

Evaluación de la desmineralización química de semiantracitas provenientes de minas ubicadas en Boyacá y Santander (Colombia)

Evaluation of the chemical demineralization of semianthracites from mines located in Boyacá and Santander (Colombia)

DOI: <http://doi.org/10.17981/ingecuc.15.2.2019.05>

Artículo de Investigación Científica. Fecha de Recepción: 24/09/2018. Fecha de Aceptación: 04/05/2019.

Wilmer Alexander Lugo Martínez 

Universidad del Atlántico. Barranquilla (Colombia)
wlugo@mail.uniatlantico.edu.co

Huber Yesid Avila Rios 

Universidad del Atlántico. Barranquilla (Colombia)
yehuyesid@hotmail.com

Marley Cecilia Vanegas Chamorro 

Universidad del Atlántico. Barranquilla (Colombia)
marleyvanegas@mail.uniatlantico.edu.co

Alberto Albis Arrieta 

Universidad del Atlántico. Barranquilla (Colombia)
albertoalbis@mail.uniatlantico.edu.co

Marco Antonio Ardila Barragán 

Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja (Colombia)
marco.ardila@uptc.edu.co

Para citar este artículo:

Wilmer Alexander Lugo-Martínez; Huber Yesid Avila-Rios; Marley Cecilia Vanegas-Chamorro; Alberto Albis-Arrieta; Marco Antonio Ardila-Barragán. "Evaluación de la desmineralización química de semiantracitas provenientes de minas ubicadas en Boyacá y Santander (Colombia)" *INGE CUC*, vol. 15, no. 2, pp. 47-55, 2019. DOI: <http://doi.org/10.17981/ingecuc.15.2.2019.05>

Resumen

Introducción– El uso no energético de carbones de alto rango (antracitas) tiene un gran potencial en industrias tales como la metalurgia y en la síntesis de nuevos materiales carbonosos. Sin embargo, antes de su uso en estas aplicaciones, estos deben ser tratados para eliminar impurezas o compuestos no deseados.

Objetivo– Evaluar la eficiencia del proceso de desmineralización química de semiantracitas mediante el uso de diferentes ácidos variando las condiciones de operación del proceso.

Metodología– Se realizó la caracterización química de dos muestras: Boavita (B) y Capitanejo (C) provenientes de minas de Boyacá y Santander (Colombia), respectivamente. Se evaluó la remoción de cenizas y materia mineral de las muestras utilizando [HCl] = 5M, HF 40% y HCl 38% a dos diferentes tiempos de reacción (45 y 60 minutos) y dos tamaños de partícula del material (250 y 500 μm).

Resultados– Los valores mínimos de contenido de cenizas (bs) alcanzados mediante el proceso de desmineralización para las muestras B y C, fueron 0,65 y 0,76% respectivamente, los cuales se obtuvieron con tamaño de partícula de 250 μm y 60 minutos de exposición en cada uno de los ácidos empleados en este estudio.

Conclusiones– A menor tamaño de partícula se incrementa la superficie de contacto y mejora el grado de desmineralización, independientemente del tiempo de exposición a los ácidos. La eficiencia del beneficio químico muestra rendimientos en la reducción de silicatos, aluminatos y aluminosilicatos al 100%, mientras que para minerales férricos está por encima del 50%.

Palabras clave– Antracitas; beneficio químico; materia mineral; desmineralización; ácido clorhídrico; ácido fluorhídrico.

Abstract

Introduction– The non-energy use of high-range carbons (anthracite) has great potential in industries such as metallurgy and in the synthesis of new carbonaceous materials. However, before being used in these applications, they must be treated to remove impurities or unwanted compounds.

Objective– To evaluate the efficiency of the process of chemical demineralization of semianthracites through the use of different acids varying the operating conditions of the process.

Method– Two samples were chemically characterized: Boavita (B) and Capitanejo (C) from the Boyacá and Santander (Colombia) mines, respectively. Ash and mineral matter removal from the samples was evaluated using [HCl] = 5M, HF 40% and HCl 38% at two different reaction times (45 and 60 minutes) and two particle sizes of the material (250 and 500 μm).

Results– The minimum values of ash content (bs) reached through the demineralization process for samples B and C, were 0.65 and 0.76% respectively, which were obtained with a particle size of 250 μm and 60 minutes of exposure in each of the acids used in this study.

Conclusions– A smaller particle size increases the contact surface and improves the degree of demineralization, regardless of the time of exposure to acids. The efficiency of the chemical benefit shows yields in the reduction of silicates, aluminates and aluminosilicates to 100%, while for ferric minerals it is above 50%.

Keywords– Anthracite; chemical beneficiat; mineral matter; demineralization; Hydrochloric acid; Hydrofluoric acid.

I. INTRODUCCIÓN

La antracita es el carbón mineral de más alto rango por su alto contenido de carbono fijo y menor contenido de humedad, ceniza y materia volátil. Se subdivide en tres categorías a saber: meta-antracitas, antracitas y semi-antracitas, siendo esta última la de menor contenido de carbono. Tienen por lo general iguales o superiores a 86% en masa de carbono, el cual se encuentra distribuido en una estructura macromolecular de anillos aromáticos condensados, formando grandes unidades enlazadas por grupos aromáticos principalmente, confiriéndole un cierto grado de orden estructural [1]. Por el alto contenido de carbono y baja proporción de cadenas alifáticas, se puede considerar como una excelente alternativa para la producción de materiales de carbono con mayor valor agregado.

Infortunadamente, los yacimientos de carbón poseen constituyentes inorgánicos e impurezas que pueden afectar o perjudicar el comportamiento de ese combustible fósil durante los procesos de transformación a los que se expone para poder aprovechar a nivel industrial, razón por la cual se deben beneficiar. Los procesos de beneficio del carbón se realizan para reducir contenidos de materia mineral e inerte de su estructura, y por tanto mejorar sus propiedades fisicoquímicas. Las tecnologías de beneficio incluyen las tecnologías físicas, químicas, fisicoquímicas y de bio-beneficio. Los métodos físicos son separación por gravedad y separación magnética. Los métodos químicos son lixiviación química por ácido o álcali, mientras que los métodos fisicoquímicos son la flotación y la aglomeración. Las tecnologías de bio-beneficio se logran mediante el uso de bacterias específicas. A veces la combinación de dos o tres tecnologías de beneficio son necesarias para lograr una limpieza efectiva de carbones [2]. El beneficio físico del carbón se basa en las diferencias de las propiedades físicas de la materia orgánica con respecto a la materia mineral. Como ejemplos se mencionan la molienda, el tamizado, el uso de ciclones e hidrociclones, separación en medios densos, gravimetría, flotación, entre otras. Las ventajas y limitaciones de estas técnicas se definen de acuerdo a la propiedad física que se manipula o de la aplicación que se requiera [3].

Por otra parte, los procedimientos de beneficio químico se aplican cuando se requiere solubilizar constituyentes minerales presentes en el carbón o para transformarlos a formas solubles para facilitar su extracción [4]. La diferencia más notable entre los procesos de tratamiento, es que mediante el procedimiento químico ocurren cambios en la estructura del carbón debido a la acción de agentes desmineralizantes, mientras con el físico no; adicionalmente, la limpieza física resulta eficiente en la remoción de materia mineral y parte del azufre inorgánico; por esta razón, la mayoría de técnicas de beneficio

químico se emplean principalmente para la reducción de azufre y otros elementos presentes en mayor proporción, tales como; Si, Na, K, Al, Fe, Ca y Mg que se encuentran enlazados o interactuando químicamente con la estructura del carbón [3], [5], [6].

Debido a la baja desmineralización lograda a través del uso de técnicas físicas de beneficio para eliminar del carbón la mayoría de las impurezas, los procesos químicos son frecuentemente empleados. El esquema general seguido para limpiar el carbón involucra la lixiviación, teniendo en cuenta una variedad de condiciones que dependen de la composición del carbón que será tratado. El empleo de soluciones ácidas y alcalinas ha demostrado ser eficaz para reducir cantidades significativas de materia mineral. Los procesos de desmineralización, ya sean aplicados de forma independiente o después de los procesos de limpieza física, han sido ampliamente explorados para la producción de carbón limpio y ultra limpio [7].

La revisión exhaustiva de la literatura científica, muestra como la desmineralización del carbón puede mejorarse mediante los procesos de desmineralización química. Varios autores han estudiado la desmineralización de carbones con bajo contenido de materia mineral para obtener materiales carbonosos ultra limpios [3] [4] [6] [8] [17]. En esta investigación, se empleó un beneficio químico con HCl 5M, HF 40% y HCl 38% a dos diferentes tiempos de reacción (45 y 60 minutos) y dos tamaños de partícula (250 y 500 μm) de dos semi-antracitas con el fin de evaluar la eficiencia del proceso desmineralización química mediante el uso de estos ácidos variando las condiciones de operación del proceso de cara a la obtención de materiales con mayor valor agregado.

II. METODOLOGÍA

A. Origen de las muestras

Para realizar este trabajo se utilizaron dos muestras de semi-antracitas colombianas denominadas Boavita (B) y Capitanejo (C); provienen de las minas El Sauzal ubicada a 18 km del municipio de Boavita (Boyacá, Colombia) y San Luis en jurisdicción del municipio El Carmen de Chucurí (Santander, Colombia). Se seleccionó este tipo de carbón por el alto contenido de carbono fijo, bajo contenido de materia volátil y propiedades no aglomerantes, ideal para la obtención de nuevos materiales carbonosos.

B. Preparación de las muestras

La muestra B se recibió con tamaño de partícula entre 0 y 2 mm, y la muestra C entre 2 y 6 mm. La preparación mecánica de los carbones se realizó a partir de muestras representativas, para caracterización bajo normas ASTM, y para el proceso de beneficio químico reduciéndolas a tamaños entre 500 y 200 μm , y por debajo de 250 μm .

C. Caracterización de las muestras

La caracterización se llevó a cabo mediante análisis próximo para determinar humedad, cenizas, materia volátil y carbono fijo (normas ASTM D3172 a D3175); análisis último para determinar C, H, N y O (norma ASTM D3176); determinación de azufre total (norma ASTM D4239); y determinación de poder calorífico (norma ASTM D5865); también se realizó la caracterización de la materia orgánica mediante la técnica de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) por transmitancia y de la materia inorgánica utilizando la técnica de Fluorescencia de Rayos X (XRF) directamente en las muestras de carbón.

D. Beneficio químico (Tratamiento de desmineralización)

Las semi-antracitas se sometieron a tratamientos de desmineralización química utilizando ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico. Este tratamiento de desmineralización profunda se realizó según la Norma ISO 602 (temperatura de reacción de $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$, y relación carbón (g) – agente desmineralizante de 1:4 para HCl 5M y HF 40% y 1:5 para HCl 38%). Posteriormente los residuos se lavaron con agua hasta alcanzar un pH mayor a 4.5. El mezclado y el control de la temperatura se realizaron en un ultrasonido Branson M2800 CPX-HE.

Para determinar las mejores condiciones de desmineralización se consideraron dos variables de estudio: tiempo de reacción y tamaño de partícula. Los valores de tiempo empleado fueron de 45 y 60 minutos, mientras que el tamaño de partículas fue de 250 y 500 μm . Usando estos factores y niveles se realizó un diseño de experimento factorial 2^2 con bloques aleatorios con el porcentaje final de cenizas en el carbón como respuesta.

Los resultados del beneficio químico se analizaron utilizando la correlación de Parr, siguiendo la metodología planteada en la norma ASTM D388-18a. La correlación de Parr (1) se usa para estimar la materia mineral presente en carbones mediante el porcentaje de cenizas y el porcentaje de azufre total presente en las muestras de partida y desmineralizadas [9].

$$\text{MM} = 1.08A + 0.55S \quad (1)$$

En (1), A y S corresponden a los porcentajes de cenizas y azufre total determinados por las normas ASTM D3174 y D4239, respectivamente. Esta correlación supone que los minerales de arcilla, con un contenido medio de agua aguada hidratación del 8%, y la pirita, que contiene esencialmente todo el azufre, son los únicos grupos minerales que se consideran presente en las muestras de forma apreciable. También, para esta correlación se suponen las siguientes reacciones durante la combustión: los grupos hidroxilo de los minerales arcillosos se desprenden a la atmósfera, el azufre se convierte en dióxido de azufre volátil y la pirita se descompone en óxido de hierro el cual se retiene en las cenizas [9]. La

correlación de Parr intenta corregir la ceniza y el azufre medidos para estas reacciones ajustando su masa a la de los minerales originales en la muestra estudiada.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Caracterización general

En la Tabla 1 se presentan los resultados de los análisis de las semi-antracitas de partida B y C, realizados siguiendo las normas ASTM. De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede apreciar como las semi-antracitas estudiadas son bastante similares. En el análisis elemental, la diferencia no supera el 0.5% de masa entre ambas muestras, aunque estas tengan sus orígenes en yacimientos diferentes. El contenido de azufre se encuentra entre el 1 y 2%. Cabe destacar el bajo contenido de humedad, cenizas y de material volátil de las muestras, lo que puede ser atribuido al hecho de ser carbones de alto rango.

TABLA 1. CARACTERIZACIÓN GENERAL EN BASE SECA DE LAS MUESTRAS ESTUDIADAS.

Análisis/Parámetro	Boavita	Capitanejo
Análisis próximo (%m)		
Humedad	1.92	1.17
Cenizas	9.03	10.62
Materia Volátil	13.11	11.75
Análisis Elemental (%m)		
Carbono	81.06	80.94
Hidrógeno	3.41	3.33
Nitrógeno	1.53	1.48
Oxígeno	14.00	14.25
Azufre	1.72	1.36
Poder Calorífico (BTU)		
Poder Calorífico	13779	13691

Fuente: Autores.

Teniendo en cuenta el análisis elemental realizado a las muestras, se puede decir que el contenido en carbono es levemente menor al esperado por ser una semi-antracita [1], también se puede destacar los porcentajes en masa de los elementos más combustibles de las muestras (C y H), dando como resultado 81.06% y 3.41% respectivamente para Boavita, mientras que para Capitanejo los valores fueron 80.94% y 3.33%.

B. Caracterización de minerales

En la Tabla 2 se muestran los resultados de los análisis de materia mineral de las dos semi-antracitas estudiadas. La semi-antracita C posee un contenido de silicio un poco mayor, siendo habitual en carbones de este tipo que este sea el elemento inorgánico presente en mayor proporción en ambas muestras, seguido del aluminio y el hierro. La relación Si/Al es cercana en ambas semi-

TABLA 2. CONTENIDO DE ELEMENTOS PRESENTES EN LAS CENIZAS DE LAS MUESTRAS DE ANTRACITAS SIN DESMINERALIZAR EN FORMA DE ÓXIDOS (PORCENTAJE).

	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SrO	BaO	MnO ₂
B	0.96	54.980	21.426	1.01	17.786	0.940	0.534	1.107	0.417	0.401	0.063	0.050	0.032
C	0.54	58.96	21.11	1.13	12.07	0.52	1.87	0.65	0.24	0.21	0.04	0.04	0.03

Fuente: Autores.

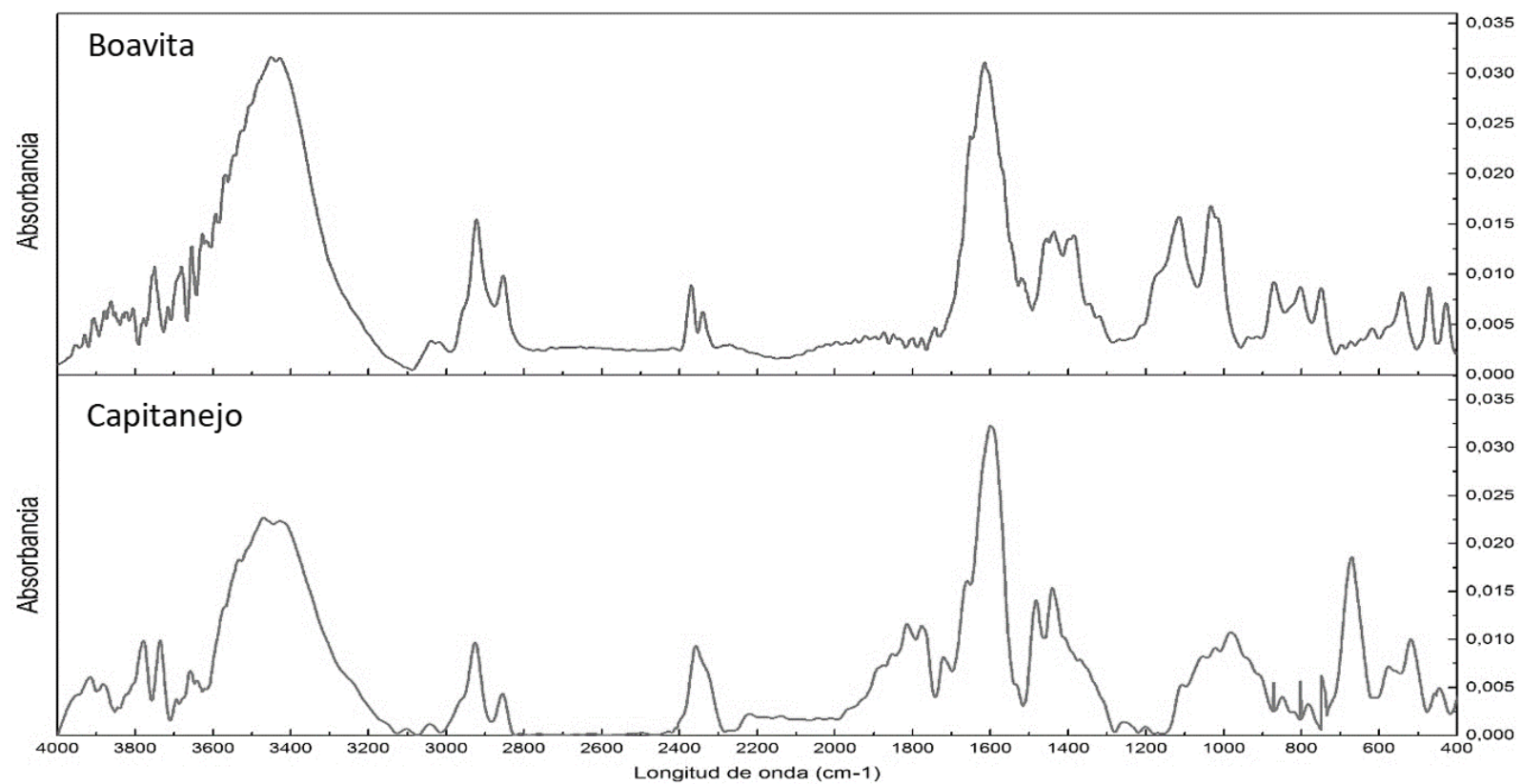


Fig. 1. Espectros infrarrojos para las muestras B y C de antracitas.

Fuente: Autores.

antracitas sugiriendo la presencia de proporciones similares de silicio combinado en forma de arcillas y no combinado en forma de cuarzo para ambas. Se puede observar también que las concentraciones de óxidos de Ca, K, P, Sr, Na y S son aproximadamente el doble en B; la concentración del óxido de magnesio en C es aproximadamente 3.5 veces la concentración de B. Los contenidos de Ba y Mn se pueden considerar comparables en ambas muestras.

C. Caracterización de las muestras de partida por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la Fig. 1 se presentan los espectros infrarrojos de las semi-antracitas de partida B y C. Los espectros de ambas muestras presentan bandas poco intensas en el intervalo de número de ondas comprendido entre 3694 y 3625 cm⁻¹, las cuales se encuentran asociadas con vibraciones de tensión del enlace O-H unido a especies de aluminio en arcillas. También se observa la banda característica de la vibración de tensión del grupo SiO-H o enlaces silanol [10]. Los grupos silanol contribuyen a las bandas de vibraciones de tensión de enlaces O-H, las cuales pueden aparecer entre 3700 y 3200 cm⁻¹.

En los espectros aparecen dos picos muy intensos a 3450 y 3428 cm⁻¹ para B y 3472 y 3430 cm⁻¹ para C, correspondientes a las vibraciones de tensión de los enlaces de hidrógeno de los hidroxilos presentes en forma de grupos carboxilos, fenol o alcohol [11]. La presencia de estas bandas en el espectro indica que en la muestra hay grupos hidroxilo o combinaciones de estos, así como agua presente en la muestra como humedad intrínseca o absorbida durante la preparación de la pastilla con KBr [12].

Se puede observar un pico de baja intensidad en aproximadamente 3030 cm⁻¹ en ambas muestras, el cual es característico de vibraciones de tensión C-H en compuestos aromáticos. En esta zona también se pueden encontrar bandas correspondientes a vibraciones de tensión C-H de alquenos, al igual que las vibraciones de tensión O-H y N-H. Sin embargo, las bandas que deben presentarse para esos dos últimos enlaces deben ser mucho más anchos, por lo que se podría intuir que esta banda corresponde a las vibraciones de tensión C-H en aromáticos. El grupo metilo (CH₃) provoca dos vibraciones de tensión C-H, una simétrica y otra asimétrica en las longitudes de onda próximas a 2850 y 2960 cm⁻¹ respectivamente. El grupo metileno (CH₂) también posee vibraciones simétrica y asimétrica. Estas vibraciones

se encuentran aproximadamente en las longitudes de ondas 2922 y 2855 cm^{-1} respectivamente [Referencia]. En los espectros se puede apreciar que ambas muestras presentan las cuatro vibraciones de tensión siendo en B más intensa que en C.

La zona del espectro comprendida entre los números de onda 2000 a 1700 cm^{-1} es característica del grupo funcional carbonilo presente en compuestos tales como aldehídos ($-\text{CHO}$), cetonas ($\text{C}=\text{O}$), ácidos carboxílicos ($-\text{COOH}$), ésteres ($-\text{CO}-\text{O}-$), aminas ($-\text{CO}-\text{N}$), anhídridos ($-\text{CO}-\text{C}-\text{CO}-$), etc. [10]. Se puede apreciar en la Fig. 1 que en el espectro de C se encuentran bandas características que no se observan en el espectro de B, esto sugiere que C posee más grupos funcionales del tipo carbonilo y sus conjugaciones, que no se encuentran presentes en B. Se pueden observar bandas de baja intensidad en el intervalo 1800–1700 cm^{-1} en B y bandas de alta intensidad en C características de las lactonas debido a la tensión de sus grupos $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}-\text{O}$. La banda característica para las vibraciones de tensión de la lactona se presenta entre las longitudes de onda 1840–1815 cm^{-1} , podría decirse que en la muestra C hay presencia de estos grupos, lo cual no sucede con B ya que las bandas presentes son muy débiles y pueden ser por presencia de estas especies o ruido externo que afecta la medición [13].

La banda más definida en los espectros infrarrojos es la ubicada a 1600 cm^{-1} y se atribuye principalmente a la vibración de tensión de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ en anillos aromáticos. Cuando el anillo es sustituido por grupos alquil, en la banda a 1600 cm^{-1} aparece un hombro a aproximadamente 1580 cm^{-1} . En los espectros de ambas muestras no se logran apreciar estos hombros [14].

Las bandas comprendidas entre los números de onda 1470–1365 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ de los compuestos alifáticos. Ambas muestras presentan una sola banda en común en esta región la cual se encuentra aproximadamente a 1434 cm^{-1} y podría atribuirse tanto a vibraciones de deformación de enlaces $\text{C}-\text{H}$ en alifáticos, principalmente

alcanos como a la presencia de aniones CO_2 presentes en compuestos como la calcita. La muestra B, presenta una banda a 1382 cm^{-1} la cual posiblemente corresponda a la vibración de tensión simétrica $\text{C}-\text{H}$ del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) en cadenas alifáticas. La muestra C presenta una banda definida a 1480 cm^{-1} y puede asociarse con vibraciones de tensión asimétrica $\text{C}-\text{H}$ del grupo metilo ($-\text{CH}_3$) en cadenas alifáticas [10].

En la última zona del espectro (1300–400 cm^{-1}) de ambas muestras, se encuentra una superposición de bandas de componentes orgánicos e inorgánicos lo cual resulta ser negativo para esta técnica considerando que se busca caracterizar la materia orgánica presente en las muestras. En esta zona se encuentran bandas en las dos muestras, las cuales pueden corresponder a vibraciones de tensión del enlace $\text{C}-\text{O}$ en alcoholes, vibraciones de tensión del enlace asimétrico $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ en éteres y vibraciones de tensión simétricas $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ en ésteres o vibraciones de tensión del enlace $\text{Si}-\text{O}$ o vibraciones de tensión asimétrica de la cadena $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ en minerales como cuarzo y silicatos tales como la Kaolinita e Illita [13].

En el intervalo 900-700 cm^{-1} hay tres bandas definidas para B y C las cuales se encuentran aproximadamente a 869, 803 y 746 cm^{-1} las cuales se atribuyen a las vibraciones de deformaciones fuera del plano de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ en compuestos aromáticos. En la última zona del espectro comprendida entre 650 y 400 cm^{-1} , se presentan bandas que se atribuyen a vibraciones de constituyentes de la materia mineral de las muestras tales como arcillas y cuarzo.

D. Beneficio químico (Tratamiento de desmineralización)

La nomenclatura de las muestras estudiadas se consideró de la siguiente manera: todas las muestras se indentifican con la letra “C” seguida de tres números indicativos siendo el primer subíndice es 0 para Boavita y 1 para Capitanejo, el subíndice 2 es 0 para el menor tamaño de partícula 250 μm y 1 para el mayor 500 μm . El tercer subíndice es 0 para el menor tiempo 45 min y es 1 para el mayor tiempo 60 min.

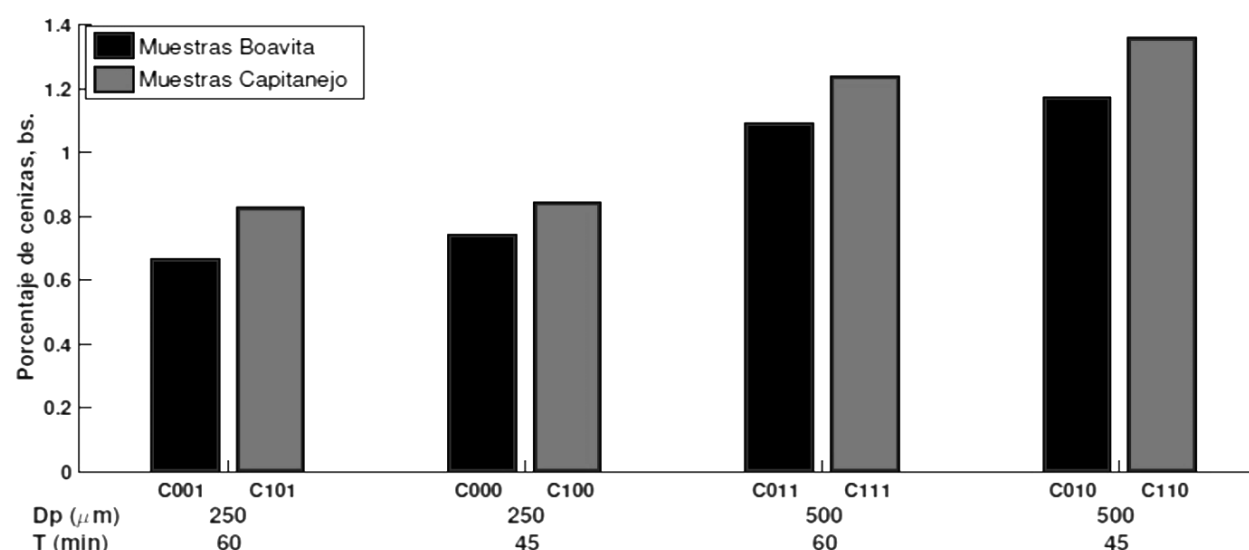


Fig. 2. Porcentaje de cenizas para las muestras de carbones desmineralizados.

Fuente: Autores.

La Fig. 2 ilustra el comportamiento que tiene el porcentaje de cenizas en las muestras cuando se modifican las variables de entrada (tamaño de partícula y tiempo) en los tratamientos químicos. Se puede apreciar que existe una tendencia similar para las cenizas sin importar la procedencia de la misma. Al disminuir el tamaño de partícula también disminuye el porcentaje de cenizas presente en las muestras desmineralizadas, destacándose que las muestras con tamaños de partículas de 500 μm poseen un porcentaje de cenizas por encima del 1% mientras que las de tamaño de partícula de 250 μm poseen un porcentaje de cenizas por debajo de 0.9%.

El efecto del tiempo no es muy apreciable para las muestras tratadas, viéndose una diferencia en las cenizas para B tan solo de 0.07% y de 0.08% para las muestras de 250 y 500 μm respectivamente, para los tiempos de 60 y 45 minutos. Para el caso de las muestras de C, se obtuvo una diferencia del 0.12% para las cenizas de las muestras de 500 μm a 60 y 45 minutos, sin embargo, es tan solo del 0.016% para las muestras con un tamaño de partícula de 250 μm . Esto indica que el efecto del tiempo no es relevante cuando el tamaño de partícula disminuye en las muestras provenientes de C.

Con el software estadístico STATGRAPHICS Centurión XVI.I se encontró un modelo matemático que correlaciona la variable dependiente o de respuesta (Y) con las variables independientes o de entrada (X_1 , X_2) de la forma como se muestra en la ecuación 2. Los coeficientes b para las muestras de B y C se encuentran tabulados en la Tabla 3.

$$(1/Y) = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 \quad (2)$$

TABLA 3. COEFICIENTES DEL MODELO DE REGRESIÓN PARA EL BENEFICIO QUÍMICO.

Coefficientes	B	C
b_0	1,15941	0,994414
b_1	-0,26138	-0,209146
b_2	0,0454672	0,0190012
b_{12}	-0,0243415	0,00569583

Fuente: Autores.

En la Tabla 4 y Tabla 5 se presenta un resumen de los resultados del ANOVA realizado a los modelos obtenidos. Aquí, las magnitudes de los coeficientes del modelo indican la contribución de cada término en el valor de la variable de salida; esto se corrobora teniendo en cuenta la significancia de cada término respecto a cada valor de la razón F.

A manera de ejemplo, se observa que para las muestras de Boavita (Tabla 4), el valor de la razón F correspondiente a la variable A (tamaño de partícula) excede 33 veces la magnitud de la razón F de la variable B (tiempo), indicando que la variable A es la más influyente en la eficiencia del método de remoción de la materia mineral. Este comportamiento también se evidencia para las muestras de Capitanejo al observar la Tabla 5, donde el valor de F para la variable A es 46 veces mayor que el valor F para la variable B. De la misma forma, los coeficientes de la Tabla 3 muestran que b_1 es mayor que los coeficientes b_2 y b_{12} , corroborando lo anteriormente expuesto.

TABLA 4. ANOVA PARA EL MODELO DE REGRESIÓN PARA EL BENEFICIO QUÍMICO DE LA ANTRACITA B.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor P
A: Diámetro de partícula	0,546558	1	0,546558	39,57	0,0033
B: Tiempo	0,0165381	1	0,0165381	1,20	0,3353
AB	0,00474007	1	0,00474007	0,34	0,5894
Error total	0,0552432	4	0,0138108		
Total (corr.)	0,623079	7			

Fuente: Autores.

TABLA 5. ANOVA PARA EL MODELO DE REGRESIÓN PARA EL BENEFICIO QUÍMICO DE LA ANTRACITA C.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor P
A: Diámetro de partícula	0,430917	1	0,430917	11,99	0,0258
B: Tiempo	0,00940506	1	0,00940506	0,26	0,6359
AB	0,00552826	1	0,00552826	0,15	0,7149
Error total	0,14378	4	0,035945		
Total (corr.)	0,58963	7			

Fuente: Autores.

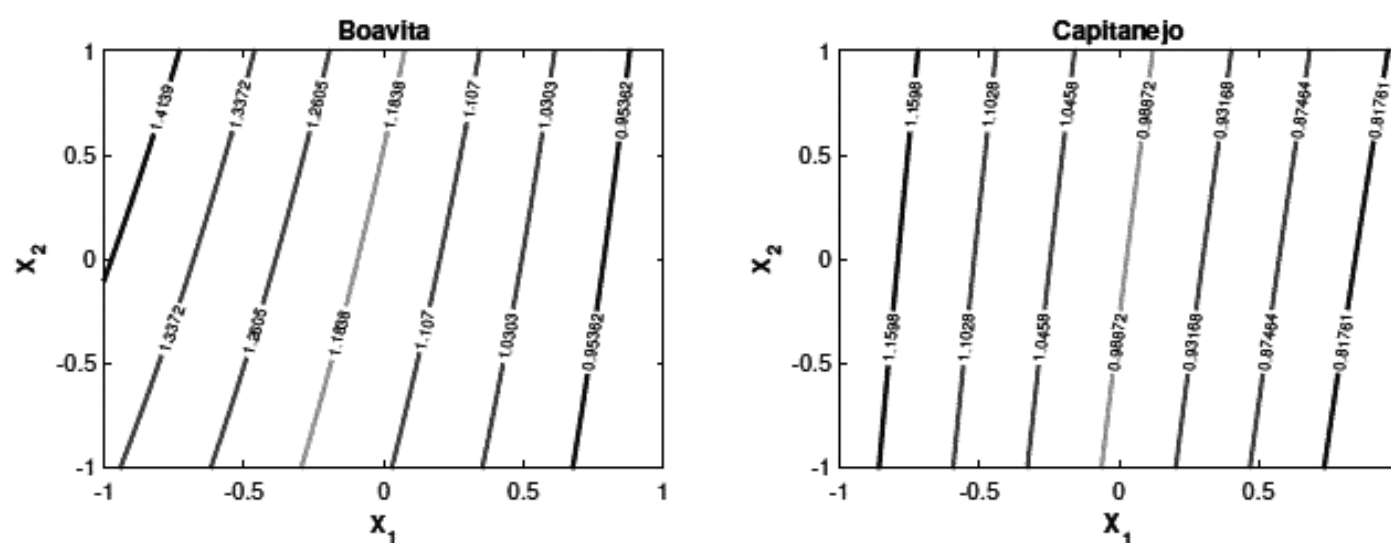


Fig. 3. Curvas de nivel para el modelo de regresión del beneficio químico de las antracitas.

Fuente: Autores

Esta tendencia se hace evidente al observar la Fig. 2, donde se puede apreciar que las diferencias de los valores de cenizas son mayores entre tamaños de partículas en la misma muestra en comparación con las diferencias al tener en cuenta solo el tiempo.

El modelo encontrado que se ajusta mejor a los datos experimentales obtenidos fue el inverso del porcentaje de ceniza ($1/Y$). Teniendo esto en cuenta, para encontrar las mejores condiciones de desmineralización se estableció como objetivo maximizar dicha variable, lo que a su vez significa minimizar el porcentaje de cenizas (Y).

También se determinaron las curvas de nivel del modelo ajustado para cada muestra y a su vez se determinaron las mejores condiciones de operación en las cuales se logra el objetivo de minimizar las cenizas de las muestras. En la Fig. 3 se presentan las curvas de nivel obtenidas para las muestras de B y C. Estas son una representación en un plano de líneas constantes de la variable de respuesta ($1/Y$) en función de las variables de entrada estandarizadas (X_1 y X_2). Adicionalmente se observan los valores correspondientes a cada línea, los cuales representan el inverso de las cenizas ($1/Y$).

Se pudo determinar que los mejores resultados para las condiciones estudiadas corresponden a un tamaño de partícula de $250 \mu\text{m}$ y 60 minutos, siendo este punto el de mayor valor para $1/Y$ y por tanto el menor valor para las cenizas. Para ambas muestras el resultado es el mismo.

E. Determinación de elementos presentes en las muestras beneficiadas químicamente

La Tabla 6 y la Tabla 7 muestran la concentración de los elementos presentes en las muestras de B y C, respectivamente.

Del análisis se destaca la reducción del 100% de los elementos aluminio y silicio en todas las muestras beneficiadas a excepción de la muestra C000 cuya re-

ducción fue del 10% aproximadamente. La presencia de cloro en las muestras beneficiadas se debe a la inclusión del cloro a la estructura del carbón, así como la formación de enlaces con los minerales presentes en la muestra, el cual proviene del lavado con ácido clorhídrico [3].

Analizando las muestras beneficiadas a las mejores condiciones de desmineralización, se puede apreciar que el contenido más bajo de hierro también se consigue en este punto, obteniéndose una reducción del 52.69% y 68.75% para B y C, respectivamente. Este comportamiento se mantiene para el potasio, calcio, cromo, manganeso, selenio y estroncio para B y calcio, titanio, manganeso, cobre, bromo y estroncio para C. Las concentraciones de galio y molibdeno presentes en los análisis no se tuvieron en cuenta ya que el galio es el elemento utilizado como estándar interno y la fuente de rayos X contiene molibdeno, interfiriendo con su cuantificación.

TABLA 6. CONCENTRACIÓN DE MINERALES PRESENTES EN MUESTRAS DE PARTIDA Y BENEFICIADAS QUÍMICAMENTE PROVENIENTE DE B.

Elemento	Partida	C000	C001	C010	C011
Al	7.533	6.8	0	0	0
Si	16.333	0	0	0	0
Cl	0	20.35	12.43	10.985	15.85
K	0.649	0	0	0.015	0.808
Ca	0.476	0.542	0.091	0.096	0.336
Ti	0.670	0.665	0.425	0.335	0.439
Cr	0.004	0.038	0	0	0.012
Mn	0.014	0.102	0	0	0
Fe	10.453	5.570	4.945	6.360	7.44
Cu	0.008	0.034	0.101	0.017	0.017
Zn	0.084	0.006	0.018	0.008	0.083
Se	0.003	0	0	0.002	0
Br	0.058	0.015	0.021	0.012	0.057
Sr	0.047	0.271	0	0.003	0

Fuente: Autores.

TABLA 7. CONCENTRACIÓN DE MINERALES PRESENTES EN MUESTRAS DE PARTIDA Y BENEFICIADAS QUÍMICAMENTE PROVENIENTE DE C.

Elemento	Partida	C100	C101	C110	C111
Al	7.433	0	0	0	0
Si	17.733	0	0	0	0
Cl	0	10.17	7.465	8.915	18.285
K	0.601	0.183	0.463	0.114	0
Ca	0.461	0.152	0.041	0.223	0.359
Ti	0.718	0.617	0.181	0.417	0.683
Cr	0.008	0	0.125	0.015	0.066
Mn	0.010	0	0	0	0.034
Fe	9.473	4.470	2.960	3.542	6.365
Cu	0.006	0.025	0.015	0.035	0.040
Zn	0.065	0.005	0.057	0.014	0.006
Br	0.061	0.072	0.010	0.044	0.016
Sr	0.037	0	0	0	0.002

Fuente: Autores.

IV. CONCLUSIONES

Para el beneficio químico de los carbones antracíticos se encontró que las mejores condiciones de desmineralización utilizando HCl 5M, HF 40% y HCl 38% son 60 minutos como tiempo de reacción para cada ácido y un tamaño de partícula de 250 μm . Bajo estas condiciones se pueden alcanzar valores de 0.65% y 0.76% de cenizas (bs), para los carbones provenientes de minas de Boyacá y Santander (Colombia) respectivamente. La reducción del tamaño de partícula mejora los resultados finales de la remoción de materia mineral y cenizas. Se determinó que el tamaño de partícula ejerce una mayor influencia en la remoción de cenizas y materia mineral que el tiempo de reacción para cada ácido. El beneficio químico conduce a la reducción de compuestos de tipo silicatos, aluminatos y aluminosilicatos en un 100% y compuestos férricos por encima del 50%.

Para futuras investigaciones se sugiere incluir el estudio de la influencia de diferentes ácidos y bases en la remoción de compuestos y materia mineral tales como ácido nítrico, ácido sulfúrico, hidróxido de sodio. Esto con el fin de identificar qué tipo de solución (ácido o base) puede emplearse para remover elementos específicos para la aplicación que se necesite. Esto puede utilizarse para procesos de grafitización y carbonización, en la industria metalúrgica y afines [8], [15], [16].

FINANCIAMIENTO

Artículo de Investigación derivado del proyecto titulado: “Efectos catalíticos de la materia mineral sobre la reactividad del carbón, biomasa y mezclas de carbón-biomasa en procesos de oxidación y devolatización

térmica. Determinación de parámetros cinéticos mediante análisis termogravimétrico.» Financiado por la Universidad del Atlántico, Barranquilla, Colombia. Fecha Inicio: Agosto de 2016, Fecha Finalización: Diciembre de 2017.

REFERENCIAS

- [1] J. M. Andrésen, C. E. Burgess, P. J. Pappano and H. H. Schobert, “New directions for non-fuel uses of anthracites,” *Fuel Processing Technology*, vol. 85, no. 12, pp. 1373–1392, Aug. 2004. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2003.05.001>
- [2] W. Xia, G. Xie and Y. Peng, “Recent advances in beneficiation for low rank coals,” *Powder Technol.*, vol. 277, pp. 206–221, Jun. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.03.003>
- [3] I. M. Mejía-Villarreal, “Producción de carbón ultralimpio por desmineralización física y química”, *M. S. thesis*, Dept. Ing. Quim., Universidad del Valle, Cali, Colombia, 2004.
- [4] M. Alfaro-Domínguez, F. J. Higes-Rolando, M. L. Rojas-Cervantes and V. Gómez-Serrano, “Demineralisation of semi-anthracite char with molten salts/HCl. Effects on the porous texture and reactivity in air,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, no. 17, pp. 6005–6008, Jun. 2006. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.11.002>
- [5] J. W. Leonard, *Coal preparation. Society for Mining*, Englewood, Colorado, USA: Metallurgy and Exploration, 1991.
- [6] M. C. Vanegas Chamorro, “Estudio del mecanismo de grafitización de antracitas sudafricanas,” *M. S. thesis*, Dept. Ing. Quim., Universidad de Oviedo, Oviedo, España, 2012.
- [7] P. Meshram, B. K. Purohit, M. K. Sinha, S. K. Sahu and B. D. Pandey, “Demineralization of low grade coal - A review,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 41, pp. 745–761, Jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.072>
- [8] S. K. Behera, S. Chakraborty and B. C. Meikap, “Chemical demineralization of high ash Indian coal by using alkali and acid solutions,” *Fuel*, vol. 196, pp. 102–109, May. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.088>
- [9] M. K. Saini, P. K. Srivastava and N. Choudhury, “Development of Moisture and Ash Based Correlation for the Estimation of Mineral Matter in High Ash Indian Coal,” *Int. J. Clean Coal Energy*, vol. 4, no. 2, pp. 33–42, May. 2015. <https://doi.org/10.4236/ijcce.2015.42004>
- [10] B. C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press Taylor and Francis Group, 1998.
- [11] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, A. Castro-Muñiz, F. Suárez-García and J. M. D. Tascón, “Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 10, pp. 1941–1950, Sep. 2007. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.06.014>
- [12] H. Machnikowska, A. Krztoń, and J. Machnikowski, “The characterization of coal macerals by diffuse reflectance infrared spectroscopy,” *Fuel*, vol. 81, no. 2, pp. 245–252, Jan. 2002. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00125-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00125-9)
- [13] G. Socrates, *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. Hoboken, Nueva Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2004.
- [14] P. C. Painter, M. Starsinic, E. Squires and A. A. Davis, “Concerning the 1600 cm^{-1} region in the i.r. spectrum of coal,” *Fuel*, vol. 62, no. 6, pp. 742–744, Jun. 1983. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(83\)90317-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(83)90317-4)

- [15] S. Zhang, Z. Chen, X. Chen and X. Gong, "Effects of ash/ K₂CO₃/Fe₂O₃ on ignition temperature and combustion rate of demineralized anthracite," *J. of Fuel Chemistry and Technol.*, vol. 42, no. 2, pp. 166-174, Feb. 2014. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(14\)60013-X](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(14)60013-X)
- [16] X. Gong and S. Zhang, "Changes in char structure due to inorganic matters during anthracite pyrolysis," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 127, pp. 170-175, Sept. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.08.011>
- [17] P. Meshram, B. K. Purohit, M. K. Sinha, S. K. Sahu and B. D. Pandey, "Demineralization of low grade coal-A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, pp. 745-761, Jan. 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.072>

Wilmer Lugo Martinez recibió el título de Ingeniero Químico por la Universidad del Atlántico (Colombia). Sus intereses investigativos incluyen Beneficio y Proceso de transformación del carbón, Gestión eficiente de la energía, optimización de procesos y diseño de plantas industriales, simulación y modelamiento de procesos. Actualmente se desempeña como gestor energético en energía eficiente. <https://orcid.org/0000-0002-7957-6090>

Huber Ávila Rios recibió el título de Ingeniero Químico por la Universidad del Atlántico (Colombia). Sus intereses investigativos incluyen Beneficio y Proceso de transformación de carbón y Gestión eficiente de la energía. Actualmente se desempeña como de producción en Bimbo de Colombia. <https://orcid.org/0000-0001-9039-1516>

Marley Cecilia Vanegas Chamorro es Ingeniera Químico de la Universidad del Atlántico (Colombia). Magister en Ingeniería Química de la Universidad del Valle (Colombia) y Especialista en Gestión Eficiente de Energía con doctorado en Tecnología, Diversificación, calidad y Ahorro Energético por la Universidad de Oviedo (España). En la actualidad investiga en las áreas de Obtención de nuevos materiales a partir del carbón mineral, Eficiencia energética y fuentes no convencionales de energía. <https://orcid.org/0000-0002-0513-7554>

Alberto Albis Arrieta graduó en Ingeniería Química en la Universidad Nacional (Colombia) y como Doctor en Ciencias–Química de la misma universidad. Actualmente se desempeña como profesor Asociado en la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Atlántico donde también lidera el grupo Bioprocesos. Sus intereses de investigación incluyen remoción de contaminantes y pirolisis. <https://orcid.org/0000-0003-1758-1385>

Marco Ardila Barragán es Ingeniero en Metalurgia (UPTC-Tunja - Colombia), Magister en Ingeniería Mecánica (UNINORTE-Barranquilla - Colombia). Profesor Escuela de Ingeniería Metalurgica de la UPTC. Investigador del Grupo de Investigación en Carbones y Carboquímica – Líneas de investigación: Pirólisis, Tecnologías limpias y Carboquímica. <https://orcid.org/0000-0002-0251-7527>