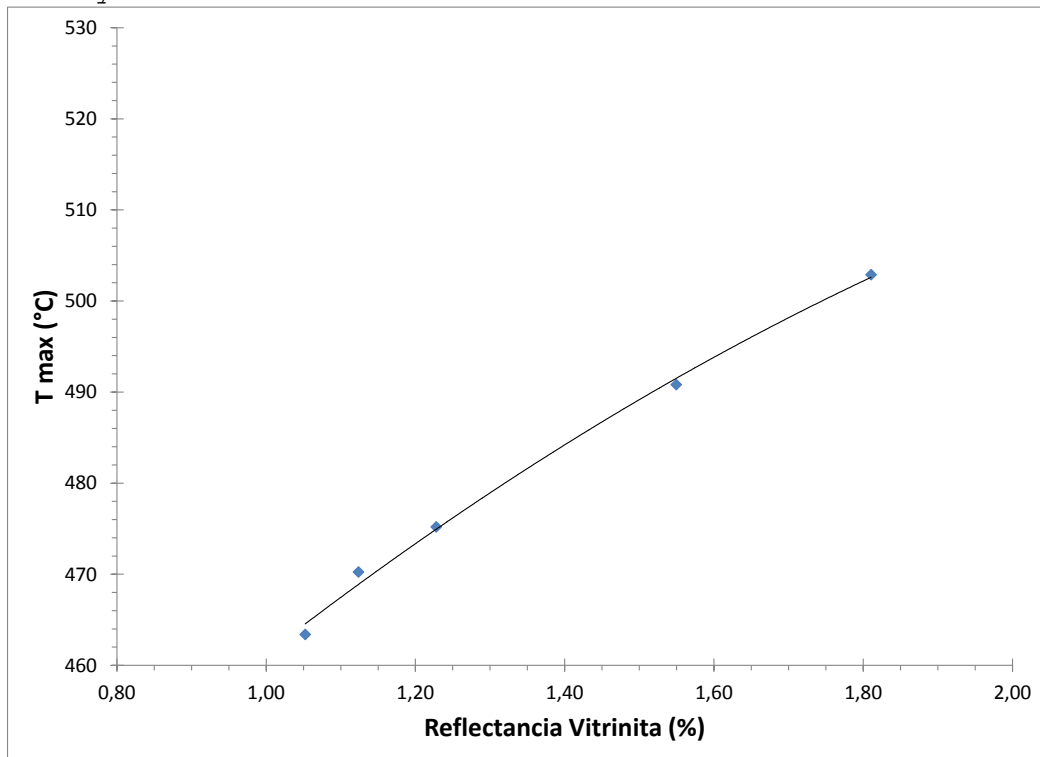
La Figura 1-9 muestra que el perfil del DTG es característico de cada carbón, donde es evidente que el rango del carbón está directamente relacionado con la velocidad de desvolatilización y con las temperaturas a las cuales ocurren las reacciones químicas asociadas con estos fenómenos.

Durante el calentamiento del carbón en las condiciones del análisis termogravimétrico ocurren reacciones químicas de pirólisis y desvolatilización. Es apreciable que el perfil de las curvas de DTG y su posición respecto a la temperatura están influenciados por el rango del carbón. La máxima velocidad de desprendimiento de volátiles VDV y cantidad de masa desprendida en el intervalo plástico y post-plástico disminuye conforme el rango del carbón aumenta. Esto puede explicarse ya que el comportamiento térmico del carbón está asociado con su reactividad y estructura macromolecular. En carbones de mayor rango el grado de aromaticidad de la red de la estructura macromolecular del carbón se incrementa, haciendo que las reacciones de pirólisis (promotoras del desprendimiento de volátiles) se lleven a cabo a mayores temperaturas y en menor proporción [34].

En la Figura 1-10 se aprecia la buena correlación entre los resultados de máxima fluidez y VDV max. Al observar los valores de VDV max hay que destacar que estos resultados son concordantes con reportes de diferentes publicaciones[25, 28, 32, 34, 38], mostrando que este parámetro termogravimétrico puede emplearse para realizar comparaciones y clasificaciones entre diferentes carbones y así relacionar estas propiedades con el comportamiento de los carbones hacia el proceso de coquización. Para dar un ejemplo, carbones de fluidez máxima entre 1.000 y 2.000 ddpm, presentan en general VDV max entre 1,5 y 2,0. En las Figuras 1-11 y 1-12, se aprecia la estrecha correlación existente entre T max y la reflectancia de la vitrinita.

**Figura 1-10:** Relación entre Máxima Fluidez y VDV max.

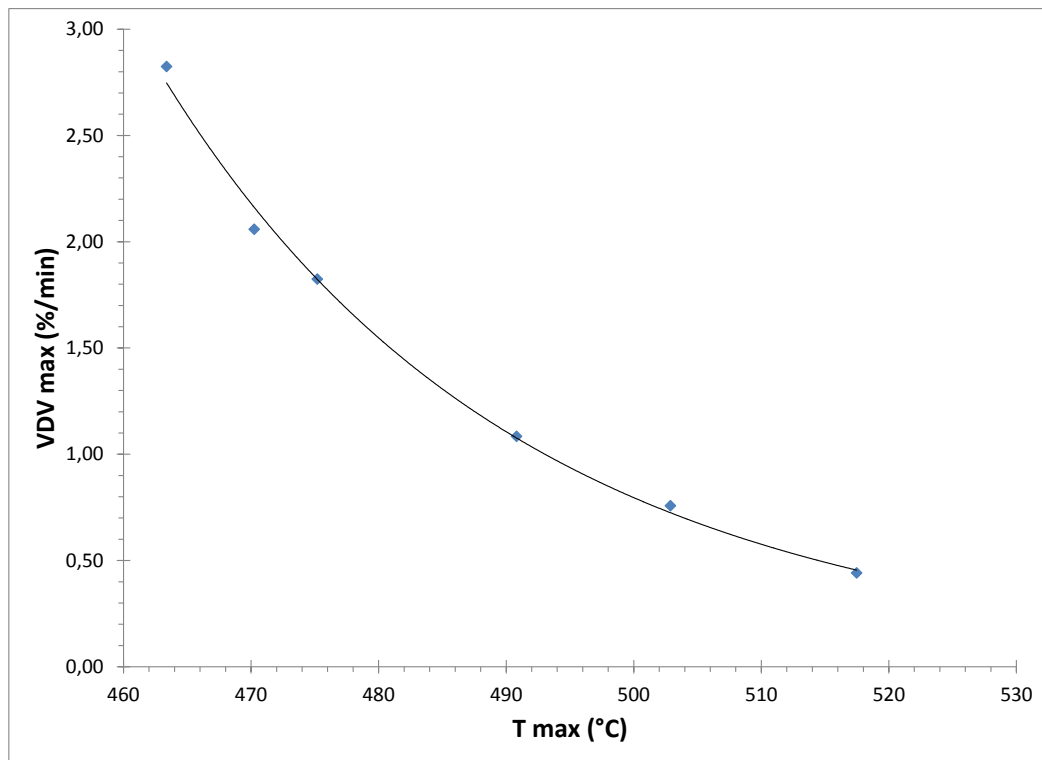


**Figura 1-11:** Relación Entre T max y Reflectancia de la Vitrinita.**Figura 1-12:** Relación Entre T max y Reflectancia de la Vitrinita, Excluyendo el Carbón 6.

La variación de  $T_{max}$  respecto al aumento de reflectancia de vitrinita es concordante con otros reportes [25, 28, 32, 34, 38]. La estrecha correlación observada se atribuye al incremento en los valores de reflectancia acompañado por el aumento en la aromaticidad, tamaño de las láminas aromáticas y empaquetamiento en la estructura molecular del carbón, que a su vez desplaza hacia mayores temperaturas las reacciones de desvolatilización del carbón [24].

En la Figura 1-13, se aprecia la buena correlación para los 6 carbones, con respecto a la correspondencia entre  $VDV_{max}$  y  $T_{max}$ . Esto muestra que los parámetros extraídos del análisis termogravimétrico tienen gran utilidad en la caracterización de carbones de alto rango (Carbones 1 y 6) y pueden tener una buena aplicación en el desarrollo de modelos de predicción de calidad del coque.

**Figura 1-13:** Relación entre  $VDV_{max}$  y  $T_{max}$ .



No obstante hay que aclarar que en todas las consideraciones hechas para los análisis termogravimétricos los valores de  $T_{max}$  y  $VDV_{max}$  son exclusivos de la velocidad de calentamiento empleada 10 °C/min y no son independientes de ella, por lo que los resultados encontrados deben referirse a las condiciones experimentales específicas del análisis termogravimétrico. En algunos reportes se muestra que la velocidad de calentamiento en

el análisis termogravimétrico modifica los valores de los parámetros VDV max y T max más no las tendencias, de tal manera que a mayores velocidades de calentamiento los valores de VDV max y las temperaturas T max se incrementan [34-35].

## 1.4 Conclusiones

La petrografía de los carbones indica que se tienen carbones de rango medio, con un moderado a alto contenido de vitrinitas, características típicas de la zona de origen, según clasificación ISO. No obstante con una caracterización completa de los carbones, muchas de las propiedades determinantes frente a los procesos de coquización no se aprecian en estos sistemas de clasificación y más aún tienen una descripción limitada de propiedades importantes en los procesos industriales de coquización, como son la fluidez, la composición química de cenizas y el comportamiento en el análisis termogravimétrico.

Con los análisis de caracterización realizados en este estudio se aprecian buenas correlaciones entre los valores de reflectancia de la vitrinita y máxima fluidez contra los resultados extraídos del análisis termogravimétrico, máxima velocidad de desvolatilización VDV max y temperatura de máxima velocidad de desvolatilización T max. Esto convierte el análisis termogravimétrico en atmósfera inerte en una herramienta útil para caracterizar de manera rápida carbones tradicionalmente usados en procesos de fabricación de coque metalúrgico. La sencillez experimental del análisis termogravimétrico se convierte en una ventaja adicional de la técnica en la caracterización de los carbones y la estimación de su comportamiento frente al proceso de coquización.

## 2. Carbonización de Carbones Individuales

### 2.1 Marco Teórico

Las condiciones de carbonización (coquización) son determinantes sobre los índices de calidad del coque resistencia mecánica en frío, reactividad y resistencia mecánica después de la reacción (CRI-CSR), porosidad, tamaño medio, entre otros. Usualmente las condiciones de coquización más controladas industrialmente son la densidad de carga, humedad del carbón, temperatura de las paredes del horno, velocidad de calentamiento y tiempo neto de la coquización [2, 9-10, 12].

Varios reportes [9, 12, 45] muestran que los fenómenos de transferencia de masa y energía durante la coquización pueden influenciar significativamente la calidad del coque. Esto ha motivado la búsqueda de modelos que expliquen la evolución de la transferencia de masa y energía durante la coquización y su incidencia sobre los fenómenos físicos y químicos que acompañan la fabricación del coque. La velocidad de coquización - por ejemplo - tiene una influencia marcada sobre la Resistencia Mecánica en Frío del Coque. En general, bajas velocidades de coquización producen coques de mayor resistencia mecánica si se tiene la temperatura final de coquización en valores típicos [9]. A su vez, nuevas tecnologías de coquización como "Stamp Charging" que incrementan la densidad de carga durante el proceso de coquización, tienen la capacidad de incrementar la calidad del coque en cuanto a los índices Drum Index y CSR, permitiendo el uso en mezclas para coquería de carbones con propiedades de coquización débiles (soft coking coals) [2].

Es común el uso de un horno piloto para llevar a cabo la coquización de un carbón específico o de mezclas de carbón, y posteriormente proceder con la evaluación de las propiedades de coque producido. El horno piloto permite tener control y reproducibilidad de los fenómenos de transferencia de masa y energía durante la coquización, con lo cual se puede evaluar de una manera confiable la incidencia de las características de un carbón o de una mezcla de carbones sobre los índices de calidad del coque.

### 2.1.1 Generalidades del Proceso de Coquización

El proceso de coquización se entiende como la suma de pasos mediante los cuales el carbón se somete a un tratamiento térmico destructivo en ausencia de aire para producir líquidos, gases y un residuo sólido rico en carbono [7]. Se pueden esquematizar los fenómenos que ocurren durante la coquización en la siguiente tabla, adaptada de Ryan et al [46]:

**Tabla 2-1:** Relación entre el Proceso de Coquización, Fenómenos y Tipo de Análisis

Temperatura	Proceso	Causa	Análisis	Fenómeno
<350 °C	Desprendimiento de CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O y Materia Volátiles	Desgasificación	Materia Volátil	Dilatación
>350 °C y < 550 °C	Descomposición de cadenas de bajo Peso Molecular, formación de Bitumen. Desprendimiento materia volátil	Hinchamiento y Aumento de Presión	Hinchamiento Libre Dilatometría	
	Dispersión de Compuestos aromáticos en el Bitumen. Desprendimiento materia volátil	Plasticidad	Máxima Fluidez	
>550 °C	Descomposición de Bitumen y Polimerización	Contracción	Dilatometría	Contracción
	Desprendimiento de compuestos de bajo Peso Molecular	Desgasificación		
950 °C		Formación del Coque		

De las fases de la coquización mostradas en la tabla 2-1 y 2-2, el paso fundamental para la formación del coque es la etapa plástica. Cuando el carbón coquizable se calienta y pasa el intervalo de temperatura entre los 350 y 550 °C aproximadamente, se vuelve plástico o incluso fluido, se desprende gas y se forma alquitrán, lo cual genera burbujas en la masa plástica. A continuación, cuando la temperatura se aumenta el residuo solidifica de nuevo y toma consistencia como macroestructura porosa. Al continuar el calentamiento se expulsan más materias volátiles que conlleva a la consolidación de la estructura, formando el coque. Cuando se superan los 900 °C comienza la pérdida de Hidrógeno de grandes moléculas con la correspondiente mejora de la estructura, lo cual aumenta la dureza de la masa de coque, a esta etapa superior a los 900 °C se le conoce como etapa de consolidación del coque [7, 46].

En la misma zona de plasticidad se presenta la dilatación del carbón, con aumentos de volumen de hasta 3 veces el volumen inicial de la capa de carbón en el proceso de coquización. La dilatación influye marcadamente en la resistencia mecánica del coque obtenido.

Es precisamente en el paso entre sólido a metaplasto y luego metaplasto a sólido donde se generan las mayores tensiones estructurales del coque, lo que luego se refleja en la resistencia mecánica del coque resultante [8]. Igualmente, las temperaturas exageradamente altas y largos tiempos de residencia para una temperatura dada, pueden disminuir la reactividad del coque producido.

**Tabla 2-2:** Fenómenos Asociados al Proceso de Coquización

Temperatura	Material: Carbón o Coque	Fenómeno	Influencia
<350°C	Sólido	Etapa de activación, pérdida de humedad	
>350°C y <550°C	Metaplasto (plástico o fluido), dilatación del carbón	Pirogénesis, desprendimiento de gas se forma alquitrán (genera burbujas)	En la resistencia mecánica del coque
>550°C	Resolidificación	Toma consistencia como macro estructura porosa, expulsa más materias volátiles, su estructura se afina	En transición generación de tensiones estructurales (Resistencia)
>900°C	Etapa de consolidación estructural del coque	Perdida de hidrógeno, mejora estructural	Aumento la dureza del coque

## 2.2 Sección Experimental

Una vez realizada la caracterización de los carbones mostrada en el capítulo 1, se efectuaron las coquizaciones de los carbones 1 al 5. El carbón 6 no fue coquizado individualmente por sus propiedades débilmente aglomerantes y se empleó solo como un aditivo para la evaluación de propiedades de mezcla, resultados que se muestran en el capítulo 3.

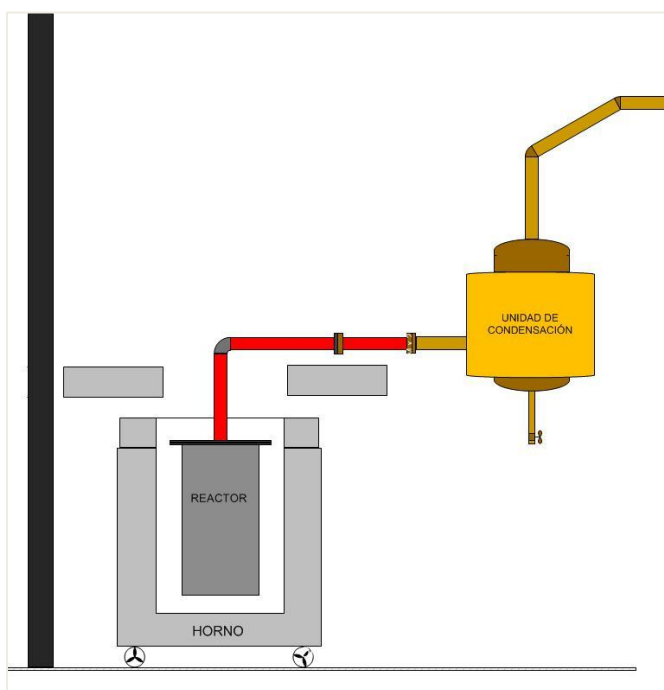
## 2.2.1 Condiciones de Coquización

La coquización se realizó en un horno rectangular con calentamiento eléctrico acoplado a un controlador Watlow® que permite la selección de velocidades de calentamiento, tiempos y temperaturas de coquización. Para efectuar la coquización, el carbón se depositó dentro de un reactor cilíndrico, articulado a un sistema de condensación de volátiles y posterior quemador para la combustión de materiales no condensables, tal como se muestra en las Figuras 2-1, 2-2.

**Figura 2-1:** Fotografía Horno Piloto de Coquización



**Figura 2-2:** Esquema Horno Piloto de Coquización



Las condiciones de coquización se presentan a continuación y se establecieron buscando condiciones similares a la coquización en hornos tipo Colmena:

- Cantidad de Carga: 20,0 kg
- Velocidad de Calentamiento: 3,0 °C/min
- Temperatura Final: 950 °C
- Tiempo Total Coquización: 8 horas
- Densidad de Carga (Base húmeda): 740-750 kg/m<sup>3</sup>
- Granulometría del Carbón Menor a 3 mm: 99%
- Humedad Total del Carbón: 1,5 - 2,0 %

## 2.2.2 Caracterización del Coque

Los coques obtenidos se caracterizaron siguiendo las normas técnicas existentes reconocidas internacionalmente:

- Análisis Próximo: Efectuado según los procedimientos estándar de determinación de Materia Volátil, Cenizas y Humedad, siguiendo las normas ASTM D3175-07, D3174-04 y D3173-03 respectivamente.
- Análisis Drum Index: Se realizó siguiendo la norma JIS K2151:2004, donde 10,0 kg de coque son puestos en un tambor cilíndrico estandarizado de 150 cm con 6 aspas en su interior, para ser sometidos a 150 vueltas en 10 minutos[47]. El valor de Drum Index reportado corresponde al  $DI^{150}_{15}$ . Complementario al análisis se realizó el cálculo de tamaño medio, un parámetro importante como índice de calidad del coque.
- Análisis CRI-CSR: Se realizó siguiendo la norma ASTM D5341-99R04 determinando el CRI Coke Reactivity Index y el CSR Coke Strength after Reaction.

## 2.3 Resultados y Discusión

Los resultados de la coquización y los índices de calidad de los coques obtenidos a partir de los carbones individuales empleados aparecen en la Tabla 2-3. Se observan altos rendimientos en la producción de los coques (valores superiores a 69,5%), en especial para los coques producidos a partir de carbones 1 y 2 que son carbones bituminosos bajo volátil.

**Tabla 2-3:** Parámetros de Calidad de Coque Producido a Partir de los Carbones Individuales

Coque N°	Cenizas, BS (%)	Materia Volátil, BS (%)	Carbono Fijo, BS (%)	CRI	CSR	DI	Tamaño Medio (mm)	Rendimiento (B.H.)
1	11,09	0,62	88,29	14,81	67,84	30,3	51,2	82,0
2	11,85	0,54	87,61	14,21	76,41	78,8	72,8	80,4
3	11,87	0,47	87,66	8,28	73,93	77,3	85,7	73,0
4	12,03	0,61	87,36	9,17	74,94	75,3	86,3	72,0
5	12,98	0,35	86,67	9,79	71,16	71,5	105,7	69,5

### 2.3.1 Contenido de Cenizas y Materia Volátil en Coques Individuales

Como aparece en la tabla 2-3 los valores de contenido de cenizas para los coques obtenidos a partir de los carbones individuales (sin beneficio) están dentro de rangos permitidos para la fabricación de Coques Metalúrgicos (11 a 12%) [2-3, 24], aunque el coque 5 sube ligeramente su valor por proceder del carbón con mayor contenido de cenizas. El porcentaje de cenizas en el coque es resultado la concentración de este componente por el desprendimiento de materia volátil del carbón precursor durante la coquización. Existen ecuaciones empíricas que relacionan el contenido de cenizas del coque con el contenido de cenizas del carbón, la materia volátil y el azufre. No obstante, este trabajo no explorará estas relaciones.

El bajo contenido de materia volátil menor a 1% en base seca, muestra una correcta coquización en las condiciones establecidas para el ensayo. Comercialmente se ha establecido un contenido de materia volátil menor a 1,5% como valor óptimo para el Coque Metalúrgico.

El carbono fijo para los coques obtenidos es alto, mayor a 86 % (Base seca); esto como consecuencia del desprendimiento de

materia volátil de los carbones precursores durante el proceso de coquización.

### 2.3.2 CRI - CSR y Drum Index en Coques Individuales

Los valores de CRI-CSR en cada uno de los coques son valores óptimos para un Coque Metalúrgico de buena calidad (ver tabla 1). Si bien estos resultados no son los mismos que se obtendrían en las pruebas de coquización industrial, pueden relacionarse mediante expresiones matemáticas sencillas como las ecuaciones 2.1 y 2.2. Los valores de Drum Index también pueden relacionarse con resultados de hornos industriales mediante expresiones como la mostrada en la Ecuación 2.3.

$$\text{CRI}_{\text{Industrial}} = a \cdot \text{CRI}_{\text{Horno Piloto}} + x \quad (2.1)$$

$$\text{CSR}_{\text{Industrial}} = b \cdot \text{CSR}_{\text{Horno Piloto}} - y \quad (2.2)$$

$$\text{DI}_{\text{Industrial}} = c \cdot \text{DI}_{\text{Horno Piloto}} + z \quad (2.3)$$

Los parámetros de correlación  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  se determinan para cada Coquería a través de seguimientos históricos de los resultados de los coques obtenidos a partir de la misma mezcla, coquizada en el horno piloto y en los hornos industriales, empleando herramientas estadísticas de control de procesos, modelos de regresión, entre otros [2].

Los valores de DI que aparecen en la tabla 2-3 muestran que el carbón 1 produce un coque de muy baja resistencia mecánica cuando se coquiza individualmente. Internacionalmente este tipo de carbón se conoce y comercializa como *Soft Coking Coal*. Sin embargo, por tener un alto CSR tiene características importantes para proceso de fabricación de coque y como se muestra en el capítulo 3, puede emplearse en mezclas para la obtención de coque metalúrgico de buena calidad. Los carbones 2 al 5 tienen un DI intermedio, que decae conforme disminuye el rango del carbón.

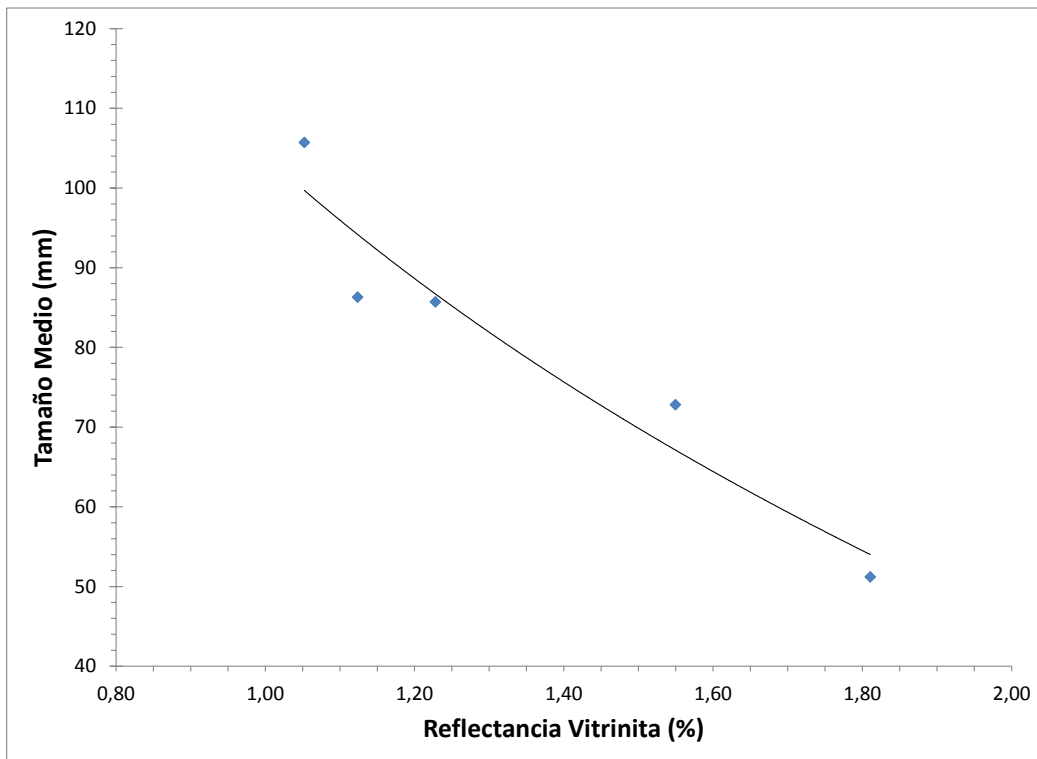
### 2.3.3 Tamaño Medio en Coques Individuales

El tamaño medio del coque se calcula a partir de la composición granulométrica y debe referirse al momento en el cual se

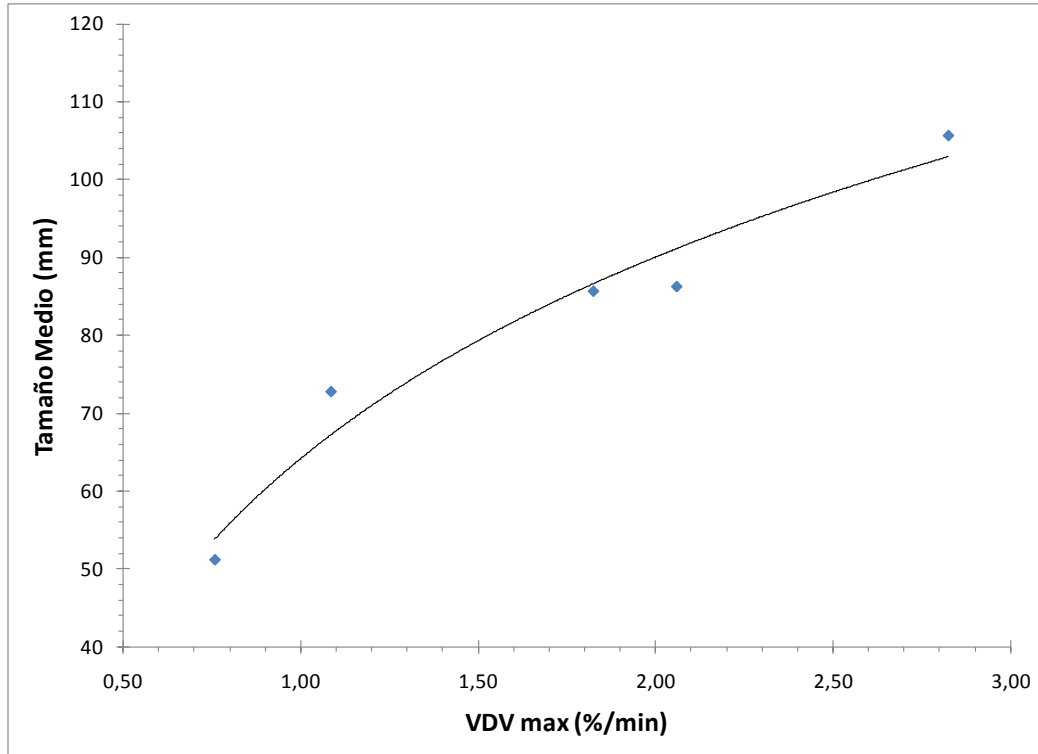
determina, es decir, para este caso será el tamaño medio del coque al momento de finalizar la coquización y realizar el deshorne. El tamaño medio se expresa en milímetros.

La Figura 2-3 muestra cómo el tamaño medio del coque obtenido tiene una tendencia marcada de disminución conforme aumenta el rango del carbón precursor, esta relación puede atribuirse al mayor o menor crecimiento de la estructura polimérica durante la formación del coque [46]. Para el carbón de menor rango se tiene una mayor fluidez durante la formación del coque y en consecuencia se favorece el entrecruzamiento de las redes intermoleculares dando como consecuencia mayores tamaños en la estructura macroscópica del coque. Se puede observar que carbones de mayor contenido de materia volátil producen coques de mayor tamaño medio, aunque tengan menor resistencia mecánica. La Figura 2-4 ratifica que a una mayor velocidad de desprendimiento de materia volátil se tiene un mayor tamaño medio en el coque.

**Figura 2-3:** Relación entre Tamaño Medio en Coques y Reflectancia de la Vitrinita de Carbones Individuales.



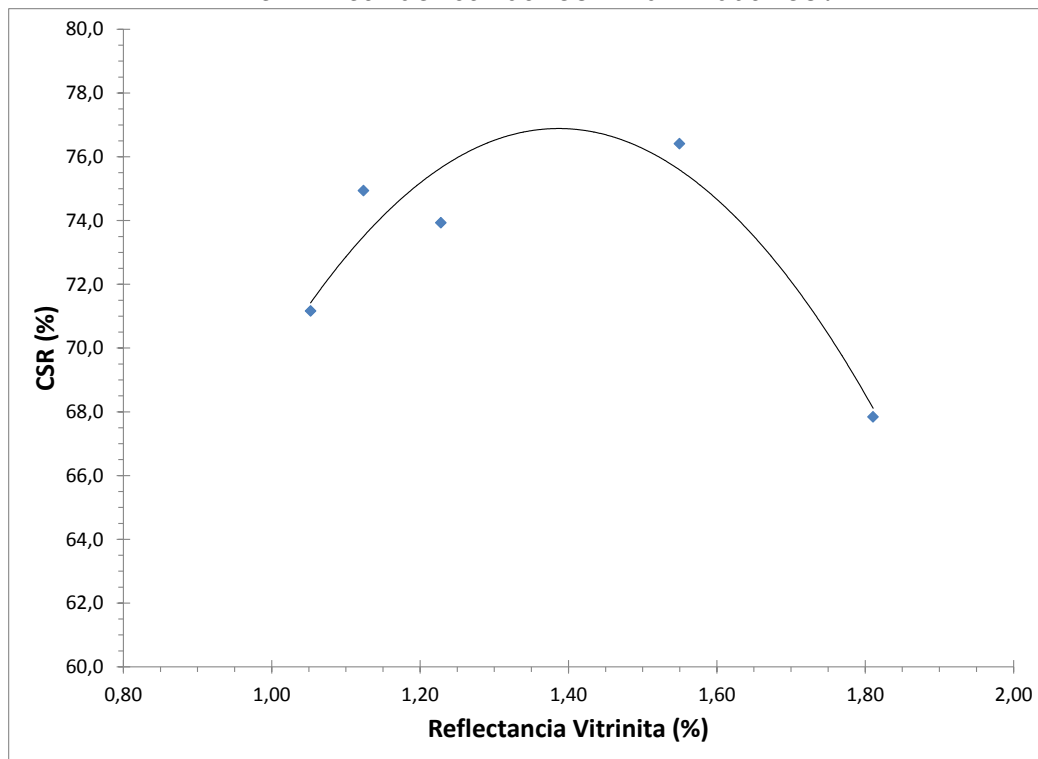
**Figura 2-4:** Relación entre Tamaño Medio en Coques y VDV max de Carbones Individuales.



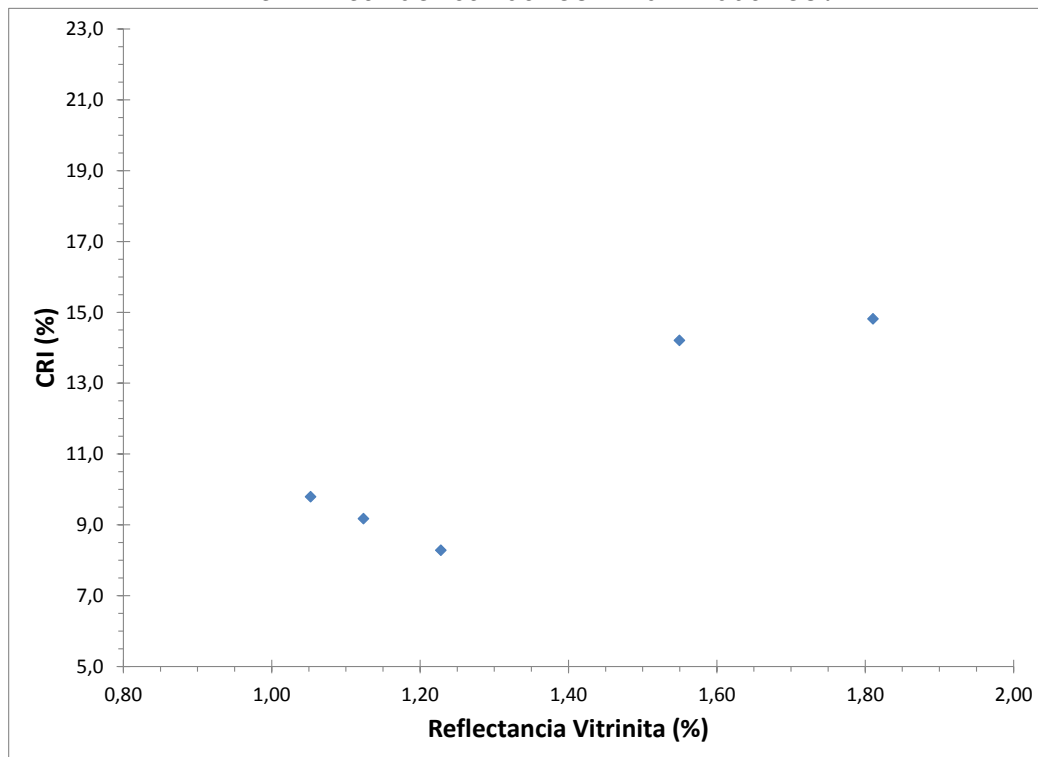
### 2.3.4 Índices de Calidad de Coque en Función de Reflectancia de la Vitrinita

Las Figuras 2-5 a 2-7 presentan la variación de los índices de calidad del coque en función de la reflectancia del carbón precursor. En las Figuras 2-5 y 2-6 se aprecian los menores valores de CSR y DI para el carbón 1 y el carbón 5, que son los de mayor y menor rango respectivamente. En contraste en la Figura 2-4 no se aprecia ninguna correlación significativa entre CRI y Reflectancia. La Figura 2-7 muestra en forma clara que el Carbón 1 es un Soft Coking Coal, debido a la baja resistencia mecánica del coque que produce al ser coquizado de forma individual. Adicionalmente se aprecia que para los Coques 2 al 4 el valor de DI decae con la disminución en la Reflectancia del carbón precursor. En varios reportes en los que se desarrollan modelos de mezcla se ha explorado la variación de los índices de calidad del coque en función de la reflectancia de la vitrinita encontrando relaciones similares a las de este trabajo [2-3, 24, 34-35, 48-49].

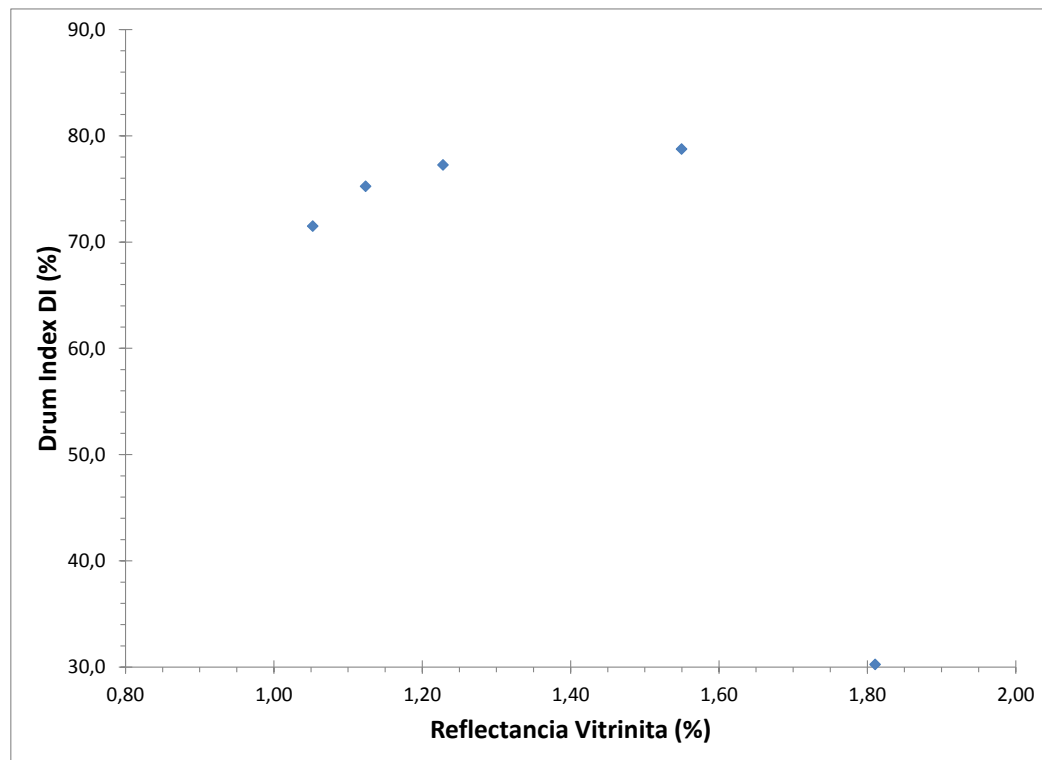
**Figura 2-5:** Relación entre CSR en Coques y Reflectancia de la Vitrinita de Carbones Individuales.



**Figura 2-6:** Relación entre CRI en Coques y Reflectancia de la Vitrinita de Carbones Individuales.



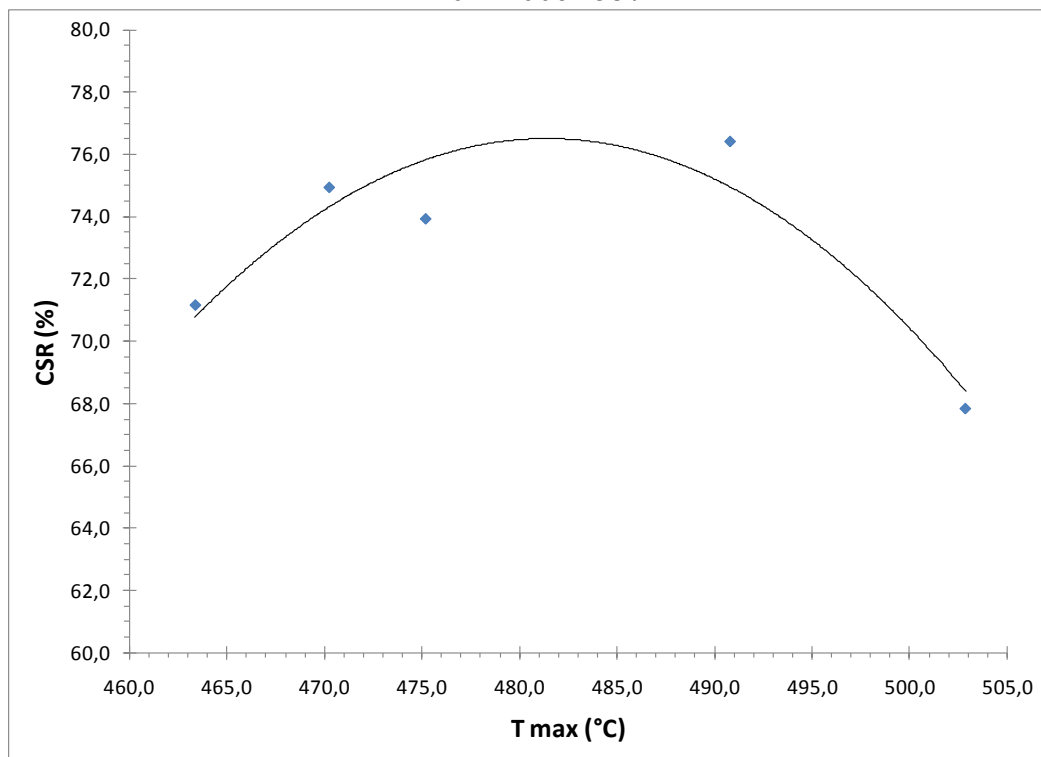
**Figura 2-7:** Relación entre DI en Coques y Reflectancia de la Vitrinita de Carbones Individuales.



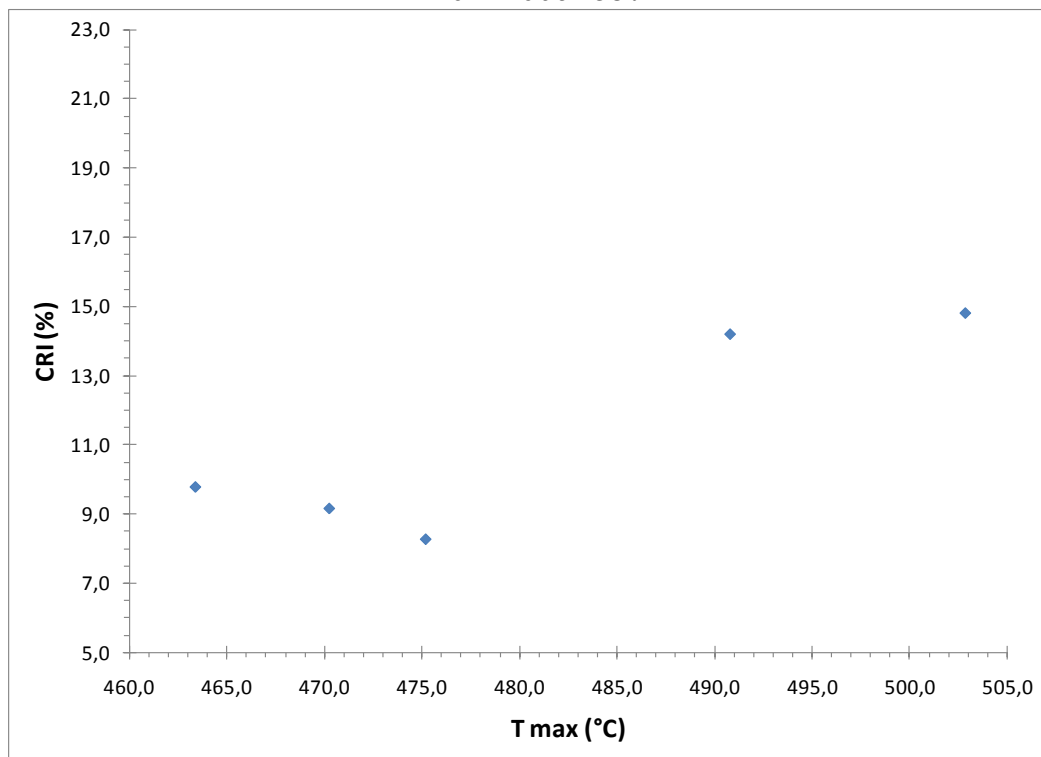
### 2.3.5 Índices de Calidad de Coque en Función de T max

En las Figuras 2-8 a 2-10 se muestran los gráficos de correlación de los índices de calidad del coque en función del parámetro termogravimétrico T max. Las Figuras guardan gran similitud con las encontradas para los índices de calidad del coque en función de la Reflectancia de la Vitrinita. Tal como se mostró en el capítulo 1 existe una estrecha correlación entre la reflectancia de la Vitrinita y T max, por tanto las tendencias de los índices de calidad del coque con T max son similares.

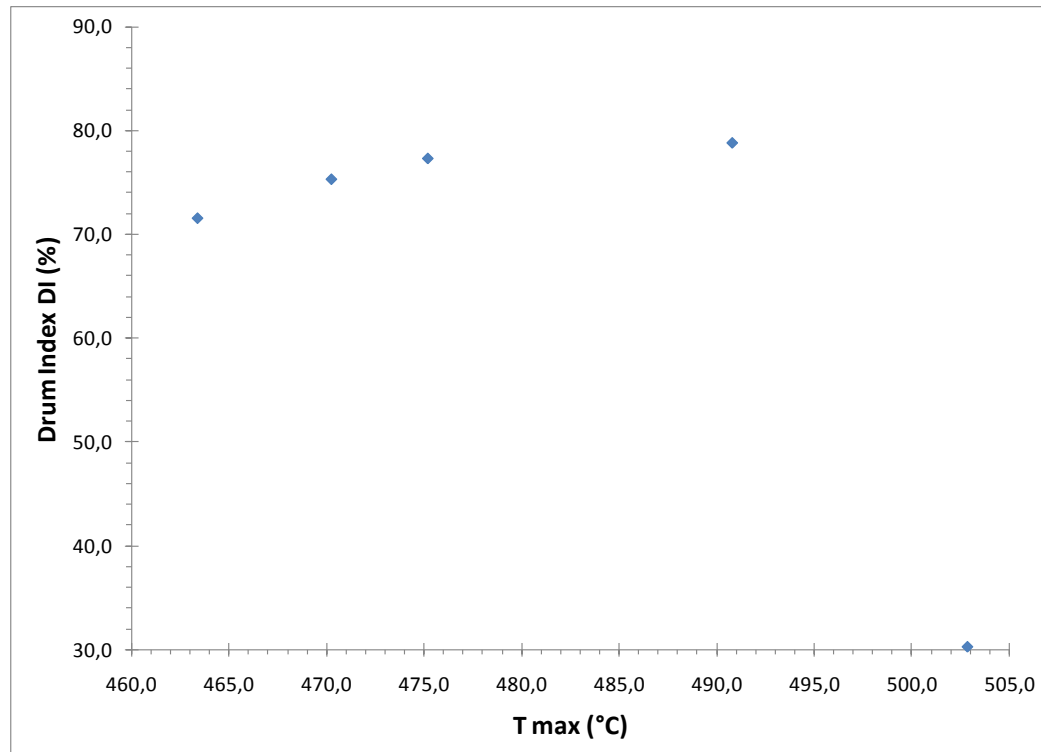
**Figura 2-8:** Relación entre CSR en Coques y T max de Carbones Individuales.



**Figura 2-9:** Relación Entre CRI en Coques y T max de Carbones Individuales.



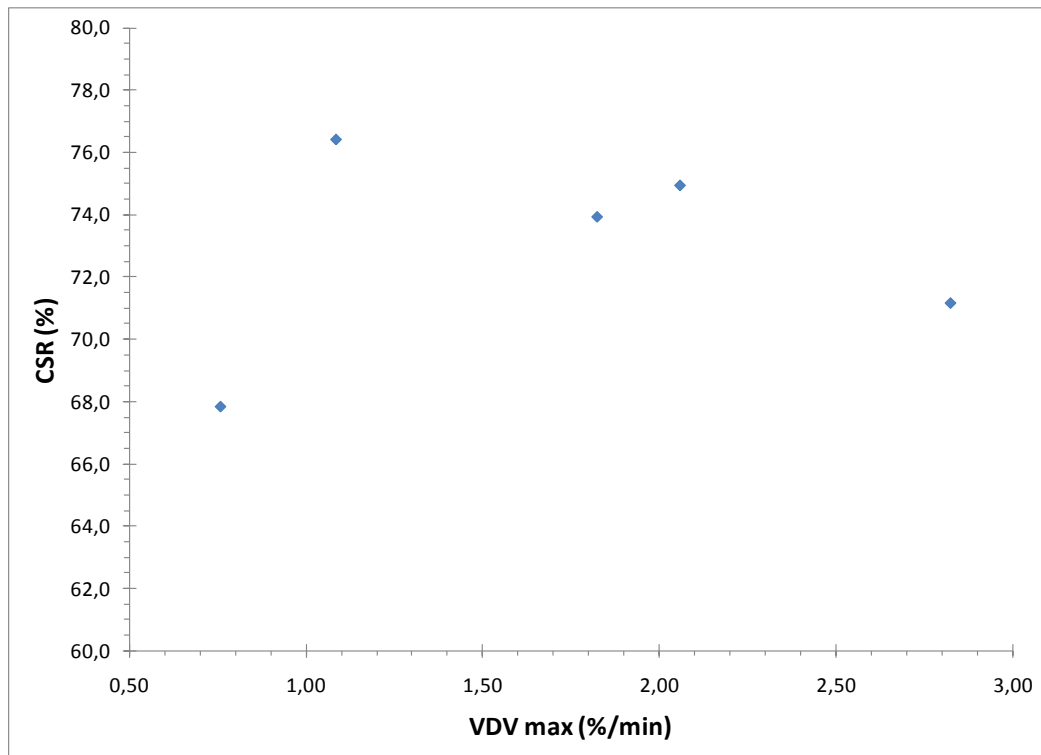
**Figura 2-10:** Relación entre DI en Coques y T max de Carbones Individuales.



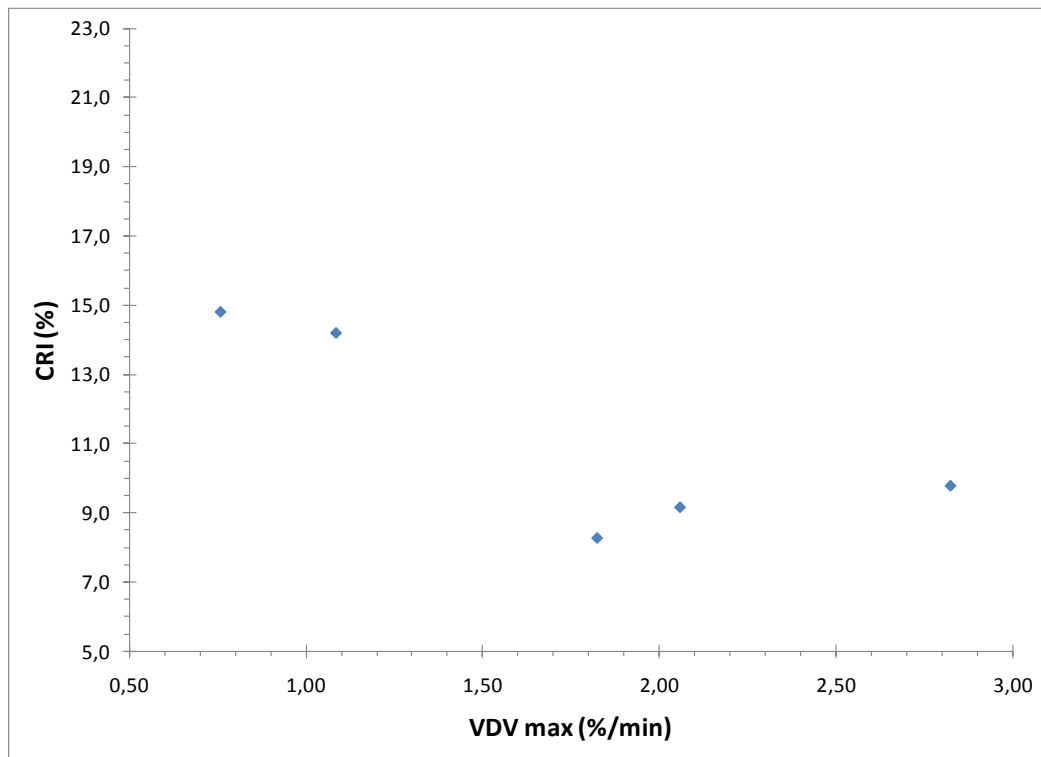
### 2.3.6 Índices de Calidad de Coque en Función de VDV max

Tal como se aprecia en las Figuras 2-11 a 2-13, también se construyeron los gráficos de los índices de calidad del Coque en función del parámetro VDV max. Si bien el parámetro VDV max está muy correlacionado con la medición de máxima fluidez, no se encuentran relaciones especiales entre VDV max y los valores de CRI, CSR y DI.

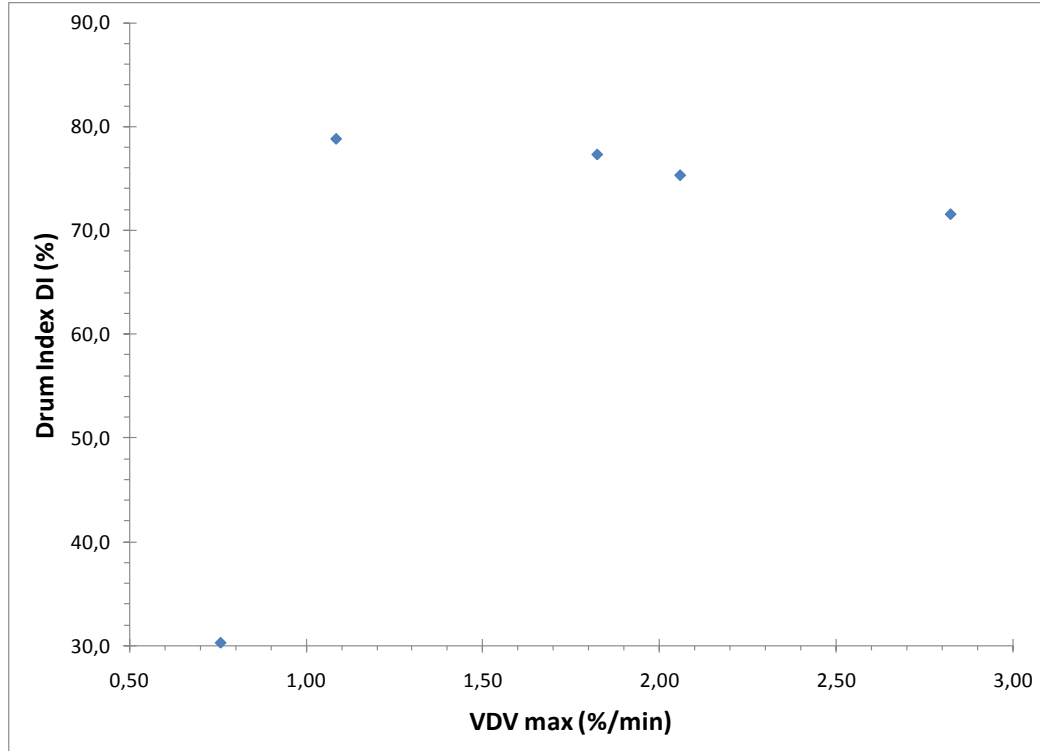
**Figura 2-11:** Relación entre CSR en Coques y VDV max de Carbones Individuales.



**Figura 2-12:** Relación entre CRI en Coques y VDV max de Carbones Individuales.



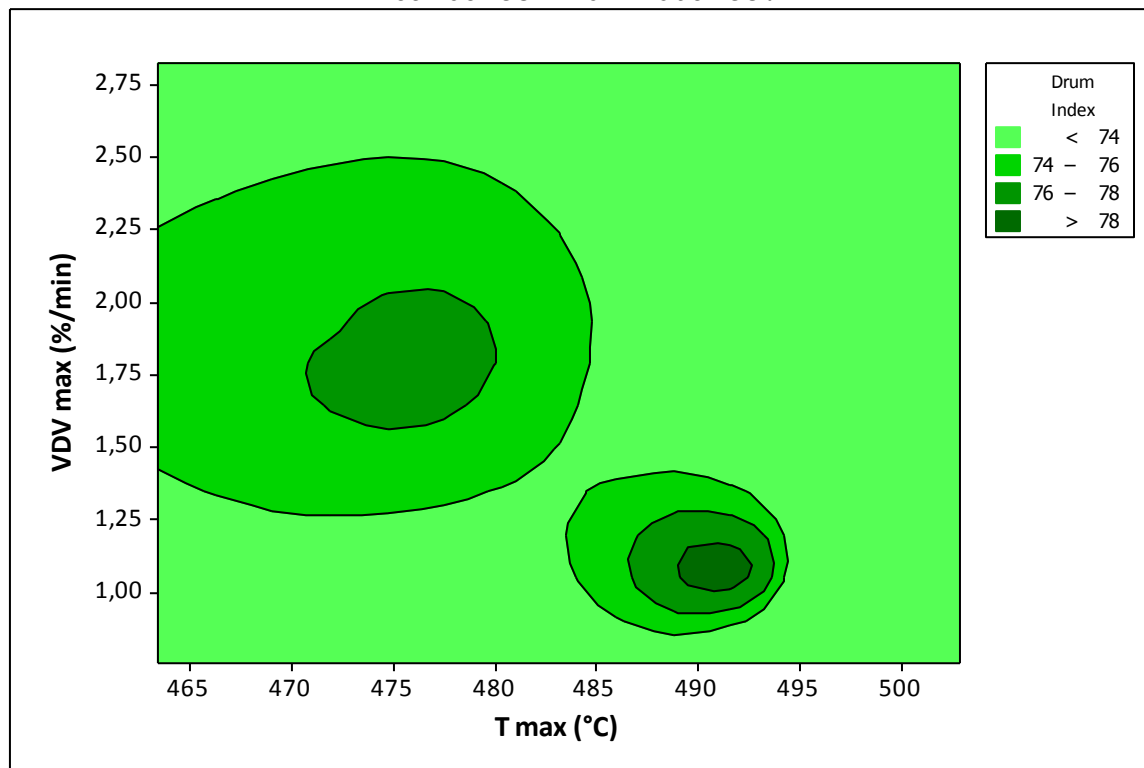
**Figura 2-13:** Relación entre DI en Coques y VDV max de Carbones Individuales.



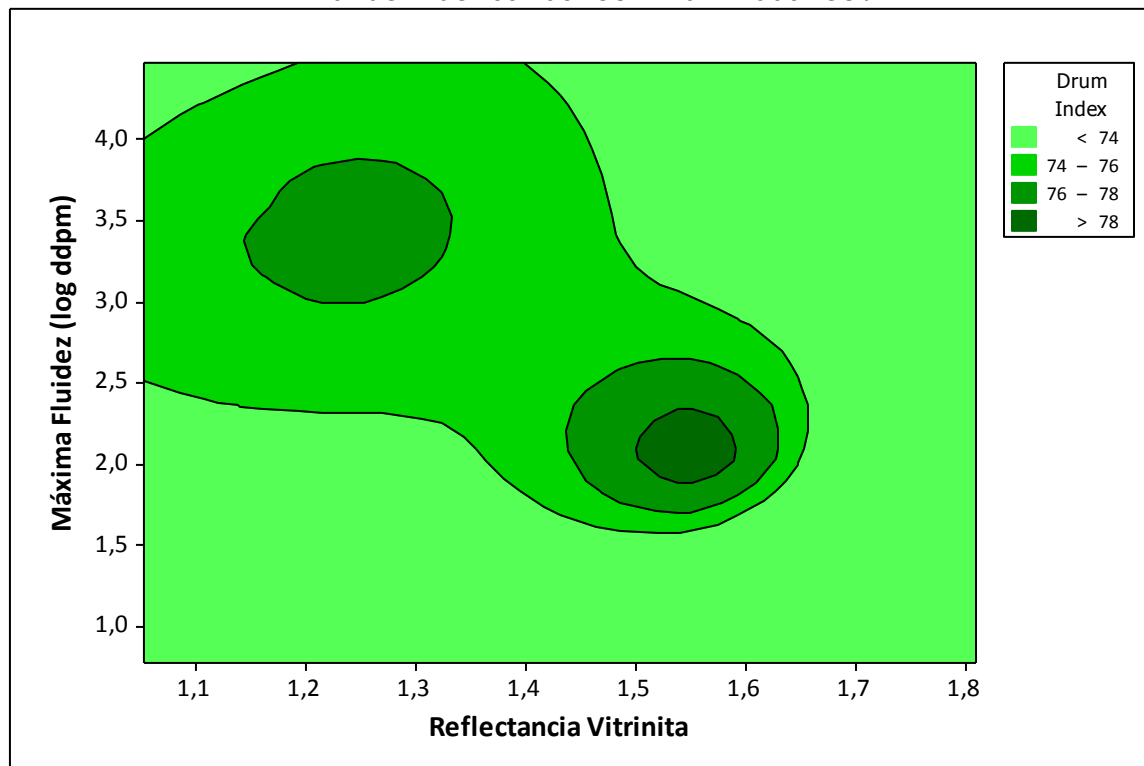
### 2.3.7 Correlaciones para los Índices de Calidad de los Coques

En la Figura 2-14 se presenta el gráfico de contorno relacionando DI con los parámetros termogravimétricos T max y VDV max, apreciándose un comportamiento similar al mostrado en la Figura 2-15 para la correlación usual entre DI, Reflectancia de la Vitrinita y la Fluidéz Máxima (Diagrama MOF). Este hallazgo es importante ya que demuestra que el uso de los parámetros derivados del análisis termogravimétrico puede dar información acerca del comportamiento del carbón durante la coquización y la resistencia mecánica del coque obtenido, sin emplear análisis petrográficos y plastométricos cuya determinación es más compleja.

**Figura 2-14:** Relación entre DI en Coques, T max y VDV max de Carbones Individuales.

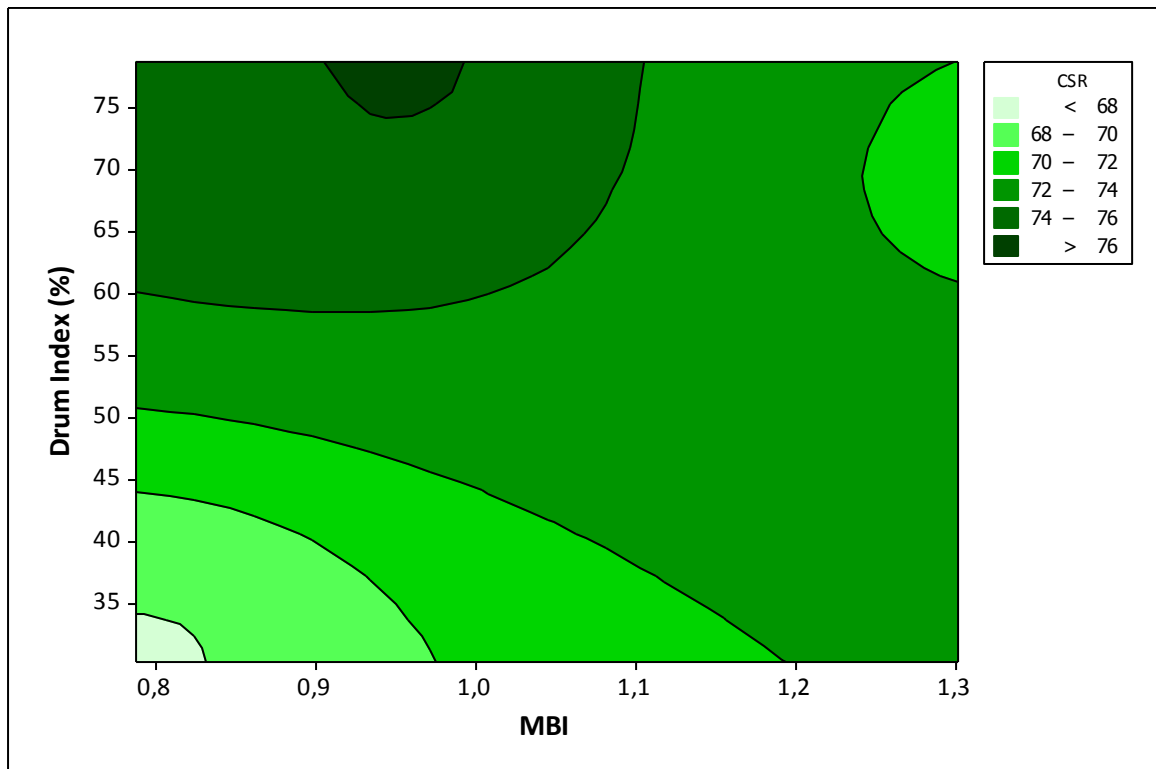


**Figura 2-15:** Relación entre DI en Coques, Reflectancia y Máxima Fluidez de Carbones Individuales.



En la Figura 2-16 aparece el gráfico de contorno que relaciona CSR, resistencia mecánica en frío DI y composición química de cenizas expresada por el MBI. Se observa una zona de máximo CSR con valores de Drum Index mayor a 75 y un MBI entre 0,95 y 1,00. En el gráfico se aprecia que la composición química de las cenizas incide sobre el CSR. En coques de buena resistencia mecánica en frío, la composición química de cenizas puede influenciar el CSR hacia valores más bajos. De otro lado también se observa que a valores constantes de composición química de las cenizas, a mayor valor de resistencia en frío DI se tiene mayor valor de CSR.

**Figura 2-16:** Relación entre CSR, DI en Coques y MBI de Carbones Individuales.



La regresión estadística muestra una correlación múltiple lineal (que aparece en el Anexo A), dada por la Ecuación 2.4.

$$CSR = 68,0 + 0,186 \text{ Drum Index} - 7,45 \text{ MBI} \tag{2.4}$$

Esta correlación es muy significativa y se convierte en un resultado importante del estudio, ya que un error común en la industria nacional de producción de coque es dar como un hecho que

la resistencia mecánica en frío del coque (expresada como Micum 40 o Drum Index) es el único parámetro determinante sobre el valor de CSR.

Reportes recientes buscan desarrollar modelos de mezcla que integren los dos Índices de Calidad del Coque, resistencia mecánica en Frío y en Caliente [2, 48], posibilidad que se explora en el siguiente capítulo.

## 2.4 Conclusiones

Los coques obtenidos a partir de la carbonización de los carbones individuales 1 al 5 presentan buenos valores de CSR y CRI acordes con los requerimientos de calidad del coque metalúrgico. La baja resistencia mecánica en frío del coque producido a partir del carbón 1 lo convierte en un carbón con poder de coquización débil (*soft coking coal*). Los coques obtenidos a partir de los carbones 2 al 5 tiene valores intermedios de DI.

Los parámetros VDV max y T max derivados del análisis termogravimétrico muestran claras relaciones con los índices de calidad del coque DI, CSR, DI y TM. Las tendencias encontradas para la variación de los índices de calidad en función de los parámetros VDV max y T max son similares a las tendencias encontradas con log ddpm y Ro, respectivamente.

Adicionalmente, se encontró una correlación importante entre la resistencia mecánica en caliente del coque CSR, la resistencia mecánica en frío DI y la composición química de cenizas del carbón precursor contemplada en el MBI. Este hallazgo es significativo porque muestra que, en los procesos de producción de coque metalúrgico, si bien existe una marcada correlación entre CSR y DI, el MBI puede modificarla, disminuyendo la resistencia en caliente CSR con el aumento del MBI.

## 3. Modelo de Mezclas

### 3.1 Marco Teórico

Los modelos de mezcla de carbón y predicción de calidad del coque han buscado principalmente la producción de coque de buena calidad para los procesos metalúrgicos y siderúrgicos, así como hacer uso eficiente de los carbones disponibles, disminuyendo el costo de mezcla en la fabricación del coque [5-6, 22]. Estos modelos [5-6, 22] buscan predecir la resistencia mecánica del coque basados en análisis petrográficos, análisis estadísticos de resultados industriales y coquización a escala piloto.

Díez et al [1] en su revisión de los modelos de predicción de calidad del coque los clasifica en dos generaciones. La primera en la cual solamente se busca el control sobre la resistencia mecánica de coque producido y la segunda (actual) en donde, además del control de resistencia mecánica en frío, toma gran importancia la reactividad del coque cuando se carga al alto horno y su resistencia mecánica en caliente, CSR. Para las dos generaciones de modelos la competencia entre parámetros petrográficos y reológicos es el eje fundamental del trabajo. Además dentro de esta última generación de modelos, existen aquellos que calculan los índices de calidad del coque y los modelos que buscan ventanas óptimas en las propiedades plásticas de los carbones, para producir coques de buena calidad [2]. Sin embargo, la gran diversidad de carbones empleados en cada proceso no permite la aplicación universal de ningún modelo predictivo, lo que pone en evidencia la necesidad de desarrollar modelos de predicción aplicables para cada caso particular [1, 3].

## 3.2 Diseño de Mezclas

Una mezcla se define como el producto de la combinación de distintos componentes en diversas proporciones [50]. En diseños de experimentos un diseño de mezcla es una clase especial de modelo de superficie de respuesta en la que el producto bajo investigación consta de varios componentes o ingredientes. Los diseños para estos experimentos son de utilidad porque muchas actividades de diseño y desarrollo en situaciones industriales involucran formulaciones o mezclas [51].

En forma general para el diseño de mezcla se tiene [50-51]:

- Los niveles de los factores son proporciones de los componentes y no cantidades absolutas.
- El dominio de los factores se restringe por:

$$X_1 + X_2 + \dots + X_n = 1 \quad (3.1)$$

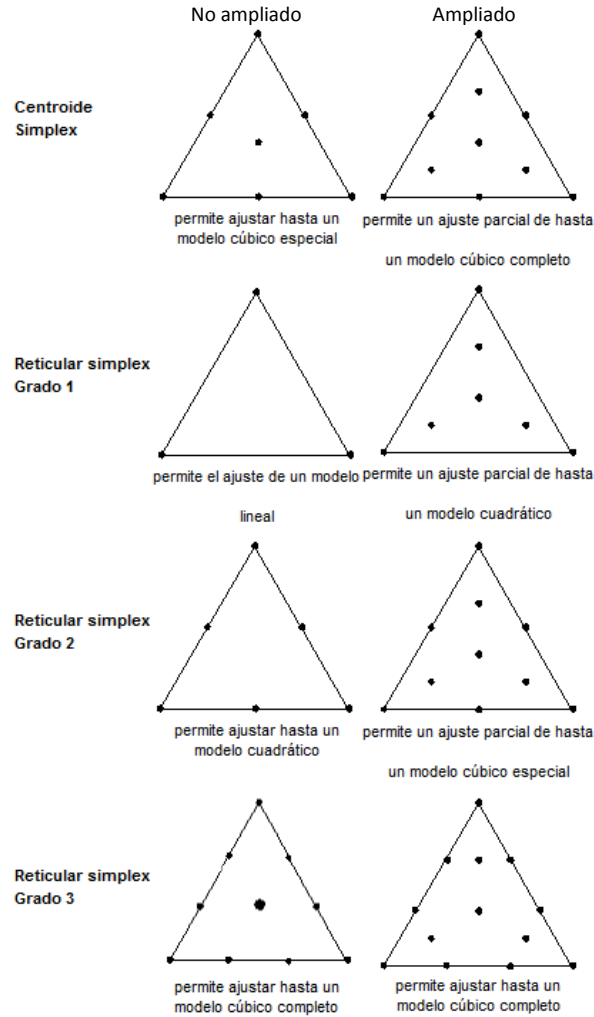
- Las respuestas se afectan por las proporciones relativas de los componentes.

Para la elección de un diseño de mezcla se deben tener en cuenta los siguientes criterios [51]:

- Identificar los componentes, variables de proceso y cantidades de la mezcla que sean de interés.
- Determinar el modelo que se desea ajustar.
- Asegurar una cobertura adecuada de la región experimental de interés.
- Determinar el impacto que otras consideraciones (tales como costo, tiempo, disponibilidad de instalaciones o restricciones de límite inferior y superior) puedan tener en la elección de un diseño.

La Figura 3-1 muestra una visualización de los diseños simplex de mezclas en diagramas triangulares, donde cada punto representa una mezcla particular con los componentes a emplear.

**Figura 3-1:** Gráfica Diseño de Mezclas [50]



En la gráfica 3-1 los vértices de los triángulos representan las mezclas puras de cada componente (100% del componente). Los puntos sobre las líneas representan las mezclas binarias y los puntos dentro de los triángulos las mezclas ternarias.

Los diseños simplex se usan para estudiar los efectos de los componentes de una mezcla sobre una variable de respuesta. Los modelos de mezcla difieren de los polinomios de las superficies de respuesta debido a la restricción  $\sum X_i = 1$  [51].

Las formas estándar más simples de los modelos de mezclas son:

Lineal:

$$E(y) = \sum_{i=1}^p \beta_i X_i$$

(3.2)

Cuadrática:

$$E(y) = \sum_{i=1}^p \beta_i X_i + \sum_{i < j} \sum_{j=1}^p \beta_{ij} X_i X_j$$

(3.3)

La interpretación de los términos de las ecuaciones 3-2 y 3-3 es sencilla. El parámetro  $\beta_i$  representa la respuesta esperada para cada mezcla pura (o cada componente puro). La porción  $\sum_{i=1}^p \beta_i X_i$  se llama porción de mezcla lineal. Cuando la respuesta no es lineal entre los componentes, los parámetros  $\beta_{ij}$  representan los efectos de mezcla sinérgica o antagónica [24, 51].

### 3.2.1 Diseño Experimental de Mezclas

El diseño de mezclas en el presente trabajo se basa en un diseño Simplex Lattice o Reticular Simplex Grado 3 [50-51]. Se escogieron además de los carbones puros, mezclas binarias y ternarias entre los carbones 1 al 5, buscando la similitud con mezclas empleadas industrialmente en los procesos de fabricación de Coque Metalúrgico, para todas las mezclas ternarias se empleó por lo menos un carbón Bajo Volátil. El carbón 6 no fue empleado y su uso dentro de las mezclas de carbón será realizado en posteriores trabajos del grupo del Laboratorio de Investigación en Combustibles y Energía (LICE). Las 19 mezclas realizadas, cuya nomenclatura y composición aparecen en la Tabla 3-1, se pueden agrupar en 5 diagramas ternarios, Triángulo A, B, C, D y E (Tabla 3-2), que aparecen representados en las Figuras 3-2 a 3-6. La agrupación de la información de los componentes de las mezclas en los Triángulos permite extender el rango de comparación de las interacciones entre los carbones ya que la información de los carbones individuales y las mezclas binarias está representadas en dichos triángulos, facilitando la interpretación del diseño de mezclas seleccionado.

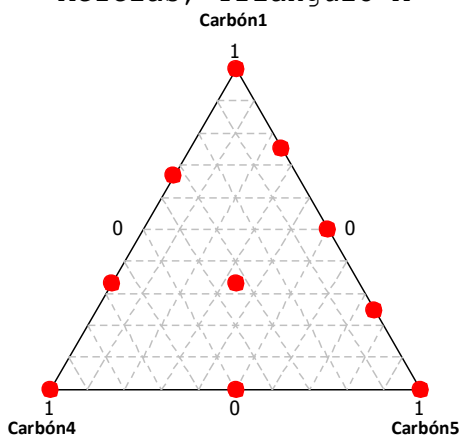
**Tabla 3-1:** Nomenclatura para Mezclas y Carbones Individuales

Identificación	Tipo de Muestra	Porcentaje por Componente (%)				
		Carbón 1	Carbón 2	Carbón 3	Carbón 4	Carbón 5
ME1	Mezcla	33,3%			66,7%	
ME2	Mezcla	66,7%			33,3%	
ME3	Mezcla	25,0%				75,0%
ME4	Mezcla	50,0%				50,0%
ME5	Mezcla	75,0%				25,0%
ME6	Mezcla				50,0%	50,0%
ME7	Mezcla		33,3%		66,7%	
ME8	Mezcla		66,7%		33,3%	
ME9	Mezcla		33,3%			66,7%
ME10	Mezcla		66,7%			33,3%
ME11	Mezcla	50,0%		50,0%		
ME12	Mezcla			50,0%		50,0%
ME13	Mezcla		50,0%	50,0%		
ME14	Mezcla	50,0%	50,0%			
ME15	Mezcla	33,3%			33,3%	33,4%
ME16	Mezcla		33,3%		33,3%	33,4%
ME17	Mezcla	33,3%		33,3%		33,4%
ME18	Mezcla		33,3%	33,3%		33,4%
ME19	Mezcla	33,3%	33,3%			33,4%
CA1	Carbón Individual	100,0%				
CA2	Carbón Individual		100,0%			
CA3	Carbón Individual			100,0%		
CA4	Carbón Individual				100,0%	
CA5	Carbón Individual					100,0%

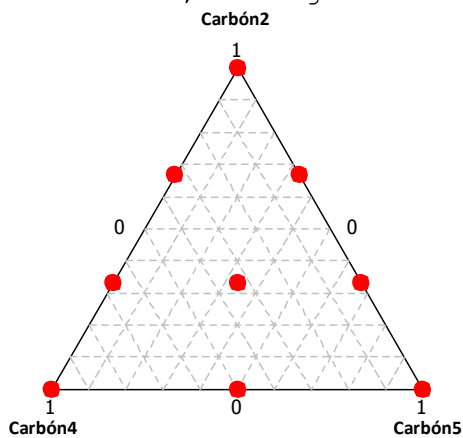
**Tabla 3-2:** Carbones Constituyentes de Cada Triángulo

Triángulo	Carbones Constituyentes				
	Carbón 1	Carbón 2	Carbón 3	Carbón 4	Carbón 5
A	Si			Si	Si
B		Si		Si	Si
C	Si		Si		Si
D		Si	Si		Si
E	Si	Si			Si

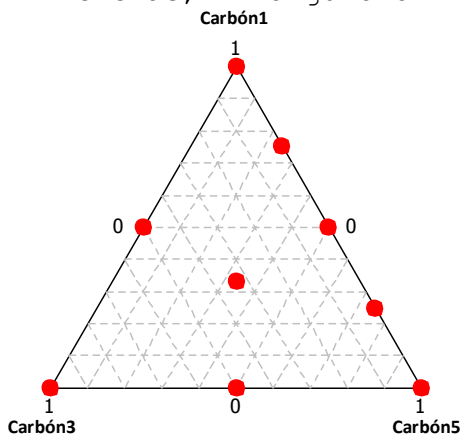
**Figura 3-2:** Gráfica Diseño de Mezclas, Triangulo A



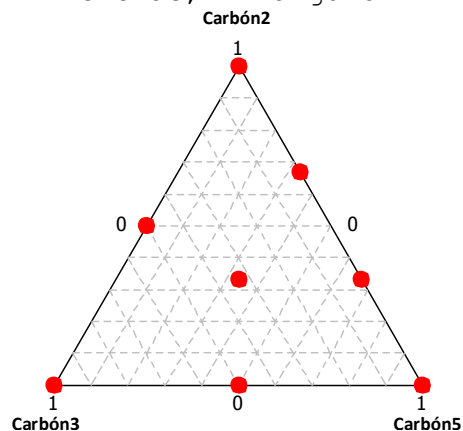
**Figura 3-3:** Gráfica Diseño de Mezclas, Triangulo B



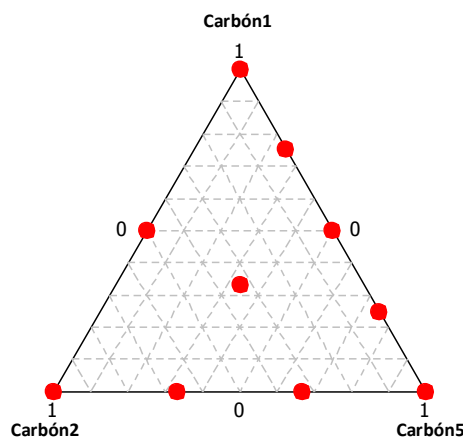
**Figura 3-4:** Gráfica Diseño de Mezclas, Triangulo C



**Figura 3-5:** Gráfica Diseño de Mezclas, Triangulo D



**Figura 3-6:** Gráfica Diseño de Mezclas, Triangulo E



### 3.2.2 Modelos de Regresión Múltiple Lineal

Para la construcción del modelo de mezcla, se eligió desarrollar superficies de respuesta por ajuste lineal multivariable, que de manera general se presentan de la forma [51]:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + \dots + a_nX_n \quad (3.4)$$

Donde  $Y$  representa el término a determinarse (variable dependiente, por ejemplo los índices de calidad del coque). Las variables independientes que serán incluidas en el modelo se notan por  $X_1, X_2, \dots, X_n$ , además  $a_0, a_1, a_2, \dots, a_n$  indican los coeficientes de ajuste establecidos estadísticamente por el ajuste de mínimos cuadrados [3, 50].

Los siguientes parámetros se usan como guía para la evaluación y construcción de los modelos[3, 50, 52].

- Valor P de las variables independientes

El valor P hace referencia a la probabilidad que los cambios observados en una variable obedezcan al azar, aquellos términos con valores  $P > 0,05$  se consideran poco significativos en términos estadísticos, en un nivel de confianza del 95%.

- Residual absoluto

Es la diferencia entre el valor estimado por el modelo y el valor real, expresado en valor absoluto.

- Residuales inusuales con la prueba t-Student

Se considera que una muestra presenta un residual inusual cuando entre el valor real y el estimado con un modelo ajustado con los datos de las demás muestras, existe una diferencia superior a dos desviaciones estándar.

- Error absoluto promedio (MAE)

Muestra la diferencia promedio entre los valores estimados por el modelo y los valores reales, expresada en valor absoluto.

- Coeficiente de determinación,  $R^2$

Se utiliza para evaluar el grado de dispersión de los datos en los diferentes modelos y es una medida de la variabilidad de la respuesta del modelo frente a las variables de regresión.

- Coeficiente de determinación,  $R^2_{\text{ajustado}}$

Dado que el valor de  $R^2$  puede incrementar por la inclusión de más variables de regresión al modelo, sin que ello signifique que la variable adicionada sea estadísticamente significativa o no, se define el valor de  $R^2_{\text{ajustado}}$  para corregir este problema. El valor de  $R^2_{\text{ajustado}}$  está influenciado por las variables del modelo y no siempre aumenta por adición de nuevas variables, incluso este valor desciende cuando se incluyen términos innecesarios. Cuando se presentan diferencias considerables entre los valores de  $R^2$  y  $R^2_{\text{ajustado}}$  existe riesgo que se hayan incluido en el modelo términos no significativos [51].

- Valor P en el análisis de varianza (ANOVA) del modelo

El valor P indica la significancia estadística que tiene un modelo; si éste es inferior a 0,05, se tiene una alta significancia estadística en un nivel de confianza del 95%.

- Error Estándar de la Regresión (S)

Se utiliza como una medida del ajuste del modelo de regresión y ANOVA. Representa la distancia estándar a la que se ubican los valores de los datos con respecto a la línea de regresión o a la desviación estándar de los residuos y se mide las unidades de variación de la respuesta.

Todos los análisis estadísticos fueron realizados con el Programa Minitab 16 ®.

### 3.3 Sección Experimental

Las 19 mezclas se realizaron pesando la cantidad correspondiente a cada carbón y homogenizando para obtener la mezcla final de 22 kg, de la cual se tomaron 2 kg para la caracterización mediante los análisis:

- Análisis Próximo
- Plastometría

- Análisis Termogravimétrico, según metodología descrita en el capítulo 2 [34-35].

Las demás propiedades de las mezclas de carbón (Composición química de cenizas, Reflectancia de la Vitrinita y Composición Maceral) se calcularon aplicando la ley de aditividad a partir de los resultados para los carbones individuales.

Para la carbonización de las mezclas se utilizaron las mismas condiciones y equipos descritos en el capítulo 2:

- Cantidad de Carga: 20,0 kg
- Velocidad de Calentamiento: 3,0 °C/min
- Temperatura Final: 950 °C
- Tiempo Total Coquización: 8 horas
- Densidad de Carga (Base húmeda): 740-750 kg/m<sup>3</sup>
- Granulometría del Carbón Menor a 3 mm: 99%
- Humedad Total del Carbón: 1,5 - 2,0 %

Los coques obtenidos se caracterizaron mediante:

- Análisis Próximo
- Análisis Drum Index
- Tamaño Medio
- Análisis de CRI-CSR

## 3.4 Resultados y Discusión

### 3.4.1 Caracterización de Mezclas

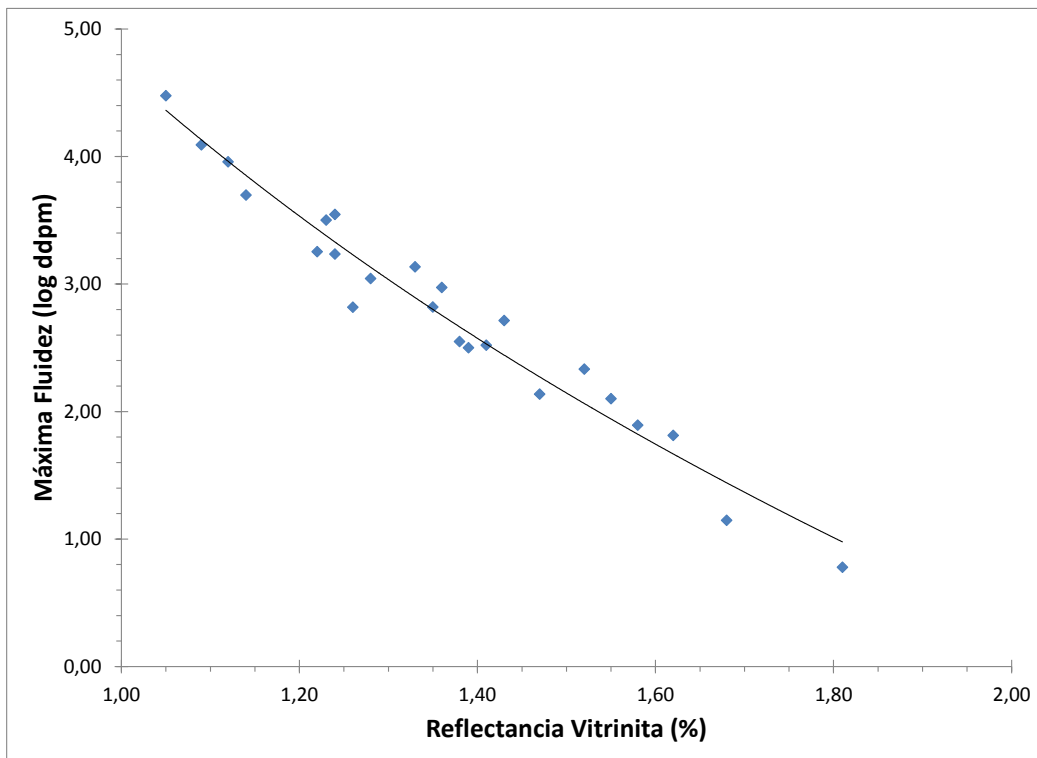
El resumen de los análisis de los carbones y las mezclas realizadas para la construcción de los modelos aparecen en la Tabla 3-3. El contenido de cenizas de los carbones y las mezclas estuvo por debajo de 10% (Base Seca), intervalo ideal para la producción de coque metalúrgico. El contenido de materia volátil para las mezclas se encuentra entre 17 y 30% (Base Seca). Tradicionalmente en procesos de producción de Coque Metalúrgico

las mezclas para coquización están entre 23 y 27% de Materia Volátil (Base Seca) [2]. Realizando un análisis estadístico de t-Pareada [50], se encontró una diferencia de 0,21 % entre la determinación de contenido de cenizas de las mezclas y valor calculado por aditividad entre los carbones individuales; este valor se encuentra dentro de los límites de repetibilidad de la técnica analítica para la determinación del contenido de cenizas, por lo tanto sigue la ley de aditividad. Para el contenido de Materia Volátil el resultado de la prueba t-Pareada fue una diferencia de 0,14 % también dentro del límite de repetibilidad de la técnica, confirmando la aditividad en el contenido de materia volátil, dentro de un nivel de confianza del 95%.

Los resultados de los análisis plastométricos muestran que la fluidez máxima para las mezclas está dentro de 14 y 12.400 ddpm. Algunos modelos de mezclas establecen ventanas óptimas para la producción de coque metalúrgico entre 200 y 1.000 ddpm [1-2, 5], intervalo en el cual se encuentran varias de las mezclas elaboradas en este trabajo.

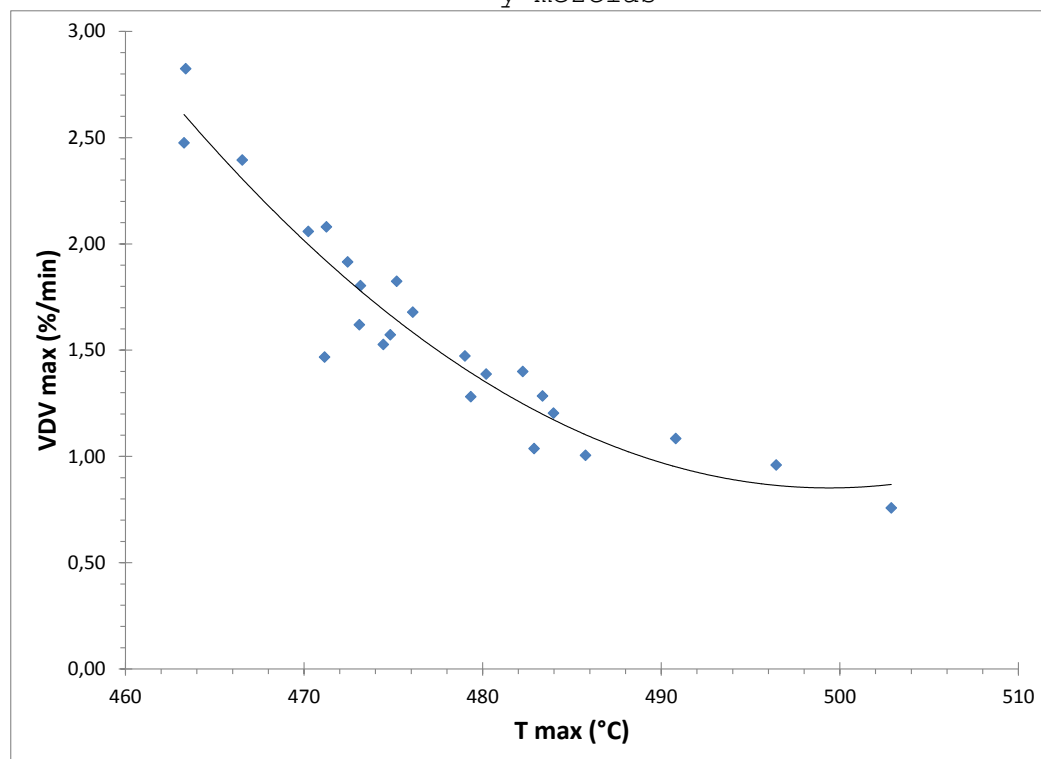
La Figura 3-7 muestra la relación entre la máxima fluidez y la reflectancia de la vitrinita para los carbones y las mezclas. Se observa la correlación habitual entre estas propiedades.

**Figura 3-7:** Correlación entre Reflectancia y Máxima Fluidez para carbones y mezclas



La Figura 3-8 presenta la relación entre los parámetros derivados de los análisis termogravimétricos VDV max y T max. En todo el rango de estudio de los carbones empleados y las mezclas, la correlación matemática es continua entre los parámetros termogravimétricos, lo cual permitirá el desarrollo del modelo de mezclas interpolando los resultados dentro del rango de los carbones empleados.

**Figura 3-8:** Correlación entre T max y VDV max para carbones y mezclas



**Tabla 3-3:** Resumen Análisis de Carbones y Mezclas

Identificación Carbón	Cenizas % (B.S.)	Materia Volátil (B.S.)	Carbono Fijo (B.S.)	T Max (°C)	VDV max (%/min)	Ddpm	log ddpm	MBI	Ro
ME1	8,00	23,91	68,10	474,4	1,527	659	2,82	0,814	1,35
ME2	7,67	19,99	72,35	482,9	1,037	78	1,89	0,800	1,58
ME3	9,48	27,65	62,87	471,3	2,080	3.514	3,55	1,173	1,24
ME4	8,47	23,80	67,73	471,2	1,467	516	2,71	1,044	1,43
ME5	7,41	19,69	72,90	485,8	1,005	65	1,81	0,916	1,62
ME6	9,70	29,89	60,41	463,3	2,475	12.353	4,09	1,064	1,09
ME7	8,82	25,07	66,11	479,0	1,472	657	2,82	0,866	1,26
ME8	8,46	22,03	69,51	483,4	1,284	331	2,52	0,906	1,41
ME9	9,48	27,39	63,12	472,4	1,915	1.790	3,25	1,182	1,22
ME10	8,73	23,21	68,06	480,2	1,387	354	2,55	1,064	1,38
ME11	7,35	21,19	71,46	483,9	1,204	215	2,33	0,974	1,52
ME12	9,09	28,53	62,38	466,5	2,394	4.987	3,70	1,231	1,14
ME13	8,49	22,19	69,32	482,3	1,399	316	2,50	1,053	1,39
ME14	7,24	17,81	74,94	496,4	0,960	14	1,15	0,866	1,68
ME15	8,48	25,35	66,17	473,1	1,619	1.364	3,13	0,972	1,33
ME16	8,86	26,60	64,54	473,2	1,803	1.714	3,23	1,025	1,24
ME17	8,18	23,78	68,04	474,8	1,572	938	2,97	1,083	1,36
ME18	8,67	25,18	66,15	476,1	1,679	1.103	3,04	1,136	1,28
ME19	8,89	22,08	69,03	479,3	1,281	137	2,14	1,011	1,47
CA1	7,13	16,07	76,80	502,9	0,757	6	0,78	0,787	1,81
CA2	8,41	19,31	72,28	490,8	1,084	126	2,10	0,945	1,55
CA3	8,32	26,34	65,34	475,2	1,824	3.168	3,50	1,161	1,23
CA4	9,54	28,59	61,87	470,2	2,058	9.090	3,96	0,827	1,12
CA5	9,98	31,12	58,90	463,4	2,824	29.947	4,48	1,301	1,05

### 3.4.2 Caracterización de los Coques

En la Tabla 3-4 aparecen los rendimientos de la coquización de los carbones individuales y mezclas, junto con los resultados de caracterización de los coques obtenidos. Puede observarse que los rendimientos tanto para carbones individuales como para mezclas están por encima de 69%, lo que indica el buen desempeño de los materiales en el proceso. El contenido de cenizas para los coques obtenidos a partir de las mezclas, al igual que en el caso de los carbones individuales está dentro de rangos permitidos para la fabricación de Coques Metalúrgicos (11- 12%) [2-3, 24], aunque varias de las mezclas en las que se emplearon mayores proporciones del carbón 5 sube ligeramente el contenido de cenizas del coque hacia valores entre 12 y 13%. El contenido de materia volátil de todos los coques está debajo de 1%, indicando un buen desempeño en el proceso de coquización. Como consecuencia del moderado contenido de cenizas y bajo contenido de materia volátil se tiene un contenido de carbono fijo arriba de 86%.

Los índices de calidad del coque de los carbones obtenidos en las coquizaciones de las mezclas aparecen en la Tabla 3-5. Los valores de CSR se encuentran en su totalidad arriba de 65, resultados excelentes para coque metalúrgico. No obstante hay que hacer énfasis en que estos valores son exclusivos de la coquización en horno piloto y al escalar a producción industrial se modificarán dependiendo de la tecnología de los hornos a emplearse y de las condiciones de operación. Los resultados de CRI se encuentran por debajo de 14, lo que los ubica en una reactividad baja [2-3, 34]. Los valores de DI para las mezclas estuvieron entre 71,5 y 82,5, valores intermedios según requerimientos internacionales de calidad del coque [2, 48], aunque de nuevo se reitera que estos valores se modifican en la producción industrial. Según información de registros históricos de calidad de compañías nacionales dedicadas a la producción de coque en hornos tipo colmena estos valores de DI se desplazan hacia el rango entre 76 y 87%.

Algunos reportes sugieren que coques obtenidos de mezclas pueden seguir aditividad para los índices de calidad CSR y CRI, a partir del CSR, CRI de los coques de los carbones individuales [52]. En un análisis estadístico t-pareado se encontraron diferencias estadísticamente significativas entre los valores de DI y CSR calculados asumiendo aditividad y los valores experimentales; diferencias medias de 13,5 para DI y 2,96 para CSR. Según la prueba estadística el índice de calidad CRI sí puede calcularse siguiendo la ley de aditividad. Los análisis estadísticos t-pareado fueron realizados con un nivel de confianza de 95%.

**Tabla 3-4:** Resultados Completos Carbonizaciones y Caracterización del Coque

Identificación Carbón Precursor	Cenizas (B.S.)	Materia Volátil (B.S.)	Carbono Fijo (B.S.)	Humedad Total	CRI (%)	CSR (%)	Drum Index (%)	Tamaño Medio (mm)	Rendimiento % (B.H.)
ME1	11,09	0,55	88,36	0,40	10,9	76,9	79,5	91,8	75,3
ME2	11,04	0,24	88,72	0,37	13,2	70,5	78,0	98,0	79,8
ME3	12,30	0,24	87,46	0,49	8,8	70,2	71,5	85,2	72,3
ME4	11,84	0,33	87,83	0,36	11,1	73,9	79,5	95,3	77,8
ME5	11,35	0,50	88,15	0,68	12,7	70,2	71,5	89,1	81,0
ME6	12,86	0,50	86,63	0,36	9,5	71,7	76,0	88,7	72,0
ME7	11,90	0,22	87,87	0,55	10,5	80,0	81,5	82,9	78,8
ME8	12,04	0,21	87,75	0,50	14,6	79,4	80,5	84,4	79,3
ME9	12,90	0,32	86,78	0,35	10,1	72,5	76,5	90,8	73,8
ME10	11,94	0,37	87,69	0,44	11,3	77,8	81,5	85,5	78,5
ME11	10,70	0,82	88,48	0,36	10,7	79,2	82,5	86,3	79,8
ME12	11,91	0,50	87,59	0,20	10,1	69,2	75,5	95,6	72,3
ME13	11,66	0,44	87,90	0,33	10,1	79,9	81,5	83,2	77,8
ME14	10,92	0,88	88,20	0,39	12,4	79,9	77,0	86,4	80,3
ME15	12,05	0,68	87,27	0,21	9,6	76,2	79,5	90,5	76,8
ME16	12,54	0,69	86,77	0,18	10,8	73,5	77,5	90,3	75,0
ME17	11,22	0,43	88,35	0,23	8,4	77,2	77,5	88,8	76,8
ME18	11,69	0,40	87,91	0,20	10,0	74,9	76,5	88,5	75,3
ME19	12,56	0,41	87,03	0,27	10,9	79,1	79,0	92,7	79,0
CA1	11,09	0,62	88,29	0,37	14,8	67,8	30,3	51,2	75,0
CA2	11,85	0,54	87,61	0,28	14,2	76,4	78,8	72,8	74,3
CA3	11,87	0,47	87,66	0,54	8,3	73,9	77,3	85,7	75,3
CA4	12,03	0,61	87,36	0,25	9,2	74,9	75,3	86,3	79,8
CA5	12,98	0,35	86,67	0,30	9,8	71,2	71,5	105,7	72,3

### 3.4.3 Análisis de Gráficos de Contorno de CSR y DI para Mezclas

Un análisis de mezclas empleando el Programa Minitab 16 ® muestra las relaciones estadísticas para las mezclas agrupadas en los diferentes triángulos. Las Figuras 3-9 a 3-18 presentan en forma de gráficos de contorno los resultados para los índices de calidad del coque DI y CSR, que representan la resistencia mecánica en frío y en caliente, parámetros importantes para la comercialización internacional de este material [1-2, 52] y seleccionados en este trabajo como los de mayor importancia para representar la calidad del Coque Metalúrgico. Las gráficas de contorno son útiles para establecer valores de respuesta y combinaciones de mezcla deseables [51]. Una gráfica de contorno provee una vista bidimensional donde todos los puntos tienen la misma respuesta y están conectados para producir líneas de contorno de respuestas constantes.

- DI en Mezclas Binarias y Ternarias

El uso del Carbón 1 (Bajo Volátil) lleva, en la proporción adecuada, hacia valores máximos de DI las mezclas binarias con los carbones 2 a 4. Adiciones entre 5% a 35 % del Carbón 1 al Carbón 2 llevan a valores de  $DI > 80$  esta mezcla binaria. De forma similar adiciones entre 5% y 50% del Carbón 1 al Carbón 3 (Medio Volátil) conducen a valores de  $DI > 80$ , con  $DI > 85$  en composiciones cercanas al 30% del Carbón 1. Para la mezclas entre el Carbón 1 y Carbón 4 (Medio Volátil) se encuentran valores de  $DI > 80$  con composiciones entre 10% y 50% del Carbón 1 y valores de  $DI > 84$  en composiciones cercanas al 30% del Carbón 1. Para finalizar, la mezcla entre el Carbón 1 y el Carbón 5 (Alto Volátil) solo alcanza valores cercanos a  $DI=80$  para composiciones entre 30% y 40% del Carbón 1. El efecto de la adición del Carbón 1, es especial, pues aun cuando tiene un valor de  $DI = 30,3$  (muy bajo), su adición a los demás carbones incrementa la resistencia mecánica en frío del coque, hasta valores experimentales de 82,5 y predichos de 85.

Para el Carbón 2 (Bajo Volátil) se necesitan mayores proporciones para encontrar valores de DI superiores a 80, que para el Carbón 1. En la mezcla del Carbón 2 y Carbón 3, es necesario tener porcentajes de 30% y 90 % para llevar la mezcla a  $DI > 80$ . En la mezcla entre Carbón 2 y Carbón 4 es necesario tener un valor entre 35% y 90% de Carbón 2 para tener valores de  $DI > 80$ . Para finalizar, la mezcla entre el Carbón 2 y el Carbón 5 solo alcanza valores cercanos a  $DI = 80$  en una composición de 80% del Carbón 2.

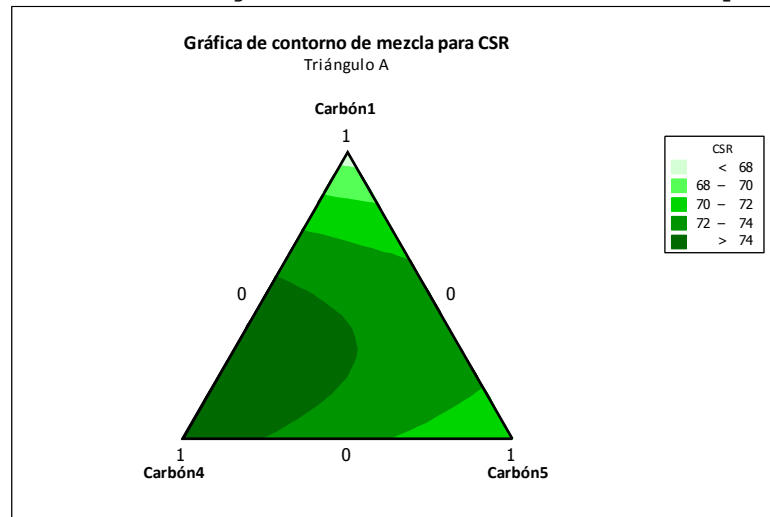
Tal como aparece en las Figuras 3-10, 3-12, 3-14, 3-16 y 3-18 las mezclas ternarias de los Triángulos A, B, C, D, y E, tienen zonas en las cuales los valores de DI de las mezclas superan a los valores de los carbones individuales. En cada uno de los Triángulos pueden encontrarse zonas de máximos para el valor de DI, características de cada mezcla ternaria. Este hecho tiene una aplicación industrial significativa, pues con la mezclas ternarias se tienen zonas de respuesta donde modificaciones pequeñas de las proporciones de mezcla no impactan el resultado del DI significativamente. Industrialmente el control de las proporciones exactas de las mezclas no es fácil, por lo que zonas de proporciones de mezcla de máxima respuesta pueden ser deseables en los procesos productivos.

- CSR en Mezclas Binarias y Ternarias

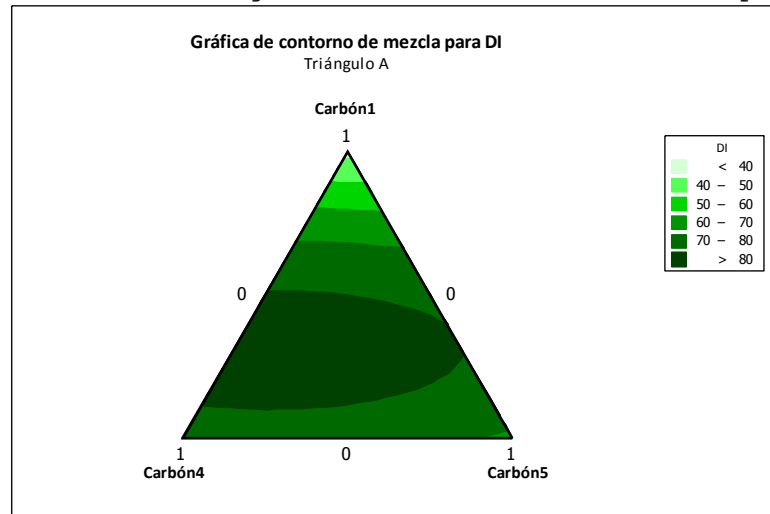
El uso del Carbón 1 en las mezclas binarias conserva o incrementa el resultado de CSR. Para la mezcla entre Carbón 1 y Carbón 2 el resultado de CSR se mantiene en valores de CSR > 76 con proporciones hasta de 75% de Carbón 1, es decir adiciones de hasta 75% del Carbón 1 no tiene detrimento en el valor de CSR del Carbón 2. Para mezclas entre Carbón 1 y Carbón 3, es posible adicionar hasta un 85% de carbón 1 sin disminuir el CSR de 72, adicionalmente se encuentra un máximo de CSR > 80 en composiciones cercanas al 50% del Carbón 1. En la mezcla entre el Carbón 1 y el Carbón 4 es posible adicionar hasta 55% del carbón 1 sin disminuir el valor de CSR de 74 y hasta 70% del Carbón 1 sin disminuir el valor de CSR de 72. Ya para la mezcla entre Carbón 1 y Carbón 5 se obtienen valores de CSR > 72 en el rango de 20% a 65% del Carbón 1.

Para el índice de calidad del coque CSR las mezclas ternarias de los Triángulos A, B, C, D, y E aparecen en las Figuras 3-9, 3-11, 3-13, 3-15 y 3-17. Las figuras muestran que para el CSR se tienen zonas en las cuales los resultados de las mezclas superan a los valores de CSR de los carbones individuales. En cada uno de los Triángulos pueden encontrarse zonas características de cada mezcla ternaria con valores máximos para CSR. Si bien los carbones individuales ya tenían valores de CSR óptimos para Coque Metalúrgico, las mezclas pueden mejorar aún más este índice de calidad.

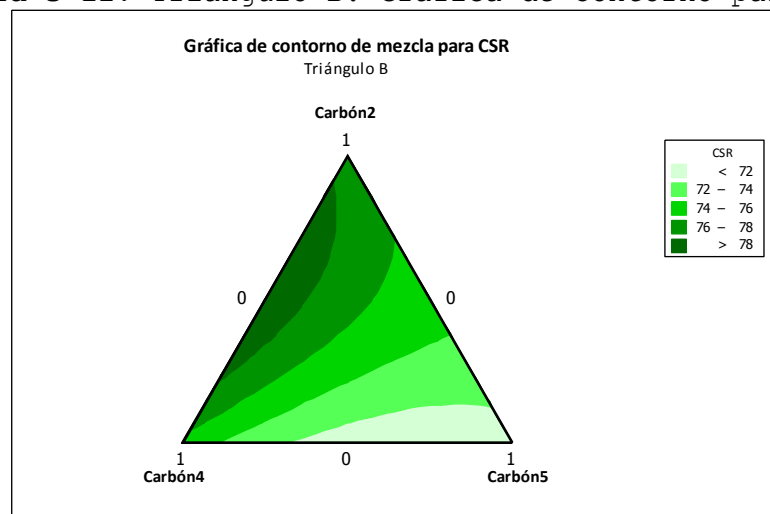
**Figura 3-9:** Triángulo A. Gráfica de Contorno para CSR

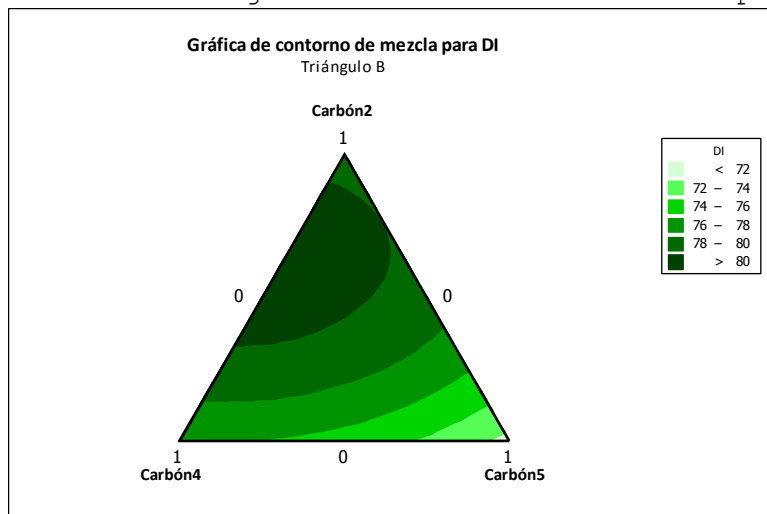
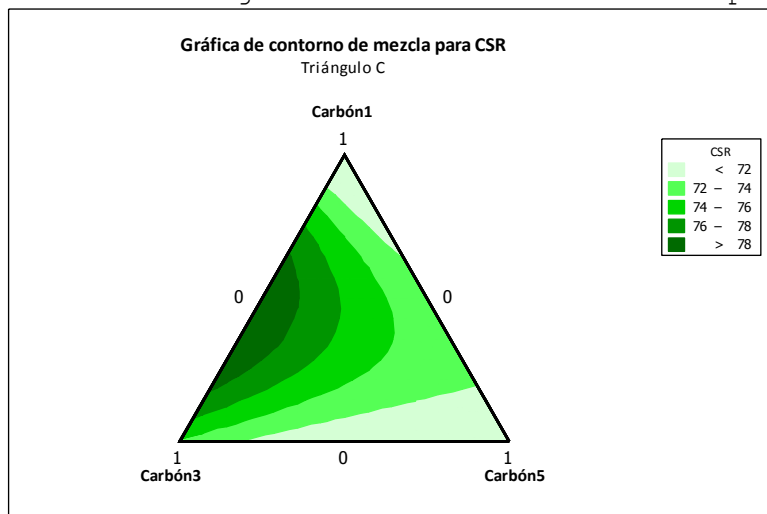
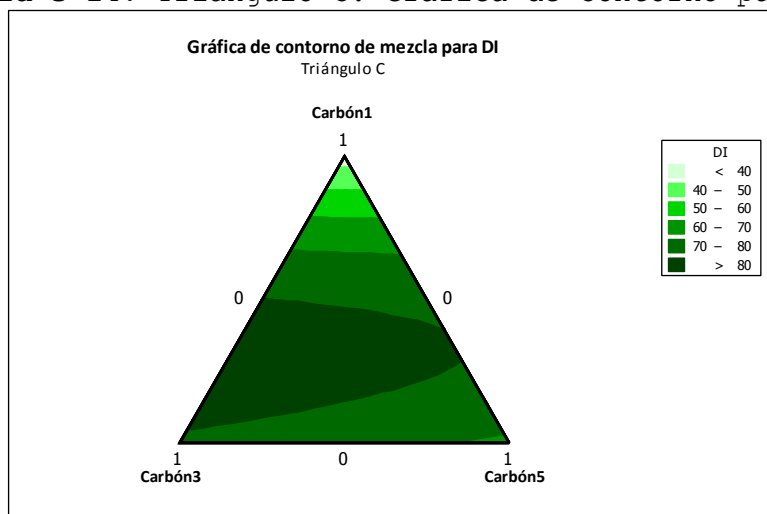


**Figura 3-10:** Triángulo A. Gráfica de Contorno para DI

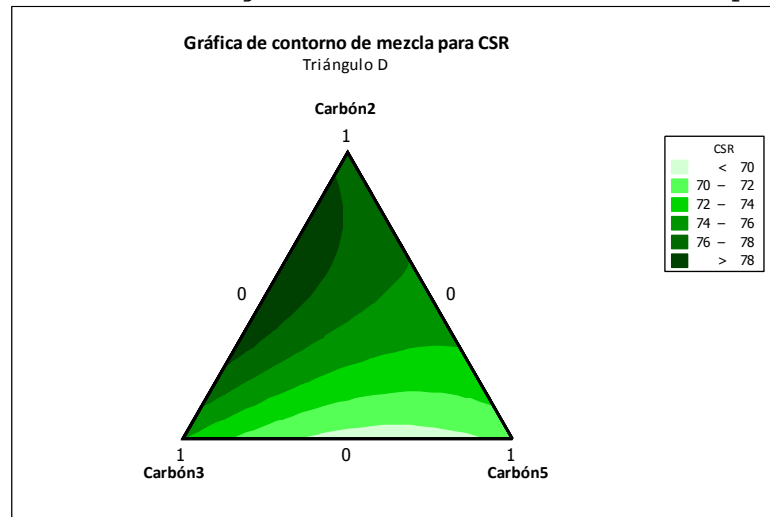


**Figura 3-11:** Triángulo B. Gráfica de Contorno para CSR

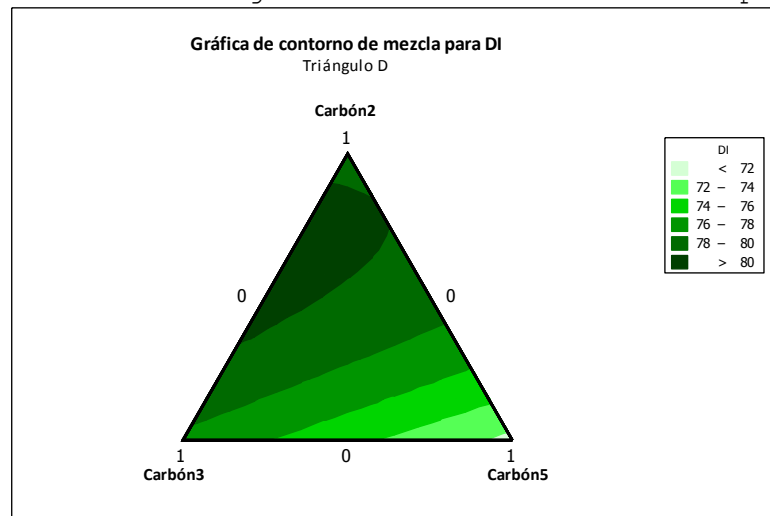


**Figura 3-12:** Triángulo B. Gráfica de Contorno para DI**Figura 3-13:** Triángulo C. Gráfica de Contorno para CSR**Figura 3-14:** Triángulo C. Gráfica de Contorno para DI

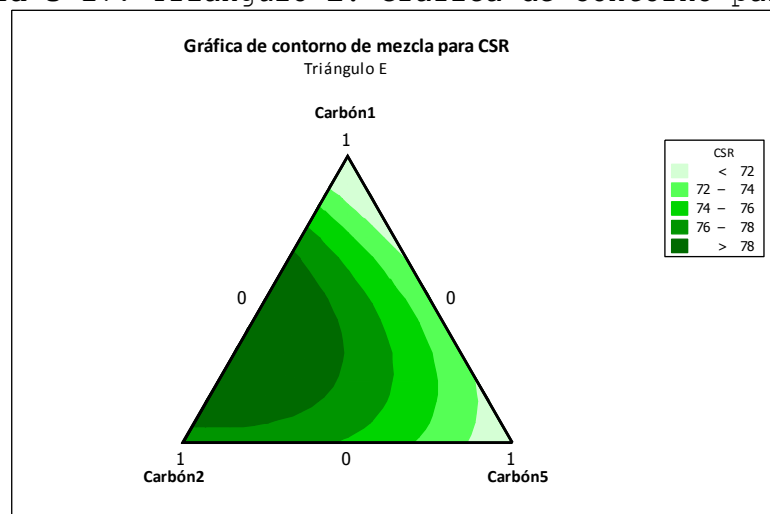
**Figura 3-15:** Triángulo D. Gráfica de Contorno para CSR

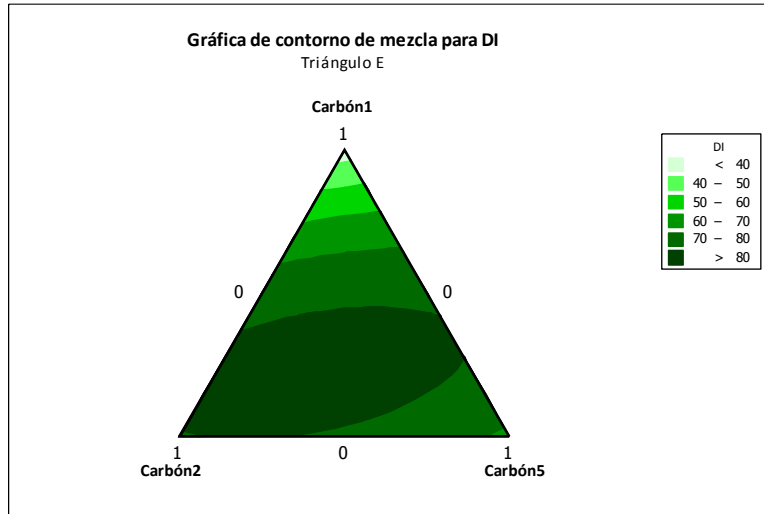


**Figura 3-16:** Triángulo D. Gráfica de Contorno para DI



**Figura 3-17:** Triángulo E. Gráfica de Contorno para CSR



**Figura 3-18:** Triángulo A. Gráfica de Contorno para DI

### 3.4.4 Modelo de Mezcla Basado en Proporciones para los 5 Carbones

A partir de las proporciones de mezcla en los triángulos y las gráficas de contorno se realiza la evaluación estadística cuyos resultados para CSR, DI, CRI y TM se muestran en la tabla 3-5. Dados los valores del estadístico P del modelo (P de Regresión, superiores a 0,05, esta información solo se toma como tendencia más no se utiliza para realizar cálculos. Para los Triángulos A, D y E el valor de  $R^2$  para todos los Índices de Calidad supera el 70%, por tanto el nivel de predicción de los modelos es aceptable, no obstante solo el CRI tiene un valor de P regresión que indique significancia estadística para el modelo de regresión y un error estándar del modelo (S) bajo, que permitiría el cálculo de CRI a partir del polinomio encontrado. Para los triángulos B y C ninguno de los índices de calidad pueden ser predichos con un nivel de significancia del 95%, pues el valor de estadístico P regresión así lo indica.

La totalidad de las salidas del análisis estadístico aparecen en el Anexo A.

**Tabla 3-5:** Parámetros Estadísticos en el Análisis de Mezclas, Triángulos A, B, C, D, E.

Triángulo	Índice de Calidad	R Cuadrado	R Cuadrado Ajustado	P Regresión	P Lineal	P Cuadrática	S
A	CSR	73,5	40,4	0,230	0,118	0,345	2,30
	DI	86,7	70,1	0,067	0,042	0,072	8,09
	CRI	94,9	88,5	0,011	0,004	0,210	0,68
	TM	70,5	33,7	0,275	0,117	0,320	11,69
B	CSR	86,6	64,3	0,147	0,199	0,403	1,98
	DI	87,9	67,9	0,127	0,113	0,296	1,87
	CRI	91,6	77,5	0,077	0,037	0,374	0,94
	TM	93,6	82,8	0,052	0,018	0,414	3,60
C	CSR	89,4	71,8	0,106	0,235	0,077	2,02
	DI	89,3	71,3	0,108	0,062	0,118	8,40
	CRI	89,9	73,1	0,099	0,036	0,346	1,11
	TM	76,0	36,1	0,316	0,142	0,657	11,95
D	CSR	93,4	76,8	0,158	0,207	0,266	1,70
	DI	86,7	53,4	0,300	0,206	0,582	2,24
	CRI	99,8	99,2	0,005	0,002	0,017	0,15
	TM	97,7	91,9	0,057	0,026	0,712	2,72
E	CSR	90,7	79,1	0,034	0,054	0,061	1,92
	DI	90,5	78,6	0,036	0,019	0,058	6,95
	CRI	96,2	91,4	0,006	0,003	0,056	0,56
	TM	78,9	52,6	0,155	0,070	0,308	10,10

Integrando los resultados de las 19 mezclas y los 5 carbones, se construyó un modelo multicomponente restringido a los carbones de partida, para los índices de calidad del coque DI, CSR y CRI, obteniéndose una ecuación polinomial de segundo orden para cada índice como se representa en la Ecuación 3-5 donde las variables de predicción corresponden a la proporción de mezclado de cada uno de los carbones. Esta ecuación es netamente empírica y aplicable únicamente a los carbones utilizados en el diseño.

$$\begin{aligned}
 Y = & a*\text{Carbón1} + b*\text{Carbón2} + c*\text{Carbón3} + d*\text{Carbón4} + e*\text{Carbón5} + \\
 & f*\text{Carbón1}*\text{Carbón2} + g*\text{Carbón1}*\text{Carbón3} + h*\text{Carbón1}*\text{Carbón4} + \\
 & i*\text{Carbón1}*\text{Carbón5} + j*\text{Carbón2}*\text{Carbón3} + k*\text{Carbón2}*\text{Carbón4} + \\
 & l*\text{Carbón2}*\text{Carbón5} + m*\text{Carbón3}*\text{Carbón5} + n*\text{Carbón4}*\text{Carbón5}
 \end{aligned}$$

(3.5)

Los coeficientes de la Ecuación 3-5 para cada índice de calidad aparecen en el Anexo A. Así es posible calcular los índices DI, CSR y CRI a partir de las proporciones de los carbones empleados, haciendo mezclas incluso con los 5 componentes. Los parámetros estadísticos de evaluación del modelo aparecen en la tabla 3-6. Los valores del estadístico P de la regresión muestran que es estadísticamente significativo emplear las ecuaciones de modelos de mezcla en proporciones para el cálculo de DI, CSR y CRI, con un nivel de confianza del 95%. Para los índices CSR y DI, los valores de desviación estándar del modelo S están por debajo de los límites de reproducibilidad de la técnica analítica.

**Tabla 3-6:** Parámetros Estadísticos de Evaluación de Modelo de Mezcla en Proporciones

Índice de Calidad	R Cuadrado	R Cuadrado Ajustado	MAE	P Regresión	P Lineal	P Cuadrática	S
CSR	88,21	72,88	1,05	0,004	0,013	0,018	1,985
CRI	91,10	79,53	0,41	0,001	0,000	0,101	0,838
DI	86,56	69,08	2,82	0,008	0,001	0,013	5,645
TM	73,52	39,10	3,59	0,117	0,021	0,244	7,713

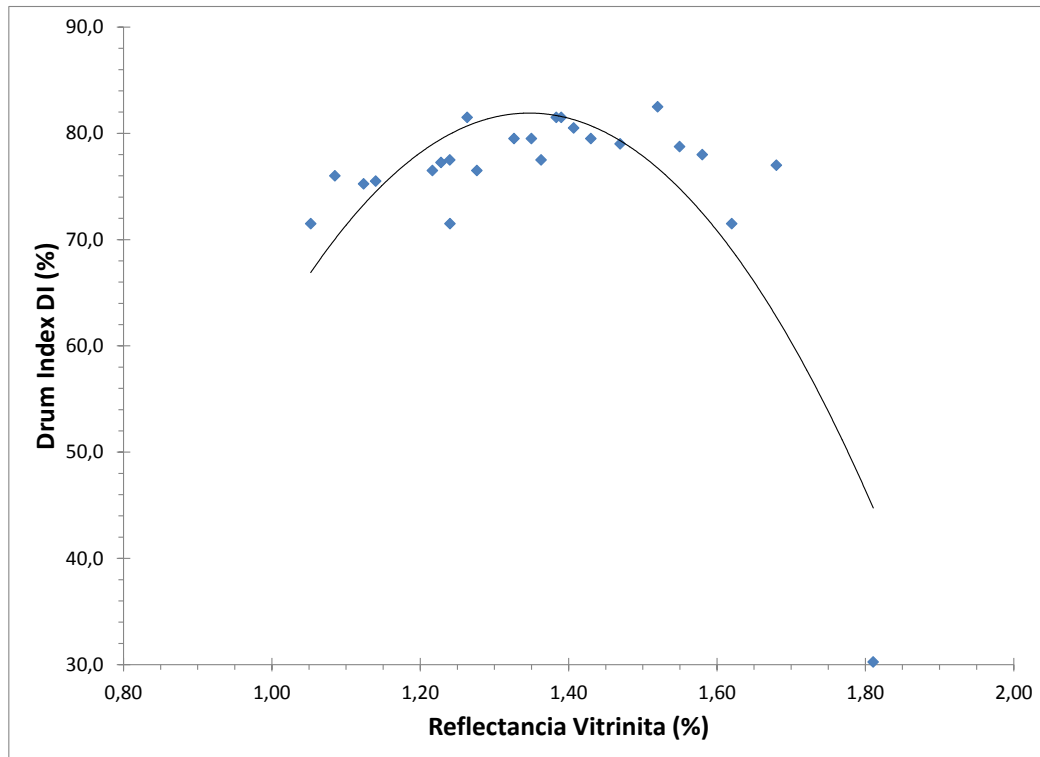
Una revisión de los efectos sinérgicos o antagónicos de las interacciones de los carbones indica que:

- La interacción de los carbones 1 y 2 (Bajo Volátil) entre sí y con los demás carbones es sinérgica, por lo que siempre la adición a la mezcla de carbón bajo volátil incrementa los valores de DI.
- La interacción del carbón 1 con cada uno de los demás carbones es sinérgica, de forma que la adición del carbón 1 a los carbones empleados siempre incrementará el valor de CSR. Este efecto se repite para el carbón 2, es decir, se presenta para los 2 carbones bajo volátil. Por otro lado las interacciones entre los carbones 3 y 5 así como 4 y 5 son antagónicas, por lo que se concluye que el efecto del carbón 5 (alto volátil) sobre los carbones 3 y 4 (medio volátil) es de disminución de CSR.
- Los efectos de mezcla para CRI son inversos a los de CSR. Las interacciones entre los carbones 1 y 2 (Bajo Volátil) y con los demás carbones son antagónicas, disminuyendo el valor de CRI. El carbón 5 (Alto Volátil) tiene un efecto sinérgico sobre los carbones 3 y 4, aumentando el valor de CRI.

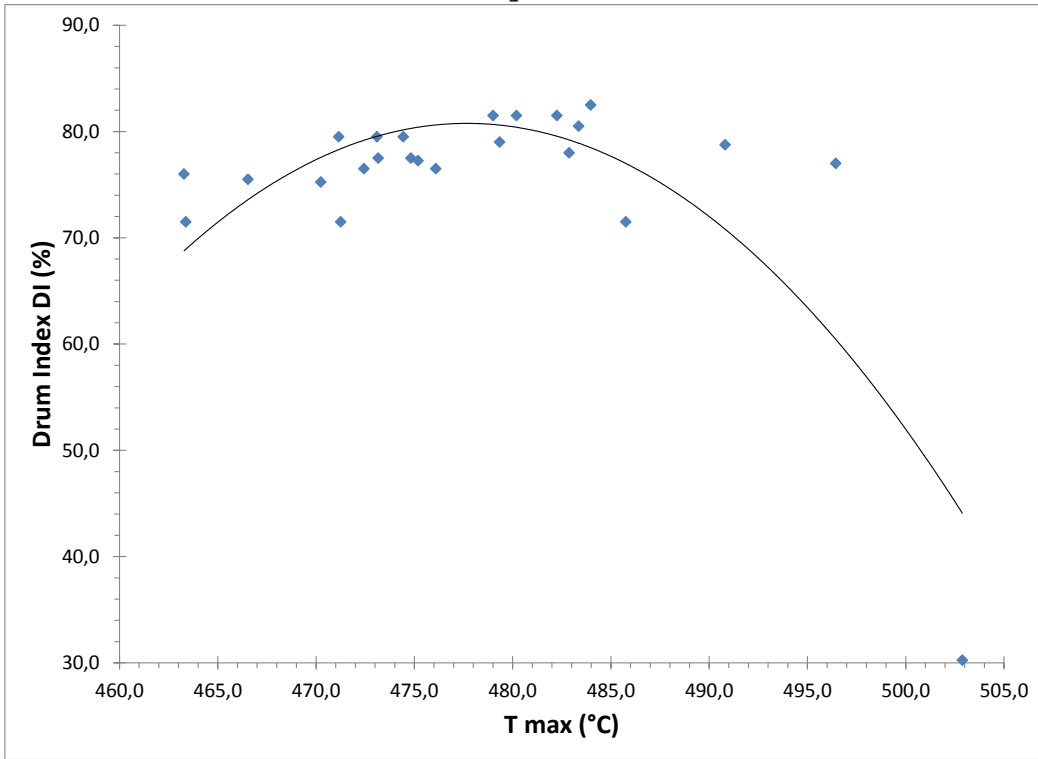
### 3.4.5 Relaciones para los Índices de Calidad de los Coques: Mezclas y Carbones Individuales

En las Figuras 3-19 al 3-24 se observa la variación de los índices de calidad del coque respecto a las características de los carbones individuales y la mezclas. Las Figuras 3-19, 3-20 y 3-21 muestran las relaciones entre DI y Ro, T max y Contenido de Vitrinita, respectivamente. En la Figura 3-19 Se aprecia que para valores de Ro entre 1,3 y 1,5 están los valores máximos de DI. En la Figura 3-20 el máximo de DI se alcanza para valores de T max en 479 y 484 °C. En la Figura 3-21 la zona de máximo DI aparece entre 74 y 77% de Contenido de Vitrinita. La comparación entre las Figuras 3-19 y 3-20 de nuevo valida la fuerte correspondencia entre los parámetros Ro y T max, y además muestra que la resistencia mecánica en frío del coque DI sigue mediante correlaciones similares a estos dos parámetros. Dado que el contenido de vitrinitas para los carbones empleados sigue una estrecha correlación con el rango del carbón, los valores de DI también se ven afectados y correlacionados por esta propiedad, tal como se aprecia en la Figura 3-21.

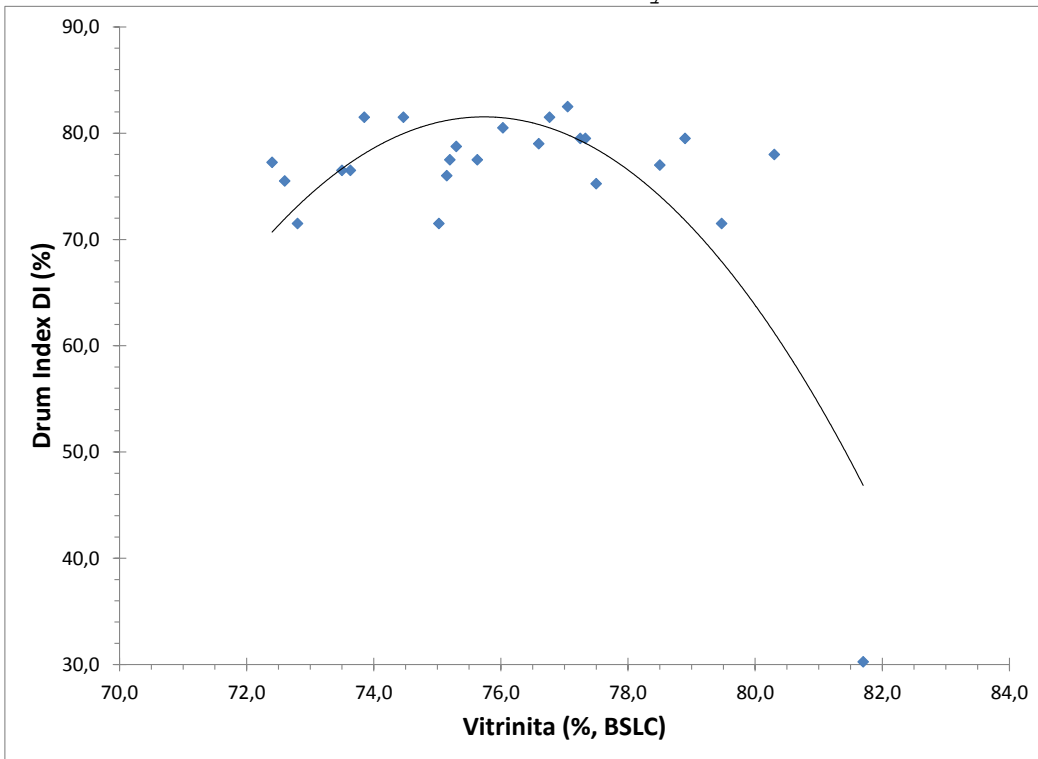
**Figura 3-19:** Gráfica de Correlación entre DI del Coque y Ro de Mezclas y Carbones



**Figura 3-20:** Gráfica de Correlación entre DI del Coque y T max de Mezclas y Carbones

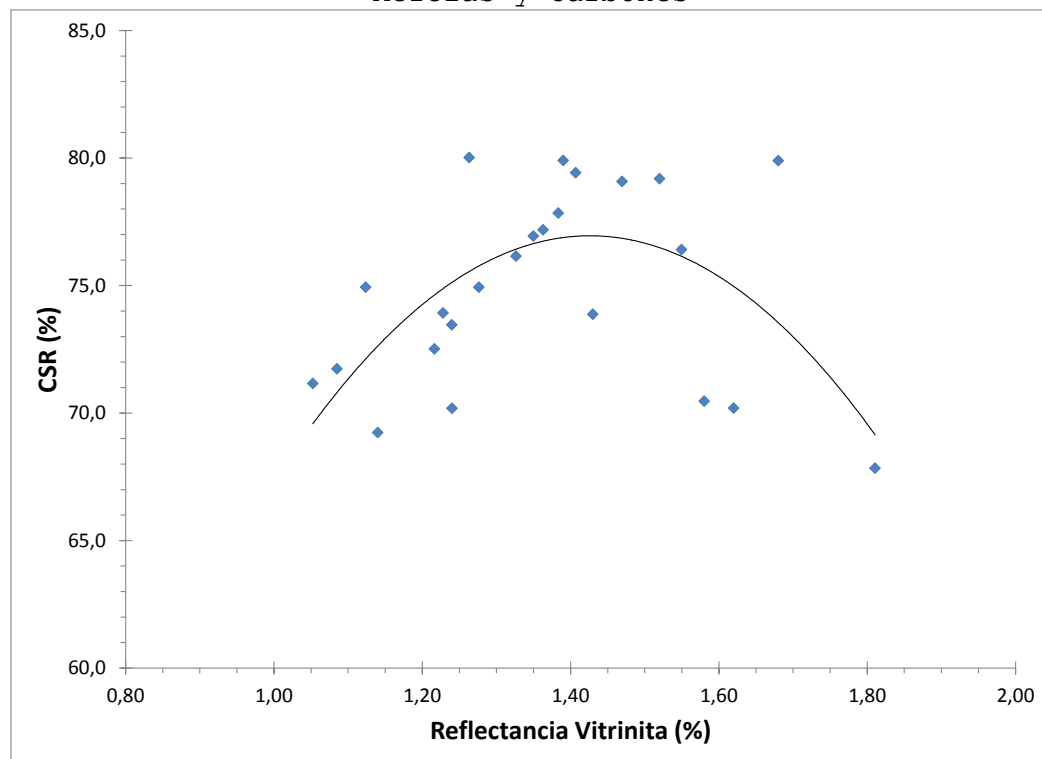


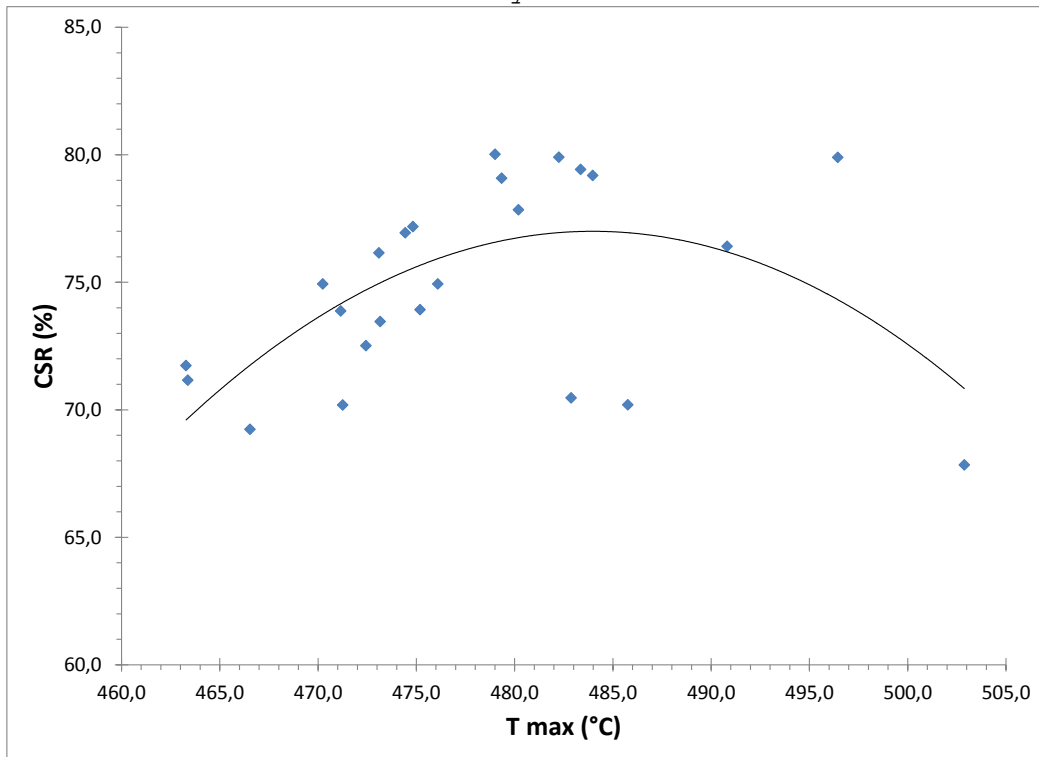
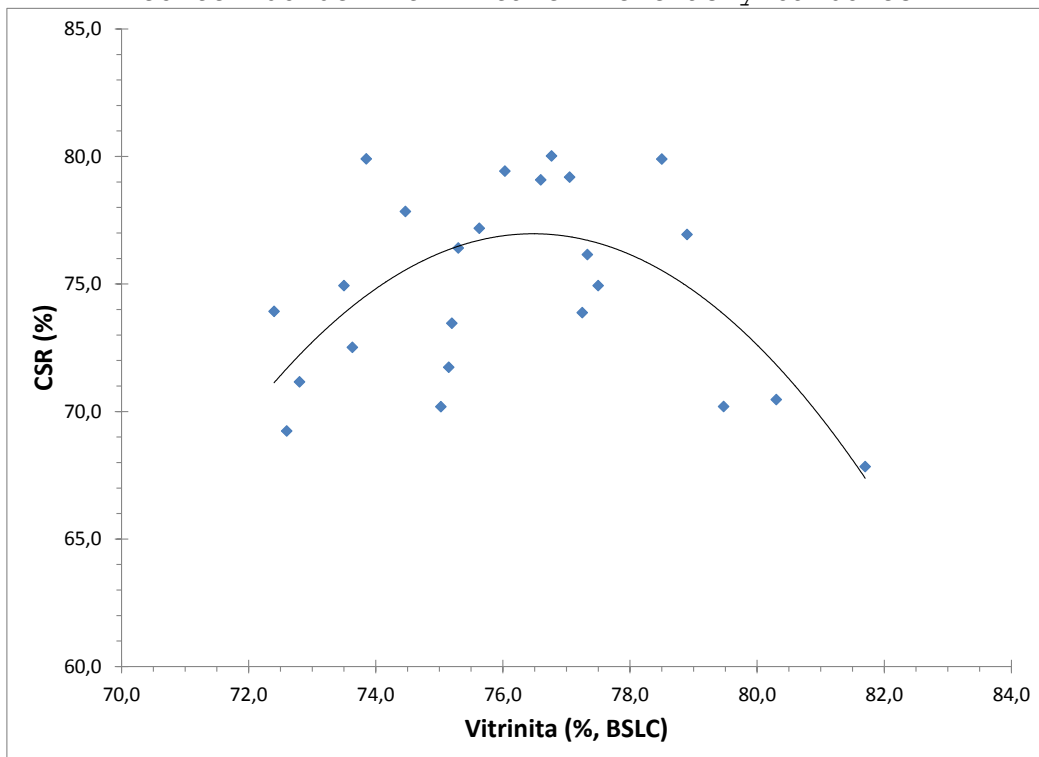
**Figura 3-21:** Gráfica de Correlación entre DI del Coque y Contenido de Vitrinita en Mezclas y Carbones



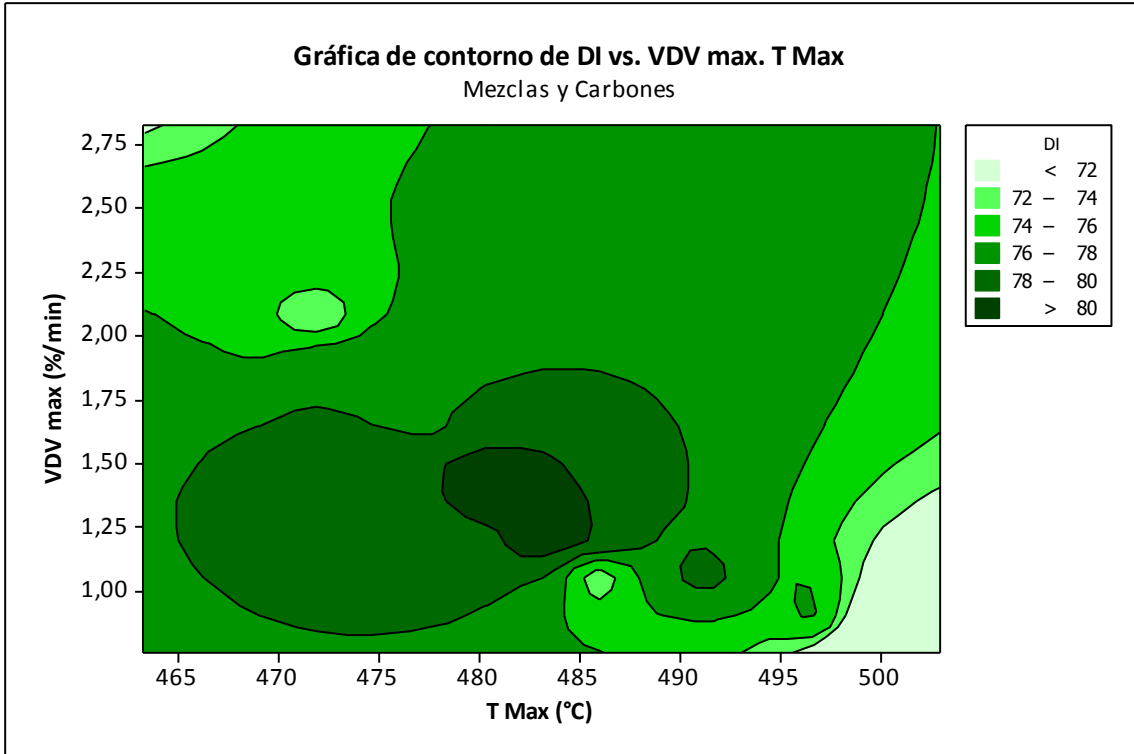
Las Figuras de 3-22, 3-23 y 3-24 muestran las relaciones entre CSR y Ro, T max y Contenido de Vitrinita, respectivamente. En estas tres figuras no se aprecian correlaciones claras de respuesta del CSR del Coque con variaciones en Ro, T max y Contenido de Vitrinita, lo cual puede indicar que esta propiedad está influenciada de una manera diferente al DI.

**Figura 3-22:** Gráfica de Correlación entre CSR del Coque y Ro en Mezclas y Carbones

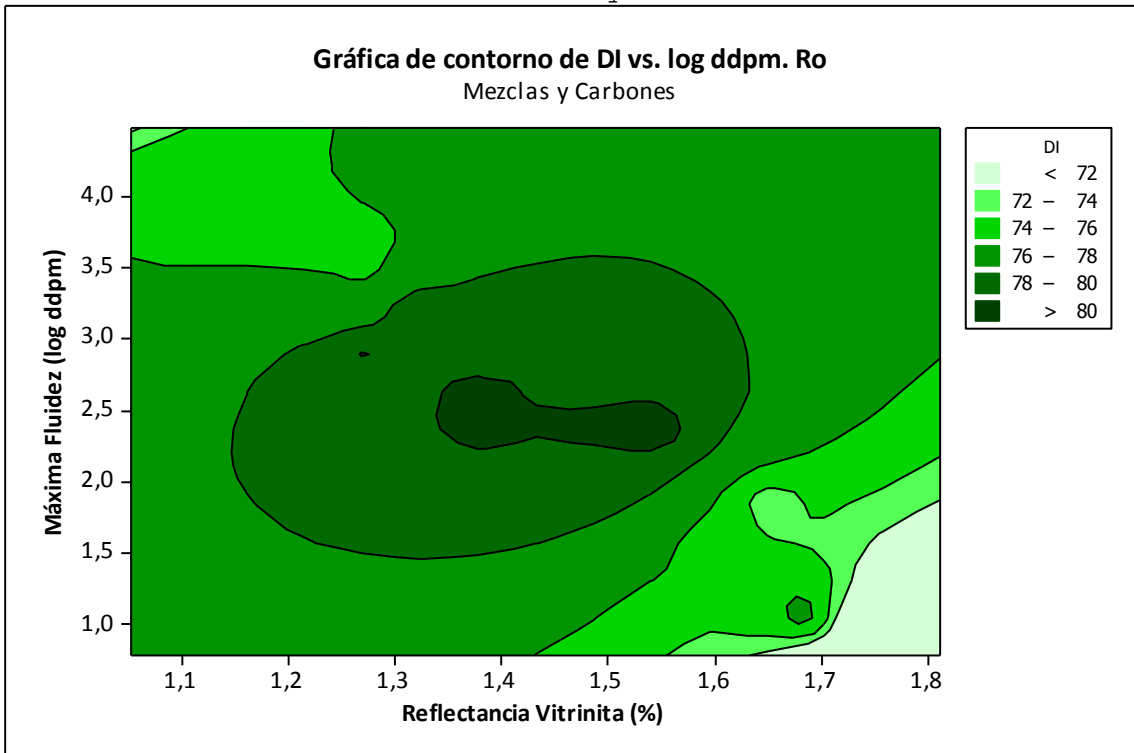


**Figura 3-23:** Gráfica de Correlación entre CSR del Coque y T max en Mezclas y Carbones**Figura 3-24:** Gráfica de Correlación entre CSR del Coque y contenido de Vitrinita en Mezclas y Carbones

**Figura 3-25:** Gráfica de Contorno entre DI del Coque y VDV max y T max de Mezclas y Carbones



**Figura 3-26:** Gráfica de Contorno entre DI del Coque y log ddpm y Ro de Mezclas y Carbones



Con el fin de encontrar rangos óptimos de respuesta de DI frente a los parámetros termogravimétricos T max y VDV max se construyó la Figura 3-25. En la Figura 3-25 se observa de forma clara la aparición de un máximo de DI > 80 en la ventana de valores de T max 480 y 485 °C y VDV max entre 1,20 y 1,50 (%/min), con una disminución del valor de DI conforme se sale de esta ventana óptima. El mismo comportamiento se reproduce al emplear los valores de Ro y log ddpm, tal como aparece en la Figura 3-26, con una ventana de DI > 80 entre 1,35 y 1,55 de Ro y 2,3 y 2,8 de log ddpm.

Tal como se mostró en el capítulo 2 también se encontró una expresión para correlacionar el DI, el CSR y el MBI en mezclas y carbones individuales.

$$\text{CSR} = 68,7 + 0,249 \text{ DI} - 9,85 \text{ MBI} \quad (3.6)$$

El análisis estadístico para esta expresión aparece en el Anexo A.

### 3.4.6 Modelo de Mezcla Multiparamétrico

Con los parámetros de caracterización de las mezclas y los carbones individuales, VDV max, T max, Ro, log ddpm, MBI, análisis próximo y composición maceral, se realizó el análisis de regresión múltiple lineal, obteniéndose 11 modelos para la predicción de los índices de calidad del coque DI, CSR y CRI. En la Tabla 3-7 se presenta la evaluación estadística de los modelos y en el Anexo A el análisis estadístico completo de los mismos.

**Tabla 3-7:** Parámetros Estadísticos de Evaluación de Modelos de Regresión Múltiple Lineal

Modelo	Índice de Calidad Predicho	VARIABLES INCLUIDAS	Valor P modelo	R cuadrado	R cuadrado ajustado	MAE	Datos Descartados
1	DI	T Max, VDV max, MBI , Vitrinita (BSLC) , Inertinita (BSLC) , Liptinita (BSLC)	0,000	73,9	64,7	3,62	--
2	DI	T Max, VDV max, MBI , Vitrinita (BSLC) , Inertinita (BSLC) , Liptinita (BSLC)	0,004	67,8	54,9	1,28	2
3	DI	log ddpm, Ro, MBI, Vitrinita (BSLC) , Inertinita (BSLC) , Liptinita (BSLC)	0,065	33,0	9,3	5,64	--
4	DI	log ddpm, Ro, MBI, Vitrinita (BSLC) , Inertinita (BSLC) , Liptinita (BSLC)	0,017	50,7	31,0	1,62	2
5	CSR	T Max, VDV max, MBI , Vitrinita (BSLC) , Inertinita (BSLC) , Liptinita (BSLC)	0,024	54,0	37,7	2,12	--
6	CSR	DI, T Max, VDV max, MBI , Vitrinita (BSLC) , Inertinita (BSLC) , Liptinita (BSLC)	0,004	68,3	54,5	1,75	--
7	CSR	DI, log ddpm, Ro, MBI , Vitrinita (BSLC) , Inertinita (BSLC) , Liptinita (BSLC)	0,006	66,0	51,1	1,72	--
8	CSR	DI, T Max, VDV max, MBI , Vitrinita (BSLC) , Inertinita (BSLC) , Liptinita (BSLC)	0,001	77,1	66,4	1,28	1
9	CRI	T Max, VDV max, MBI , Vitrinita (BSLC) , Inertinita (BSLC) , Liptinita (BSLC)	0,000	77,8	70,0	0,67	--
10	CRI	DI, T Max, VDV max, MBI , Vitrinita (BSLC) , Inertinita (BSLC) , Liptinita (BSLC)	0,000	81,3	73,2	0,63	--
11	CRI	DI, log ddpm, Ro, MBI , Vitrinita (BSLC) , Inertinita (BSLC) , Liptinita (BSLC)	0,000	77,5	67,6	0,63	--

- Modelos de Regresión para DI

Los modelos de regresión para DI tienen involucrados los parámetros termogravimétricos VDV max y T max, la composición química de cenizas contemplada en el MBI y el contenido de cada uno de los grupos macerales, Vitrinita, Inertinita y Liptinita.

Tal como se aprecia en la Tabla 3-7 el análisis estadístico muestra un mayor poder de predicción (expresado por el valor de  $R^2$  y  $R^2_{ajustado}$ ) y un menor error (expresado por el valor del MAE) de los modelos 1 y 2 frente a los modelos 3 y 4. Los modelos 1 y 2 incluyen los parámetros VDV max y T max, mientras que los modelos 3 y 4 emplean los parámetros log ddpm y Ro; de esta manera puede inferirse que los parámetros derivados del análisis termogravimétrico son estadísticamente más representativos que log ddpm y Ro, para la estimación de la resistencia mecánica en frío del coque. Cabe resaltar que el análisis termogravimétrico es de fácil ejecución experimental, con una mejor repetibilidad y reproducibilidad que la mostrada por el análisis de Plastometría, lo cual lo convierte en una buena herramienta para la estimación de DI.

Los modelos 1 y 2 tienen los mismos parámetros, sin embargo, en el modelo 2 se realizó un descarte estadístico de datos para mejorar el valor del estadístico MAE y disminuir el error de la predicción del DI. Se descartaron los datos de M14 y CA1. Posiblemente por el hecho de ser el Carbón 1 un *soft coking coal* su muy baja resistencia mecánica hace que la mezcla M14 se aleje de la predicción del modelo.

La ecuación que representa el modelo de cálculo de DI es:

$$\begin{aligned} DI = & 1712,0 - 0,7015 T_{max} - 9,275 VDV_{max} + 214,7 MBI \\ & - 14,18 (\text{Vitrinita} + 1,56 \text{Inertinita} + 1,97 \text{Liptinita}) \end{aligned} \quad (3.7)$$

- Modelo de Regresión para CSR

También el modelo de regresión seleccionado para CSR involucra VDV max, T max, MBI y contenido de Vitrinita, Inertinita y Liptinita. En el modelo 5 solo se tuvieron en cuenta los parámetros VDV max, T max, MBI y contenido de Vitrinita, Inertinita y Liptinita, no obstante el poder de predicción de ese modelo fue bajo ( $R^2 = 54$ ). Al incluir al Modelos 5 el valor de DI, el poder de predicción sube considerablemente ( $R^2 = 68,3$ ), como aparece en el Modelo 6. De nuevo los parámetros VDV max y T max muestran un mayor poder de predicción que los parámetros Ro y log ddpm, tal como se aprecia en el Modelo 7. Para mejorar el poder de predicción para el cálculo del CSR, se realizó un descarte estadístico de datos (solo 1 dato) con lo cual se consiguió llevar el valor de  $R^2$  a 77,1 en el Modelo 8.

$$\begin{aligned} CSR = & -1125,0 + 0,3040 DI + 0,3062 T_{max} - 2,783 VDV_{max} - 244,0 MBI \\ & + 11,45(\text{Vitrinita} + 1,87 \text{Inertinita} + 2,36 \text{Liptinita}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

En la Ecuación 3-8 se aprecia aumento del CSR con mayor DI del coque y mayor Tmax del Carbón. El MBI tiene un efecto inverso sobre el CSR.

- Modelo de Regresión para CRI

Siguiendo el mismo análisis que en el caso del CSR, se seleccionó un modelo para CRI contemplando DI, VDV max, T max, MBI y contenido de Vitritina, Inertinita y Liptinita. De nuevo los parámetros VDV max y T max fueron preferibles a Ro y log ddpm. También fue necesario incluir DI para mejorar el poder de predicción del modelo.

$$\begin{aligned} \text{CRI} = & 2169,8 - 0,0672 \text{ DI} - 0,1703 \text{ Tmax} + 2,936 \text{ VDVmax} + 411,7 \text{ MBI} \\ & - 22,77 (\text{Vitritina} + 1,75 \text{ Inertinita} + 2,17 \text{ Liptinita}) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Para el CRI se aprecia una proporcionalidad inversa con el DI del Coque y T max del carbón. Por otro lado VDV max y MBI tienen una proporcionalidad directa con el CRI.

De esta manera se encuentra el Modelo integrado de Mezcla y predicción de calidad del coque, mediante las ecuaciones 3-7, 3-8, 3-9 que representan los modelos para el cálculo de los índices de calidad del coque.

### 3.5 Conclusiones

El Carbón 1 (Bajo Volátil) mostró un efecto interesante al aumentar los valores de DI de los demás carbones al emplearse en mezclas binarias y ternarias. El índice de calidad DI para las mezclas presenta valores entre 71 y 83. Los índices de calidad CSR y CRI de los coques para todas las mezclas fueron buenos, con valores de CSR entre 67 y 80.

Los parámetros VDV max y T max pueden emplearse para los modelos de predicción de calidad del coque con buenos resultados. Estos parámetros pueden sustituir a los valores de log ddpm y Ro en los modelos de mezcla de carbón.

Nuevamente se encontró que para los carbones empleados existe una marcada correlación entre la resistencia mecánica en frío DI, la resistencia mecánica en caliente CSR y el MBI del carbón precursor.



## 4. Conclusiones

Los parámetros obtenidos del análisis termogravimétrico VDV max y T max, pueden emplearse como parte de los análisis de caracterización de carbones bituminosos de las regiones de Cundinamarca y Boyacá e incluso aplicables a carbones semiantracíticos. VDV max y T max pueden sustituir los valores de máxima fluidez log ddpm y reflectancia de la vitrinita dentro de la caracterización de los carbones estudiados.

Para la construcción de los modelos de predicción de calidad del coque y el cálculo de los índices DI, CSR y CRI se emplearon VDV max, T max, MBI, Contenido de Vitrinita, Inertinita y Liptinita, encontrando buenas correlaciones. Además se mostró la incidencia que tiene el DI del Coque sobre el CSR y el CRI.

Un hecho destacable y demostrado en el trabajo es la posibilidad de configurar mezclas de carbones a través de datos obtenidos del análisis termogravimétrico (TGA), VDV max y T max en lugar de medidas de plastometría. La ventaja del empleo del análisis termogravimétrico sobre la plastometría radica principalmente en la reproducibilidad de la medida, mientras que con el TGA se obtienen reproducibilidades con errores promedio del 5% con la plastometría la reproducibilidad de la medida tiene un error promedio de un 20%, lo que hace más confiable los datos obtenidos a través del análisis TGA y las proyecciones que de ellos se hagan.

Si se asume que los resultados de las gráficas de contorno de este trabajo se pueden proyectar a cualquier tipo de mezcla de carbones coquizables y además se sabe que VDV max y T max dependen de la velocidad de calentamiento del proceso de coquización, se puede esperar que cualquier mezcla de carbones coquizables que sea susceptible de llevarse a las condiciones óptimas de VDV max y T max, mediante modificación de las condiciones operativas de los hornos de coquización, produciría un coque de buena calidad, es decir que para mezclas de carbones con características muy diferentes se puede producir el mismo coque, si se trabajan en condiciones operativas apropiadas. También se abre la posibilidad de modificar VDV max y T max mediante tratamientos térmicos

previos a la coquización, con el fin llevar, previo a la coquización, propiedades de algunos de los carbones constituyentes de las mezclas hacia las ventanas óptimas de VDV max y T max, con el fin de disminuir el costo de mezcla o mejorar la calidad del coque.

## **4.1 Recomendaciones**

Se sugiere que para futuros trabajos se realicen gráficas de contorno con un mayor número de muestras, para tener mayor significado estadístico. Sin embargo, con 19 muestras se pueden tratar los datos dentro de una gráfica de contorno mostrando los resultados como tendencias parciales lo cual es válido.

Se recomienda realizar análisis TGA-DSC para estudiar los efectos de interacción entre los carbones componentes de la mezcla.

## A. Anexo: Detalle del Análisis Estadístico

### Análisis de regresión: CSR vs. Drum Index. MBI, para Coques de Carbones Individuales

La ecuación de regresión es  
 $CSR = 68,0 + 0,186 \text{ Drum Index} - 7,45 \text{ MBI}$

Predictor	Coef	Coef. de EE	T	P
Constante	67,973	2,199	30,92	0,001
Drum Index	0,18564	0,02561	7,25	0,019
MBI	-7,450	2,378	-3,13	0,089

S = 0,918559 R-cuad. = 96,3% R-cuad.(ajustado) = 92,7%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	2	44,495	22,248	26,37	0,037
Error residual	2	1,687	0,844		
Total	4	46,183			

Fuente	GL	SC sec.
Drum Index	1	36,212
MBI	1	8,283

Obs	Drum Index	CSR	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
1	30,3	67,837	67,726	0,914	0,111	1,28 X
2	78,8	76,411	75,552	0,573	0,859	1,20
3	77,3	73,928	73,661	0,533	0,267	0,36
4	75,3	74,937	75,782	0,697	-0,844	-1,41
5	71,5	71,160	71,553	0,773	-0,392	-0,79

X denota una observación cuyo valor X le concede gran influencia.

### Regresión para mezclas: CRI vs. Carbón1. Carbón2. Carbón3. Carbón4. Carbón5

Coefficientes de regresión estimados para CRI (proporciones del componente)

Término	Coef	SE Coef	T	P	VIF
Carbón1	15,269	0,7534	*	*	2,634
Carbón2	14,451	0,7822	*	*	2,561
Carbón3	8,415	0,8326	*	*	1,944
Carbón4	8,870	0,7881	*	*	2,282
Carbón5	9,712	0,7492	*	*	2,785
Carbón1*Carbón2	-9,237	3,6921	-2,50	0,031	1,450
Carbón1*Carbón3	-6,835	3,7509	-1,82	0,098	1,496
Carbón1*Carbón4	-0,874	3,4785	-0,25	0,807	1,909
Carbón1*Carbón5	-8,680	3,1109	-2,79	0,019	2,338
Carbón2*Carbón3	-5,087	3,7827	-1,34	0,208	1,522
Carbón2*Carbón4	4,074	3,5194	1,16	0,274	1,954
Carbón2*Carbón5	-5,609	3,1832	-1,76	0,109	1,956
Carbón3*Carbón5	2,137	3,5214	0,61	0,557	1,538
Carbón4*Carbón5	-0,347	3,4442	-0,10	0,922	1,472

No se pueden estimar los siguientes términos y se eliminaron: Carbón3\*Carbón4

S = 0,838604 PRESS = 144,901  
R-cuad. = 91,10% R-cuad.(ajustado) = 79,53%

Análisis de varianza para CRI (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC	Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	13	71,9843		71,9843	5,5373	7,87	0,001
Lineal	4	57,2059		52,0320	13,0080	18,50	0,000
Cuadrática	9	14,7784		14,7784	1,6420	2,33	0,101
Error residual	10	7,0326		7,0326	0,7033		
Total	23	79,0168					

Obs	OrdenEst.	CRI	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
1	1	10,895	10,807	0,593	0,088	0,15
2	2	13,151	12,944	0,595	0,207	0,35
3	3	8,829	9,474	0,481	-0,645	-0,94
4	4	11,144	10,320	0,523	0,824	1,26
5	5	12,701	12,252	0,485	0,449	0,66
6	6	9,480	9,204	0,734	0,276	0,68
7	7	10,539	11,634	0,594	-1,094	-1,85
8	8	14,607	13,498	0,596	1,109	1,88
9	9	10,143	10,044	0,555	0,099	0,16
10	10	11,326	11,627	0,559	-0,301	-0,48
11	11	10,696	10,133	0,781	0,563	1,85
12	12	10,120	9,598	0,737	0,523	1,31
13	13	10,119	10,161	0,782	-0,042	-0,14
14	14	12,400	12,551	0,779	-0,150	-0,48
15	15	9,590	10,181	0,459	-0,591	-0,84
16	16	10,770	10,799	0,465	-0,029	-0,04
17	17	8,375	9,645	0,480	-1,270	-1,85
18	18	10,002	9,908	0,485	0,094	0,14
19	19	10,865	10,527	0,461	0,339	0,48
20	20	14,814	15,269	0,753	-0,455	-1,23
21	21	14,205	14,451	0,782	-0,246	-0,81
22	22	8,284	8,415	0,833	-0,131	-1,31
23	23	9,172	8,870	0,788	0,302	1,05
24	24	9,793	9,712	0,749	0,081	0,21

### Regresión para mezclas: CSR vs. Carbón1. Carbón2. Carbón3. Carbón4. Carbón5

Coefficientes de regresión estimados para CSR (proporciones del componente)

Término	Coef	SE Coef	T	P	VIF
Carbón1	66,607	1,783	*	*	2,634
Carbón2	76,996	1,851	*	*	2,561
Carbón3	73,801	1,970	*	*	1,944
Carbón4	75,709	1,865	*	*	2,282
Carbón5	69,656	1,773	*	*	2,785
Carbón1*Carbón2	34,407	8,737	3,94	0,003	1,450
Carbón1*Carbón3	38,546	8,876	4,34	0,001	1,496
Carbón1*Carbón4	13,852	8,232	1,68	0,123	1,909
Carbón1*Carbón5	20,611	7,362	2,80	0,019	2,338
Carbón2*Carbón3	17,419	8,952	1,95	0,080	1,522
Carbón2*Carbón4	12,550	8,329	1,51	0,163	1,954
Carbón2*Carbón5	6,639	7,533	0,88	0,399	1,956
Carbón3*Carbón5	-7,938	8,333	-0,95	0,363	1,538
Carbón4*Carbón5	-4,151	8,151	-0,51	0,622	1,472

No se pueden estimar los siguientes términos y se eliminaron: Carbón3\*Carbón4

S = 1,98456      PRESS = 376,097  
R-cuad. = 88,21%      R-cuad.(ajustado) = 72,88%

Análisis de varianza para CSR (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC	Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	13	294,633		294,633	22,6641	5,75	0,004
Lineal	4	146,831		87,689	21,9222	5,57	0,013
Cuadrática	9	147,802		147,802	16,4225	4,17	0,018
Error residual	10	39,385		39,385	3,9385		
Total	23	334,018					

Obs	OrdenEst.	CSR	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
1	1	76,941	75,755	1,403	1,186	0,85
2	2	70,465	72,715	1,408	-2,250	-1,61
3	3	70,187	72,758	1,138	-2,571	-1,58
4	4	73,875	73,284	1,238	0,590	0,38
5	5	70,197	71,234	1,147	-1,037	-0,64

6	6	71,732	71,645	1,737	0,087	0,09
7	7	80,016	78,925	1,407	1,091	0,78
8	8	79,425	79,355	1,411	0,070	0,05
9	9	72,517	73,575	1,313	-1,058	-0,71
10	10	77,843	76,026	1,323	1,816	1,23
11	11	79,186	79,841	1,849	-0,655	-0,91
12	12	69,237	69,744	1,745	-0,507	-0,54
13	13	79,903	79,753	1,850	0,149	0,21
14	14	79,894	80,403	1,843	-0,509	-0,69
15	15	76,154	74,023	1,086	2,131	1,28
16	16	73,458	75,784	1,100	-2,326	-1,41
17	17	77,182	75,705	1,136	1,477	0,91
18	18	74,931	75,268	1,149	-0,337	-0,21
19	19	79,080	77,931	1,092	1,148	0,69
20	20	67,837	66,607	1,783	1,230	1,41
21	21	76,411	76,996	1,851	-0,585	-0,82
22	22	73,928	73,801	1,970	0,127	0,54
23	23	74,937	75,709	1,865	-0,771	-1,14
24	24	71,160	69,656	1,773	1,504	1,69

**Regresión para mezclas: DI vs. Carbón1. Carbón2. Carbón3. Carbón4. Carbón5**

Coefficientes de regresión estimados para DI (proporciones del componente)

Término	Coef	SE Coef	T	P	VIF
Carbón1	37,446	5,071	*	*	2,634
Carbón2	79,371	5,265	*	*	2,561
Carbón3	77,878	5,604	*	*	1,944
Carbón4	74,495	5,305	*	*	2,282
Carbón5	69,081	5,043	*	*	2,785
Carbón1*Carbón2	69,607	24,851	2,80	0,019	1,450
Carbón1*Carbón3	91,850	25,247	3,64	0,005	1,496
Carbón1*Carbón4	99,065	23,413	4,23	0,002	1,909
Carbón1*Carbón5	92,487	20,939	4,42	0,001	2,338
Carbón2*Carbón3	8,984	25,461	0,35	0,732	1,522
Carbón2*Carbón4	16,777	23,689	0,71	0,495	1,954
Carbón2*Carbón5	15,331	21,426	0,72	0,491	1,956
Carbón3*Carbón5	-1,969	23,702	-0,08	0,935	1,538
Carbón4*Carbón5	8,886	23,182	0,38	0,710	1,472

No se pueden estimar los siguientes términos y se eliminaron: Carbón3\*Carbón4

S = 5,64451      PRESS = 4715,74  
 R-cuad. = 86,56%      R-cuad.(ajustado) = 69,08%

Análisis de varianza para DI (proporciones del componente)

Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Regresión	13	2051,13	2051,13	157,780	4,95	0,008
Lineal	4	745,97	1462,81	365,703	11,48	0,001
Cuadrática	9	1305,16	1305,16	145,018	4,55	0,013
Error residual	10	318,60	318,60	31,860		
Total	23	2369,74				

Obs	OrdenEst.	DI	Ajuste	Ajuste SE	Residuo	Residuo estándar
1	1	79,500	84,161	3,991	-4,661	-1,17
2	2	78,000	71,787	4,006	6,213	1,56
3	3	71,500	78,513	3,235	-7,013	-1,52
4	4	79,500	76,385	3,522	3,115	0,71
5	5	71,500	62,696	3,263	8,804	1,91
6	6	76,000	74,010	4,940	1,990	0,73
7	7	81,500	79,845	4,001	1,655	0,42
8	8	80,500	81,474	4,012	-0,974	-0,25
9	9	76,500	75,913	3,733	0,587	0,14
10	10	81,500	79,350	3,763	2,150	0,51
11	11	82,500	80,624	5,258	1,876	0,91
12	12	75,500	72,987	4,962	2,513	0,93
13	13	81,500	80,870	5,262	0,630	0,31
14	14	77,000	75,810	5,243	1,190	0,57
15	15	79,500	82,609	3,089	-3,109	-0,66
16	16	77,500	78,864	3,128	-1,364	-0,29
17	17	77,500	81,729	3,231	-4,229	-0,91
18	18	76,500	77,919	3,267	-1,419	-0,31
19	19	79,000	81,683	3,106	-2,683	-0,57
20	20	30,250	37,446	5,071	-7,196	-2,90
21	21	78,750	79,371	5,265	-0,621	-0,31
22	22	77,250	77,878	5,604	-0,628	-0,93
23	23	75,250	74,495	5,305	0,755	0,39

24            24    71,500    69,081            5,043    2,419            0,95  
R denota una observación con un residuo estandarizado grande.

### Análisis de regresión: CSR vs. MBI. DI, Mezclas y Carbones

La ecuación de regresión es  
CSR = 65,9 - 9,85 MBI + 0,249 DI

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constante	65,949	5,626	11,72	0,000
MBI	-9,851	4,243	-2,32	0,030
DI	0,24905	0,06019	4,14	0,000

S = 2,87170    R-cuad. = 48,1%    R-cuad.(ajustado) = 43,2%

#### Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	2	160,533	80,266	9,73	0,001
Error residual	21	173,180	8,247		
Total	23	333,713			

Fuente	GL	SC	Sec.
MBI	1	19,335	
DI	1	141,198	

Obs	MBI	CSR	Ajuste	EE de ajuste	Residuo	Residuo estándar
1	0,81	76,941	77,733	1,075	-0,792	-0,30
2	0,80	70,500	77,491	1,092	-6,991	-2,63R
3	1,17	70,187	72,206	0,980	-2,019	-0,75
4	1,04	73,875	75,464	0,637	-1,589	-0,57
5	0,92	70,197	74,738	0,723	-4,541	-1,63
6	1,06	71,732	74,395	0,631	-2,664	-0,95
7	0,87	80,016	77,713	0,957	2,303	0,85
8	0,91	79,425	77,076	0,818	2,349	0,85
9	1,18	72,517	73,353	0,936	-0,836	-0,31
10	1,06	77,843	75,770	0,700	2,073	0,74
11	0,97	79,186	76,901	0,748	2,285	0,82
12	1,23	69,237	72,626	1,113	-3,389	-1,28
13	1,05	79,903	75,874	0,691	4,029	1,45
14	0,87	79,894	76,595	0,857	3,299	1,20
15	0,97	76,154	76,173	0,660	-0,020	-0,01
16	1,02	73,458	75,157	0,598	-1,699	-0,60
17	1,08	77,182	74,580	0,666	2,602	0,93
18	1,14	74,931	73,812	0,792	1,118	0,41
19	1,01	79,080	75,662	0,619	3,418	1,22
20	0,79	67,837	65,730	2,770	2,107	2,78RX
21	0,94	76,411	76,253	0,686	0,158	0,06
22	1,16	73,928	73,747	0,866	0,181	0,07
23	0,83	74,937	76,543	0,964	-1,606	-0,59
24	1,30	71,160	70,938	1,440	0,222	0,09

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.

X denota una observación cuyo valor X le concede gran apalancamiento.

### Análisis de regresión: DI Modelo 1 vs. T Max. VDV max. ...

La ecuación de regresión es  
DI = 7412 - 2,11 T Max - 11,9 VDV max + 1194 MBI - 69,5 Vitritinita(BSLC)  
- 116 Inertinita(BSLC) - 146 Liptinita(BSLC)

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constante	7412	3704	2,00	0,062
T Max	-2,1138	0,4930	-4,29	0,000
VDV max	-11,88	11,36	-1,05	0,310
MBI	1194,2	762,8	1,57	0,136
Vitritinita(BSLC)	-69,48	38,79	-1,79	0,091
Inertinita(BSLC)	-116,42	70,28	-1,66	0,116
Liptinita(BSLC)	-145,79	88,71	-1,64	0,119

S = 6,02869    R-cuad. = 73,9%    R-cuad.(ajustado) = 64,7%

#### Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	6	1751,87	291,98	8,03	0,000
Error residual	17	617,87	36,35		
Total	23	2369,74			

Fuente	GL	SC	Sec.
T Max	1	440,07	
VDV max	1	503,81	
MBI	1	35,85	
Vitrinita (BSLC)	1	658,95	
Inertinita (BSLC)	1	15,03	
Liptinita (BSLC)	1	98,16	

Obs	T Max	DI	Ajuste	EE de ajuste	Residuo	Residuo estándar
1	474	79,50	80,55	3,03	-1,05	-0,20
2	483	78,00	75,66	3,00	2,34	0,45
3	471	71,50	68,22	2,88	3,28	0,62
4	471	79,50	84,62	3,68	-5,12	-1,07
5	486	71,50	68,15	2,76	3,35	0,63
6	463	76,00	78,61	3,34	-2,61	-0,52
7	479	81,50	76,95	3,88	4,55	0,98
8	483	80,50	82,57	2,60	-2,07	-0,38
9	472	76,50	76,05	3,20	0,45	0,09
10	480	81,50	83,26	2,75	-1,76	-0,33
11	484	82,50	73,00	2,71	9,50	1,76
12	467	75,50	77,88	3,30	-2,38	-0,47
13	482	81,50	82,46	2,73	-0,96	-0,18
14	496	77,00	63,16	3,31	13,84	2,75R
15	473	79,50	77,51	2,11	1,99	0,35
16	473	77,50	80,61	1,85	-3,11	-0,54
17	475	77,50	77,88	2,21	-0,38	-0,07
18	476	76,50	79,36	2,48	-2,86	-0,52
19	479	79,00	80,87	2,28	-1,87	-0,33
20	503	30,25	43,82	4,90	-13,57	-3,86R
21	491	78,75	81,69	4,18	-2,94	-0,68
22	475	77,25	79,25	4,44	-2,00	-0,49
23	470	75,25	75,99	4,04	-0,74	-0,17
24	463	71,50	67,38	4,22	4,12	0,96

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.

**Análisis de regresión: DI Modelo 2 vs. T Max. VDV max. ...**

La ecuación de regresión es

$$DI = 1712 - 0,702 T Max - 9,28 VDV max + 215 MBI - 14,2 Vitrinita(BSLC) - 22,1 Inertinita(BSLC) - 27,9 Liptinita(BSLC)$$

22 casos utilizados, 2 casos contienen valores faltantes

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constante	1712	1438	1,19	0,252
T Max	-0,7015	0,2695	-2,60	0,020
VDV max	-9,275	4,633	-2,00	0,064
MBI	214,7	289,0	0,74	0,469
Vitrinita (BSLC)	-14,18	14,87	-0,95	0,356
Inertinita (BSLC)	-22,07	26,75	-0,82	0,422
Liptinita (BSLC)	-27,91	33,73	-0,83	0,421

S = 2,16858 R-cuad. = 67,8% R-cuad. (ajustado) = 54,9%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	6	148,417	24,736	5,26	0,004
Error residual	15	70,541	4,703		
Total	21	218,957			

Fuente	GL	SC	Sec.
T Max	1	46,593	
VDV max	1	23,062	
MBI	1	0,565	
Vitrinita (BSLC)	1	74,910	
Inertinita (BSLC)	1	0,067	
Liptinita (BSLC)	1	3,220	

Obs	T Max	DI	Ajuste	EE de ajuste	Residuo	Residuo estándar
1	474	79,500	79,353	1,101	0,147	0,08
2	483	78,000	78,068	1,188	-0,068	-0,04
3	471	71,500	72,512	1,165	-1,012	-0,55
4	471	79,500	79,643	1,567	-0,143	-0,10
5	486	71,500	75,061	1,455	-3,561	-2,21R
6	463	76,000	75,677	1,249	0,323	0,18
7	479	81,500	79,214	1,411	2,286	1,39
8	483	80,500	80,575	0,972	-0,075	-0,04
9	472	76,500	76,232	1,162	0,268	0,15

10	480	81,500	80,091	1,043	1,409	0,74
11	484	82,500	77,320	1,201	5,180	2,87R
12	467	75,500	75,752	1,208	-0,252	-0,14
13	482	81,500	80,564	1,001	0,936	0,49
14	496	*	73,213	2,537	*	* X
15	473	79,500	77,689	0,781	1,811	0,90
16	473	77,500	78,501	0,728	-1,001	-0,49
17	475	77,500	77,989	0,818	-0,489	-0,24
18	476	76,500	78,674	0,913	-2,174	-1,11
19	479	79,000	79,106	0,841	-0,106	-0,05
20	503	*	66,725	4,265	*	* X
21	491	78,750	79,851	1,704	-1,101	-0,82
22	475	77,250	79,299	1,604	-2,049	-1,40
23	470	75,250	77,272	1,461	-2,022	-1,26
24	463	71,500	69,808	1,604	1,692	1,16

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.

X denota una observación cuyo valor X le concede gran apalancamiento.

### Análisis de regresión: CSR Modelo 8 vs. DI. Vitrintita(BSLC). ...

La ecuación de regresión es

$$\text{CSR} = -1125 + 0,304 \text{ DI} + 11,4 \text{ Vitrintita(BSLC)} + 21,5 \text{ Inertinita(BSLC)} \\ + 27,0 \text{ Liptinita(BSLC)} - 244 \text{ MBI} + 0,306 \text{ T Max} - 2,78 \text{ VDV max}$$

23 casos utilizados, 1 casos contienen valores faltantes

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constante	-1125	1509	-0,75	0,467
DI	0,30401	0,08858	3,43	0,004
Vitrintita(BSLC)	11,45	15,50	0,74	0,472
Inertinita(BSLC)	21,45	27,81	0,77	0,452
Liptinita(BSLC)	27,04	35,07	0,77	0,453
MBI	-244,0	299,9	-0,81	0,429
T Max	0,3062	0,2607	1,17	0,258
VDV max	-2,783	4,284	-0,65	0,526

S = 2,18890 R-cuad. = 77,1% R-cuad.(ajustado) = 66,4%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	7	242,049	34,578	7,22	0,001
Error residual	15	71,869	4,791		
Total	22	313,919			

Fuente	GL	SC	Sec.
DI	1	121,170	
Vitrintita(BSLC)	1	40,732	
Inertinita(BSLC)	1	44,066	
Liptinita(BSLC)	1	12,404	
MBI	1	15,747	
T Max	1	5,908	
VDV max	1	2,021	

Obs	DI	CSR	Ajuste	EE de ajuste	Residuo	Residuo estándar
1	79,5	76,941	76,622	1,209	0,319	0,17
2	78,0	*	77,221	1,284	*	*
3	71,5	70,187	71,474	1,088	-1,286	-0,68
4	79,5	73,875	73,722	1,482	0,153	0,09
5	71,5	70,197	75,192	1,120	-4,995	-2,66R
6	76,0	71,732	71,773	1,243	-0,041	-0,02
7	81,5	80,016	79,404	1,464	0,612	0,38
8	80,5	79,425	78,688	0,964	0,737	0,38
9	76,5	72,517	73,825	1,196	-1,308	-0,71
10	81,5	77,843	77,331	1,015	0,512	0,26
11	82,5	79,186	78,392	1,341	0,794	0,46
12	75,5	69,237	71,331	1,216	-2,094	-1,15
13	81,5	79,903	77,953	0,995	1,949	1,00
14	77,0	79,894	79,337	1,735	0,557	0,42
15	79,5	76,154	75,546	0,828	0,608	0,30
16	77,5	73,458	75,066	0,727	-1,608	-0,78
17	77,5	77,182	74,592	0,819	2,590	1,28
18	76,5	74,931	74,999	0,957	-0,068	-0,03
19	79,0	79,080	75,986	0,872	3,094	1,54
20	30,3	67,837	66,723	2,143	1,114	2,50R

21	78,8	76,411	78,741	1,541	-2,329	-1,50
22	77,3	73,928	75,092	1,626	-1,164	-0,79
23	75,3	74,937	75,448	1,478	-0,511	-0,32
24	71,5	71,160	68,795	1,588	2,365	1,57

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.

**Análisis de regresión: CRI Modelo 10 vs. MBI. T Max. ...**

La ecuación de regresión es

$$CRI = 2170 + 412 MBI - 0,170 T Max + 2,94 VDV max - 22,8 Vitrinita(BSLC) - 39,8 Inertinita(BSLC) - 49,3 Liptinita(BSLC) - 0,0672 DI$$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constante	2169,8	655,5	3,31	0,004
MBI	411,7	129,9	3,17	0,006
T Max	-0,1703	0,1132	-1,50	0,152
VDV max	2,936	1,866	1,57	0,135
Vitrinita(BSLC)	-22,770	6,734	-3,38	0,004
Inertinita(BSLC)	-39,79	12,06	-3,30	0,005
Liptinita(BSLC)	-49,33	15,21	-3,24	0,005
DI	-0,06719	0,03862	-1,74	0,101

S = 0,959852 R-cuad. = 81,3% R-cuad.(ajustado) = 73,2%

Análisis de varianza

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Regresión	7	64,2758	9,1823	9,97	0,000
Error residual	16	14,7410	0,9213		
Total	23	79,0168			

Fuente	GL	SC	Sec.
MBI	1	27,8296	
T Max	1	18,8354	
VDV max	1	0,0669	
Vitrinita(BSLC)	1	0,2212	
Inertinita(BSLC)	1	7,3159	
Liptinita(BSLC)	1	7,2177	
DI	1	2,7891	

Obs	MBI	CRI	Ajuste	EE de ajuste	Residuo	Residuo estándar
1	0,81	10,895	11,144	0,484	-0,250	-0,30
2	0,80	13,151	12,131	0,486	1,020	1,23
3	1,17	8,829	9,453	0,475	-0,624	-0,75
4	1,04	11,144	11,103	0,618	0,041	0,06
5	0,92	12,701	11,764	0,458	0,937	1,11
6	1,06	9,480	10,007	0,542	-0,526	-0,66
7	0,87	10,539	10,029	0,642	0,510	0,72
8	0,91	14,607	12,521	0,422	2,086	2,42R
9	1,18	10,143	9,704	0,510	0,440	0,54
10	1,06	11,326	11,757	0,443	-0,431	-0,51
11	0,97	10,696	10,131	0,566	0,565	0,73
12	1,23	10,120	9,126	0,533	0,995	1,25
13	1,05	10,119	10,999	0,436	-0,880	-1,03
14	0,87	12,400	13,347	0,750	-0,947	-1,58
15	0,97	9,590	10,102	0,344	-0,512	-0,57
16	1,02	10,770	10,724	0,319	0,046	0,05
17	1,08	8,375	9,721	0,353	-1,346	-1,51
18	1,14	10,002	9,845	0,409	0,157	0,18
19	1,01	10,865	11,786	0,370	-0,921	-1,04
20	0,79	14,814	14,864	0,939	-0,050	-0,25
21	0,94	14,205	14,479	0,676	-0,273	-0,40
22	1,16	8,284	8,227	0,711	0,057	0,09
23	0,83	9,172	9,956	0,644	-0,784	-1,10
24	1,30	9,793	9,103	0,690	0,690	1,03

R denota una observación con un residuo estandarizado grande.



## Bibliografía

1. Díez, M.A., R. Alvarez, and C. Barriocanal, *Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking*. International Journal of Coal Geology, 2002. **50**(1-4): p. 389-412.
2. Viana, O.A., *Estudo para o uso de matérias-primas nacionais em misturas de carvões para obtenção de coque com características requeridas em altos-fornos de alta produtividade*, in *Engenharia Metalúrgica e de Minas*. 2007, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte.
3. Cadena, A.O., *Utilización de parámetros de reflectancia en la construcción de un modelo de predicción de mezclas de carbón para la fabricación de coque metalúrgico*, in *Departamento de Química*. 2007, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá.
4. Perez, F.H., et al., *Caracterización de Carbones Colombianos Zona Checua-Lenguazaque*. Boletín Geológico. 1987, Bogotá: Ingeominas.
5. Enciso, H.M., et al., *Manual de Métodos de Predicción de la Calidad del Coque*. 1997, Bogotá: Ingeominas.
6. Ingeominas, *Influencia de Propiedades y Modelamiento Matemático en Coquización*. 1997, Bogotá: Ingeominas.
7. Speight, J.G., *The chemistry and technology of coal*. 2nd ed. Chemical Industries. 1994, New York: Marcel Dekker, Inc.
8. Loison, R., P. Foch, and A. Boyer, *El Coque*. 1986, Paris: Centre d'Etudes et Recherches de Charbonnages de France.
9. Amamoto, K., *Coke strength development in the coke oven : 1. Influence of maximum temperature and heating rate*. Fuel, 1997. **76**(1): p. 17-21.
10. Amamoto, K., *Coke strength development in the coke oven. 2. Homogenizing the strength of coke throughout the coke oven chamber*. Fuel, 1997. **76**(2): p. 133-136.
11. Atkinson, B. and D. Merrick, *Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 4. Heat transfer and temperature profiles in a coke-oven charge*. Fuel, 1983. **62**(5): p. 553-561.

12. Voller, V.R., M. Cross, and D. Merrick, *Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 5. Distribution of gas flow in a coke oven charge*. Fuel, 1983. **62**(5): p. 562-566.
13. Elder, J.P., *Proximate analysis by automated thermogravimetry*. Fuel, 1983. **62**(5): p. 580-584.
14. Merrick, D., *Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 1. The evolution of volatile matter*. Fuel, 1983. **62**(5): p. 534-539.
15. Merrick, D., *Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 2. Specific heats and heats of reaction*. Fuel, 1983. **62**(5): p. 540-546.
16. Merrick, D., *Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 3. Density, porosity and contraction behaviour*. Fuel, 1983. **62**(5): p. 547-552.
17. Merrick, D., *Mathematical models of the thermal decomposition of coal: 6. Effect of blend composition on coke strength*. Fuel, 1983. **62**(5): p. 567-570.
18. Kosina, M. and P. Heppner, *Macerals in bituminous coals and the coking process: 2. Coal mass properties and coke mechanical properties*. Fuel, 1985. **64**(1): p. 53-58.
19. Kosina, M. and P. Heppner, *Macerals in bituminous coals and the coking process: Part 1: Effect of basic coal properties on the process of thermal degradation*. Fuel, 1984. **63**(6): p. 838-846.
20. Lin, M.-F. and M.-T. Hong, *The effect of coal blend fluidity on the properties of coke*. Fuel, 1986. **65**(3): p. 307-311.
21. Kosina, M., *Effects of the properties and composition of coal blends on coke mechanical properties*. Fuel, 1988. **67**(3): p. 431-436.
22. Chaves, A.D., *Desarrollo e implementación de mezclas para la obtención de coque metalúrgico y control de calidad para su exportación*. 1999, Tunja: UPTC - Minercol.
23. *Aprovechamiento de los carbones coquizables de Boyacá y Cundinamarca. Coque. Plan de acción 2001*. 2003, Bogotá: Unal - Minercol - PNUD.
24. Ajiaco, F.S., *Evaluación del Comportamiento Térmico de Carbones del Cerrejon, Carbones Coquizantes y sus Mezclas en la Producción de Coque Metalúrgico*, in *Departamento de Química*. 2011, Universidad Nacional de Colombia: Bogota.
25. Salamanca, M., *Caracterización termogravimétrica de carbones colombianos*, in *Departamento de Química*. 2008, Universidad Nacional de Colombia: Bogotá.
26. Markova, H.I., S.P. Valceva, and R.F. Petrova, *DTA and TGA of coals and bituminous rocks*. Thermochemica Acta, 1985. **93**: p. 385-388.
27. Podder, J., T. Hossain, and K.M. Mannan, *An investigation into the thermal behaviour of Bangladeshi coals*. Thermochemica Acta, 1995. **255**: p. 221-226.
28. Kidena, K., S. Murata, and M. Nomura, *Investigation on Coal Plasticity: Correlation of the Plasticity and a TGA-Derived Parameter*. Energy & Fuels, 1998. **12**(4): p. 782-787.

29. Huang, H., et al., *Thermogravimetric and Rock-Eval Studies Of Coal Properties and Coal Rank*. Energy & Fuels, 1999. **13**(2): p. 396-400.
30. Borrego, A.G., et al., *Maceral Effects in the Determination of Proximate Volatiles in Coals*. Energy & Fuels, 2000. **14**(1): p. 117-126.
31. Das, T.K., *Thermogravimetric characterisation of maceral concentrates of Russian coking coals*. Fuel, 2001. **80**(1): p. 97-106.
32. Varma, A.K., *Thermogravimetric investigations in prediction of coking behaviour and coke properties derived from inertinite rich coals*. Fuel, 2002. **81**(10): p. 1321-1334.
33. Barriocanal, C., et al., *On the relationship between coal plasticity and thermogravimetric analysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. **67**(1): p. 23-40.
34. Díaz-Faes, E., et al., *Applying TGA parameters in coke quality prediction models*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **79**(1-2): p. 154-160.
35. Díaz-Faes, E., et al., *Characterization of different origin coking coals and their blends by Gieseler plasticity and TGA*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007. **80**(1): p. 203-208.
36. ISO, I.S., *Classification of Coals*, ISO, Editor. 2005, Switzerland: Switzerland. p. 1-9.
37. ASTM, *ASTM D388 - 12 Standard Classification of Coals by Rank*. 2012, ASTM International: West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. p. 1 - 7.
38. Guerrero, C., M. Salamanca, and J.d.J. Diaz, *Thermogravimetric Analysis in the Characterization of Colombian Coals Used in The Production of Coke*. Revista Colombiana de Química, 2010. **39**(2): p. 287-297.
39. Giroux, L., C.J. Kolijn, and F.S. Pichler, *Storage of small samples of coking coal for thermal rheological tests*. Fuel Processing Technology, 2006. **87**(6): p. 547-561.
40. Haenel, M.W., *Recent progress in coal structure research*. Fuel, 1992. **71**(11): p. 1211-1223.
41. Chen, P. and J. Ma, *Petrographic characteristics of Chinese coals and their application in coal utilization processes*. Fuel, 2002. **81**(11-12): p. 1389-1395.
42. López, I.C. and C.R. Ward, *Composition and mode of occurrence of mineral matter in some Colombian coals*. International Journal of Coal Geology, 2008. **73**(1): p. 3-18.
43. Ryan, B.D. and J.T. Price, *The Predicted Coke Strength After Reaction Values of British Columbia Coals, with Comparisons to International Coals*. 1992, Geological Fieldwork.
44. Strezov, V., J.A. Lucas, and L. Strezov, *Experimental and modelling of the thermal regions of activity during pyrolysis of bituminous coals*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004. **71**(1): p. 375-392.
45. Gray, R.J. and C.M. Bowling, *Petrographic prediction of coking properties for the Curragh coals of Australia*.

- International Journal of Coal Geology, 1995. **27**(2-4): p. 279-298.
46. Ryan, B., J. Grandsden, and J. Price, *Fluidity of Western Canadian Coals and Its Relationship to Other Coal and Coke Properties*. Geological Fielwork, 1998. **27**: p. 1-17.
  47. JIS, *JIS K2151. Coke-Testing methods*. 2004: Tokyo, Japan.
  48. Gupta, S., et al., *Improving coke strength prediction using automated coal petrography*. Fuel, 2012. **94**(0): p. 368-373.
  49. Zhang, Q., et al., *Prediction of coke quality at Baosteel*. Fuel Processing Technology, 2004. **86**(1): p. 1-11.
  50. Minitab, *Minitab 16 Statistical Software*. 2012: Pennsylvania.
  51. Montgomery, D.C., *Diseño y análisis de experimentos*. 2005: Limusa Wiley.
  52. Álvarez, R., et al., *An approach to blast furnace coke quality prediction*. Fuel, 2007. **86**(14): p. 2159-2166.