

# Del carbón vegetal al coque en la industria del hierro y del acero

Por María Antonia Díez. Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC

El coque metalúrgico (siderúrgico y de fundición) obtenido por tratamiento térmico de mezclas de hullas coquizables en ausencia de oxígeno a una temperatura entre 1.000 y 1.300 °C (proceso conocido como carbonización o coquización), es el material de carbono utilizado en la producción de hierro fundido (fundición de primera fusión y, en la terminología siderúrgica, arrabio) que, posteriormente, se transforma en distintos tipos de acero. Aproximadamente un 65% de la producción mundial de acero está basada en la producción de arrabio, mayoritariamente en el horno alto, donde el coque es una materia prima imprescindible desde el siglo XVIII que no parece tener alternativa competitiva, ni en el presente ni en un futuro inmediato.

No es el objetivo de este trabajo exponer una detallada cronología de los avances conseguidos en la producción de coque para la obtención de hierro, pero sí dar una breve reseña histórica para establecer el origen de su vinculación como un combustible, una fuente de carbono y un soporte permeable en la producción de hierro y de acero; así como una breve mención a algunos de los descubrimientos que han permitido avanzar en el conocimiento de la transformación de carbón a coque, de su estructura y de sus propiedades; y a la relevancia de la microscopía óptica en estudios microestructurales del coque.

## 1. Del carbón vegetal al coque

Es difícil precisar cómo, cuándo y dónde se comenzó a producir hierro a partir del mineral y que dio

lugar a la última de las tres edades en que se divide la Prehistoria de la Humanidad –la edad del Hierro–. Su origen ha podido ser fruto de la casualidad, al observar las partículas o fragmentos de un material metálico duro y tenaz, que se encontraban en las cenizas de los fuegos encendidos al abrigo de alguna roca de mineral de hierro, y que, por forja en caliente, se podían utilizar para fabricar armas y herramientas de mayor resistencia que las hasta entonces fabricadas con otros metales. Con estas primeras reducciones accidentales del mineral de hierro, el carbón vegetal obtenido por la carbonización de la madera pasó a convertirse en el pilar de la siderurgia hasta el siglo XVIII, utilizando este producto sólido, frágil y poroso con un poder calorífico entre 29 y 35 MJ/kg y un alto contenido en carbono (del orden del 80%) como combustible y fuente de carbono para la reducción de los óxidos de hierro (Figura 1). El tratamiento térmico de la madera a una temperatura entre 400 y 600 °C se produce en una atmósfera deficiente en oxígeno, obteniéndose agua, productos volátiles condensables (alquitrán) y no-condensables (gas) y un producto sólido (carbón vegetal), el cual supone entre un 25-35% de la madera seca. La entrada de aire se evitaba, creando una barrera física con tierra, paja, que fue evolucionando hacia otros materiales de protección y que impulsaron los hornos de colmena (Newcastle upon Tyne, 1759).

La sustitución del carbón vegetal por otros combustibles/reductores surgió como una necesidad, debido al paulatino agotamiento de los bosques en las comarcas donde estaban ubicadas las industrias si-

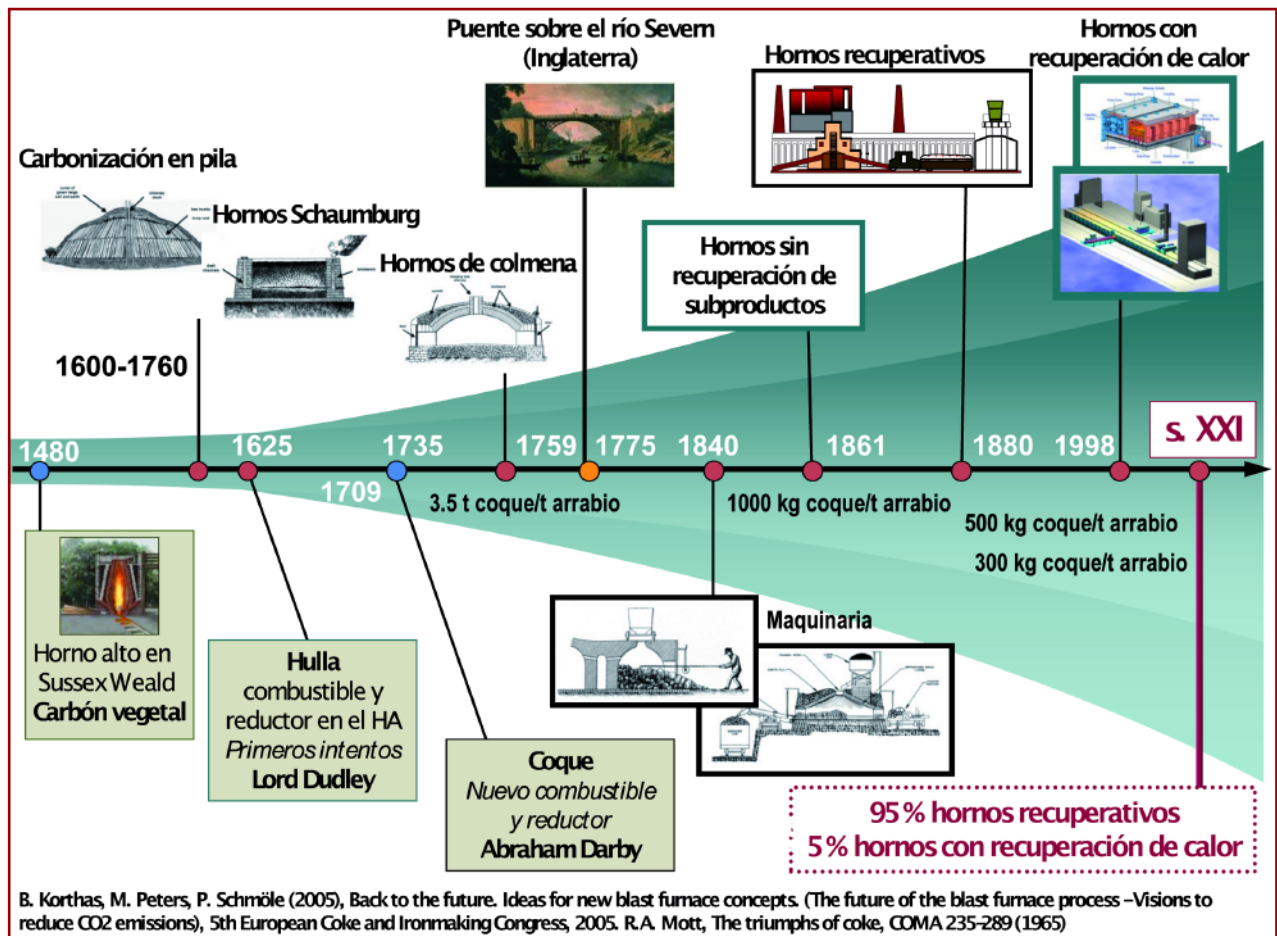


Figura 1. Breve cronología de la producción y utilización de coque en la siderurgia. Adaptada y modificada de Korthas y col. (2005).

derúrgicas por proximidad a la materia prima. En el siglo XVII, Lord Dudley abrió nuevos caminos en Inglaterra, a la sustitución de la madera como materia prima y del carbón vegetal como un combustible/reductor, logrando utilizar hulla para la fabricación de fundición, a pesar de las dificultades encontradas por las fuertes presiones que la desmoronaban, por la obstrucción al paso de los gases y por los problemas ambientales asociados. Debieron de pasar casi 100 años, hasta que en 1709 Abraham Darby consiguiera utilizar con completo éxito el coque obtenido de la carbonización de la hulla, como un combustible y un agente reductor en los hornos de las fábricas de Coalbrookdale (Inglaterra). Las contribuciones de la dinastía Abraham Darby fueron la base de una gran expansión de las fundiciones, sin la limitación debida a la escasez de la materia prima que necesitaban las forjas y ferrerías; contribuyendo a la llegada de la Revolución Industrial e impulsando considerablemente la extracción de hulla o carbón bituminoso. El puente de arco sobre el río Severn en Inglaterra (1779) construido con hierro fundido pro-

ducido en horno alto, como material estructural y utilizando coque procedente de la conversión del carbón, marca el inicio de la era del coque como sustituto del carbón vegetal obtenido de la carbonización de la madera y se convierte en un icono de la nueva era de la industria del hierro.

Hasta mediados del siglo XIX se utilizaron ambos combustibles, pero con una inclinación clara a la sustitución de hornos basados en el binomio madera-carbón vegetal por hornos altos basados en carbón-coque. Una consecuencia del aumento del número de hornos altos, y por tanto de la producción de arrabio, fue la instalación de numerosos talleres de fundición con cubilotes para la fabricación de piezas fundidas en segunda fusión, pasando a ser la misión del horno alto la obtención de arrabio o fundición que se empleaba para fabricar acero, y una pequeña parte para la carga del cubilote. Aunque menos documentada la utilización de coque en un horno de cubilote se atribuye a John Wilkinson (Inglaterra, 1795).

A partir del último tercio del siglo XIX, la metalurgia basada en coque se fue implantando en todos los países, aunque el uso de carbón vegetal en hornos de pequeño tamaño ha perdurado hasta nuestros días, principalmente en Brasil. En la actualidad, la utilización de carbón vegetal y biomasa renovable junto con combustibles fósiles en siderurgia surge como una alternativa para contribuir a una reducción de emisiones de CO<sub>2</sub> de origen fósil a corto-medio plazo.

El coque aportaba no sólo disponibilidad de la materia prima, reducción del precio del arrabio y aumento de producción, sino que su posición de liderazgo fue reconocida en aquellos años por unas propiedades muy superiores –mayor resistencia mecánica, menor producción de polvo, mejor combustibilidad, menor reactividad– y por una reducción de emisiones. Su composición química, sin embargo, no era tan atractiva, ya que el carbón vegetal posee menor contenido en azufre y produce menos cenizas.

Desde entonces la mejora de las propiedades del coque se afrontó mediante la selección del carbón utilizado como materia prima, el diseño de los hornos y las condiciones utilizadas en su producción. No todos los carbones de la comarca de Durham daban coque y de aquéllos de los que se obtenía coque, en ocasiones, éste no tenía la resistencia mecánica requerida. A semejanza de la madera, la carbonización de granos de hulla se realizaba en pilas con madera como barrera física y evolucionando ésta hacia la utilización de finos de coque; reciclando así, el coque que por su tamaño no era adecuado para el horno alto. El rápido aumento de la demanda de coque impulsó la construcción de hornos de carbonización con materiales aislantes más efectivos, que permitieron conseguir un coque más homogéneo y un coque más resistente mecánicamente al aplicar temperaturas más altas. Posteriormente, este tipo de hornos denominados de colmena, se dotaron de la maquinaria necesaria para llevar a cabo las operaciones de la carga del carbón y la descarga del coque del horno. La implantación del coque en el horno alto y en cubilote impulsó avances tecnológicos en la producción de esta materia prima, dando lugar a finales del siglo XIX a los hornos recuperativos, verticales, con calentamiento lateral, con producción de coque a partir de carbón molido y con recuperación de subproductos (gas, alquitrán, amoniaco y sulfídrico). Este tipo de hornos con una evolución continua constituyen, actualmente, un 95% de las instala-

ciones mundiales. El 5% restante corresponde a hornos que no recuperan subproductos y están basados en los antiguos hornos de colmena, los cuales surgen en EEUU en la década de los 90 como una respuesta de la tecnología de coquización a la utilización de carbones con propiedades coquizantes pobres y a la protección medioambiental.

## 2. Los secretos del coque revelados por la luz: la clave del éxito

La aceptación del coque en siderurgia como combustible, agente reductor, carburante y soporte permeable se debe a sus propiedades físicas y químicas que le permiten soportar las condiciones extremas de operación. Estas propiedades del coque surgen de la combinación de su estructura carbonosa y de su estructura porosa, consiguiéndose ésta con la selección adecuada de las hullas coquizables que constituyen la mezcla a carbonizar o coquizar y de las condiciones del proceso.

La observación de la superficie pulida de un coque (siderúrgico y de fundición) bajo un microscopio óptico con luz polarizada, muestra las diferencias perceptibles de su microestructura cristalina respecto de la del carbón vegetal (Figura 2). El carbón vegetal tiene una estructura isótropa (ópticamente inactiva), porosa, similar a la estructura celular de la madera, no muestra signos de aglomeración y el tamaño de las partículas individuales de la madera prácticamente se mantiene. En los dos tipos de coque se puede observar que las microestructuras isótropas (color púrpura), que provienen de los inertes orgánicos del carbón, tienen una morfología similar al carbón vegetal –pudiendo considerarse como carbón vegetal natural–, y están unidas por una matriz anisótropa, formada por agregados policristalinos de diversos tamaños, formas, orientación y composición. Estos componentes de la matriz observados al microscopio óptico se clasifican en función de su tamaño y forma, denominándose mosaicos (<0.5-10 µm diámetro), flujo granular (mosaicos coalescidos), flujo bandeado y alargado (>10 µm longitud, > 2 µm anchura) y se pueden cuantificar, constituyendo el conjunto, lo que se conoce como textura óptica. En general, un coque metalúrgico se considera un material de carbono compuesto y poroso, en el que la matriz representa aproximadamente un 80% en coques siderúrgicos y el refuerzo (inertes orgánicos) cerca de un 20%. La estructura porosa puede constituir hasta la mitad del volumen del coque (zonas negras en las micrografías) y varía de un coque a otro en función



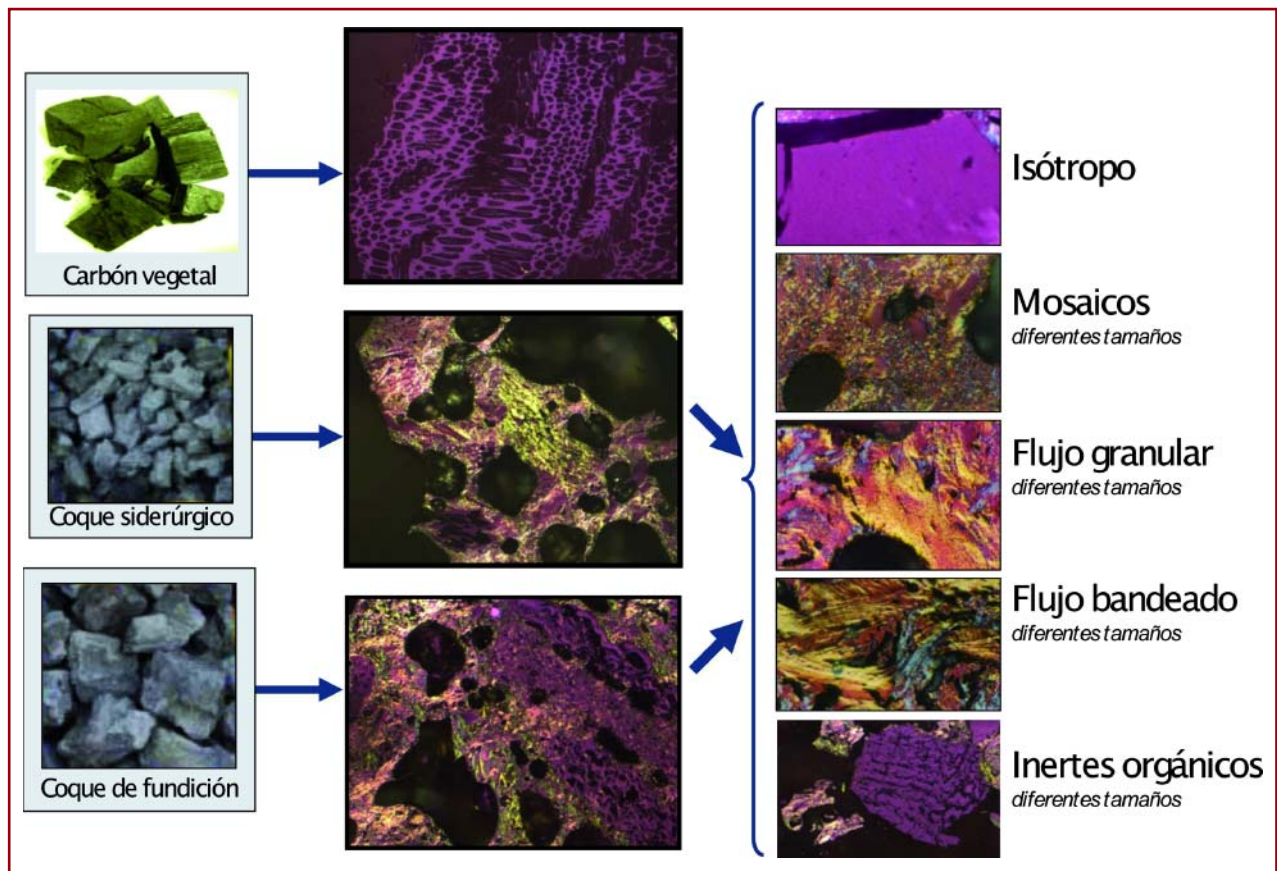


Figura 2. Micrografías de la microestructura de carbón vegetal, coque siderúrgico y de fundición.

de las circunstancias de su producción (materia prima, diseño de horno, condiciones de proceso).

La naturaleza aportó las bases para desarrollar la teoría de mesofase (cristal líquido nemático y discoidal), la cual aporta la evidencia para las diferentes teorías acerca de la propiedad que presentan ciertos carbones de pasar por un estado plástico/fluido transitorio en un intervalo de temperaturas entre 350-500 °C y permite además, explicar los mecanismos de la formación de las diferentes microestructuras del coque y las diferencias en su tamaño y forma.

Las teorías emitidas por diversos autores sobre esta propiedad del carbón convergen en: (1) la existencia de componentes que funden durante la etapa plástica (activos física y químicamente), en cantidades variables de una hulla a otra, y que tras el proceso de reblandecimiento inician su descomposición/transformación química y forman una masa fluida que conlleva una evolución progresiva de productos volátiles y un hinchamiento de la masa fluida al aumentar la temperatura; (2) no todos los carbones tie-

nen esta propiedad, sólo hullas clasificadas como coquizables; (3) esta etapa es transitoria e irreversible y en ella tienen lugar transformaciones fundamentales de la estructura macromolecular del carbón para dar un coque de baja temperatura (semicoque), el cual se transforma, siempre en estado sólido, en coque mediante la reorganización de las unidades pregrafíticas y experimentando simultáneamente, una contracción al aumentar progresivamente la temperatura; (4) la etapa plástica es clave en la estructura y propiedades del coque, ya que la estructura carbonosa y la porosidad (poros de desvolatilización) se fijan en esta etapa. La divergencia en estas teorías radica en la naturaleza atribuida a los constituyentes del carbón y en la forma en que se supone actúan dichos componentes (principio coquizante). Es importante señalar que los ensayos de laboratorio utilizados para determinar la capacidad coquizante de una hulla son los que estiman los fenómenos que tienen lugar durante el tratamiento térmico en la etapa plástica (fluidez-plasticidad, dilatación, permeabilidad a los gases e hinchamiento), que se inician con el reblandecimiento y terminan con la solidificación de la ma-

sa fluida en semicoque. De todos ellos, el ensayo Gieseler para determinar la fluidez de un carbón mediante un plastómetro viscosímetro rotacional diseñado y adaptado para determinar la fluidez de carbones, muy baja comparada con otras sustancias orgánicas- es uno de los más utilizados en evaluación, control y clasificación de hullas coquizables.

Retomando la teoría de mesofase, ésta surge del descubrimiento de Taylor en 1961, de pequeñas esferas anisótropas detectadas con un microscopio óptico y que estaban presentes en la fase isotrópica de una capa de carbón metamorfozada por intrusión ígnea. Estas microesferas aumentaban de tamaño a medida que la veta se acercaba a la zona de contacto con el foco térmico y formaban áreas anisótropas de diferentes tamaños y formas en la proximidad del foco térmico. Posteriormente, Brooks y Taylor realizaron experimentación en el laboratorio observando la formación de mesofase en diferentes etapas de la carbonización con diversos precursores orgánicos y condiciones. Estos autores

establecieron que cuando las condiciones de fluidez son adecuadas, las macromoléculas aromáticas, laminares y ordenadas (mesógenos) se forman por polimerización deshidrogenativa vía radicales libres en la fase isotrópica, fluida y homogénea se apilan paralelamente con un cierto grado de compactación, se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals y son capaces de segregarse de la fase isotrópica en forma de pequeñas esferas ópticamente anisótropas (formación). En la Figura 3 se muestra una serie de esquemas e imágenes obtenidas en un microscopio óptico con luz polarizada, de la evolución de una brea de petróleo en su transformación a un coque de baja temperatura, que ayudan a entender los diferentes fenómenos.

Se puede observar que las microesferas anisótropas, una vez formadas, crecen a expensas de la fase isotrópica fluida (crecimiento) y entran en contacto para unirse y dar lugar a esferas de mayor tamaño (coalescencia). El proceso de coalescencia continúa hasta que la fluidez del sistema alcanza

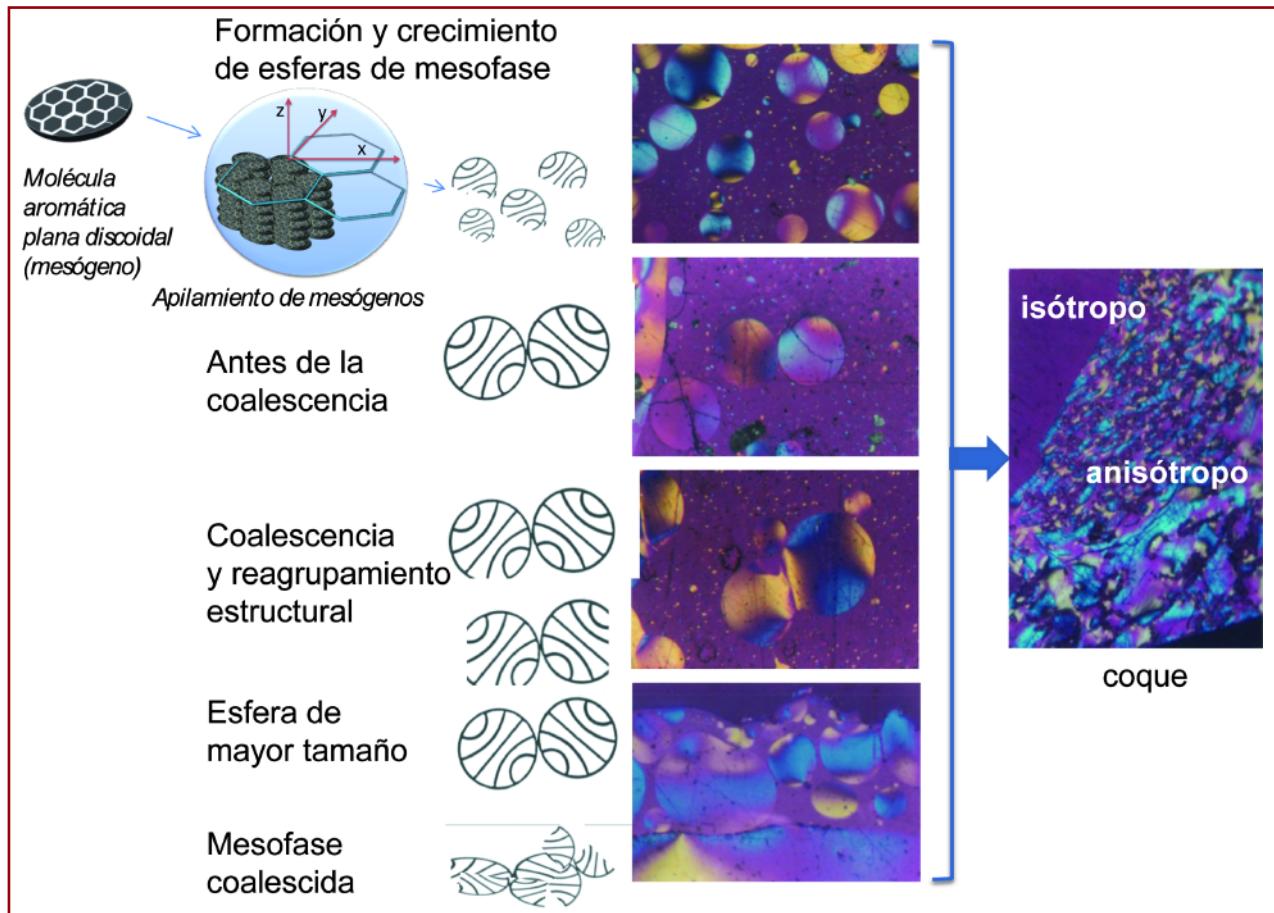


Figura 3. Esquema del proceso de la carbonización de una brea de petróleo a coque anisótropo a través de la formación y evolución de mesofase.

un valor que impide la movilidad, produciéndose progresivamente la solidificación a semicoque –material de carbono grafitizable– con mayor o menor contenido en estructuras cristalinas anisótropas de diferente tamaño y orden cristalográfico, dependiendo fundamentalmente de la composición del precursor (brea o carbón).

La teoría de mesofase ha sido el motor en el desarrollo de una gran variedad de materiales de carbono grafitizables para diferentes aplicaciones a partir de breas de carbón y de petróleo; y en la utilización de la microscopía óptica para el seguimiento de la evolución de la transformación de un precursor a coque en diferentes condiciones de carbonización (temperatura, tiempo de estabilización, velocidad de calentamiento, presión, etc.) y en presencia de inertes internos o externos al precursor.

Volviendo al origen de la teoría de mesofase, no cabe duda de su carácter seductor, pero también de su idoneidad para explicar la etapa plástica por la que pasan ciertos carbones, así como la formación de las diferentes microestructuras cristalinas del coque producido en función de las características del carbón de partida. Sin embargo, es conveniente citar que la formación y evolución de la mesofase, –claramente observada en una capa de carbón metamorfizada por intrusión ígnea y reproducida en el proceso de carbonización de breas en el laboratorio–, no ha sido observada en la experimentación realizada por diferentes grupos de investigación con carbones de diferente rango y propiedades reológicas, salvo en algunos casos marginales. Entre las causas argumentadas, no exentas de controversia, éstas se asocian a los escenarios tan diferentes donde crecen las microsferas y que guardan relación con la diferente composición de las breas y del carbón, con la reactividad molecular de sus componentes durante la condensación aromática, con el mayor número y tamaño de los inertes de la hulla y probablemente, con el pequeño tamaño de las microsferas, próximo al límite de detección del microscopio óptico. No obstante y en la actualidad, el estado intermedio de mesofase que implica cambios físicos y químicos es aceptado en la transformación de carbón a coque por su valor indudable para entender y explicar la formación de algunos constituyentes de la matriz del coque. La abundancia de los diferentes componentes de la textura óptica de un coque se puede cuantificar y calcular un índice numérico denominado índice de textura óptica (OTI), que permite comparar coques de acuerdo al grado de ordenamiento de su estructura y esta-

blecer relaciones con diferentes propiedades. Un valor de OTI alto se corresponde con un coque muy anisótropo y con un alto grado de ordenamiento de sus unidades microcristalinas.

A fin de concluir y considerando de nuevo las estructuras del carbón vegetal y del coque, la diferencia fundamental es que la madera no pasa, al menos en parte, a través de un estado líquido o fluido durante el proceso, dando lugar al carbón vegetal, un material de carbono típicamente no grafitizable. Los dos tipos de materiales de carbono, carbón vegetal (no grafitizable) y coque (grafitizable) pertenecen al grupo de materiales no grafiticos. Tomando el grafito como material de carbono de referencia de orden estructural perfecto, los materiales de carbono no grafiticos se definen como aquéllos que presentan un orden bidimensional de los átomos de carbono dispuestos en láminas planas, pero sin ningún orden cristalográfico medible en la tercera dimensión, con la excepción de un apilamiento más o menos paralelo de las láminas. La diferencia fundamental entre los dos grupos definidos por Rosalind Franklin estriba en la reactividad del precursor y su paso por una etapa fluida, al menos parcialmente, la cual está asociada a la formación de una estructura parcialmente ordenada (grafitizable) o totalmente desordenada (no grafitizable), pero también en la diferente respuesta al tratamiento térmico en atmósfera inerte a alta temperatura (grafitización). Así, los materiales de carbono grafitizables como el coque metalúrgico, se convierten en materiales grafiticos por tratamiento térmico a temperaturas hasta 3.000 °C a presión atmosférica o a presiones inferiores a la atmosférica (grafitización) y esto conlleva una profunda transformación de su estructura y una modificación de sus propiedades.

### 3. ¿Cómo influye la estructura cristalina en las propiedades del coque?

La microestructura cristalina de un coque influye en propiedades tan importantes como la resistencia mecánica y la reactividad a gases oxidantes como el dióxido de carbono. La resistencia mecánica depende básicamente de la estructura porosa del coque: distribución de tamaño de poro, grosor de la pared del poro, grado de fisuración y forma de los poros. Pero para coques con porosidad comparable, las diferencias existentes se pueden asociar a la resistencia de los componentes individuales de la estructura carbonosa y de las uniones entre diferentes componentes en su interfase.



En la Figura 4 se muestran imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de superficies de coque, pulidas y atacadas con ácido crómico a 150 °C durante 1 h, para revelar y perfilar dos tipos de microconstituyentes de la estructura del coque, mosaicos y flujo anisótropo. Hullas coquizables que produzcan coques con una textura óptica de mosaicos con tamaños menores de 10  $\mu\text{m}$  (Figura 4a) tienen una fuerte interconexión a nivel molecular y forman una superficie compacta y resistente, capaz de amortiguar y absorber internamente el impacto, siendo la propagación de fisuras más difícil. Por tanto, este tipo de microestructuras contribuirán a una alta resistencia mecánica. Por el contrario, en los coques con una textura óptica de tipo flujo anisótropo alargado (Figura 4b), las estructuras poliaromáticas actuarán de guía para la propagación de fisuras, debilitando la superficie del coque y facilitando su fractura. Este comportamiento también se espera en superficies del coque que presentan puntos débiles y difusos en la interfase entre componentes.

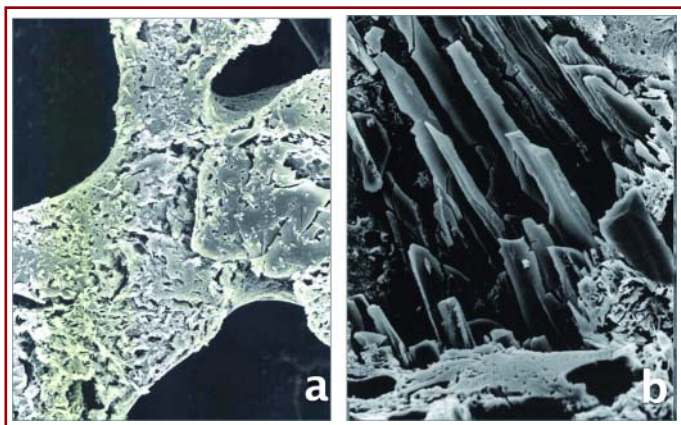


Figura 4. Micrografías de superficies pulidas de coque y con ataque químico obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido, (a) mosaicos; (b) flujo anisótropo (30  $\mu\text{m} = 1.5 \text{ cm}$ ).

Sin embargo, éste no es el comportamiento que estos dos tipos de microestructuras tienen durante el proceso de gasificación en  $\text{CO}_2$  a 1.000-1.100 °C. A medida que disminuye el orden estructural y el tamaño de las unidades cristalinas (de flujo a mosaico), la reactividad en  $\text{CO}_2$  aumenta, ya que aumenta el número de centros activos susceptibles de ser atacados por gases oxidantes como el  $\text{CO}_2$ . Por tanto, la respuesta a la acción del  $\text{CO}_2$  es totalmente contraria a la respuesta mecánica comentada anteriormente.

En el extremo de microestructuras más reactivas se encuentra el carbono isótropo, más desordena-

do y donde sus constituyentes están dispuestos al azar. Un comportamiento similar al de inertinita no fundida en la carbonización (por ej. fusinita).

El orden decreciente de reactividad relativa establecido por Fujita y col. para las microestructuras del coque, cuando efectos catalíticos no están presentes, es:

Inerte > Isótropo > Mosaico > Flujo (reactividad relativa, 3.0:2.8: 1.8: 1.0)

En el coque parcialmente gasificado, la respuesta mecánica es opuesta a la descrita para las estructuras cristalinas antes de reaccionar con el  $\text{CO}_2$ . Las microfisuras y fisuras orientadas generadas en las microestructuras de flujo actúan de agentes de relajación y, en los casos que hay una prolongación de las fisuras, ésta genera la fractura del coque en granos grandes. Así, estos coques son menos reactivos en  $\text{CO}_2$  y más resistentes mecánicamente después de la reacción con  $\text{CO}_2$ . Por tanto, las estructuras de flujo contribuyen a una mayor estabilidad en  $\text{CO}_2$  y a una resistencia del coque parcialmente gasificado más alta.

Estas consideraciones sobre la respuesta de las microestructuras cristalinas del coque se deducen de los numerosos estudios microscópicos de coques procedentes de la zona de toberas y de coques procedentes de diferentes carbones con diferentes texturas ópticas, antes y después de una gasificación parcial con  $\text{CO}_2$ .

Puesto que las distintas estructuras cristalinas que constituyen un coque resultan tener un comportamiento contrario en resistencia mecánica y reactividad frente a gases oxidantes, es obvio que el coque "ideal/óptimo" deberá llegar a un equilibrio entre estructuras cristalinas de tamaño pequeño (resistentes mecánicamente pero a la vez reactivas frente a gases oxidantes) y tamaño más grande (poco resistentes mecánicamente pero menos reactivas frente a gases oxidantes).

Lo anteriormente expuesto, por su sencillez, puede dar la impresión de que se trata de fenómenos sencillos. Nada más lejos de la realidad, el papel que juegan los defectos estructurales localizados en las fronteras de los mosaicos, las interfases entre los diferentes componentes y entre componente-inertes, la distribución de la porosidad en la matriz son factores que no se pueden obviar al referirse a la resistencia mecánica de un coque. Igualmente, la presencia de impurezas inorgánicas con capacidad para catalizar la reacción de Boudouard da lugar a coques más reactivos de lo esperado.

#### 4. ¿Cuál es la relación de la microestructura del coque y las características de las hullas?

Como se ha comentado anteriormente, no todos los carbones son adecuados para la obtención de coque, pero además las características de la hulla utilizada le confiere al coque su estructura carbonosa y porosa y, por tanto, se puede obtener un amplio abanico de coques con una microestructura dominante en función del carbón de partida, manteniendo el diseño de los hornos donde se realice el proceso, las condiciones experimentales y la preparación de la hulla o mezcla de hullas coquizables. Se estima que la selección adecuada de los carbones en la mezcla puede contribuir entre un 70 y 80 % de la calidad del coque.

En general, a medida que el rango del carbón aumenta la estructura del coque es más ordenada y las unidades de mayor tamaño. Antes de continuar es preciso establecer lo que se entiende por rango del carbón y los parámetros que lo definen. El rango de un carbón se define como el grado de transformación o evolución que ha sufrido el depósito vegetal como consecuencia de su enterramiento a lo largo de dilatados períodos geológicos, bajo condiciones de temperatura y presión crecientes. Lignito, hulla o carbón bituminoso y antracita corresponden a sucesivas etapas en la transformación de la materia orgánica de los fragmentos vegetales, a través de las cuales adquieren progresivamente una riqueza mayor en carbono, una reducción en componentes volátiles y un aumento de la reflectancia de la vitrinita (la vitrinita es uno de los tres grupos de macerales que constituyen la materia orgánica del carbón -vitrinita, liptinita e inertinita). A mayor grado de evolución, mayor reflectancia de la vitrinita ( $R_o$ ) y menor contenido en materia volátil (MV), como consecuencia de las transformaciones químicas sufridas en su formación (Figura 5).

En la Figura 6 se muestra la proporción de tres de las microestructuras cristalinas (isótropo, mosaico y flujo), calculadas en una base libre de inertes, en coques de diferente rango, que en principio se consideran coquizables. Los parámetros de rango varían entre 0.7-1.7% para la reflectancia de la vitrinita y entre 15 y 37% en materia volátil. Carbones de bajo rango experimentan una solidificación prematura de la masa fluida, debido a la alta reactividad del medio, que ocurre antes de que las esferas de mesofase alcancen 1-2  $\mu\text{m}$ , dando un coque totalmente isótropo. Al aumentar el rango, las textu-

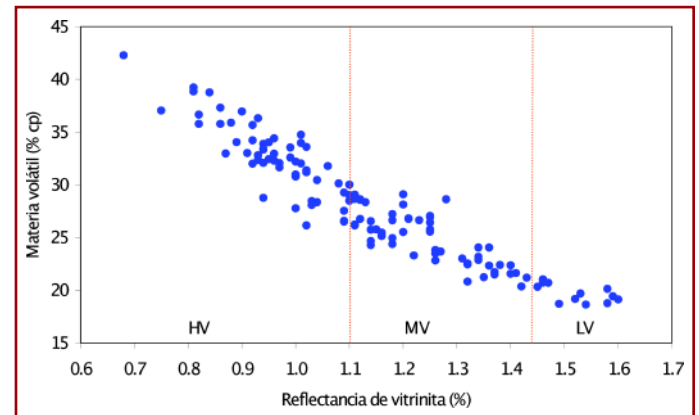


Figura 5. Relación entre reflectancia de la vitrinita y contenido en material volátil (parámetros de rango de carbones). Contenido en materia volátil alto (HV), medio (MV) y bajo (LV); cp: expresado en una base seca y libre de cenizas.

ras tipo mosaicos de diferente tamaño llegan a formarse, dominando la textura óptica del coque (carbones con  $R_o = 1.17$  y  $1.42\%$ ), y disminuyendo para los de alto rango a expensas de una mayor proporción de estructuras tipo flujo.

Buscando el equilibrio entre la microestructura del coque y la respuesta al tratamiento mecánico y a la acción del  $\text{CO}_2$  a alta temperatura, los carbones con materia volátil entre 20 y 26% ( $R_o = 1.4$ - $1.1\%$ ) darán un buen coque. Pero no sólo es el rango del carbón, lo que define su idoneidad para la obtención de un coque de calidad, sino que su utilización en la preparación de mezclas estará condicionada por un conjunto de características que se resumen en la Figura 7.

Individualmente, y de forma general, carbones al-

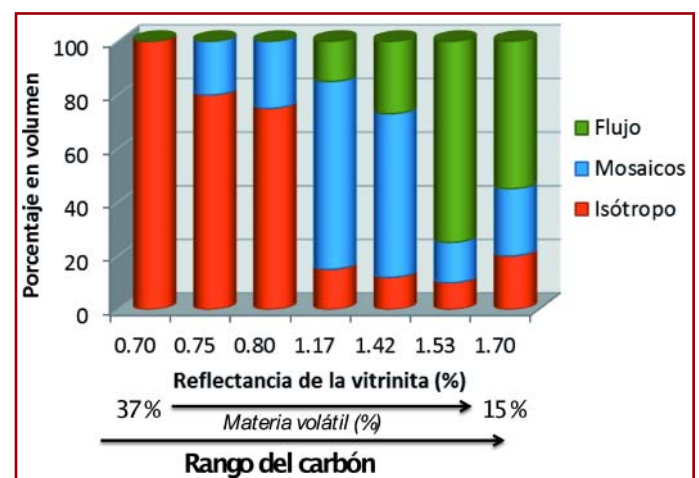


Figura 6. Microestructuras cristalinas de coques producidos a partir de carbones de diferente rango. Adaptada de Loison y col, 1989.



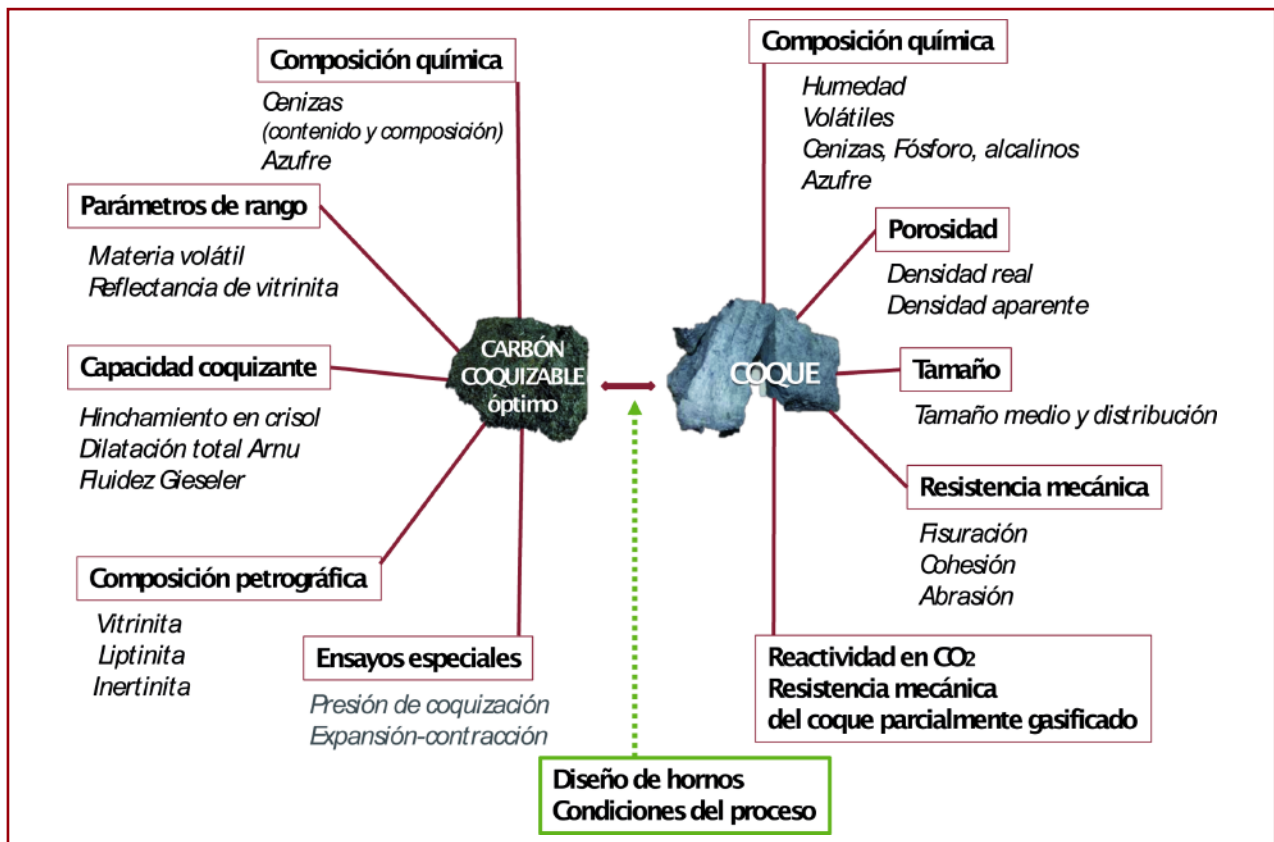


Figura 7. Conjunto de características de hullas coquizables y de coques metalúrgicos.

tos en volátiles aportan fluidez, contribuyen a una buena contracción en la etapa post-plástica, pero producen un coque poroso, poco estructurado y resistente. Por el contrario, los carbones con bajo contenido en volátiles y fluidez aportan resistencia, pero experimentan un hinchamiento alto y pueden generar presiones excesivas sobre la pared del horno y dificultar la operación de deshornado.

En la actualidad, debido a razones técnicas, estratégicas y económicas, se utilizan mezclas homogéneas constituidas por carbones de diferente rango, composición química y petrológica, propiedades reológicas y comportamiento durante el proceso para obtener un coque de la calidad requerida.

### Bibliografía

Apraiz Barreiro J. (1978), Fabricación de hierro, aceros y fundiciones, Urmo SA, Bilbao (España).  
 Birat J.P. (2011). CO<sub>2</sub>-lean steelmaking: ULCOS, other international programs and emerging concepts, 6th European Coke and Ironmaking Congress, pp. 1-6.  
 Brooks J.D., Taylor G.H. (1965). The formation of graphitizing carbons from the liquid phase. Carbon 3 185-193.  
 Couch G.R. (2002). Metallurgical coke production, IEA Coal Research, Reino Unido, 88 págs.

Díez M.A., Álvarez R., Barriocanal C. (2002). Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for cokemaking, Int. J. Coal Geology 50, 389-412.  
 Fujita H., Hijiriyama M., Nishida S. (1983). Gasification reactivities of optical textures of metallurgical cokes, Fuel 62, 875-879.  
 Korthas B., Peters M., Schmöle P. (2005). Back to the future. Ideas for new blast furnace concepts. (The future of the blast furnace process - Visions to reduce CO<sub>2</sub> emissions), 5th European Coke and Ironmaking Congress.  
 Loison R., Forch P., Boyer A. (1989). Coke Quality and Production, Butterworths, Londres, Reino Unido.  
 Marsh H., Clarke D.E. (1986). Mechanisms of formation of structure within metallurgical coke and its effects on coke properties. Erdöl und Kohle Erdgas Petrochemie 39, 113-122.  
 Marsh H., Díez M.A. (1994). Mesophase of Graphitizable Carbons in Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers, (V.P. Shibaev and L. Lui, Eds.), Springer-Verlag, Capítulo 7, pp. 231-257.  
 Mott R.A. (1965). The triumphs of coke, The Coke Oven Managers' Association (COMA) Year Book, Mexborough, pp. 235-289.  
 Pajares J.A., Díez M.A. (2005). Coal and Coke. En: Encyclopedia of Analytical Science, 2nd Edition; Worsfold J.P.; Townshend A., Poole C.F. (Eds.). Elsevier, Oxford, Reino Unido, p. 182-197.  
 Patrick J.W., Wilkinson H.C., (1981). Coke reactivity, The Coke Oven Managers' Association (COMA) Year-Book, Mexborough, Reino Unido, pp. 191-220.  
 Reeve DA (2000). Coke production and the impact of environmental legislation, IEA Coal Research, Reino Unido, 74 págs.  
 Taylor, G.H. (1976). Development of optical properties of coke during carbonization. Fuel 40, 465 472.