

00574  
lej.  
1

ESTUDIO TERMOGRAVIMETRICO DE LA DESCOMPOSICION DE  
CARBONES BITUMINOSOS MEXICANOS.

TESIS DE MAESTRIA EN METALURGIA

JOSE DE JESUS GARCIA ZALDIVAR

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUIMICA, UNAM.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

ENERO DE 1984.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE GENERAL

	<u>PAG.</u>
INTRODUCCION -----	1
CAPITULO I.- GENERALIDADES SOBRE LOS CAMBIOS -----	3
I.1 Origen.-----	3
I.2 Clasificación -----	5
I.3 Carbón mineral de hulla, división y composición. --	7
I.4 Principales regiones carboníferas en México.-----	9
I.4.1 Reservas.-----	10
I.4.2 Estadística de Caracterización de Carbones Mexica- nos. -----	13
I.4.3 Calidad del carbón mexicano.-----	22
CAPITULO II.- DESCOMPOSICION TERMICA DE SOLIDOS.-----	23
II.1 Características de la descomposición térmica del - carbón.-----	23
II.2 Mecanismos de la descomposición térmica del carbón. 27	27
II.2.1 Aspectos químicos de la descomposición.-----	28
II.2.2 Cinética Química.-----	29
II.2.3 Factores que controlan la velocidad de descompo- sición.-----	29
II.2.4 Orden de reacción y energía de activación. ----	31
II.2.5 Difusión.-----	32
II.3 Modelos matemáticos de la descomposición térmica - de sólidos. -----	33
CAPITULO III.- TECNICA EXPERIMENTAL.-----	36
III.1 Termogravimetría.-----	36
III.2 Descripción del Equipo.-----	37
III.3 Muestras de carbón.-----	39
III.3.1 Análisis Químico de las muestras.-----	40
III.3.2 Dimensiones de las muestras.-----	41

III.4 Condiciones experimentales. -----	41
III.5 Procedimiento experimental. -----	41
CAPITULO IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES.-----	43
IV.1 Aspectos generales de los experimentos prelimi- nares.-----	57
IV.2 Características generales del comportamiento - del carbón durante su calentamiento. -----	58
CAPITULO V.- CORRELACION ESTADISTICA DE LOS RESULTA DOS EXPERIMENTALES.-----	69
V.1 Coeficientes de correlación obtenidos en computa dora.-----	70
V.2 Selección del modelo matemático del mecanismo de la descomposición térmica del carbón. -----	72
V.3 Discusión de resultados.-----	73
V.3.1 Descripción de los eventos constitutivos del - proceso.-----	74
CAPITULO VI.- CONCLUSIONES.-----	77
BIBLIOGRAFIA.-----	79

## INTRODUCCION

Las necesidades de energéticos de los países con cierto grado de desarrollo y que no son autosuficientes en la producción de los mismos, provocan fuertes fugas de divisas que repercuten en su economía. Tal era el caso de México donde hasta hace poco tiempo no se contaba con el petróleo suficiente para autoabastecerse y el consumo nacional de este producto hacía necesaria la importación.

Actualmente, con los nuevos yacimientos petrolíferos, se tiene cierta tranquilidad en ese aspecto, aunque debe ser temporal, ya que al igual que todos los recursos naturales no renovables, este autoabastecimiento no está garantizado de por vida, sobre todo si se piensa en función de los grandes volúmenes de exportación que se hacen de este producto; y es por ello que no necesita preveer el problema para no llegar al grado de dejar insatisfechos los requerimientos de energéticos.

En México, la carboquímica está un poco relegada en lo que se refiere a la obtención de combustibles limpios a partir de la destilación del carbón (13), ya que esto actualmente está restringido a su obtención como subproductos de las plantas de coquización y no se da la debida importancia a la versatilidad que presenta el carbón al ser empleado, puesto que de él se pueden obtener combustibles líquidos, sólidos y gaseosos en toda una gama de grados de pureza y poder calorífico. Las limitaciones que se tienen, solamente pueden ser de tipo económico, pero no de la tecnología del proceso, por lo que no es difícil pensar que en un futuro no muy lejano, los productos derivados del carbón pasarán a sustituir a los del petróleo.

Es por esto que se debe promover el desarrollo de otras fuentes de energía y en especial de las que no han sido exploradas y que se tiene la certeza de su existencia como son los carbones de alto contenido de volátiles de las regiones carboníferas de Oaxaca, Sonora y otras zonas.

Considerando lo anterior y teniendo en cuenta, la escasez de referencias técnicas y científicas de nuestros carbones, - se hace necesario incursionar sobre aspectos desconocidos o - que aún no tienen la claridad suficiente para que sean tomados en cuenta cuando se pretenda llevar a cabo una investigación profunda con fines de utilizar al carbón en una forma racional.

Así, en este trabajo, se integra la información más relevante y actual con los resultados de una investigación sobre el mecanismo de la descomposición del carbón que pueden ser - de gran ayuda para el mejor entendimiento de la materia y así mismo, caracterizar el comportamiento termogravimétrico con los datos obtenidos en la experimentación.

El desarrollo de esta tesis, tiene como objetivo, además de lo expuesto anteriormente, el complementar el proyecto de caracterización de carbones nacionales y otros latinoamericanos patrocinados por la O.E.A., cuyo filial en México y que - tiene a su cargo la parte correspondiente del trabajo es el - IMIS.

Los puntos de interés aportados por el presente trabajo, - redundarán en beneficio del país si encuentra el eco requerido para mejorar el aprovechamiento del carbón nacional.

# CAPITULO I

## GENERALIDADES SOBRE LOS CARBONES

### 1.1. ORIGEN.

El carbón es el resultado de la descomposición de la madera y otras materias vegetales debido al cambio gradual de presión y temperatura que tiene lugar en la historia geológica de los depósitos orgánicos, principalmente vegetales. Esta descomposición es efectuada por bacterias en condiciones anaeróbicas, semejantes a las que pueden verse todavía en algunos pantanos tropicales, y modificados más tarde por la presión y la temperatura (1).

Aunque se pueden producir sustancias parecidas al carbón en el laboratorio a partir de celulosa y resinas, las condiciones exactas en las que se formó el carbón no se conocen, ni tampoco las variaciones que han dado lugar a la variedad de carbones encontrados. Sin embargo, puesto que los principales elementos que lo componen son derivados de la madera y demás materia vegetal como son el carbono, hidrógeno y oxígeno, junto con pequeñas cantidades de azufre y nitrógeno y como materias volátiles, dióxido de carbono, metano y compuestos aceitosos (alquitran y brea) que a su vez contienen amoníaco, tolueno, naftas y creosotas, es de suponerse que el carbón mineral es de origen orgánico, el cual pasó por un proceso de descomposición y compactación de helechos, licopodios, coníferas, fanerógamas, etc. y en algunos casos de restos de animales, con la evolución geológica de tales conglomerados (4).

Según lo anterior, el origen del carbón es principalmente vegetal, aunque la vida animal ha contribuido en algo al resultado. Las capas de carbón fueron en alguna ocasión capas de vegetación análogas, al modo de formación de las turberas de los tiempos modernos, aunque en el modo de presentación, son con frecuencia, de un carácter fisicoquímico distinto. Como prueba de su origen vegetal podemos mencionar la presencia de hojas, tallos y troncos de plantas en el carbón, y también la textura de las fibras originales.

El carbón ocurre en capas estratificadas con esquistos, areniscas y conglomerados con calizas algunas veces, formando distintas capas que varían de unos centímetros a 10 ó más metros de espesor (2). En los mayores yacimientos de carbón hay muchos filones de este tipo separados por lechos más gruesos de pizarras, arcillas, areniscas y otras rocas sedimentarias. Esta serie de estratos pueden estar plegados, pero a través de un yacimiento las propiedades del carbón de cualquier capa geológica horizontal son constantes, aunque la calidad varía regularmente de un filón a otro en dirección vertical (2).

El carbón puede beneficiarse de filones de espesor inferior a 50 cm. mediante métodos convencionales de minería si es de alta calidad y las condiciones son favorables. La mayor parte del carbón se extrae de minas subterráneas pero en otros yacimientos se hace desde arriba pudiendo ser este proceso más económico cuando la capa superior no excede a 30 metros de profundidad. Los filones que floran a la superficie pueden alterarse por los agentes atmosféricos, pero en general, el carbón extraído en la parte superior es de calidad similar al que se extrae de capas profundas (3).

La forma y composición del carbón dependen del cambio geológico efectuado en él. Las variedades reconocidas son función de la cantidad de ingredientes volátiles producidos por destilación destructiva o de la naturaleza de estos compuestos volátiles, porque ingredientes de la misma composición pueden diferir mucho en volatilidad y otras características como estructura, lustre y demás propiedades físicas (4). De esta manera, pasa de formas que todavía retienen la estructura original de la madera (turba, lignito) y por aquellas con menos materia volátil hasta la antracita y aún a clases que se aproximan al grafito (4).

## 1.2. CLASIFICACION.

Existen varios sistemas para clasificar los carbones de acuerdo a diversos factores como son: caracteres fisicoquímicos, relación entre carbón fijo y materias volátiles, contenido de oxígeno e hidrógeno, la razón entre ellos y también, según el uso a que se destinan.

La clasificación de mayor importancia es por el contenido de carbón, ya que así se separan los carbones de características muy diferentes. El contenido de materia volátil divide a los carbones en una forma similar y complementaria al contenido de carbón. Sin embargo, dentro de estas divisiones puede haber subdivisiones e incluso solapamiento de éstas de una división principal a otra, de modo que el esquema no está lo suficientemente delimitado.

La clasificación de acuerdo al carbón fijo, materia volátil y contenido calorífico se presenta en la Tabla 1.1.:

Table I.1  
COMBUSTIBLES SOLIDOS

(FUENTE: ILUMINA DE LA COMBUSTION Y CALEFACCION. LIBRO DE TEXTO, 3a. ED. 1962 TABLAS 5-5 EN APENDICE REFERIDO A SUSTANCIA SECA SIN CENIZAS.

TIPO DE COMBUSTIBLE.	COMPONENTES VOLATILES %	C %	H %	O %	N %	S %	CONTENIDO DE AGUA EN MATERIA PRIMA %	CONTENIDO DE CENIZAS EN MATERIA PRIMA %	KCAL/KG - EN MATERIA PRIMA	FORMA FISICA DEL RESIDUO DE COQUIZACION.
MADERA SECADA AL AIRE	70	50.4	6.2	43.3	0.12	0	12-25	0.2 - 0.8	3660	
TURBA (DE MAQUI NARIA)	23.2	83.5	3.8	12.6	0.14	0	2-8	0.5 - 1.1	7200	
CARBON DE MADERA	70	55.5	5.8	37.5	0.9	0.3	25-40	1 - 3	3220	
LIGNITO	55	68.3	5	27.5	0.5	0.5	52-65	1.3 - 17.8	1900	
BRIQUET DE LIGNITO	55-61.1	68.3 - 74.4	5-6.1	16.1 - 27.5	0.5 - 1.1	0.3 - 3.4	14-18	7- 10	4540-4990	
HULLA: CARBON PARA FLAMA DE GAS	33.7-38.1	81.6 - 85.9	5.1 - 5.5	6.2 - 10.6	1.5 - 1.8	0.8 - 1.1	2-10	3 - 9	6690 - 7160	SINTERIZADO Y PARTE EN POLVO
HULLA GRASOSA	20.3-27	87.3 - 85.2	4.6 - 4.9	4.1 - 5.2	1.5 - 1.6	0.6 - 1	2-10	3 - 9	6900 - 7660	FUERTEMENTE CALCINADO SOLIDO -- BRILLO PLATEADO.
HOLLIN	12.4-15.8	82.2 - 80.9	4.1 - 4.4	2.1 - 2.5	1.5 - 1.7	0.6 - 1.4	3-10	3 - 9	6940 - 7470	SINTERIZADO Y -- PARTE DEBILMENTE CALCINADO.
HULLA SEC. DE LLAMA CERTA	10.5-12.4	80.7 - 80.9	3.8 - 4	2.5 - 2.7	1.5 - 1.7	0.8 - 1.3	3-10	4 - 10	6930 - 7520	POLVO SINTERIZADO.
ANTRACITA	7.7	91.8	3.6	2.6	1.4	0.7	3-5	4 - 10	7480 - 7660	POLVO.
COQUE DE ALTA TEMPERATURA	1	87.5 - 87.7	0.3	0.3 - 0.5	0.7 - 1.0	0.8 - 0.9	4	8 - 10	6850 - 6570	POLVO.

### 1.3. CARBON MINERAL DE HULLA, DIVISION Y COMPOSICION.

El carbón de hulla está compuesto de diferentes microconstituyentes, los macerales: micrinita, semifusinita, esclerotinita, fusinita y vitrinita. Los primeros cuatro, se designan como inertinita ya que los tipos de carbón de hulla pueden estar compuestos de diferentes macerales, los cuales se agrupan de acuerdo a su importancia en siete microlitotipos de acuerdo a su rayadura: fusita, vitrita, durita, clarita, vitrinertita, clarodurita y duroclarita; de acuerdo a la apariencia de la rayadura se distinguen la antracita que está formada sobre todo de vitrita, la turba formada principalmente de fusita, y el lignito formado por durita que se encuentra en todos los tipos de rayaduras.

El análisis petrográfico del carbón, proporciona la información del intervalo de composición del maceral, microlitotipo y distribución de minerales en el carbón. La refracción de vitrinitas es una medida útil del intervalo de carbón y la distribución de la refracción de vitrinita en una mena de carbón junto con un grupo de análisis del maceral provee información de algunas propiedades químicas y tecnológicas de la mena.

La variada composición petrográfica, dureza, tipo y cantidad de material mineral incluida en el carbón, no permite la formulación de procedimientos precisos aplicables con igual éxito a todos los tipos e intervalos de carbón.

Los carbones se comportan como sólidos quebradizos, las antracitas poseen una anisotropía mecánica en relación con la dirección de la carga y se quiebra frecuentemente según direcciones preferenciales (7). Puede haber de un carbón a otro, grandes diferencias de molienda, los más fáciles de moler, son frecuentemente, aunque no siempre, los más coquizables.

La fusinita es el microconstituyente del carbón más fácilmente desmenuzable y se concentra en los finos. La vitrinita, es particularmente quebradiza y se desmenuza fácilmente al choque (7). Los litotipos (maceraciones) heterogeneos constituidos de finas partículas de exinita o de inertinita cementados, por la vitrinita, son más resistentes al choque.

De ellos resulta que en toda operación de disgregación del carbón, abatido o molido, se produce inevitablemente una selección, ya que los diferentes grados granulométricos, no tendrán en general las mismas propiedades por su diferencia de constitución petrográfica; y esto se hace más sensible con los carbones de más de 35% de materia volátil.

A temperatura ordinaria, los carbones coquizables tienen resistencia eléctrica específica muy elevadas, superiores a  $10^{-10}$  ohm/cm cuando están bien secos; la humedad disminuye bastante este valor (8).

La constante dieléctrica (1) de los carbones coquizables secos en pequeña e inferior a 5. Para los carbones de bajo contenido de carbón fijo (45-55%) es un poco más alta, probablemente a causa de grupos funcionales polares como el OH, sobre todo para las antracitas, debido a la aparición de una semiconductibilidad apreciable (8). De todas formas, es siempre muy inferior a la del agua que es de 80, lo que permite utilizar la medida de la constante dieléctrica para la estimación continua de la humedad de finos.

#### 1.4. PRINCIPALES REGIONES CARBONIFERAS EN MEXICO.

Se conocen hasta la fecha tres regiones carboníferas, separadas entre sí por grandes distancias geográficas y localizadas en los estados de Sonora, Coahuila y Oaxaca (9).

Comenzando por el noreste, es el estado de Sonora, existen dos cuencas carboníferas, la de San Marcial y la de Santa Clara, correspondiendo el carbón de estas cuencas al tipo antracítico, y debido a la poca infraestructura no se han explorado estos yacimientos.

En el sureste, en la parte Norte-Central del estado de Coahuila, se localizan dos regiones carboníferas, una de ellas localizada en las inmediaciones y al sur de Sabinas y Nueva Rosita, integrada por ocho cuencas carboníferas: Sabinas, Las Esperanzas, Saltillito, Lampacitos, San Patricio, Las Adjuntas Monclova y San Salvador. Esta es la única región carbonífera en México que produce carbón comercial coquizable, casi en su totalidad (10).

El carbón correspondiente a estas cuencas es de tipo vitrinoso de volatilidad media o baja y salvo su alto contenido en cenizas sus demás características son favorables para su transformación a coque. Es esta región la que abastece a la industria siderúrgica para sus fines.

La segunda región se encuentra localizada en la parte noroeste del estado de Coahuila, cercana a la ciudad de Nava, comprendiendo la cuenca carbonífera de Río Escondido o de Fuente, cuyo carbón corresponde al tipo bituminoso de volatilidad alta y flama larga, con características poco favorables para ser transformado en coque desde el punto de vista económico. La utilización de este carbón es con fines energéticos empleándose como combustible en la generación de energía eléctrica y constituye la única fuente de abastecimiento de la planta termoeléctrica de la Comisión Federal de Electricidad en las inmediaciones de Nava.

En Oaxaca, existe el área carbonífera de la Mixteca (11), la cual comprende las cuencas de El Consulado, Mixtepec y Cuana, cuyo carbón corresponde al tipo antracítico, con características no coquizables y que actualmente no presenta valor -- comercial, tanto por la lejanía de sus centros de consumo como por sus reservas limitadas.

Actualmente la única región carbonífera que es objeto de trabajos de explotación es la de Coahuila, en virtud de que -- las industrias siderúrgicas integradas, principales consumidores del carbón, se encuentran localizadas en Monclova, Coah. y Monterrey, N. L., por otra parte a que la Comisión Federal de Electricidad tiene instalada una planta termoeléctrica de ---- 37,500 Kw. en Nava, Coah. que utiliza como combustible carbón mineral (9).

Cabe citar que en varios estados de la República, existen manifestaciones de la presencia de carbón mineral a través de sus afloraciones pero hasta la fecha todos los trabajos de explotación y de investigación se han concentrado en las áreas -- carboníferas de los estados de Sonora, Coahuila y Oaxaca (9).

#### 1.4.1. RESERVAS.

Para hablar cuantitativamente de reservas, se ha fijado -- una profundidad máxima de 300 metros para producir carbón co-- mercialmente; no obstante que es posible que exista carbón --- útil a mayores profundidades hacia el centro de los yacimien-- tos (13).

Debe advertirse también, que mediante métodos de extra-- cción más eficaces, posteriormente la industria minera del car-- bón logrará producir carbón de manera económica a mayores pro-- fundidades y las reservas podrán duplicarse o triplicarse, en proporción al incremento que se logre en la profundidad econó-- mica de producción (13).

De acuerdo a la práctica que se sigue en la industria nacional del carbón, las categorías o tipos de reservas se dividen en: positivas, probables y posibles. Las reservas positivas son la cantidad de mineral calculado con base en los datos obtenidos a través de barrenos, con la condición de que la separación entre los mismos no exceda de 500 metros, pero por lo general se acepta la continuidad de los mantos de carbón a una separación de 1,000 metros entre los barrenos (13).

Las reservas probables son la cantidad de mineral calculado con base en los datos obtenidos a través de barrenos con la condición de que la separación entre los mismos sea mayor de - 1,000 metros (13).

Las reservas posibles son la cantidad de mineral calculado con base en los datos obtenidos a través del examen de afloramiento del carbón, obras mineras o barrenos con puntos de observación a más de 1,000 metros (13).

En los tipos o categorías de reservas que se citan, la barrenación estará ajustada a los siguientes requisitos:

- 1.- En el sistema de diamante, barrenos con un diámetro mínimo de 60 mm.
- 2.- En la extracción de núcleos de los barrenos deben -- contener un porcentaje mínimo de 80 a 90% en carbón.

De acuerdo con los datos suministrados directamente por las empresas, la cuantificación de carbón mineral en términos de carbón "in situ", en terrenos amparados bajo régimen legal de concesiones mineras y contratos de explotación, en las regiones carboníferas de Sabinas y Río Escondido del estado de Coahuila, al 30 de junio de 1975 muestra las siguientes cifras. (2).

T A B L A 1.2.

RESERVAS DE CARBON MINERAL EN  
-EL EDO. DE COAHUILA

MILLONES DE TONELADAS METRICAS

	POSITIVAS	%	PROBABLES	POSIBLES	TOTAL	%
<u>CARBÓN COQUIZABLE</u>						
Cuencas de Sabinas y adyacentes	653.754 (84%)	80	63.127 (8%)	59.935 (8%)	776.816 (100 %)	82
<u>CARBÓN NO COQUIZABLE</u>						
-Fuente (Río Escondido.)	167.692	20			167.692	18
<b>T O T A L</b>	<b>831.446 (87%)</b>	<b>100</b>	<b>63.127 (7%)</b>	<b>59.935 (6%)</b>	<b>944.508 (100 %)</b>	<b>100</b>

De las cifras anteriores se desprende que del total de las reservas determinadas el 87% corresponden a la categoría o tipo de reservas positivas, las cuales constituyen las verdaderas reservas sobre las cuales se puede establecer la disponibilidad y aprovechamiento apropiado. Además el 80% corresponde al tipo de carbón coquizable el cual constituye entre otros el insumo básico para la obtención de arrabio.

La cuantificación de las reservas de carbón por cuencas carboníferas, en la región de Sabinas muestra las siguientes cantidades:

T A B L A 1.3.

RESERVAS DE CARBON MINERAL COQUIZABLA POR CUENCAS (MILLONES DE TONELADAS)								
CUENCA CARBONICA	POSITIVA	%	PROBABLES	%	POSIBLES	%	TOTAL	%
<u>SABINAS</u>	520.563 (94%)	80	10.506 (2%)	17	22.550 (4%)	38	553.619 (100 %)	71
<u>SALTILLITO</u>	116.990 (59%)	17	46.321 (24%)	73	33.725 (17%)	57	197.036 (100 %)	26
<u>LAS ESPERANZAS</u>	5.126 (58%)	1	2.500 (28%)	4	1.270 (14%)	2	8.896 (100 %)	1
<u>SAN PATRICIO</u>	11.075 (64%)	2	3.800 (22%)	6	2.390 (14%)	3	17.265 (100 %)	2
<b>T O T A L</b>	<b>653.754 (84%)</b>	<b>100</b>	<b>63.127 (8%)</b>	<b>100</b>	<b>59.935 (8%)</b>	<b>100</b>	<b>776.816 (100 %)</b>	<b>100</b>

Del total de las reservas positivas determinadas, el 97% se encuentran ubicadas en las cuencas de Sabinas y Saltillo, las -- que hasta la fecha (1975) vienen aportando el grueso de la pro-- ducción nacional del carbón.

Cabe aclarar que las reservas que se describen corresponden a mantos con una profundidad no mayor de los 340 metros y su --- cuantificación correspondiente representa una mínima parte del - total de las reservas calculadas. En términos generales, puede hablarse de mantos con espesores comprendidos entre 1.35 y 3.25 metros incluyendo las capas de materia estéril interestratifica-- da en los propios mantos de carbón.

#### 1.4.2. ESTADISTICA DE CARACTERIZACION DE CARBONES MEXICANOS (16).

En vista de que la caracterización de los carbones, consiste de la evaluación sobre las propiedades físicas y análisis quími-- cos efectuados con las técnicas empleadas por la American Society for Testing Materiales (ASTM), los ensayos a efectuar sobre los - carbones son relativamente abundantes por lo que se han estable-- cido niveles de prioridad.

Las pruebas de la primera prioridad son las consideradas co-- mo mínimas indispensables para la caracterización de un carbón -- con fines tecnológicos.

El reporte se ha elaborado sobre los promedios de las pruebas de rutina de las plantas lavadoras y coquizadoras. Las pruebas que sobre los carbones se efectúan más frecuentemente en las plantas lavadoras y coquizadoras, son las requeridas para los -- fines prácticos de su utilización posterior y son:

-Análisis Químicos (carbón fijo, materia volátil, ceniza, - azufre y humedad) -Índice de Hinchamiento (swelling index) (prueba sobre la expansividad de los carbones antes de entrar a los -- hornos de coquización) -Plastometría Gieseler (prueba para medir la plasticidad de los carbones) -Ensayos Mecánicos del coque -- -Prueba de Tambor (tumbler test) (prueba sobre la resistencia a la abrasión) -Prueba de Caída (Shatering test) (prueba sobre la resistencia de la disgregación).

-Los datos que aquí se proporcionan, son un promedio de las pruebas efectuadas desde julio de 1976 hasta julio de 1977 con información obtenida de las propias plantas lavadoras o coquizadoras, de los reportes diarios, semanarios, mensuales o bimestrales; facilitados por Hullera Mexicana, S. A. y Altos Hornos de México, S. A. Los carbones objeto de las pruebas, son los de -- sus propias minas, tajos y proveedores, y de los coques son los producidos por cada una de estas compañías.

#### A).- Análisis Químicos.

El análisis del carbón "todo uno", entendiéndose como tal - el producto bruto de los mantos de carbón o el carbón tal y como sale de la mina, muestra las siguientes cifras promedio por mina, tajo o proveedor:

T A B L A 1.4.

HULLERA MEXICANA, S. A.

MINA, TAJO O PROVEEDOR	MAT. VOLATIL %	CARBON FIJO %	CENIZA %	AZUFRE %	HUMEDAD %	SWELLING INDEX
Mina Don Evaristo	17.63	34.82	47.53	0.79	7.38	7
Tajo Roncesva-les	19.64	37.08	43.56	1.01	6.08	8
Tajo Saltillito	19.38	37.50	42.23	1.08	5.62	8
Mina 4 1/2	17.65	40.04	42.30	0.87	6.71	8.5
Mina San Pedro	20.04	44.19	35.33	1.05	4.28	8.5
Mina La Escondida	20.96	45.58	33.45	1.02	4.27	8
Mina La Malagueña	19.39	39.38	41.10	1.62	3.76	8
Mina La Piedad	22.38	40.85	36.95	2.53	4.10	8.5
Mina Manuel I.	20.02	39.41	40.56	1.63	3.67	8
Mina San Patricio	26.53	54.93	18.18	1.03	2.67	7
Pozos Fco.I.Madero	20.77	35.23	44.00	1.24	8.50	8.5
Mafusa	22.64	46.17	31.18	2.20	5.68	8
Antonio Moreno	17.06	31.39	50.95	1.61	4.02	8
I.M.M.S.A.	23.59	43.38	33.02	1.85	5.11	7.5
Fomento Minero	22.50	36.90	40.59	1.33	4.94	7.5
Jesús Díaz D.	18.33	36.35	45.32	1.96	4.47	8.5
Cía. Minera Rocas	20.65	38.04	41.30	1.04	5.48	7.5
Comercial Carbonera	20.91	30.54	48.17	1.52	5.58	8
Enrique Peña	21.48	39.71	38.80	2.65	4.44	8.5
Ramiro Herrera	20.06	37.55	42.38	1.39	4.67	7
Valentín Rodríguez	19.76	31.98	48.25	1.32	3.76	7.5

Los valores son promedio de pruebas efectuadas durante un año de diferentes carbones.

T A B L A 1.5.

ALTOS HORNOS DE MEXICO, S. A.

<u>MINA, TAJO O</u> <u>PROVEEDOR</u>	<u>MAT. VOLATIL</u> <u>%</u>	<u>CARBON FIJO</u> <u>%</u>	<u>CENIZA</u> <u>%</u>	<u>AZUFRE</u> <u>%</u>	<u>HUMEDAD</u> <u>%</u>	<u>SWELLING</u> <u>INDEX</u>
Mina 2 Barroteran	18.40	37.20	44.40	1.01	4.00	7.5
Mina Mimosa	22.44	41.11	36.45	1.00	6.32	7
Mina 5 Barroteran	22.80	41.85	35.35	1.25	4.50	8
Mina 2 La Florida	20.30	39.15	40.60	1.02	4.10	8
Mina 4 La Florida	19.35	40.55	40.03	1.22	5.24	7
Tajo Mac Kena	19.63	42.43	37.94	1.12	5.00	7
Mina 1 La Florida	23.15	42.40	34.45	1.06	4.55	7.5
Tajo 1 La Florida	21.22	40.04	38.02	1.11	6.50	7.5
Tajo Kakanapo	22.00	47.50	30.50	1.06	5.36	8
Tajo 3 La Florida	21.28	53.78	32.50	1.13	4.56	7
Pozos Cloete Norte	23.56	38.98	37.50	1.17	5.34	7.5
Pozos Cloete Sur	22.54	50.65	26.85	1.08	5.60	8
Tajos C. G. N.	18.76	33.81	47.43	1.18	6.50	7
Mina La Sauceda	23.00	42.00	35.00	1.07	4.88	8
Tajo Comexa	18.62	43.93	37.45	1.17	4.30	8.5
Mina 6 Nva. Rosita	22.60	41.65	35.57	1.00	5.34	7

B).- Índice de hinchamiento.

Esta prueba consiste en comparar el grado de hinchamiento que sufren las partículas de carbón al ser quemadas como combustible con un patrón establecido por ASTM (5) partiendo de diámetro 250  $\mu$ m. aproximadamente (malla 60)

C).- Pruebas de plasticidad Gieseler.

Estas pruebas dan una medida relativa de la conducta plástica del carbón bajo condiciones prescritas por ASTM (6). La prueba da valores semicuantitativos de las propiedades plásticas de los carbones.

En la Tabla 1.6. se observan los resultados de las pruebas de plasticidad en carbones usados en las plantas coquizadoras de AHMSA y HMSA. Estas pruebas solo se efectúan cuando se desea conocer el comportamiento plástico del carbón a ser usados para coquización, pero no es una prueba de rutina.

T A B L A 1.6.

M U E S T R A	FLUIDEZ MAX. DIV. DEL DIAL POR MINUTO	°C MAX. FLUIDEZ	°C INICIO	°C FINAL	INTERVALO.
Mina No. 5	27	461	429	496	66
Mina Evaristo	93	470	420	496	76
Mina d 1/2	27	490	368	508	148
Antonio Moreno	167	476	404	506	102
La Escondida	255	480	410	504	94
La Malagueña	117	476	426	500	74
San Pedro	210	479	420	503	83
Comercial Carbonera	305	466	350	503	53
Tajo 3 La Florida	224	477	350	509	59
La Piedad	377	468	350	504	54
San Patricio	2900	456	350	492	42
Tajo Saltillito	806	492	350	520	70
Tajo Robcesvalles	376	476	406	511	105
Comercial Float	560	438	381	471	90
Río Escondido	4	326	366	409	43
C. Lav. Barroteran	1376	445	382	477	95
C. Lav. Palau	620	443	387	477	90

D).- Ensayos mecánicos del coque.

Las pruebas rutinarias sobre las propiedades mecánicas del coque son las siguientes:

1.- Prueba de Tambor.- Esta prueba consiste en someter a los trozos de coque a choques continuos en un tambor giratorio de 1 metro de largo y 1 metro de diámetro. Consiste de cuatro -barras en las paredes del cilindro, todas a un ángulo de 90°. - La carga es de 40 k. de coque grueso (mayor de 5 pulgadas de diámetro). El tiempo de prueba es de 4 minutos a 25 rpm. La cantidad con un tamaño de grano menor a 10 mm. se toma como medida de la fricción que se produce por el coque y el alto horno; esta -- cantidad debe ser de lo mas pequeña posible y en la práctica no debe ser mayor del 6%. La cantidad con un diámetro mayor de 40 mm. se toma como parámetro para estimar la resistencia de los -- trozos de coque, (15).

2.- Prueba de Caída.- Proporciona una medida relativa de la resistencia a la degradación de tamaño por caída de una altura determinada y en condiciones prescritas por ASTM (14).

Ambas pruebas se hacen rutinariamente para conocer las propiedades mecánicas del coque antes de ser utilizados dentro de - los altos hornos, previniendo así su capacidad para soportar los enormes volúmenes de peso dentro de los mismos. (Tablas 1.7. y 1.8).





### 1.4.3.- CALIDAD DEL CARBÓN MEXICANO.

El carbón mexicano presenta propiedades que lo hacen aparecer de buena calidad, salvo por las circunstancias de tener un alto contenido de cenizas (2), por lo cual se le considera como un carbón sucio, característica negativa que se ve disminuída ante el conjunto de buenas propiedades entre las cuales se mencionan las siguientes:

1.- Buenas características de coquización, puesto que la mayoría de los carbones muestran un índice de hinchamiento entre 7 y 8 unidades lo cual se puede considerar bueno.

2.- El contenido de materias volátiles es bajo, lo que permite prescindir del mezclado con carbones de baja o alta volatilidad para la carga a hornos de coquización la mayoría de las veces.

3.- Una compatibilidad con carbones de alta volatilidad, - baja volatilidad y coque de petróleo para mezclarlos y aumentar el rendimiento calorífico cuando se utiliza como combustible.

4.- Los carbones son precalentados sin que tengan una expansión excesiva dentro de los hornos aumentando así la resistencia del coque a ser producido.

## C A P I T U L O   I I

### DESCOMPOSICION TERMICA DE SOLIDOS

Los sólidos al ser calentados sufren cambios físicos y químicos; la naturaleza y magnitud de estos cambios está en función de la composición, rapidez de calentamiento, temperatura alcanzada y de las condiciones de operación. La medición de estos -- cambios sirven para interpretar la cinética de su descomposición, pero las conclusiones son tan solo de tipo cualitativo (25).

En vista que resulta más sencillo medir los cambios físicos, la cinética de la descomposición se analiza en función de estos -- preferentemente.

El cambio físico más fácil de medir, en donde el sólido se descompone por acción del calor, es la pérdida de masa y la técnica idónea para su medición es el análisis termogravimétrico.

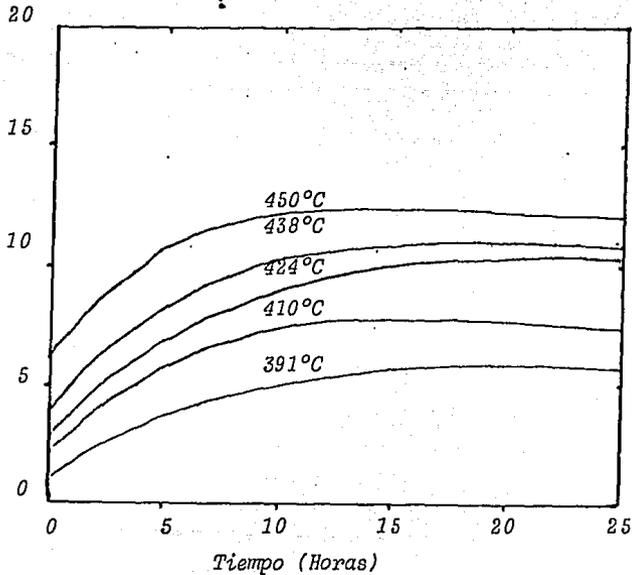
Por lo general, la experimentación se efectúa con muestras esféricas o de alta simetría para facilitar la deducción de las ecuaciones matemáticas que representan el comportamiento del sólido durante su descomposición; además, el calentamiento se --- realiza en condiciones no isotérmicas para obtener una apreciación completa del intervalo de temperaturas donde ocurren los -- cambios (25).

#### II. I CARACTERISTICAS DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL CARBON.

En la literatura (28), se mencionan tres formas de calentamiento; isotérmica, no isotérmica e intermitente.

Cuando un carbón coquizable se calienta a temperatura constante, las curvas de calentamiento son como las que se muestran en la gráfica II.1.

## GRAFICA II.1

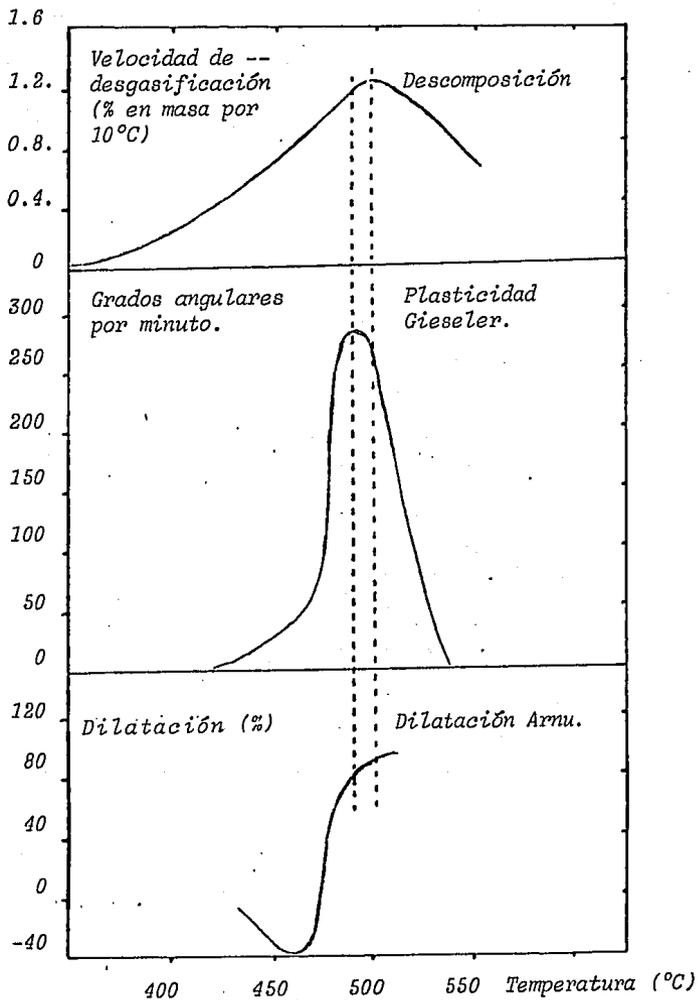


Las curvas alcanzan un valor límite después de 5 horas de calentamiento al intervalo de temperatura de 390 a 450°C. A un tiempo de calentamiento cualquier menor de 5 horas, se observa que a mayor temperatura mayor pérdida de masa.

Al calentar el mismo carbón de manera no isotérmica, se presenta un máximo a casi la misma temperatura para la rapidez de descomposición, plasticidad y dilatación (gráfica II.2). La influencia de materia volátil de la muestra de carbón en las propiedades mencionadas es determinante. Carbones con cerca de 30% de materia volátil, presenta la mayor rapidez de descomposición, plasticidad y dilatación.

Existen dos términos para determinar los fenómenos que implica el calentamiento del carbón en forma no isotérmica: descomposición térmica que ocurre con la presencia de aire u otra atmósfera no inerte, y la carbonización que representa la descomposición térmica del carbón en ausencia de atmósfera. La diferencia principal en el calentamiento del carbón con o sin atmósfera consiste en el -

GRAFICA II.2.



Temperaturas características de las curvas de descomposición, plásticidad y dilatación (velocidad de calentamiento 3°C /min.(20).

producto final. En presencia de aire se obtienen productos de la combustión y en su ausencia se obtiene una masa porosa o coque.

Durante la carbonización se efectúan procesos de acuerdo a la composición química de la muestra; por ejemplo, muestras de 85 a 92% de carbono, se reblandecen y resolidifican después de algún tiempo. Simultáneamente a ambos eventos, se desprenden gases en forma continua; sin embargo, se distinguen dos etapas: la desgasificación primaria que se presenta simultáneamente durante el reblandecimiento donde se eliminan los compuestos que contienen carbono, oxígeno y en forma parcial los que poseen hidrógeno; y la desgasificación secundaria que ocurre después de la resolidificación desprendiéndose los compuestos de hidrógeno restantes. Fuera del intervalo de composición mencionado, los carbones no se reblandecen pero si se desgasifican de la misma manera que en el intervalo mencionado (18).

Los cambios físicos que sufre el carbón durante su calentamiento, son principalmente en sus propiedades plásticas y se han desarrollado muchas hipótesis para explicar la conducta del carbón. En estas hipótesis se propone buscar el mecanismo principal que involucra la estructura heterogénea del carbón, ya que los resultados experimentales solo dan una idea muy general de la forma en que el proceso de descomposición afecta a la plasticidad del carbón (17).

Según Audibert (19), los constituyentes del carbón no se mezclan homogéneamente y se desconoce si la fracción de carbón que reblandece en un producto de la pirólisis o existe como tal en el carbón.

## II.2 MECANISMOS DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL CARBON.

Se han estudiado en muchas ocasiones a las reacciones del carbono con el oxígeno debido a la importancia que tienen en los procesos de combustión y gasificación; y aunque aparentemente es una reacción simple, en realidad resulta muy compleja, de manera que los estudios realizados en forma sencilla, resultan insuficientes. Sin embargo, es posible conocer con aproximación los mecanismos de las reacciones al analizar factores como la descomposición química de carbono, cinética química, la velocidad de descomposición, el orden de reacción, la energía de activación y difusión (32).

A. W. C. Hills (22), propone que la velocidad de una reacción heterogénea, pueda ser considerada en función de una fuerza impulsora, la cual depende de la fisicoquímica de la reacción y de la resistencia completa que depende de su mecanismo y que vincula ambos procesos: de transporte y químico, puesto que ambos contribuyen a la resistencia completa del progreso de la reacción. Se supone que la rapidez de las reacciones es controlada por uno de estos mecanismos. Para distinguir el tiempo de control, se recurre a las características específicas usadas frecuentemente para identificar una reacción controlada químicamente. Estas características son (22):

- 1) Velocidad de reacción constante por unidad de área del frente de reacción.
- 2) Velocidad de reacción independiente de la velocidad de flujo de gas.
- 3) Energía de activación muy alta.
- 4) Reacción lineal o cercamente lineal entre la velocidad de reacción y el producto de la presión parcial del gas.

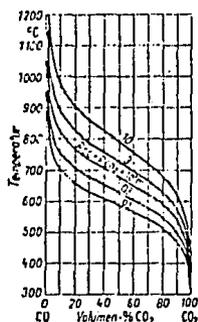
A continuación se describen algunos de los aspectos que involucra el mecanismo mencionado para que posteriormente se proponga un modelo específico del proceso en general.

## II.2.1. ASPECTOS QUIMICOS DE LA DESCOMPOSICION.

Los mecanismos propuestos de la combustión (18, 32), señalan que la combustión del carbón ocurre en tres pasos:

- 1) Fijación de oxígeno en la superficie del carbón.
- 2) Ajuste de los complejos formados en la superficie a través del equilibrio de las interfases C-CO-CO<sub>2</sub>.
- 3) Evolución de esos complejos como óxidos de carbono.

El equilibrio debe ocurrir entre los complejos y no entre el carbón sólido y las moléculas de CO<sub>2</sub> y CO en la fase gaseosa. El O<sub>2</sub> reacciona fácilmente con la superficie del carbón, ya que posee dos electrones desapareados por átomo y tiene una gran afinidad por la superficie del carbón. Esto sugiere que el CO y el CO<sub>2</sub> pueden ser formados como productos primarios de la combustión en la superficie y que la relación CO/CO<sub>2</sub> es una función de la temperatura, donde predomina el CO<sub>2</sub> a baja temperatura y el CO a alta temperatura (32), aún a diferentes presiones como se observa en la siguiente gráfica:

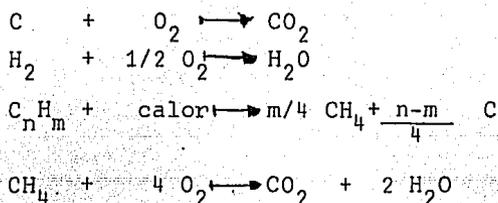


Trayectoria del equilibrio de Boudouard a diferentes presiones ( $p_{CO} + p_{CO_2}$ ). (38).

Las reacciones que ocurren durante la descomposición del carbón son muy complejas porque sus mecanismos de reacción difieren de los cálculos estequiométricos. Y en este caso, los mecanismos de reacción son determinados mediante pruebas donde se postula que sobre toda la reacción, se llevan a cabo dos o más pasos elementales y que los pasos de la reacción compleja pueden proceder reversiblemente, concurrentemente y/o consecutivamente. La velocidad neta de toda la reacción se puede considerar como la suma de las velocidades de las reacciones individuales (33).

### II.2.2. CINETICA QUIMICA.

En la descomposición térmica del carbón, se presentan simultáneamente una serie de reacciones, siendo la mayoría de éstas exotérmicas (34), las principales, además de las que ocurren en la gasificación son las siguientes (34):



Estas reacciones son sólido-gas y dependen de las características de cada carbón, como la composición química, la reactividad, la superficie específica, la estructura porosa, la acción catalítica de algún constituyente de la ceniza etc. (34).

### II.2.3. FACTORES QUE CONTROLAN LA VELOCIDAD DE DESCOMPOSICION.

El hecho de que la reacción  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  sea exotérmica, indica que el proceso es espontáneo, una vez que se ha alcanzado la temperatura del inicio de la reacción, lo cual implica rebasar la energía de activación. Sin embargo, esta reacción requiere de tiempo para completarse, por lo que es posible que --

además de los factores cinéticos químicos intervengan también factores difusionales.

Según referencias (22, 32), durante las primeras etapas de la descomposición, existe control cinético químico exclusivamente, y al pasar a etapas subsecuentes, se presenta también el fenómeno de transporte. De acuerdo con esto, la teoría se resume como sigue:

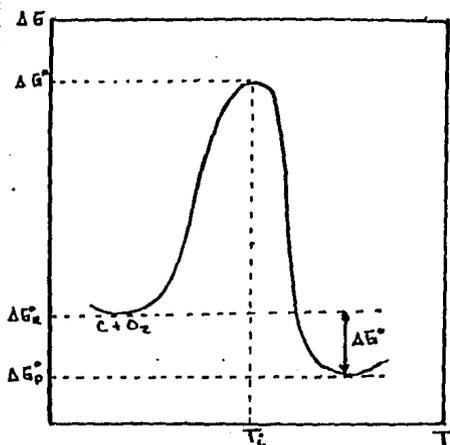
Originalmente, los elementos  $C + O_2$  al llegar a la temperatura de reacción, alcanzan el valor de la energía de activación para el inicio de la reacción y el valor de  $\Delta G$  para el producto  $CO_2$  se vuelve menor que cero para dar lugar a la formación del CO como fase metaestable y posteriormente a  $CO_2$  como la fase estable (35). Esto queda ilustrado en la gráfica II.3, donde:

$\Delta G^*$  = Energía de activación.

$\Delta G^\circ$  = Energía libre de los productos - Energía libre de los reactantes.

$T_i$  = Temperatura del inicio de la reacción.

GRAFICA II.3.



Para una descomposición en el estado sólido, el calor de reacción desprendido es aceptado por la superficie de la muestra donde la reacción se ha iniciado. A partir de aquí, el progreso de la conversión estará determinado por el producto de la reacción y el comprotamiento del sistema (26).

Los sólidos microscópicos generan una interfase de reacción sobre la muestra en los puntos donde ocurre la condición  $G = 0$ . Esta interfase de reacción se mueve a través de la muestra y se establece la relación temperatura-flujo de calor. Como el calor de reacción en la combustión es muy elevado, una parte servirá para calentar la muestra por conducción y otra se escapa con el producto de la combustión (36).

Las condiciones de flujo de calor son establecidas por el horno, la capa de producto formada alrededor del reactante y el reactante.

La geometría de las partículas de muestra entran a la conversión como una variable dependiente básica, describiendo el gradiente y la cantidad de muestra que ha reaccionado (26). La forma esférica de las partículas facilita el problema matemático del flujo de calor en tres dimensiones.

#### II.2.4. ORDEN DE REACCION Y ENERGIA DE ACTIVACION.

El orden de reacción es determinado cuando la función es poco apreciable (3). Esto es posible en las primeras etapas de la conversión, a temperaturas por debajo de  $450^{\circ}\text{C}$ , donde el proceso es puramente químico.

Algunos investigadores (18) han encontrado que la reacción es de primer orden en las primeras etapas de la descomposición, sin embargo, suponiendo que realmente la reacción química controla el proceso, los valores de energía de activación tienen muy poco significado, ya que su cálculo está influenciado por los parámetros experimentales, aunque su dependencia exacta no se conoce. (37, 20).

## II.2.5. DIFUSION.

El mecanismo generalizado para reacciones heterogéneas, se representa generalmente por los siguientes pasos (30, 32):

- 1) Difusión de reactante a través de una capa de productos a la interfase gas-sólido.
- 2) Adsorción y reacción química en la superficie, y.
- 3) Evolución de los productos.

Cualquiera de estos pasos controla la velocidad de descomposición si su acción es lo suficientemente lenta con respecto a la de los otros y puede ser concebible que la transición de un paso controlante a otro se deba a cambios en la temperatura o presión. Estos conceptos difusionales están basados en la teoría cinética desarrollada por Maxwell (24).

En algunas teorías (24), tratan más extensivamente los conceptos difusionales, donde las conclusiones más importantes son las siguientes:

- 1) La difusión es una función de la raíz cuadrada de la temperatura.
- 2) El producto  $DP$  es independiente de la presión total, donde:  $D$  = Coeficiente difusional del gas reactante y  $P$  = presión de gas reactante.
- 3) La velocidad de difusión de un componente gaseoso hacia una partícula esférica pequeña, es directamente proporcional a su radio y no a su área superficial.

De acuerdo con esto, cuando la descomposición es controlada por difusión existen los siguientes efectos cualitativos:

Un incremento en temperatura, aumenta la velocidad de los cambios químicos con respecto a la velocidad de difusión debido a que la energía de activación es menor para el proceso químico que para la difusión (24).

Un incremento en el tamaño de partícula, para partículas finas, provoca una reducción relativa en la velocidad específica de difusión y favorece el control por transporte (24).

El efecto de la temperatura es menor mientras menor sea ésta, y el efecto del tamaño de partícula sobre el control por difusión aumenta en forma directamente proporcional.

### 11.3. MODELOS MATEMATICOS DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DE SOLIDOS (25).

El mecanismo de reacción se puede expresar de dos maneras:

La formulación ordinaria de  $\alpha$  vs.  $T$ , a  $T$  cte. se emplea para obtener conceptos básicos, mientras que la relación  $\frac{d\alpha}{dt}$  representa la situación dinámica.

A continuación se enlistan los modelos matemáticos para diferentes tipos de mecanismos individuales en algunos casos y en otros, la combinación de dos mecanismos.

El miembro izquierdo, presenta la ecuación en su forma integrada definida por la función  $F(\alpha)$ .

Estas funciones fueron empleadas satisfactoriamente para la estimación de los mecanismos de reacción a partir de ensayos termogravimétricos dinámicos. (23) El miembro de la derecha de las formas equivalentes de la función  $F(\alpha)$ .

La geometría de la partícula considerada es esférica a --- excepción de A. A. Procesos controlados por la interfase.

Este modelo, propone que la nucleación superficial se efectúe rápidamente y todo el proceso está controlado por el movimiento de la interfase resultante hacia el centro (24).

Considera los siguientes casos particulares:

1) Movimiento bidimensional (para cilindros o prismas)

$$R_2(\alpha) \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt; \quad \frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^{1/2}$$

2) Movimiento tridimensional de la superficie hacia el centro (para esferas).

$$R_3(\alpha) \quad 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt; \quad \frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^{2/3}$$

B. Procesos controlados por difusión.

Considera los procesos de transporte tridimensional en una esfera (49).

$$D_3(\alpha) \quad (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = kt; \quad \frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^{1/3} (-\ln(1 - \alpha))^{-1}$$

C. Ecuaciones cinéticas basadas en el orden de reacción (25).

Por conveniencia analítica, una ecuación del tipo:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n, \text{ donde } n \text{ es el orden de reacción, también -}$$

puede ser aplicada a reacciones en el estado sólido.

Para ciertos valores de  $n$ , la forma integrada de esta ecuación, se convierte en alguna de las ecuaciones ya presentadas. Así, cuando  $n = 1$ , la forma integrada es:

$$F_1(\alpha) \quad -\ln(1 - \alpha) = kt$$

D. Procesos en que interviene más de un factor controlante.

Para reacciones heterogéneas al estado sólido donde el mecanismo de reacción está determinado por la combinación de factores químicos y de transporte, Arthur L. Dropper y Larry

K. Sveum (26), propusieron el siguiente modelo:

$$F_2(\alpha) \quad 1 - (1 - \alpha)^{2/3} = A + kt^2$$

En cada una de las ecuaciones presentadas, aparecen en la parte izquierda los símbolos usados por los autores para representarlas cuando se hace referencia a cada una de ellas. En adelante, los símbolos,  $R_2(\alpha)$ ,  $R_3(\alpha)$ ,  $D_3(\alpha)$ ,  $F_1(\alpha)$  y  $F_2(\alpha)$ , servirán para representarlas.

Todas estas ecuaciones representan cambios de reactivos a productos y están integradas básicamente como expresiones de velocidad; algo similar a las ecuaciones para reacciones homogéneas en la forma  $F(\alpha) = kt$  ó  $kt^2$ ; donde  $k$  es la constante específica de conversión que es el coeficiente constante del término tiempo. Sin embargo, las constantes específicas de conversión se pueden calcular directamente de las condiciones de la reacción. No son constantes de velocidad específica ni dependen de la temperatura y no tienen energía de activación (26). Esta es una característica de los procesos heterogéneos. Estas ecuaciones, son apropiadas para la estimación preliminar del mecanismo probable de reacción, mediante la algoritmización de los datos experimentales, fijando algunos de los parámetros experimentales y midiendo  $\frac{d\alpha}{dt}$  y  $\alpha$  es diferentes combinaciones (27).

## CAPITULO III

### TECNICA EXPERIMENTAL

#### III.1 TERMOGRAVIMETRIA.

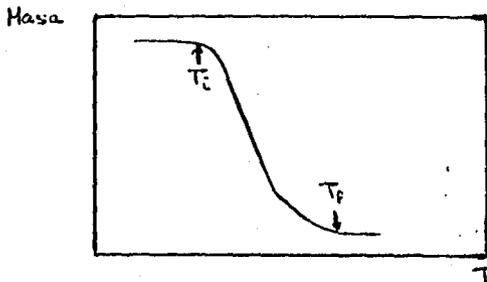
El análisis termogravimétrico consiste en el registro de la pérdida o ganancia de masa en función de la temperatura y/o el tiempo cuando una muestra sólida se calienta a una velocidad controlada. Los requerimientos básicos en el empleo de esta técnica son: el método de calentamiento y la forma de registrar la masa. En este caso, existen dos formas principales de operación (12):

A. Termogravimetría estática o isotérmica; en la cual la masa de la muestra se registra como una función del tiempo a temperatura constante.

B. Termogravimetría dinámica; en la cual la muestra es calentada en forma programada y la masa de la muestra se registra como una función de la temperatura y/o el tiempo.

Esta técnica ofrece numerosas ventajas sobre cualquier otro tipo de análisis, y se ha seleccionado en vista de que la descomposición del carbón al ser calentado, presenta características propias de las reacciones heterogéneas, y al medir la pérdida de masa de la muestra en función de la temperatura y/o el tiempo, se obtiene la información de la cinética de una reacción heterogénea precisamente (26).

GRAFICA III.1



La gráfica III.1 (12), muestra una curva de calentamiento de un análisis termogravimétrico teórico, donde se observa la pérdida de masa en función de la temperatura y se indican dos temperaturas:  $T_i$  = temperatura inicial; es la temperatura a la cual la variación de la masa alcanza un valor detectable por la termobalanza;  $T_f$  = temperatura final; es la temperatura a la cual la variación de masa alcanza su máximo valor. Aunque  $T_i$  es la temperatura mínima a la cual se observa una variación de masa, no es en sí una verdadera temperatura de descomposición, pero puede tomarse como un índice de la estabilidad térmica de la muestra. Para una velocidad de calentamiento lineal,  $T_f$  debe ser mayor que  $T_i$  y la diferencia  $T_f - T_i$  recibe el nombre de intervalo de reacción (12).

La termobalanza presenta las siguientes especificaciones de funcionamiento:

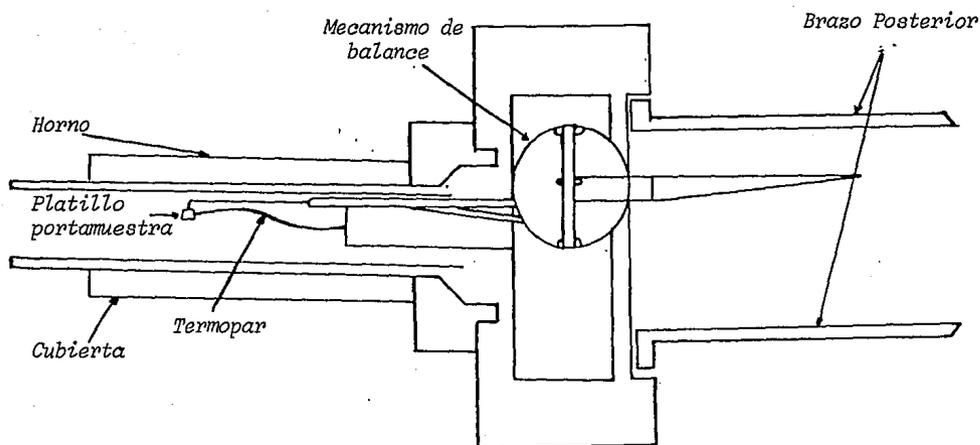
Intervalo de temperatura:	Ambiente a 1200°C
Sensibilidad $\Delta T$ :	0.05 a 50°C/pulgada.
Masa de muestra :	0.1 a 80 mg.
Diámetro de los tubos para muestra:	2 mm y 4 mm
Termopares de referencia:	Cromel-Alumel o Platino Platino-13% Rodhio
Precisión de Temperatura:	$\pm 0.2^\circ\text{C}$
Velocidad de calentamiento:	0.5 a 100°C/min.

### III.2 DESCRIPCION DEL EQUIPO.

Los instrumentos básicos para termogravimetría son: una balanza de precisión, un horno programable para elevar la temperatura en forma lineal con el tiempo y un registrador analógico.

La balanza opera bajo el principio de balance a cero, y sus brazos se mantienen en la posición de referencia por medio de un mecanismo activado por un sistema eléctrico que a su vez es regulado ópticamente. (Figura III.2).

FIGURA III.2



ESQUEMA DE LA TERMOBALANZA.....

La muestra a analizar, se coloca en un platillo de platino - ó aluminio que se suspende de una barra de cuarzo consistente de uno de los brazos de la balanza. Se coloca un termopar móvil cerca de la muestra para medir su temperatura. El tubo de cuarzo que encierra al platillo, al brazo de la balanza y al termopar, sirve a su vez como conducto para el flujo de gases alrededor de la muestra si se desea.

El mecanismo de la balanza desliza sobre guías horizontales - de manera que la muestra pueda colocarse en el centro del horno. Los

El mecanismo de la balanza desliza sobre guías horizontales de manera que la muestra pueda colocarse en el centro del horno. Los brazos de la balanza están unidos mecánicamente a una bobina en forma muy semejante a un galvanómetro.

El brazo posterior de la balanza tiene una pequeña lámina con una ranura que cubre o descubre un pequeño foco cuya luz -incide sobre una celda fotoeléctrica la cual regula la corriente que circula a través de la bobina. Un aumento de masa de la muestra o una disminución, provoca un aumento o disminución correspondiente en la corriente de la bobina a fin de mantener la posición de la plumilla del registrador.

El equipo instrumental componente de la balanza es la marca Du Pont.

### III.3 MUESTRAS DE CARBON.

Se utilizaron parte de un conjunto de muestras proporcionadas por el IMIS sobre las que se desarrolla un programa de caracterización de carbones nacionales patrocinado por la OEA. Fueron muestreadas por técnicos e ingenieros de AHMSA (Altos Hornos de México, S. A.) y HMSA (Hullera Mexicana, S. A.) de minas o tajos de cada una de estas empresas, situados en la región carbonífera de Coahuila.

Las muestras estudiadas fueron las siguientes:

- 1.- Mezcla de carbones "todo uno" planta lavadora de Barroterán.
- 2.- Mezcla de carbones "todo uno" planta lavadora de Palau o Mimosa.
- 3.- MCP 2 Mina Mimosa.
- 4.- MCP 3 Mina No. 5 Barroterán.
- 5.- MCP 8 Mina No. 1 Florida.
- 6.- MCP 13 Mina Evaristo.
- 7.- MCP 14 Tajo Saltillito.

## 8.- MCP Mina Cuatro y Medio.

El término "todo uno", se aplica al carbón extraído en boca mina sin lavar, y las siglas MCP para abreviar: Muestra de - Carbón de la Planta...

### III.3.1 ANALISIS QUIMICO DE LAS MUESTRAS.

Los datos de los análisis químicos fueron proporcionados - por las plantas lavadoras donde se obtuvieron las muestras y -- son los siguientes:

<u>MUESTRAS</u>	<u>% MAT.VOLATIL</u>	<u>% CARBON FIJO</u>	<u>% CENIZA</u>	<u>% AZUFRE</u>
1	21.28	53.78	32.50	0.98
2	18.62	43.93	37.45	0.87
3	22.44	41.11	36.45	1.00
4	22.80	41.85	35.35	1.25
5	21.22	42.40	34.45	1.06
6	17.63	34.82	47.53	0.79
7	19.28	37.50	42.23	1.08
8	17.65	40.04	42.30	0.87

Análisis químicos más detallados, muestran que las materias - volátiles están constituidas por carbón, oxígeno e hidrógeno en forma de hidrocarburos altos, además de nitrógeno, cloro y azu-- fre en menores proporciones.

Las cenizas están constituidas principalmente por  $\text{SiO}_2$  (60% - aprox.) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (30 a 35% aprox.); y en proporciones menores del 1% se encuentran  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ .

### III.3.2. DIMENSIONES DE LAS MUESTRAS.

Las muestras fueron molidas para obtener los tamaños de partícula apropiados para la experimentación. La granulometría de las muestras fueron las siguientes: -60 + 80, -80 + 100, ----- -100 + 150, -150 + 200 y -200 + 325 mallas. (El término malla -- sirve para representar el número de orificios por pulgadas cuadrada de la criba).

Normalmente, el uso de partículas pequeñas reduce el intervalo de reacción, por lo que se han empleado dimensiones diferentes para tener una comparación y ajustarse además a las dimensiones -- del equipo.

### III.4 CONDICIONES EXPERIMENTALES.

Los experimentos se efectuaron en dos etapas con el propósito de delimitar las variables que representarían de la mejor manera posible su efecto sobre la descomposición del carbón en el calentamiento y, posteriormente, trabajar con esas variables para -- obtener la información más precisa y representativa. Las condi-- ciones experimentales empleadas fueron:

Intervalo de temperaturas:	Ambiente a 800°C
Velocidad de calentamiento:	2, 5 y 10°C/min.
Atmósfera del horno:	Nitrógeno (con flujo) y Aire (sin flujo).

### III.5 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

En cada una de las corridas en la termobalanza, la porción -- de muestra molida a analizar, se colocó en el platillo de platino para suspenderlo después sobre la barra de cuarzo. Se colocó un termopar móvil de Cromel-Alumel cerca de la muestra y se cerró -- la celda con el tubo de cuarzo que sirve de conducto para el flu-- jo, para que puedan o no hacerse circular alrededor de la muestra.

Posteriormente, mediante el mecanismo de la balanza, se colocó la muestra en el centro del horno y se conectó el registrador, para después activar el dispositivo de encendido. En los casos que se utilizó nitrógeno como atmósfera, conjuntamente con el encendido de la termobalanza, se abrió la válvula para el flujo de gas. Cuando se trabajó con aire, la atmósfera fue estática o el flujo bastante pequeño por lo que no entra en la experimentación como parámetro. En el papel graficador integrado al registrador, se obtuvieron curvas de calentamiento para cada uno de los experimentos donde se observa la pérdida de masa en función de la temperatura.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los cambios que se producen durante el calentamiento del carbón, la velocidad de descomposición y la influencia de algunos parámetros en la descomposición, se pueden evaluar de las curvas de calentamiento. Para esto, es necesario representar los datos de manera que proporcionen información concreta y específica.

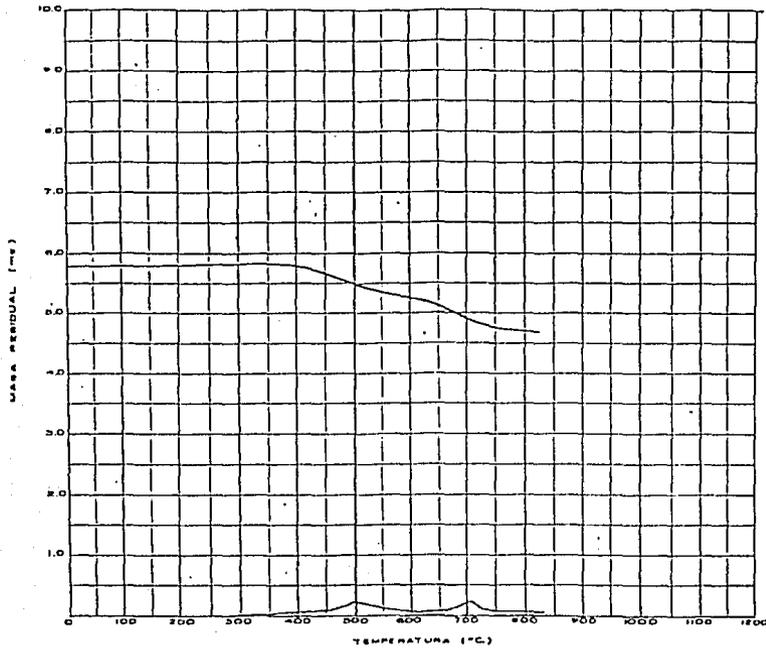
Como se mencionó anteriormente, la experimentación se efectuó en dos etapas; la primera, para delimitar las condiciones experimentales adecuadas para el equipo y las variables a utilizar; la segunda para determinar el comportamiento del carbón al calentamiento mediante las curvas obtenidas en la termobalanza. Los datos de las curvas, fueron tratados estadísticamente para llegar a obtener una ecuación que representa con muy buena aproximación el efecto de la pérdida de masa en función de la temperatura. Asimismo, se realiza una estimación de la influencia de algunos parámetros como velocidad de calentamiento, tamaño de partícula y masa de la muestra.

Los resultados de la primera etapa fueron los siguientes:

#### A. Atmósfera del horno.

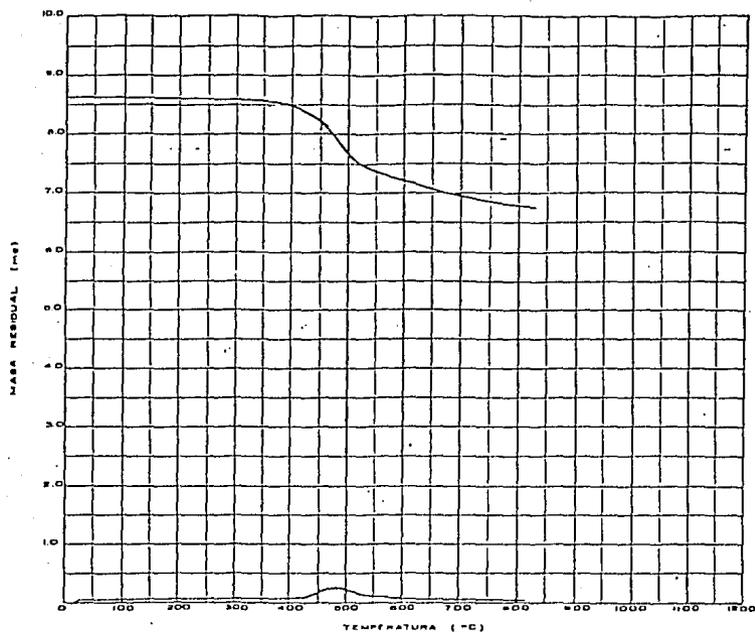
Se emplearon dos tipos de atmósfera para el horno, una inerte (nitrógeno) y una no inerte (aire). Al emplear el nitrógeno, éste se inyectó con flujo continuo. Las características observadas muestran que sólo se desprende una porción pequeña de la muestra, la que por lo general corresponde al contenido de materias volátiles del carbón, se requiere de temperaturas mayores de ---- 800°C para el final de la descomposición, la temperatura del inicio de la reacción es muy alta (cercana a 400°C), y el intervalo de reacción es indeterminado por no alcanzar la temperatura final de descomposición. En las curvas de calentamiento de las gráficas 1 y 2 podemos observar estas características:

# GRAFICA No. 1



MUESTRA DE CARBON: MCP 2 Mina Mimosa.  
ANALISIS QUIMICO: 22.44% M.V.; 41.11% C.F.; 36.45% Ceniza y 1% Azufre.  
TAMAÑO DE PARTICULA: -100 + 150 mallas.  
RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 5°C/min.  
ATMOSFERA: Nitrógeno.

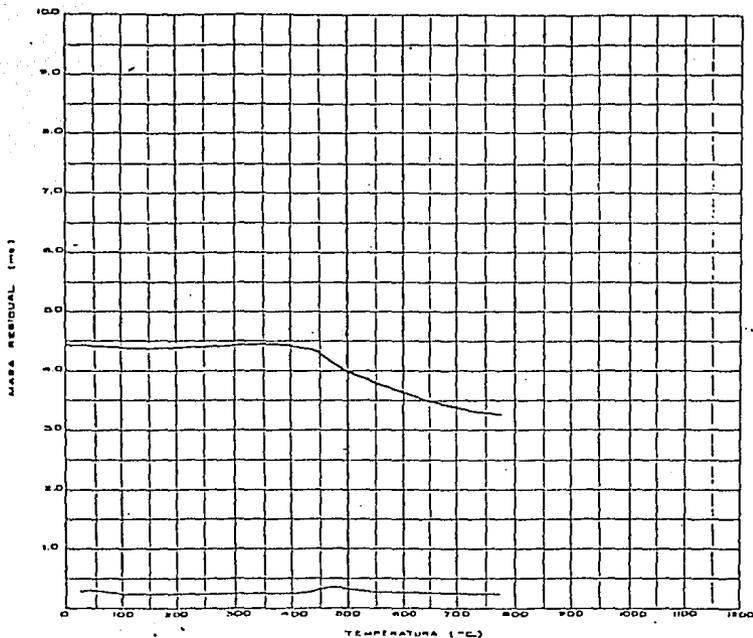
## GRAFICA No. 2



MUESTRA DE CARBON: MCP 3 Mina No. 5 Barroterán.  
ANALISIS QUIMICO: 22.8% M.V.; 41.85% C.F.; 35.35% Ceniza y -  
1.25% Azufre.  
TAMAÑO DE PARTICULA: -80 + 100 mallas.  
RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 5°C/min.  
AMOSFERA: Nitrógeno.

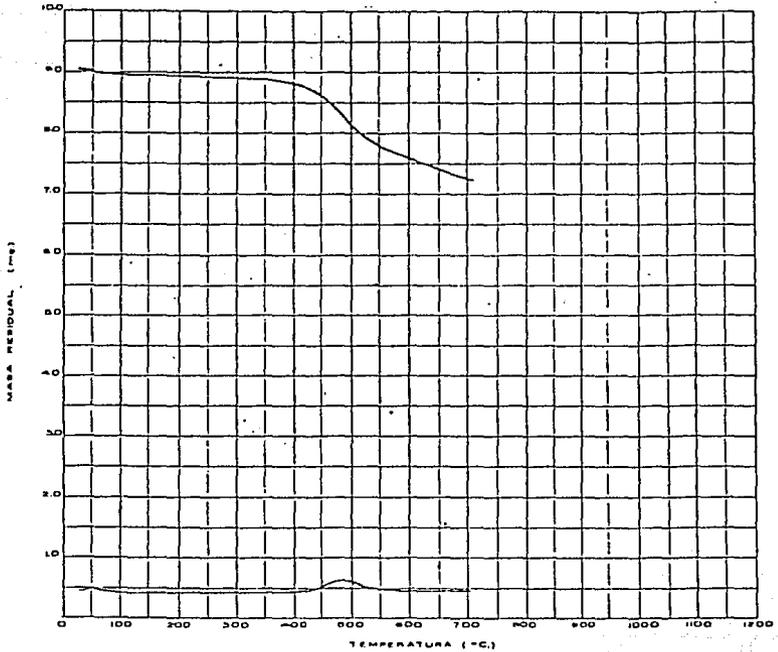
Durante la experimentación con atmósfera de nitrógeno, se -  
 tuvieron problemas para mantener un flujo constante del gas a tra-  
 vés del sistema, porque se presentaban fugas y variaciones en la -  
 composición de la atmósfera debido a las limitaciones del equipo y  
 al sistema de inyección de gas. Esto tuvo como consecuencia que -  
 se obtuvieran algunas curvas incongruentes como se muestra en las  
 gráficas No. 3 y 4. La rapidez de la descomposición se vuelve muy  
 grande en un momento dado, por los problemas de flujo mencionados,  
 ya que como podremos observar más adelante al trabajar con aire, -  
 la porción descompuesta y la rapidez de la descomposición son ma-  
 yores.

GRÁFICA No. 3.



MUESTRA DE CARBON: MCP 3 Mina No. 5 Barroterán.  
 ANALISIS QUIMICO: 22.8% MV.; 41.85% C.F.; 35.35% Ceniza y  
 1.25% Azufre.  
 TAMAÑO DE PARTICULA: -60 + 80 mallas.  
 RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 5°C/min.  
 ATMOSFERA: Nitrógeno.

GRAFICA No. 4



MUESTRA DE CARBON: MCP 3 Mina No. 5 Barroterán.  
ANALISIS QUIMICO: 22.8% M.V.; 41.85% C.F.; 35.35% Ceniza  
y 1.25% Azufre.  
TAMAÑO DE PARTICULA: -200 + 325 mallas.  
RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 5°C/min.  
ATMOSFERA: Nitrógeno.

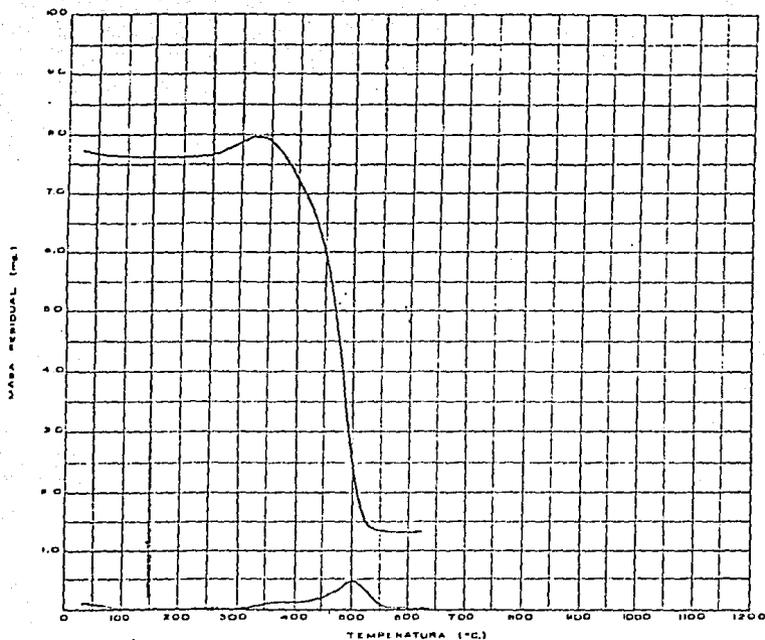
Al trabajar con atmósfera de nitrógeno, se pretendía determinar la influencia de éste parámetro en el calentamiento del carbón, pero debido a las limitaciones del equipo y a que la reacción es incompleta en este caso, no se tienen bases para establecer conclusiones. De esta manera, el estudio se ha centrado en el comportamiento del carbón cuando es calentado con atmósfera de aire sin flujo.

En general, al emplear aire como atmósfera estática, las curvas de calentamiento son muy similares de un experimento a otro, conservando sus principales características a la misma rapidez de calentamiento, tales como: temperatura inicial, intervalo de reacción, temperatura de velocidad máxima de descomposición etc., datos todos los cuales quedan dentro de los límites de operación del equipo.

#### B. Rapidez de calentamiento.

En todos los experimentos, se observa que a un calentamiento rápido ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ), la temperatura inicial, el intervalo de reacción y la temperatura a la que se presenta la velocidad máxima de descomposición, son mayores que las de un calentamiento lento ( $5$  ó  $2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ). Por ejemplo, las gráficas 5, 6 y 7, respectivamente. A  $10^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , no se detecta ninguna pérdida de masa por abajo de  $375^{\circ}\text{C}$  ni a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  por abajo de  $350^{\circ}\text{C}$ , y a la rapidez de  $2^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ , a  $330^{\circ}\text{C}$  la reacción ya se inició. Los datos de las gráficas 5, 6 y 7 estan representados en la gráfica IV.1 para su mejor interpretación.

GRAFICA No. 5



MUESTRA DE CARBON:

MCP 2 Mina Mimosa.

ANALISIS QUIMICO:

22.44% M. V.; 41.11% C. F.; 36.45%  
Ceniza y 1% Azufre.

TAMAÑO DE PARTICULA:

-200 + 325 mallas.

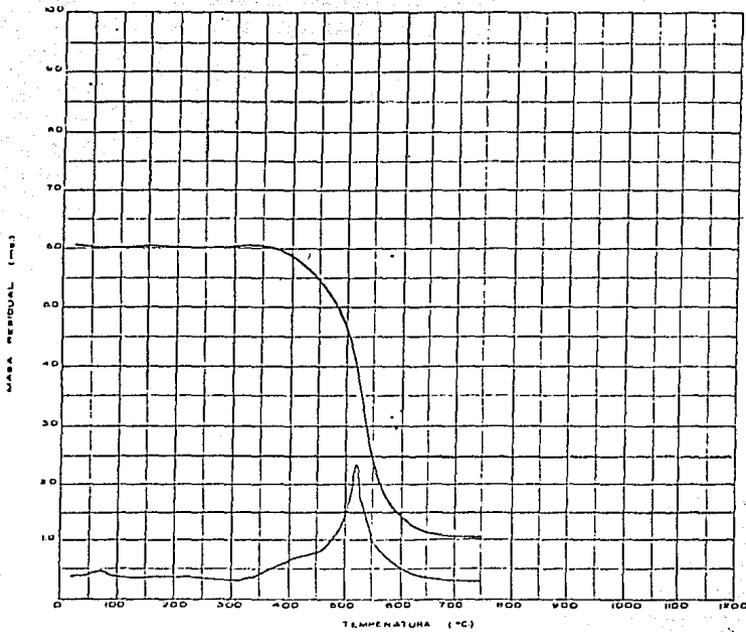
RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO:

2°C/min.

ATMOSFERA:

Aire.

GRAFICA No. 6



MUESTRA DE CARBON:

Carbón "todo uno" planta lavadora -  
Barroterán.

ANALISIS QUIMICO:

21.28% M. V.; 53.78% C. F.; 32.5%; -  
Ceniza y 0.98% Azufre.

TAMAÑO DE LA PARTICULA:

-200 + 325 mallas.

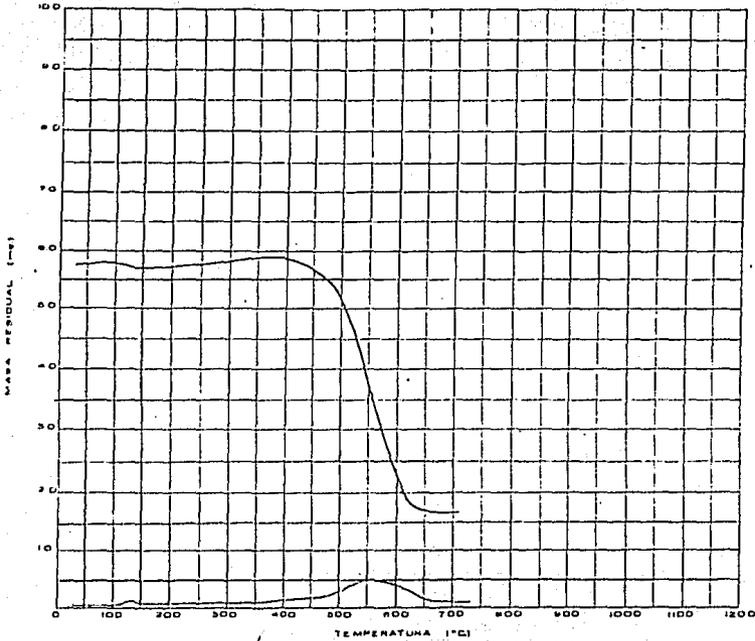
RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO:

5°C/min.

ATMOSFERA:

Aire.

GRAFICA No. 7



MUESTRA DE CARBON:

MCP 2 Mina Mimosa.

ANALISIS QUIMICO:

22.44% M.V.; 41.11% C.F.; 36.45% Ceniza y 1% Azufre.

TAMAÑO DE PARTICULA:

-60 + 80 mallas.

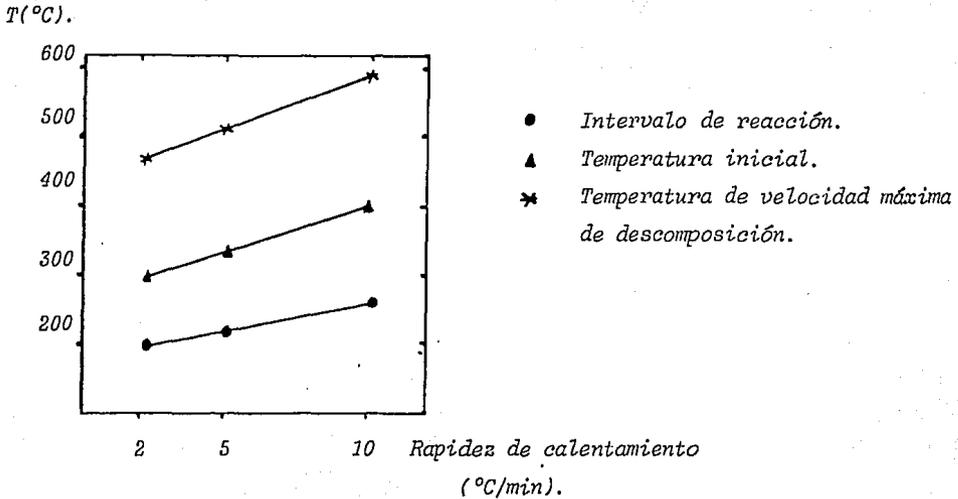
RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO:

10°C/min.

ATMOSFERA:

Aire.

## GRAFICA IV.1



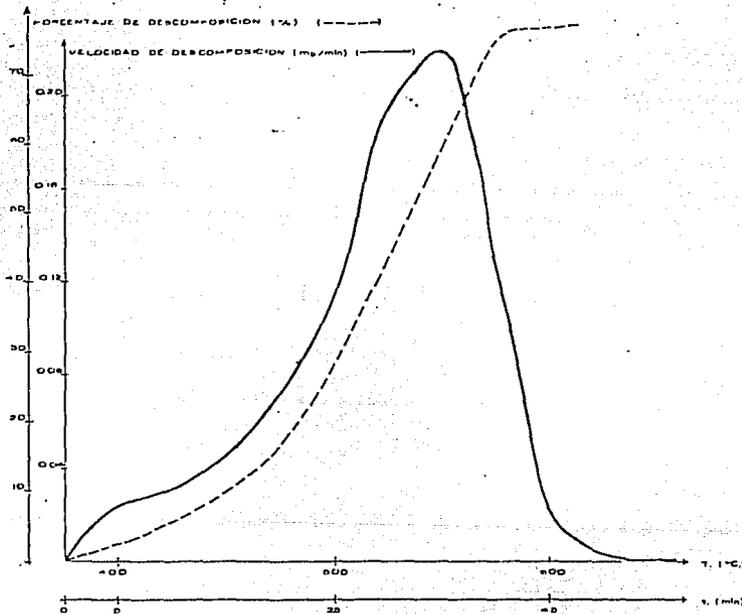
La rapidez de calentamiento comunmente usada a nivel industrial, sugiere un valor no muy alto ni demasiado bajo, por lo que en los experimentos se optó por la rapidez de calentamiento intermedia de ----  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .. A pesar de esto, los experimentos realizados a otra rapidez de calentamiento, también fueron considerados para la correlación matemática realizada con los datos de las curvas.

### C. Tamaño de partícula.

Independientemente del tamaño de grano utilizado, en todos los experimentos efectuados a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ., el intervalo de reacción fue de  $250^{\circ}\text{C}$ . Así, al comparar las gráficas IV.2, IV.3 y IV.4, que representan la velocidad de descomposición en función del tiempo y la temperatura con tamaño de partícula:

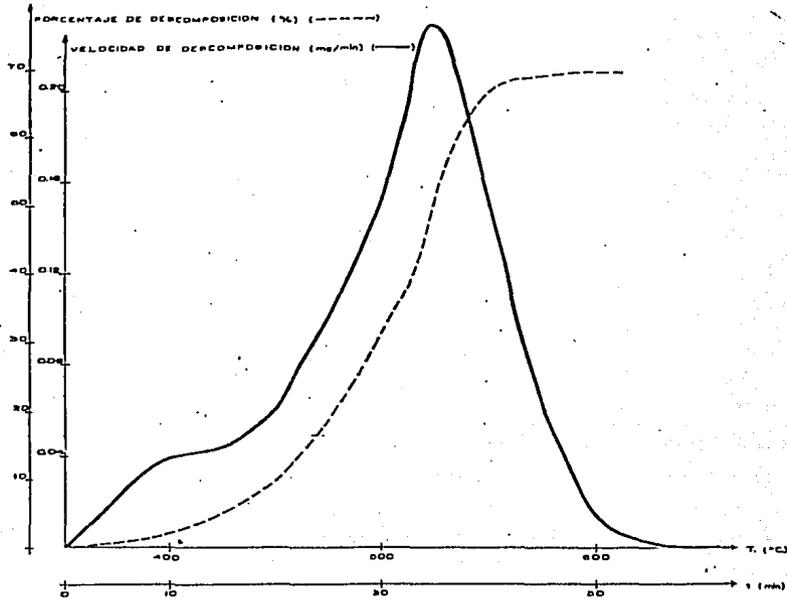
de muestras con tamaño de partícula: -200 + 345, -150 + 200 -  
 mallas respectivamente, se observa que las velocidades de des-  
 composición fueron en cada caso: 0.22, 0.21 y 0.23 mg/min., -  
 Estos datos no demuestran ninguna dependencia con el tamaño -  
 de partícula, ya que en los ensayos se usaron valores peque-  
 ños de este parámetro.

GRAFICA IV.2



MUESTRA DE CARBON: Carbón "todo uno" planta lavadora Barrote-  
 rán.  
 ANALISIS QUIMICO: 21.28% M. V.; 53.78% C.F.; 32.5% Ceniza y  
 0.98% Azufre.  
 TAMAÑO DE LA PARTICULA: -200 + 325 mallas.  
 RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 5°C/min.  
 ATMOSFERA: Aire.

### GRAFICA IV.3.



MUESTRA DE CARBON:

MCP 3 Mina No. 5 Barroterán.

ANALISIS QUIMICO:

22.8% M.V.; 41.85% C.F.; 35.35% Ceniza  
y 1.25% Azufre.

TAMAÑO DE PARTICULA:

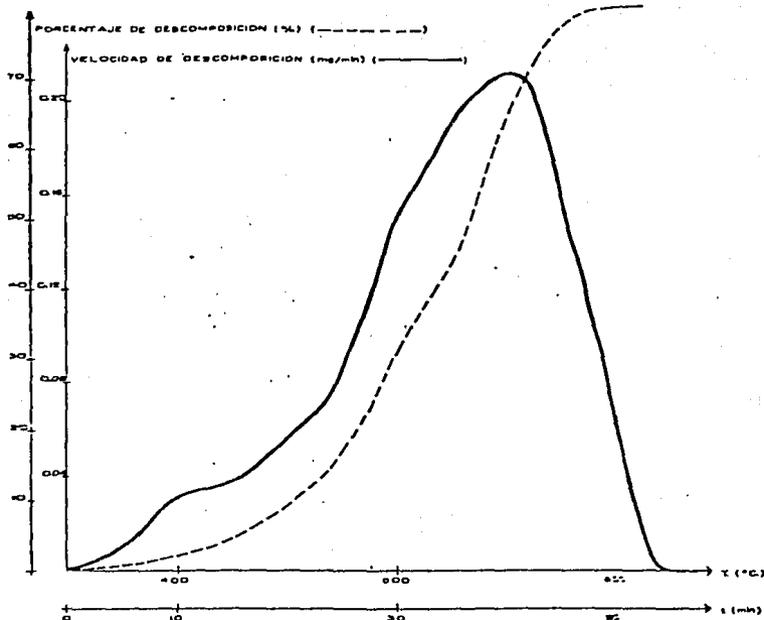
- 150 + 200 mallas.

RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 5°C/min.

ATMOSFERA:

Aire.

# GRAFICA IV.4



MUESTRA DE CARBON: MCP 2 Mina Mimosa.  
ANALISIS QUIMICO: 22.44% M.V.; 41.11% C.F.; 36.45% Ceniza y 1% Azufre.  
TAMAÑO DE PARTICULA: -150 + 200 mallas.  
RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 5°C/min.  
ATMOSFERA: Aire.

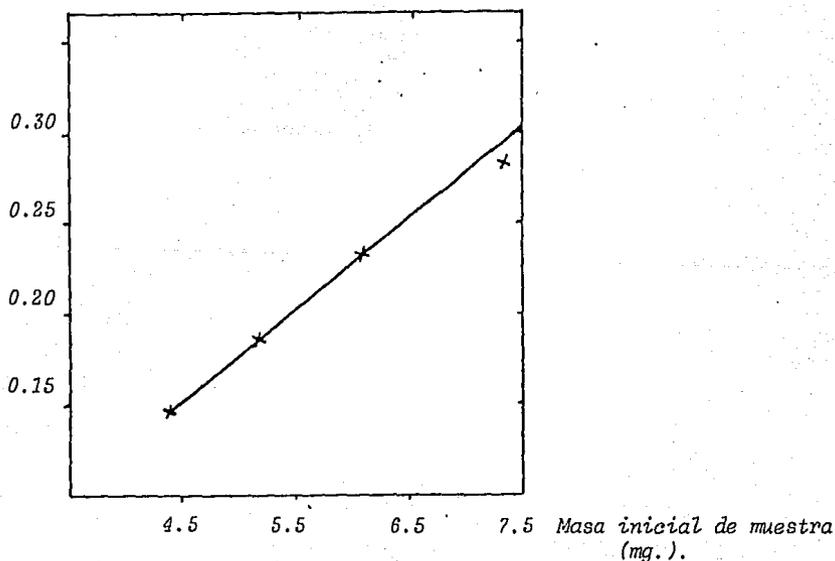
#### D. Masa de muestra.

En la gráfica IV.5, se observa la variación de la velocidad máxima de descomposición en función de la masa inicial de muestra. Para la misma rapidez de calentamiento ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ), mientras mayor es la masa inicial, mayor es la velocidad de descomposición. Esto se debe a que existe mayor cantidad de muestra disponible para la reacción en el mismo período de tiempo.

Se observa sin embargo, que esta relación es lineal aproximadamente, de tal manera que la forma de las curvas también es proporcional y no presenta modificaciones en el comportamiento general de donde se tomaron los datos para su análisis matemático. A pesar de esto, en los experimentos se emplearon masas de muestra aproximadamente iguales (diferencia no mayor de 3 mg.).

GRAFICA IV.5

Velocidad máxima de descomposición.  
(mg/min.).



## E. Composición química de la muestra.

La composición química de las muestras, está dada en el - Capítulo III (punto III.3.1). La escasa diferencia entre la composición química de las muestras, no permite estimar el --- efecto de este factor sobre las características de las curvas de calentamiento. Esta diferencia, cuando más, llega a ser un promedio de sólo el 15% para los constituyentes que aparecen - en los datos, lo cual es poco comparado con la clasificación - de los carbones en general. Pero en vista el estudio se centra en los carbones bituminosos mexicanos, no tiene relevancia profundizar en el tema.

De las referencia (1, 17, 31), se sabe que las propieda-- des térmicas del carbón en general, si son función de la compo sición química. En teoría, esto se debe a que al variar la -- temperatura del material, se modifican las distancias medias - entre las moléculas, lo que provoca una deformación plástica - cuya magnitud depende del contenido de carbón fijo de la mues- tra.

Banham y Franklin (31), midieron la expansión térmica de carbones bituminosos en el intervalo de temperaturas de 25 a - 300°C y encontraron que su expansión se incrementa al elevar - la temperatura, mientras que disminuye con el aumento en el -- contenido de carbón.

## IV.1 ASPECTOS GENERALES DE LOS EXPERIMENTOS PRELIMINARES.

El estudio de la influencia de las variables sobre la forma de las curvas de calentamiento, proporciona los conocimien-- tos indispensables del comportamiento del carbón en este proce- so.

Se han determinado los parámetros de mayor influencia y -- seleccionado los valores más apropiados de estos para analizar las características del proceso en estudio por considerarlos -- como los más representativos y que satisfagan los resultados --

considerados como significativos, lógicos y que sean reproducibles en los intervalos de operación.

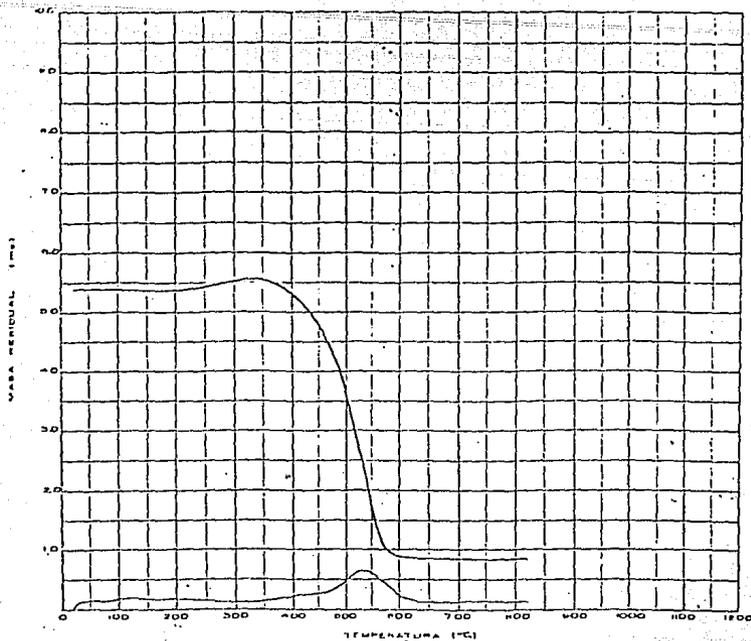
De esta manera, para analizar la descomposición térmica del carbón, se han utilizado los valores de los parámetros encontrados en los experimentos preliminares que se enlistan a continuación:

- 1.- Aire como atmósfera del horno.
- 2.- Rapidez de calentamiento de 5°C/min.. Algunos de los experimentos se efectuaron a 2°C/min. para probar la validez -- del comportamiento al variar este parámetro.
- 3.- Tamaños de partícula de -200 + 325 y -150 + 200 mallas.
- 4.- Masa inicial de muestra entre 4 y 7 miligramos.
- 5.- La composición química quedó fija por las muestras en estudio, las cuales son representativas de los carbones bituminosos mexicanos.

#### IV.2 CARACTERISTICAS GENERALES DEL COMPORTAMIENTO DEL CARBON -- DURANTE SU CALENTAMIENTO.

En general, las curvas obtenidas de los ensayos termogravimétricos difieren de las obtenidas en ensayos similares, porque en el inicio del calentamiento, se observa un incremento en vez de una pérdida de masa. Esto se debe a la adsorción física del oxígeno por la muestra (21) (por ejemplo, observar gráfica No. - 8).

La atención de este estudio se ha centrado en el que se -- considera intervalo de reacción.

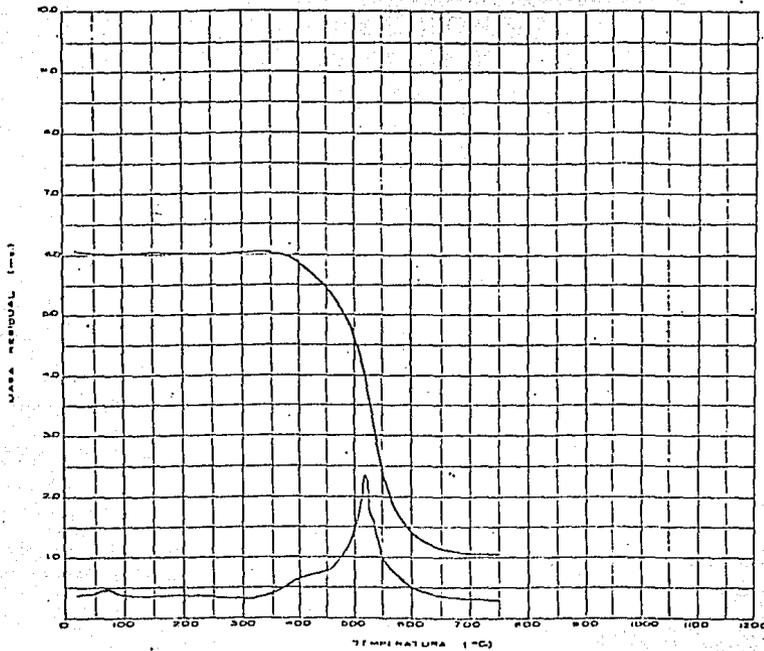


MUESTRA DE CARBON: MCP 2 Mina Mimosa.  
 ANALISIS QUIMICO: 22.44% M. V.; 41.11% C.F. 36.45% Ceniza  
 y 1% Azufre.  
 TAMANO DE PARTICULA: -150 + 200 mallas.  
 RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 5°C/min.  
 ATMOSFERA: Aire.

La velocidad de calentamiento reduce el intervalo de reacción, ya que al operar a 2°C/min. es de 220°C, y a 10°C/min., se amplía hasta 270°C. Esto se observa en las gráficas 9 y 10 respectivamente. Lógicamente esta disminución o ampliación del intervalo de reacción provoca un aumento o disminución de la temperatura inicial y final en forma directamente proporcional con la rapidez de calentamiento.

En todos los casos en los que se usó aire como atmósfera del horno se obtuvo un residuo blanco al final de la descomposición constituido exclusivamente por cenizas. Los porcentajes de masa perdida por las muestras corresponden aproximadamente al contenido de carbón y materias volátiles.

GRAFICA No. 9



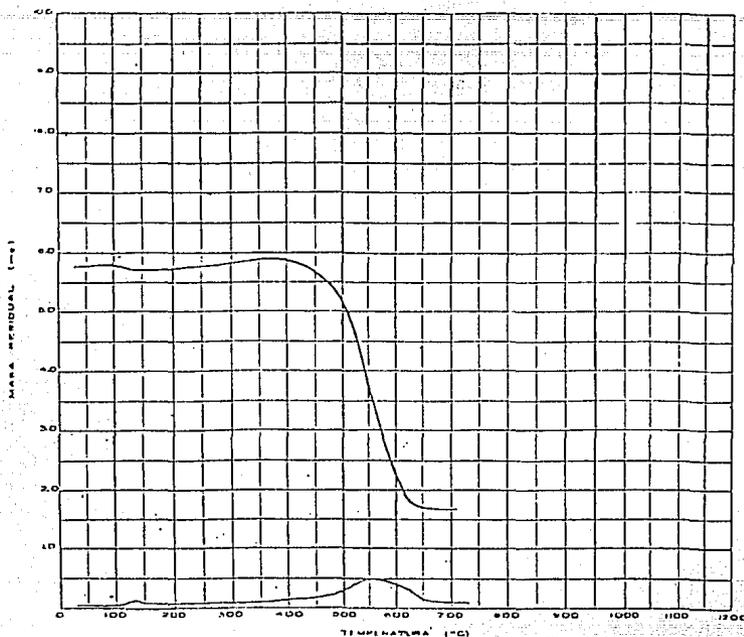
MUESTRA DE CARBON: Carbón "todo uno" planta lavadora Barroterán.

ANALISIS QUIMICO: 21.28% M. V.; 53.78% C. F.; 32.5% Ceniza y 0.98% Azufre.

TAMAÑO DE PARTICULA: -200 + 325.

RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 5°C/min.

ATMOSFERA: Aire.

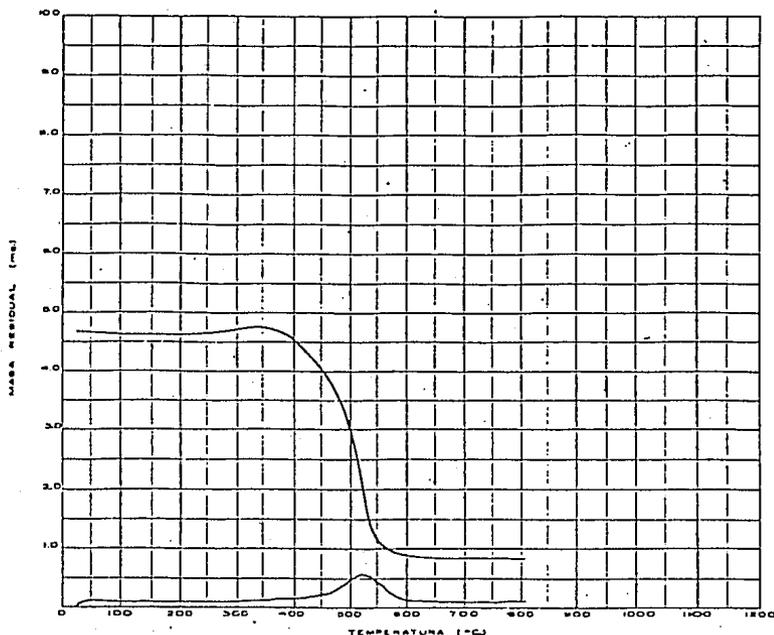


MUESTRA DE CARBON: MCP 2 Mina Mimosa.  
 ANALISIS QUIMICO: 22.44% M.V.; 41.11% C.F.; 36.45% Ceniza y 1% Azufre.  
 TAMAÑO DE PARTICULA: -60 + 80  
 RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 10°C/min.  
 ATMOSFERA: Aire.

Como el proceso en estudio consiste de una reacción heterogénea, es necesario apuntar de acuerdo a las referencias (30) que el proceso está compuesto por una serie de eventos que por su complejidad resulta difícil describirlos con exactitud. Bajo esta premisa los resultados experimentales obtenidos fueron los siguientes:

Los valores de la temperatura inicial y final siempre son los mismos cuando se trabaja a la misma rapidez de calentamiento. Se encontró que para casi todos los experimentos efectuados a 5°C/min. la temperatura inicial resulta ser de 350°C mientras que la final es de 600°C con un intervalo de reacción de 250°C. Como ejemplo de esto se presenta la gráfica No. 11.

# GRAFICA No. 11

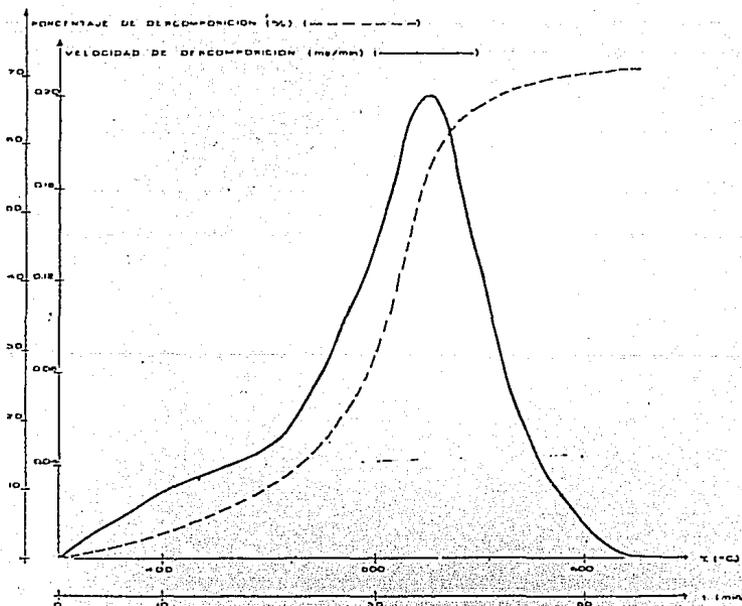


MUESTRA DE CARBON: MCP 2 Mina Mimosa.  
ANALISIS QUIMICO: 22.44% M. V.; 41.11% C.F.; 36.45% Ceniza y 1% Azufre.  
TAMAÑO DE PARTICULA: -200 + 325 mallas.  
TAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 5°C/min.  
ATMOSFERA: Aire

Para efectuar un análisis más preciso de las curvas de calentamiento, se interpretaron los datos en términos de la rapidez de descomposición y porcentaje de descomposición en función de la temperatura y el tiempo. Estas gráficas se presentan más adelante al discutir su forma y características.

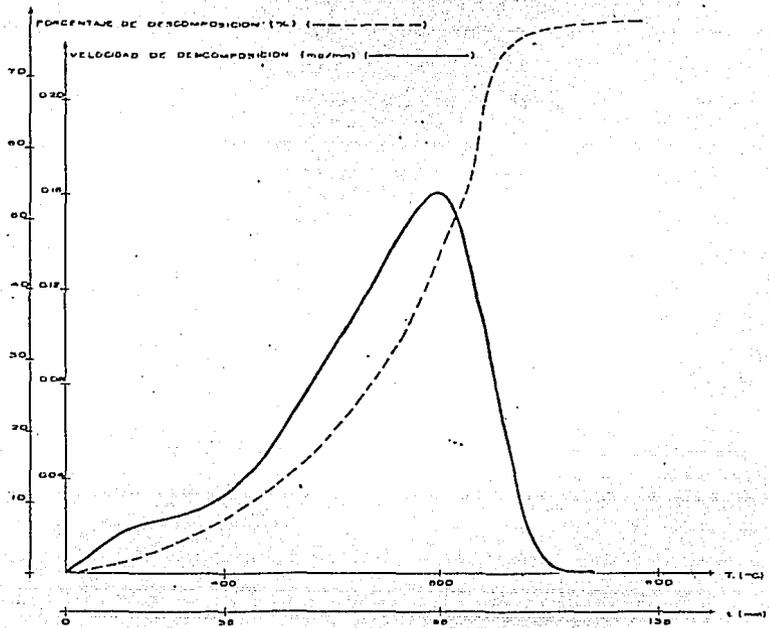
Las gráficas de rapidez de descomposición contra tiempo y temperatura, tienen forma de campana, ya que la rapidez de descomposición presenta un máximo que ocurre entre 525 y 550°C a la rapidez de calentamiento de 5°C/min. y 500°C cuando se trabaja a 2°/min. (gráficas IV.6 y IV.7 respectivamente). Al llegar a cero para el total de la descomposición.

GRAFICA IV.6



MUESTRA DE CARBON:	MCP 14 Tajo Saltillito.
ANALISIS QUIMICOS:	24.94% M.V.; 42.39% C.F.; 32.67% Ceniza y 0.64% Azufre.
TAMAÑO DE PARTICULA:	-200 + 325 mallas.
RAPIEZ DE CALENTAMIENTO:	5°C/min.
ATMOSFERA:	Aire.

# GRAFICA IV.7



MUESTRA DE CARBON:

MCP 2 Mina Mimosa

ANALISIS QUIMICO:

22.44% M. V.; 41.11% C. F.; 36.45% -  
Ceniza y 1% Azufre.

TAMAÑO DE PARTICULA:

-200 + 325 mallas.

RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO:

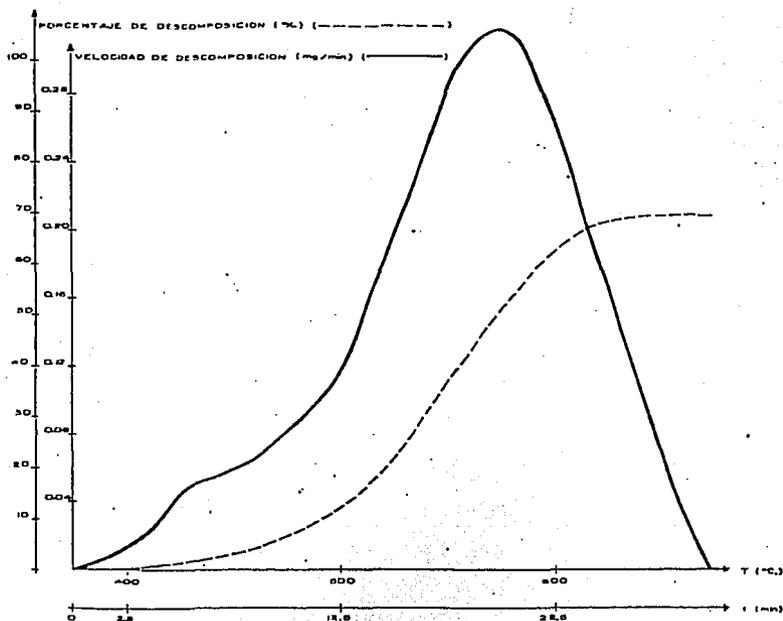
2°C/min.

ATMOSFERA:

Aire.

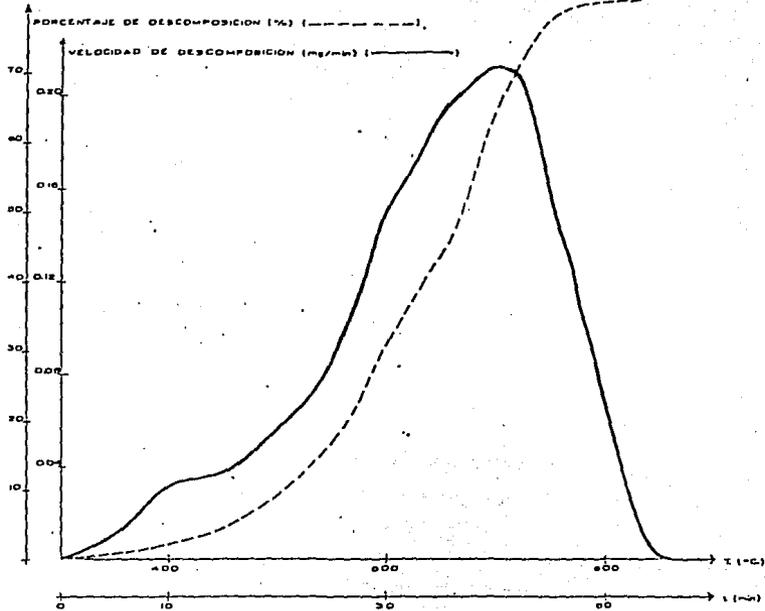
En el mismo tipo de gráficas, se observa que el porcentaje de muestra descompuesta en función de la temperatura y el tiempo da una curva en forma de S inclinada, la cual se desplaza hacia la derecha cuanto mayor es la rapidez de calentamiento (gráficas IV.8 y IV.9 respectivamente).

GRAFICA IV.8



MUESTRA DE CARBON: MCP 2 Mina Mimosa.  
 ANALISIS QUIMICO: 22.44% M.V.; 41.11 C. F.; 36.45% Ceniza y 1% Azufre.  
 TAMAÑO DE PARTICULA: -60 + 80 mallas.  
 RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO: 10°C/min.  
 ATMOSFERA: Aire.

### GRAFICA IV.9



MUESTRA DE CARBON:

MCP 2 Mina Mimosa

ANALISIS QUIMICO:

22.44% M. V.; 41.11% C. F.; 36.45% -  
Ceniza y 1% Azufre.

TAMAÑO DE PARTICULA:

-150 + 200 mallas.

RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO:

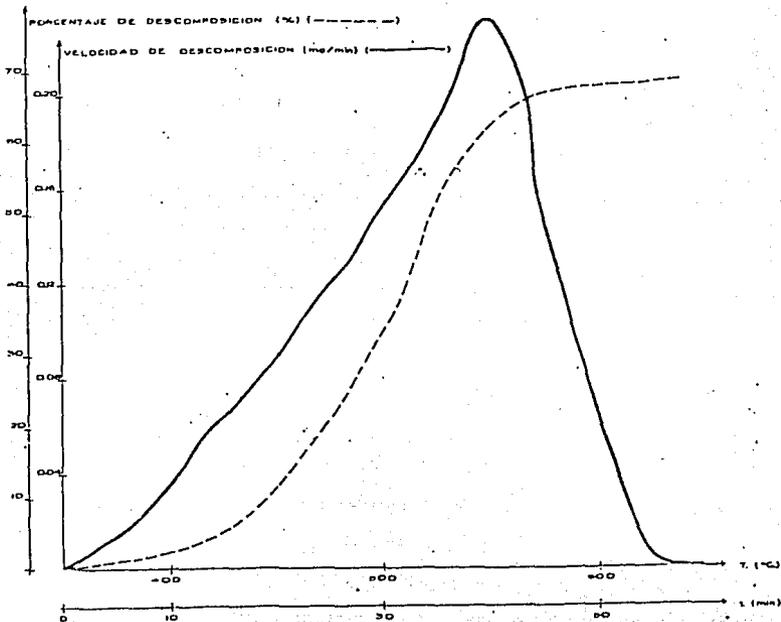
5°C/min.

ATMOSFERA:

Aire.

El tiempo para completar el intervalo de reacción depende de la rapidez de calentamiento utilizado. A 5°C/min., el tiempo de intervalo de reacción fue de 55 min. aproximadamente, y el tiempo del inicio de calentamiento hasta el final de la descomposición - fue de 115 min. (gráfica IV.10). A 2°C/min. el intervalo de reacción tuvo una duración de 110 min. y todo el calentamiento se llevó 250 min. (gráfica IV.7).

GRAFICA IV:10



MUESTRA DE CARBON:	MCP 3 Mina No. 5 Barroterán.
ANALISIS QUIMICO:	22.8% M. V.; 41.85% C. F.; 35.35% Ceniza y 1.25% Azufre.
TAMAÑO DE PARTICULA:	-200 + 325 mallas.
RAPIDEZ DE CALENTAMIENTO:	5°C/min.
ATMOSFERA:	Aire.

Estas características analizandolas junto con la correlación matemática de los datos discutida más adelante, proporciona los medios para la estimación de los resultados y la normalización de los datos que no aparecen en la literatura, específicamente para carbones nacionales.

## CAPITULO V

### CORRELACION ESTADISTICA DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES.

Todas las ecuaciones presentadas (23). Están dadas como funciones de  $\alpha$  (fracción descompuesta), donde:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f} \quad \text{tal que: } \begin{array}{l} m_i = \text{masa inicial,} \\ m_t = \text{masa residual,} \\ m_f = \text{masa final.} \end{array}$$

Calculando los valores de estas funciones con los resultados experimentales para cada uno de los experimentos, se establece la hipótesis de que las funciones siguen una relación lineal con el tiempo o el cuadrado del tiempo, lo cual se corrobora en cada caso. Es decir, bajo la hipótesis de -----  
 $F(\alpha) = A + kt$  (ó  $kt^2$ ), se construyen gráficas de  $F(\alpha)$  contra  $t$  ó  $t^2$ , calculando los valores de  $A$  (ordenada al origen),  $k$  (pendiente) y el coeficiente de correlación, para determinar la fidelidad con que estos modelos describen el fenómeno de estudio.

En la construcción de las gráficas, se tomaron intervalos de temperatura de  $10^\circ\text{C}$ , leyendo directamente la masa de la muestra a la temperatura señalada en la curva de calentamiento correspondiente. Los datos leídos para su procesamiento en computadora, se tomaron a partir de la temperatura inicial, es decir, para el valor de la temperatura donde se empieza a detectar una pérdida de masa y que aparece en la curva como una deflexión. A partir de estos datos, se procedió a calcular el valor de  $\alpha$  (fracción descompuesta).

El tiempo se calculó de acuerdo a la rapidez de calentamiento, la cual fue previamente programada para cada experimento y se tomó como tiempo cero justamente el valor de la temperatura inicial. De esta manera, a cada intervalo de temperatura de  $10^\circ\text{C}$ , correspondió un tiempo de 5 minutos a la rapidez de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ . y 2 minutos para la rapidez de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## V.I COEFICIENTES DE CORRELACION OBTENIDOS EN COMPUTADORA.

Los valores de las constantes de las líneas graficadas bajo la hipótesis  $F(\alpha) = A + kt^2$ , se dan a continuación. A la izquierda aparece la función sobre la que se calcularon los valores que aparecen a la derecha. Para las correlaciones en computadora, se usó la programación FORTRAN.

Se emplean los símbolos  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $F$ ,  $F_1$  y  $D_3$ , para diferenciar las funciones y simplificar su escritura, respetando la nomenclatura empleada en la literatura para representarlas. - El tamaño de partículas está dado por el término malla, el cual representa el número de orificios por pulgada cuadrada del tamiz.

Los resultados se representan en la siguiente Tabla:

T A B L A V I J

FUNCIÓN:  $n_1(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/2}$

FUNCIÓN	VALOR	VELOCIDAD DE SELECCIÓN	CONCENTRACION AL PASO	h (P. 10) (10)	DEFINICIÓN DE CURVAS
100 1	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00535	0.000064	0.9771
100 2	- 150 + 200	5° C/min.	- 0.00166	0.000392	0.9512
100 3	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00566	0.000077	0.9729
100 4	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00552	0.000076	0.9691
100 5	- 150 + 200	5° C/min.	- 0.00660	0.000072	0.9771
100 6	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00621	0.000073	0.9771
100 7	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00671	0.000041	0.9556
100 8	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00430	0.000043	0.9556
100 9	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00520	0.000042	0.9824
100 10	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00590	0.000040	0.9556

FUNCIÓN:  $n_2(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$

100 1	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00707	0.000090	0.9556
100 2	- 150 + 200	5° C/min.	- 0.00330	0.000275	0.9771
100 3	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00425	0.000259	0.9556
100 4	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00085	0.000097	0.9556
100 5	- 150 + 200	5° C/min.	- 0.00323	0.000312	0.9771
100 6	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00216	0.000213	0.9556
100 7	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00554	0.000094	0.9556
100 8	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00340	0.000200	0.9771
100 9	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00230	0.000237	0.9771
100 10	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00840	0.000340	0.9771

FUNCIÓN:  $F_1(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{2/3}$

100 1	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00202	0.000046	0.9556
100 2	- 150 + 200	5° C/min.	- 0.00450	0.000360	0.9556
100 3	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00675	0.000363	0.9556
100 4	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00643	0.000099	0.9771
100 5	- 150 + 200	5° C/min.	- 0.00604	0.000407	0.9556
100 6	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00599	0.000425	0.9556
100 7	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00466	0.000305	0.9556
100 8	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00510	0.000440	0.9556
100 9	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00410	0.000420	0.9556
100 10	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00460	0.000450	0.9556

FUNCIÓN:  $F_2(\alpha) = - \ln(1 - \alpha)$

100 1	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.46876	0.001301	0.9556
100 2	- 150 + 200	5° C/min.	- 0.49738	0.001454	0.9556
100 3	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.45309	0.001250	0.9165
100 4	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.47410	0.001315	0.9061
100 5	- 150 + 200	5° C/min.	- 0.54729	0.001616	0.9771
100 6	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.50107	0.001531	0.9170
100 7	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.51550	0.001810	0.9170
100 8	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.51550	0.001700	0.9277
100 9	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.34590	0.000810	0.6737
100 10	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.47050	0.000620	0.9277

FUNCIÓN:  $n_3(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3}$

100 1	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00213	0.000165	0.6553
100 2	- 150 + 200	5° C/min.	- 0.00210	0.000129	0.6506
100 3	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00602	0.000170	0.6556
100 4	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00327	0.0000403	0.6455
100 5	- 150 + 200	5° C/min.	- 0.00642	0.000217	0.9043
100 6	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00654	0.000210	0.8710
100 7	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00611	0.000217	0.6435
100 8	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.00620	0.000210	0.6934
100 9	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.12520	0.000240	0.6714
100 10	- 200 + 325	5° C/min.	- 0.10630	0.000320	0.6743

## V.2 SELECCION DEL MODELO MATEMATICO DEL MECANISMO DE LA DESCOMPOSICION TERMICA DEL CARBON.

De acuerdo con los valores de los coeficientes de correlación obtenidos para cada experimento, según los datos procesados en las cinco ecuaciones, los más próximos a la unidad, indican las más altas aproximaciones para que los modelos matemáticos describan al proceso.

Las ecuaciones que muestran los valores más bajos en sus coeficientes de correlación son las funciones  $F_1(\alpha)$  y  $D_3(\alpha)$ , y por consiguiente deben de ser descartadas. Las ecuaciones de finidas por las funciones  $R_3(\alpha)$ ,  $R_2(\alpha)$  y  $F(\alpha)$ , muestran valores en sus coeficientes de correlación del orden de 0.917 a --- 0.997, lo que es indicativo de la confiabilidad de estos modelos en la descripción del proceso en estudio.

Sin embargo, se debe de postular a la ecuación definida -- por la función  $F(\alpha)$  como la representante de la descomposición térmica del carbón, ya que los datos obtenidos en la regresión lineal, son los más altos, con coeficientes de correlación del orden de 0.985 a 0.997, lo que se puede considerar bastante satisfactorio.

La ecuación seleccionada,  $F(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{2/3}$ , muestra -- las siguientes características:

- El factor constante (k) del tiempo, es la pendiente de -- las líneas graficadas.
- El significado de esta, está dado por las variables controlantes del proceso en todo el intervalo de reacción, -- como son, el tamaño de partícula, calor de reacción, coeficientes de difusión del oxígeno y del dióxido de carbono y la presión parcial de los productos gaseosos (26).

Estos factores son, de acuerdo con la literatura, y con -- las evidencias experimentales, los que determinan el valor de -- la pendiente aunque es claro que la precisión de los cambios -- producidos al variar uno o más de ellos, solo se puede determi-- nar en forma empírica, puesto que sería necesario el uso de ins-- trumental adecuado para profundizar en su influencia sobre el -- proceso.

Dentro de los límites usados en la experimentación la ra-- pidez de calentamiento, el tamaño de partícula, la composición química y todas las variables que intervienen, no se encuentra una diferencia notable en los datos de la correlación, por lo -- que se puede establecer que la ecuación es efectiva para las -- características de las muestras empleadas y para las condicio-- nes experimentales imperantes en todos los intervalos de los -- ensayos efectuados.

### V.3 DISCUSION DE RESULTADOS.

Los aspectos específicos determinados en la experimentación el rocesamiento de estos en computadora y las teorías que apa-- recen en la literatura sobre la descomposición térmica de sólidos, son una herramienta muy accesible para conocer los mecanis-- mos de la descomposición térmica de carbones bituminosos mexica-- nos.

Independientemente de las diferencias entre el proceso en -- estudio y la carbonización, existe un cierto paralelismo entre -- las pruebas experimentales y lo que menciona la literatura al -- respecto. Prueba de ello, lo da el análisis de las curvas de -- calentamiento y las derivadas a partir de estos, las cuales son bastante similares a las encontradas previamente por Van Srevelen y Schuyer (18).

La importancia de las curvas obtenidas, consiste en que se -- tiene una caracterización del proceso, y sobre el cual, se pueden hacer predicciones de tal manera que, en el control de las -----

variables que intervienen, se pueden establecer los intervalos de las variables del proceso para obtener las características - deseadas, ya que se conoce el efecto y la influencia de las -- mismas.

De esta manera, quedaría solamente por establecer cuales - son las diferencias en los cambios químicos, y estos son, esencialmente, las reacciones de combustión que ocurren en presen-- cia de aire.

Partiendo de lo último, debemos de comparar el modelo de - la carbonización con la descomposición térmica del carbón en -- presencia de aire, con lo que se aclaran bastantes aspectos.

Para comprender las diferencias en los cambios químicos, es necesario describir los eventos que tienen lugar en el proceso - en estudio de acuerdo a Van Krevelen y Schuyer (18).

### V.3.1 DESCRIPCION DE LOS EVENTOS CONSTITUTIVOS DEL PROCESO.

En las primeras etapas del calentamiento, se producen dos - fenómenos: un ligero incremento en la masa de la muestra, debido a la adsorción de pequeñas proporciones de oxígeno; además ocu-- rre el desperendimiento de humedad como resultado de la ebulli-- ción de este componente a 100 - 150°C. Ambos procesos se ven -- compensados en cuanto a la ganancia o pérdida de masa (29).

Entre 200 y 300°C, los carbones bituminosos no cambian de - masa. Es de suponerse que en este intervalo de temperaturas, el sistema se aproxima a las condiciones en las que se rompe el --- equilibrio para que la descomposición proceda mediante un reajus te de las propiedades del sistema con el medio reaccionante.

En el intervalo de 300 a 360°C, se encuentra la temperatura inicial, la cual es dependiente de las variables experimentales -

y de las características de la muestra. A esta temperatura empieza la descomposición la cual involucra varios cambios en el sistema, tanto de índole físico como químico. Tales cambios -- consisten en la plastificación y dilatación de las partículas -- de muestra hasta formar una superficie relativamente coherente con la acumulación y fijación del oxígeno sobre de ella. En -- principio, la superficie de la muestra reacciona con el oxígeno del aire generando productos primarios de la combustión mediante una reacción sencilla de primer orden (31). Estos productos se acumulan y su evolución se dificulta, dando lugar a que el control de la reacción se vea afectada por factores difusionales -- además de cinéticos. Al mismo tiempo, se produce la formación -- de complejos superficiales a través del equilibrio entre las interfaces C - CO - CO<sub>2</sub>, donde el CO representa un equilibrio metaestable entre el C y el CO<sub>2</sub> (27). A pesar de esto, la evolución del CO<sub>2</sub> es continua durante esta etapa, que junto con la -- evolución de hidrógeno, nitrógeno y otros constituyentes forman parte de la llamada desgasificación primaria (18).

La presencia de esta interfase gaseosa sobre la superficie del carbón, representa una barrera para el paso del oxígeno hasta las capas del carbón sin reaccionar y la evolución del producto CO<sub>2</sub> (32). En este punto, los coeficientes difusionales llegan a ser importantes y son los que dominan el progreso de la -- reacción. Cuando esto sucede, hacia 450 - 530°C se observa la -- máxima velocidad de descomposición (por ejemplo, gráficas IV.9 y IV.10), como consecuencia de la combinación de los procesos de -- la difusión del oxígeno hacia dentro y de los productos de la -- combustión hacia fuera además de la evolución de los complejos -- del tipo C<sub>x</sub>O<sub>y</sub> formados en la superficie del carbón por tener estos una presión mayor a la atmosférica. Después de que la velocidad de descomposición alcanza su valor máximo, tiende a disminuir por el empobrecimiento de reactante.

El intervalo de reacción y la temperatura final, dependen de los volúmenes de muestra empleados y de la rapidez de calentamiento.

## CAPITULO VI

### CONCLUSIONES

Los resultados muestran satisfactoriamente que la descomposición del carbón puede ser representada mediante una ecuación sencilla, definida en términos de la fracción descompuesta ( $\alpha$ ) y del tiempo al cuadrado del progreso de la reacción. Esta ecuación reúne las condiciones necesarias para representar el mecanismo de la descomposición dentro del intervalo de reacción, de tal forma que según las variables utilizadas en los experimentos, se obtienen datos exactamente reproducibles.

La ecuación obtenida:  $(1 - (1 - \alpha)^{2/3}) = kt^2 + A$ , considera a las variables experimentales, las constantes físicas y fisicoquímicas en magnitud e influencia sobre la descomposición, para aportar datos muy importantes acerca del mecanismo seguido por este fenómeno, dejando abierta la posibilidad de extender este estudio hacia aspectos más profundos de las diversas facetas que abarca la interpretación de los datos y resultados de este trabajo.

Esta ecuación presenta las siguientes características:

- 1.- El coeficiente constante del término tiempo, está definido por parámetros físicos como el radio de las partículas de muestra, los coeficientes de difusión del oxígeno y del dióxido de carbono y por las constantes termodinámicas como la temperatura de reacción y el calor de reacción.
- 2.- Es aplicable a la descomposición dentro de todo el intervalo de reacción, es decir, entre las temperaturas inicial y final, entre las cuales se observa una variación en la masa de muestra.
- 3.- La constante A, es la ordenada al origen y depende del valor del tiempo que para todos los experimentos se tomó arbitrariamente como cero en el inicio de la reacción.

- 4.- Es independiente de la energía de activación y de la rapidez de calentamiento, ya que en los límites observados, los coeficientes de correlación son ampliamente satisfactorios.

La utilidad de los resultados puede ser bastante apreciable en procesos donde interviene el uso del carbón mexicano, ya que este trabajo proporciona algunos de los fundamentos sobre las muy variadas consideraciones que se pueden hacer sobre los carbones mexicanos como lo es el uso de estos carbones para la obtención de energéticos o derivados propios de la gasificación que es muy común en algunos países.

Este trabajo pretende ser, además de informativo, una incursión en aspectos aún no considerados específicamente sobre los carbones mexicanos y crear un interés sobre el posible aprovechamiento de los resultados hacia otras fases del comportamiento del carbón.

Por último, se puede considerar la posibilidad de efectuar un estudio similar y más extenso sobre los carbones no coquizables, los cuales no son explotados actualmente en algunas regiones donde se conoce su existencia, o el uso destinado para ello no es precisamente el más satisfactorio en cuanto a los beneficios posibles a obtener mediante un aprovechamiento racional de estos. Tal es el caso de la gasificación, la cual reditúa grandes rendimientos de este material en gases de alto poder calorífico o derivados combustibles de buenas características energéticas, cuyo caso cabría analizar el comportamiento de estos carbones al experimentar con las bases de los procesos destinados para ello.

BIBLIOGRAFIA

- ( 1 ) Jevons S. W. (1970), El carbón y sus aplicaciones Científicas, Edit. A. W. Flux (Mc. Millan and Co.), Londres p. 3 - 27.
- ( 2 ) Trillo B. (1976), El Carbón mineral, Edit. Comisión --- Coordinadora de la Industria Siderúrgica, México. p. -- 53 - 125.
- ( 3 ) Barbier M. N. (1976), El progreso técnico de las minas de carbón en México, Edit. C. N. R. N. R., México. p. - 17 - 19.
- ( 4 ) Gilchrist J. D. (1967), Combustibles y Refractarios, -- Edit. ALHAMBRA, Madrid España. p. 3 - 5.
- ( 5 ) A. S. T. M. (1967), Standard method of test for free--- swelling index of coal, Designation D 720 - 67.
- ( 6 ) A. S. T. M. (1974), Standard method for determination - of plastic properties of coal by the constant torque -- Gieseler plastometer, Designation D 2639-74.
- ( 7 ) Dana S. E. and Ford W. E. (1975), Tratado de mineralogía, Edit. CECSA, México. p. 842.
- ( 8 ) Perry J. (1973), Chemical Engineers Handbook, Edit. Mc. Graw Hill England. p. 20-12, 20-13.
- ( 9 ) Ulloa A. S. (1975), Reservas y exportación de carbón en México, Edit. C. N. R. N. R., México. p. 25.
- (10) Lozano B. L. (1972), Mina No. 1 de la Cía. carbonífera de Sabinas, Tesis Profesional, I. P. N., Fuente: C. N. - R. N. R. p. 9 - 11.
- (11) Autores Varios (1970), Reporte de evaluación de la cuenca carbinífera de la Mixteca, Edit. Banco de México. p. 40 - 46.
- (12) Wendlandt W. (1974), Thermal methods of analysis. Chemical analysis vol. 19, Edit. Wiley Interscience, New York. p. 9 - 51.

- (13) García R. A. (1971), Consideraciones sobre la situación energética nacional, Edit. C. N. R. N. R. p. 28 - 29.
- (14) A. S. T. M. (1970), Standard method of tumbler test for small coke, Designation D 2490 - 70.
- (15) H. Grothe et al: Huttentechnik Lexikon, (1972), vol. 2 Edit. Rowohlt Taschenbuch, Hamburgo, Alemania. p. 323.
- (16) García Z. J. (1978), Estadísticas de caracterización de carbones bituminosos mexicanos. I. M. I. S.
- (17) Foch Pierre, (1972), Le Coke, Edit. Du Nod, Paris, Francia. p. 134 - 148.
- (18) Van Krevelen D. W. and Schuyer, (1971) Coal Science, ---- Edit. Elsevier, U. S. A., p. 249 - 303.
- (19) Audibert E., (1926), Fuel. Journal of fuel science, Vol. 5, p. 229.
- (20) Arnu C. (1934). Chemie Industrie, Vol. 32, p. 276 y 530
- (21) Blomquist R. F. (1961), Teoría de la adsorción de gases por sólidos. Enciclopedia de Tecnología Química, ----- Kirk-Othmer, Vol. 1, Edit. UTEHA, New York. p. 454-456.
- (22) Hills A. W. D. (1969), Role of heat and mass transfer in gas-solid reactions, Edit. Eddison Wesley, London. p. -- 39 - 60.
- (23) Sharp J. H., Brindley G. W. and Narahariachar B. N. (1966) Numerical data for some commonly used solid state reaction equations. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 49, No. 7, p. 379 - 382.
- (24) Criado J. M. and Morales J. (1977), Thermal decomposition reactions of solids controlled by diffusion and phase boundary processes. Termochimia Acta 19, p. 305 - 317.
- (25) Satava V. and Skvara F. (1969), Mechanism and kinetics of the decomposition of solids by a thermogravimetric method. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 52, No. 11, p. 591 - 595.

- (26) L. Draper A. and K. Sveum L., (1970), The analysis of - thermal data. Termochimia Acta 1, p. 345 - 365.
- (27) Sestak J., Brow A. and Berggen G. (1969), Thermal ana-- lysis, Schwenker and Garn, Vol. 2, Edit. Academic Press, New York, p. 1035 - 1047.
- (28) Young D. A. (1971), Descomposition of solids, Edit. Per-- gamon Press, Oxford, England, p. 8 - 5.
- (29) Sestak J. (1971), Study of the kinetics of the mechanism of solid state reactions at increasing temperatures. Ter-- mochimia Acta, 3, p. 1 - 12.
- (30) Eyring, Henderson and Jost, (1970), Physical Chemistry, - Vol. X, solid state, Edit. Academic Press, New York. p. - 261 - 263.
- (31) Banham D. H. and Franklin R. E. (1946); Trans. Faraday -- Soc., 42B, p. 289.
- (32) R. Batchelder H. and M. Busche Robert. (1953), Kinetics - of coal gasification. Industrial and Engeneering Chemis-- try, Vol. 45, No. 9, p. 1856 - 1863.
- (33) Garn P. D. (1965), Thermoanalytical methods of investiga-- tion, Edit. Academic Press, New York, p. 234 - 236.
- (34) INTAC/CORFO, (1976), Coquización Gasificación de carbo--- nes, Primer informe de avance, Edit. O. E. A. p. 23 - 35.
- (35) Morris E. Fine, (1970), Introduction to phase transforma-- tions in condense systems, Edit. Mc. Millan, London, En--- gland, p. 148 - 149.
- (36) Selvig W. A. and Gibson F. H. (1945), Chemistry of coal - utilization, Edit. H. H. Lowry, Vol. 1, New York, U. S. A. p. 139.
- (37) Dharwadkar S. R. and Karkhanavala M. D., (1969), Thermal - analysis. Schwenker and Garn, Vol. 2, Edit. Academic Press New York, U. S. A. p. 1051.
- (38) Eisenhutte, I. Abichn., Grundlagen, (1967), Metalurgie, -- Vol. 11, ta. Edic., Edit. Verlag Stahl u, Eisen, Düisel--- dorf, Alemania, p. 90.