

ALEKSANDER KARCZ*

Porównanie właściwości koksu wyznaczonych metodą Nippon Steel z temperaturą jego zapłonu oraz wytrzymałością strukturalną

Słowa kluczowe

Ocena koksu, reakcyjność i wytrzymałość po reakcyjności, temperatura zapłonu, wytrzymałość strukturalna

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań porównawczych następujących wskaźników jakościowych koksu: reakcyjności CRI i temperatury zapłonu t_z oraz wytrzymałości po reakcyjności CSR i wytrzymałości strukturalnej według Griaznowa. Przedstawiono opracowane na podstawie wyników badań równanie regresji oraz współczynniki korelacji. Stwierdzono ograniczoną możliwość wykorzystania wskaźników t_z i G_r do możliwie precyzyjnej prognozy wartości CRI i CSR .

Wprowadzenie

Do podstawowych wskaźników oceny jakości koksu stosowanego w piecach szybowych, a w szczególności w wielkim piecu służącym do produkcji surówki żelaza, należą reakcyjność i wytrzymałość mechaniczna. W ostatnich kilkunastu latach powszechnie stosowanym i akceptowanym sposobem wyznaczenia tych parametrów jakościowych jest metoda Nippon Steel. Aparatura zastosowana w tej metodzie jest kosztowna, a czas przygotowania próbki i wykonania analizy bardzo długi, bo rzędu 8–10 godzin. W wielu przypadkach zarówno producent, jak i odbiorca koksu potrzebuje uzyskania możliwie szybkiej informacji o przybliżonych wartościach wspomnianych parametrów jakościowych koksu. Najprostszą drogą

* Prof. zw. dr hab. inż., Wydział Paliw i Energii AGH, Katedra Technologii Paliw, Kraków.

Recenzował prof. dr hab. inż. Eugeniusz Mokrzycki

rozwiązania tego problemu wydaje się poszukiwanie korelacji pomiędzy wskaźnikami reakcyjności *CRI* i wytrzymałości po reakcyjności *CSR* uzyskiwanymi metoda Nippon Steel oraz innymi zbliżonymi parametrami jakościowymi koksu, wyznaczonymi za pomocą prostych i mało czasochłonnych metod. Celem tej pracy było sprawdzenie takich zależności pomiędzy reakcyjnością koksu *CRI* a temperaturą zapłonu oraz wytrzymałością po reakcyjności *CSR*, a wytrzymałością strukturalną ocenianą metodą Griaznowa.

1. Metodyka prowadzenia pomiarów

Oznaczanie wskaźników reakcyjności koksu *CRI* oraz wytrzymałości po reakcyjności *CSR* prowadzone było według normy PN-C-04312 ustanowionej przez Polski Komitet Normalizacyjny w oparciu o procedury opracowane przez Nippon Steel Corporation. Zasada oznaczenia reakcyjności *CRI* polega na zgazowaniu 200 g próbki koksu o uziarnieniu 20 ± 1 mm w strumieniu CO_2 przy temperaturze 1100°C i określeniu procentowego ubytku jej masy. Wytrzymałość koksu po reakcyjności *CSR* określa się na zgazowanej uprzednio próbce bębnując ją, a następnie oceniając masę ziarn, które po bębnowaniu zachowały wymiary powyżej 10 mm. Szczegóły dotyczące aparatury i sposobu przygotowania próbki, a także warunków wykonania oznaczeń oraz obliczenia wyżej wymienionych wskaźników zawiera wspomniana norma.

Przy wyborze alternatywnych metod pozwalających na możliwie szybkie i proste oszacowanie poziomu wskaźnika *CRI* kierowano się dotychczasową wiedzą na temat współzależności oddziaływania pewnych czynników na *CRI* i ewentualny wskaźnik alternatywny. Odporność koksu na działanie czynników utleniających, której miarą jest reakcyjność zależy w znacznej mierze od właściwości surowca węglowego z którego ten koks został wytworzony, a w szczególności od stopnia jego uwęglenia oraz składu chemicznego substancji mineralnej. Potwierdzają to chociażby opracowane w wyniku szerokich badań formuły umożliwiające prognozę reakcyjności koksu *CRI*, których wybrane przykłady podano poniżej (Herman 2002):

— formuła British Steel:

$$CRI = 36,4658 - 12,6621 \cdot R_o + 51,2055 \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2} + 13,8279 \cdot \text{CaO} \quad (1)$$

— formuła Canadian Institute:

$$CRI = 30,4 - 0,029(a + b) + 2,92 \cdot MBI^2 - 6,215 \cdot R_o \quad (2)$$

gdzie:

R_o — współczynnik odbicia światła wityritu surowca węglowego stanowiący pośrednią ocenę stopnia jego uwęglenia,

$a + b$ — suma kontrakcji i dylatacji surowca węglowego wyznaczona metodą Arnau-
-Audiberta,

MBI — modyfikowany indeks alkaliczności obliczany ze wzoru:

$$MBI = \frac{100A^a (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{F}_2\text{O}_3)}{(100 - V^a (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3))} \quad (3)$$

gdzie:

A^a i V^a — zawartość popiołu i części lotnych w koksie,

Na_2O , K_2O , CaO , MgO , Fe_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 — zawartość tych składników w popiele
koks.

Na podstawie danych literaturowych (Filonienko, Frołowa 1974) można sądzić, że takie czynniki oraz warunki procesu koksowania oddziałują również na wskaźnik temperatury zapłonu koksu, czyli temperatury t_z przy której następuje samoczynne zapalenie się próbki paliwa w tlenie lub w powietrzu, objawiające się gwałtownym przyrostem temperatury całego układu. Prostą ocenę temperatury zapłonu karbonizatów węglowych, w tym również koksu, proponuje Polska Norma PN-C-06306, opracowana na podstawie wyników badań opisanych w jednym z wcześniejszych zeszytów *Gospodarki Surowcami Mineralnymi* (Karcz i inn. 2001). Zasada metody polega na ogrzewaniu 1,5 g próbki koksu o uziarnieniu 0,5—1 mm w strumieniu tlenu i ustaleniu temperatury próbki w której następuje zapłon. Szczegółowy opis aparatury oraz toku prowadzenia pomiaru zawiera wspomniana norma. Całkowity czas potrzebny na wyznaczenie tego parametru wynosi około 3 godzin.

Do oceny porównawczej właściwości mechanicznych szacowanych wskaźnikiem CSR wybrano parametr wytrzymałości strukturalnej koksu oceniany metodą Griaznowa (Griaznov 1958). Obróbka mechaniczna próbek koksu o uziarnieniu 3—6 mm jest prowadzona w tej metodzie w dwóch skrzyżowanych stalowych cylindrach o średnicy wewnętrznej 25 mm i długości 300 mm. W cylindrze oprócz próbki badanego koksu o objętości 50 cm³, umieszcza się 5 stalowych kulek o średnicy 15 mm. Zważoną uprzednio próbkę koksu poddaje się kruszeniu w następujących warunkach: szybkość obrotowa cylindrów 25 obr./min i czas bębnowania 40 min. Wytrzymałość strukturalną G_r wyznacza się jako masę ziaren z badanej próbki koksu, które po bębnowaniu pozostają na sicie o oczkach okrągłych średnicy 1 mm, wyrażoną w procentach w stosunku do masy próbki wejściowej. W badaniach własnych wykonano również dodatkowo zmodyfikowane pomiary wytrzymałości strukturalnej, powiększając destrukcję ziaren próbki koksu poprzez:

- zwiększenie ilości stalowych kulek z 5 do 10 przy pozostawieniu niezmięnionej objętości próbki koksu, tj. 50 cm³,
- zmniejszenie wielkości próbki badanego koksu do 25 cm³, przy pozostawieniu 5 cm stalowych kulek.

Wymienione wyżej badania uzupełniono analizą techniczną próbek koksu obejmującą ocenę zawartości: wilgoci W^a , popiołu A^a , części lotnych V^a .

2. Wyniki pomiarów i ich analiza

Wszystkie wyniki pomiarów zawarte są w tabeli 1. Zbiór próbek poddanych pomiarom obejmował 26 różnych koksów, począwszy od najlepszych koksów wielkopieczowych aż po bardzo reaktywne i słabe mechanicznie koksy opałowe. Świadczą o tym szerokie przedziały zmienności badanych parametrów:

- CRI [%] 28,5—59,6,
- CSR [%] 4,5—63,4,
- t_z [°C] 52,3—58,5,
- G_{r1} [%] 77,8—92,8,
- G_{r2} [%] 60,2—85,7,
- G_{r3} [%] 47,7—81,5.

Zgodnie z założonym celem pracy dokonano statystycznej weryfikacji potencjalnych związków pomiędzy reakcyjnością koksu CRI a temperaturą zapłonu t_z oraz wytrzymałością po reakcyjności CSR a wytrzymałością strukturalną oznaczoną metodą Griażnowa, a także jej modyfikacjami.

W oparciu o wyniki zawarte w tabeli 1 wyznaczono następujące liniowe i nieliniowe równania regresji, współczynniki korelacji oraz ustalono istotność tychże korelacji:

$$CRI = 156,6 - 0,217 \cdot t_z \quad r = 0,5123 \quad (4)$$

$$CRI = -0,00013 \cdot t_z^2 - 0,069 \cdot t_z + 115,8 \quad r = 0,5123 \quad (5)$$

$$CRI = 1,803 \cdot G_{r1} - 107,9 \quad r = 0,6004 \quad (6)$$

$$CRI = -0,47898 \cdot G_{r1}^2 + 84,511 \cdot G_{r1} - 3666,8 \quad r = 0,8413 \quad (7)$$

$$CSR = 0,6694 \cdot G_{r2} + 1,2 \quad r = 0,4607 \quad (8)$$

$$CSR = -0,12541 \cdot G_{r2}^2 + 19,072 \cdot G_{r2} - 663,4 \quad r = 0,6935 \quad (9)$$

$$CSR = 0,3799 \cdot G_{r3} + 26,8 \quad r = 0,3523 \quad (10)$$

$$CSR = -0,02563 \cdot G_{r3}^2 + 3,650 \cdot G_{r3} - 73,7 \quad r = 0,4207 \quad (11)$$

TABELA 1

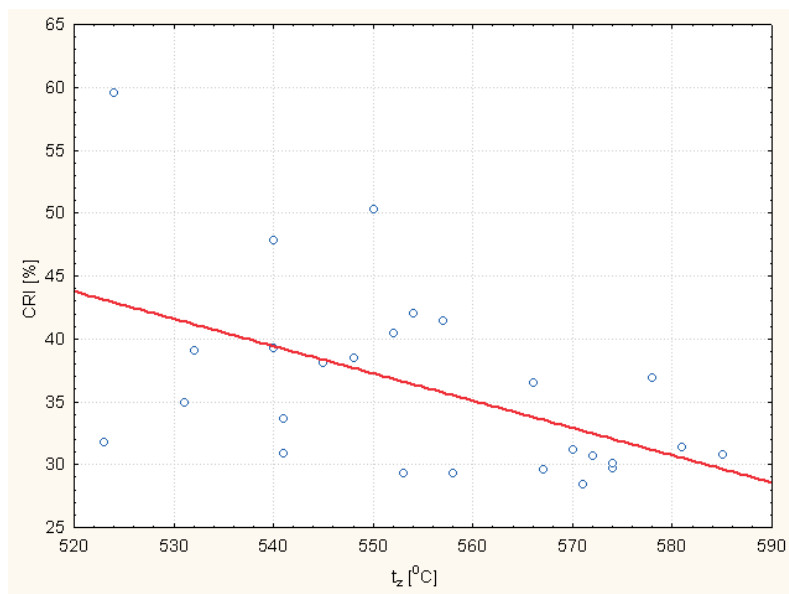
Wyniki badań jakości koksu

TABLE 1

Results of coke quality examinations

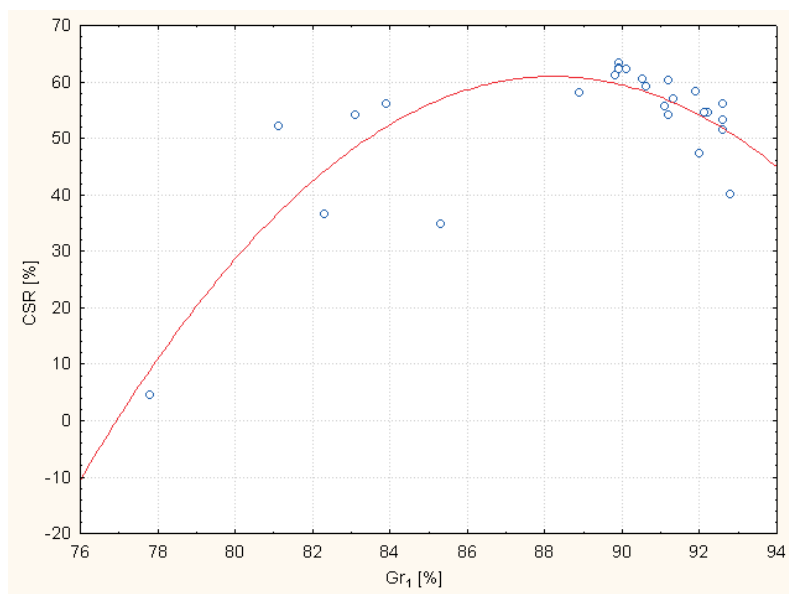
Numer próbki	Analiza techniczna [%]			Metoda Nippon Steel [%]		Wytrzymałość strukturalna [%]			Temperatura zapłonu
	W^a	A^a	V^a	CSR	CRI	a) G_{r1}	b) G_{r2}	c) G_{r3}	t_z [°C]
1	0,54	12,55	0,61	60,4	30,9	91,2	79,1	73,5	541
2	0,44	11,76	0,50	63,4	28,5	89,9	76,6	65,2	571
3	0,47	11,64	0,59	62,5	29,3	89,7	77,8	65,6	558
4	0,84	12,03	0,55	53,4	39,3	92,6	83,3	76,6	540
5	0,66	11,11	0,66	57,0	38,1	91,3	83,1	75,6	545
6	0,62	11,2	0,63	61,2	29,7	89,8	80,2	63,6	574
7	0,75	11,04	0,76	62,4	29,3	90,1	77,4	72,0	553
8	0,58	11,72	0,27	62,4	29,6	89,9	78,8	66,6	567
9	0,79	8,64	0,60	56,2	30,7	83,9	65,6	46,8	572
10	0,79	12,39	0,25	36,6	42,1	82,3	64,0	50,9	554
11	0,58	12,21	0,54	59,3	31,2	90,6	79,7	73,9	570
12	0,97	12,45	0,85	58,2	31,8	88,9	72,2	68,1	523
13	0,44	11,68	0,48	60,6	30,8	90,5	78,0	70,5	585
14	0,73	12,53	0,90	40,2	50,3	92,8	85,4	77,3	550
15	0,67	17,27	1,09	4,5	59,6	77,8	61,1	49,5	524
16	0,53	9,07	0,60	54,2	30,1	83,1	60,2	47,7	574
17	0,70	13,19	0,83	35,0	47,9	85,3	63,9	61,8	540
18	0,54	9,82	0,72	52,2	31,4	81,1	63,1	45,9	581
19	0,44	12,53	0,69	55,8	36,9	91,1	85,4	79,0	578
20	0,56	12,07	0,43	56,1	36,5	92,6	84,9	80,2	566
21	0,71	12,33	0,81	58,3	35,0	91,9	83,6	78,9	531
22	0,82	12,79	0,92	54,2	33,7	91,2	81,9	66,7	541
23	0,71	12,82	0,73	47,3	40,5	92,0	84,4	78,0	552
24	0,61	10,88	0,65	54,6	39,1	92,2	85,7	81,5	532
25	0,63	12,05	0,53	51,5	41,5	92,6	84,5	79,5	557
26	0,75	12,41	0,63	54,6	38,5	92,1	83,1	79,8	548

a) klasyczna metoda Griaznowa (50 cm³, 5 kulek),b) zmodyfikowana metoda Griaznowa (50 cm³, 10 kulek),c) zmodyfikowana metoda Griaznowa (25 cm³, 5 kulek).



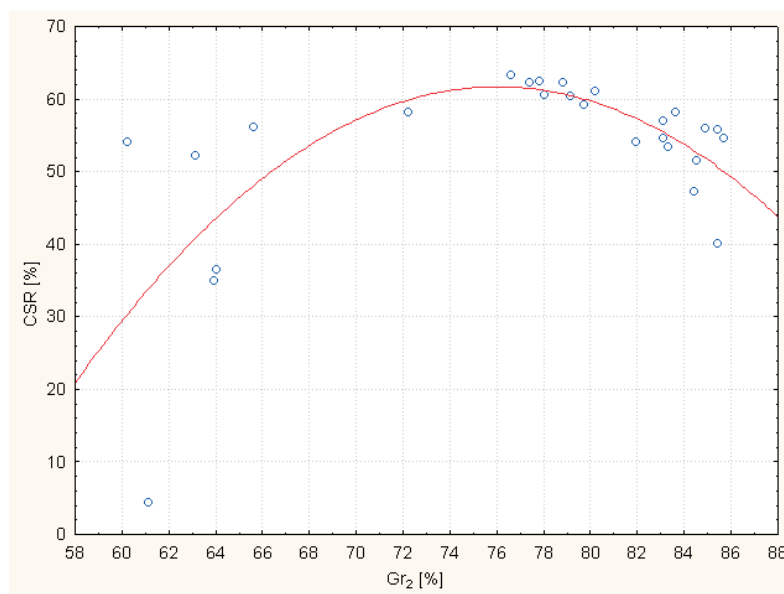
Rys. 1. Zależności reakcyjności koksu CRI od temperatury zapłonu t_z — równanie (4)

Fig. 1. Relationship between the coke reactivity index (CRI) and the temperature of ignition (t_z) — equation (4)



Rys. 2. Zależność wytrzymałości koksu po reakcyjności CSR od wytrzymałości strukturalnej G_{r1} — równanie (5)

Fig. 2. Relationship between the coke strength after reaction index (CSR) and the structural strength index (G_{r1}) — equation (5)



Rys. 3. Zależność wytrzymałości koksu po reakcyjności CSR od wytrzymałości strukturalnej G_{r2} — równanie (9)

Fig. 3. Relationship between the coke strength after reaction index (CSR) and the structural strength index (G_{r2}) — equation (9)

Dla poziomu istotności 0,05 wartość krytyczna współczynnika korelacji wynosi $r_{kr,k=25, \alpha=0,05} = 0,3810$. Można zatem stwierdzić w oparciu o wyniki badań i ich analizę statystyczną, że istnieje zależność pomiędzy reakcyjnością koksu CRI a temperaturą zapłonu t_z oraz wytrzymałością po reakcyjności CSR a wytrzymałością strukturalną wyznaczoną metoda Griaznowa G_{r1} oraz jej modyfikacją G_{r2} . Graficzny obraz wybranych, najlepszych zależności przedstawiono na rysunkach 1—3. Na ich podstawie można wnioskować, że co prawda formalnie istnieją związki pomiędzy analizowanymi parametrami, ale przy wykorzystaniu uzyskanych zależności należy się liczyć z dużym błędem prognozy stawiającym pod znakiem zapytania praktyczne ich wykorzystanie.

Podsumowanie

Do mankamentów wyznaczania ważnych dla oceny jakości koksu wskaźników reakcyjności CRI i wytrzymałości po reakcyjności CSR należy długotrwałość (minimum 8 godzin) i pracochłonność ich wykonania. W różnych sytuacjach technologicznych potrzebna jest natomiast znacznie szybsza informacja o poziomie tych parametrów. Stąd poszukiwania powiązania wymienionych wskaźników z innymi cechami jakościowymi koksu, których wyznaczenie jest znacznie mniej czasochłonne. Celem przedstawionej pracy było ustalenie

współzależności *CRI* i *CSR* odpowiednio z temperaturą zapłonu koksu t_z oraz wytrzymałością strukturalną G_r ocenioną metodą Griaznowa. Badania reprezentatywnego zbioru 26 próbek różnych kokсів wykazały istnienie odpowiednich zależności $CRI = f(t_z)$ i $CSR = f(G_r)$ niestety niewystarczających do w miarę precyzyjnego ustalenia wartości *CRI* i *CSR* na podstawie pomiaru t_z i G_r .

Niniejsza publikacja została wykonana w ramach pracy własnej AGH nr 10.10.210.52

LITERATURA

- Hermann W., 2002 — Coke reactivity and coke strength. *Cokemaking International* v. 14, nr 1, s. 18—31.
- Filonienko J.J., Frołowa Ł.A., 1974 — Temperatura воспłomienia koksa. *Chimia Twierdowo Topliwa* nr 5, s. 105—108.
- Karcz A., Jonas J., Jurzecka E., Rozwadowski A., 2001 — Temperatura zapłonu karbonizatów węglowych. *Gos. Sur. Min. t.* 17, z.2, s. 19—28.
- Griaznov N.S., 1958 — Metodanaliza i prognoza strukturalnoy procznosti koksa. *Koks i Chimia* nr 7, s. 16—22.

ALEKSANDER KAR CZ

COMPARISON OF COKE PROPERTIES DETERMINED BY NIPPON STEEL METHOD WITH ITS IGNITION TEMPERATURE AND STRUCTURAL STRENGTH

Key words

Coke evaluation, reactivity and strength after reaction, temperature of ignition, structural strength

Abstract

The paper presents results of comparative examinations of the following coke quality indices: reactivity (*CRI*) and structural strength index according to Griaznov (G_r). Regression functions and correlation coefficients developed on the basis of experimental results are presented. It is stated that there is a limited possibility of using the temperature of ignition (t_z) and the structural strength index (G_r) for accurate prediction of the values of the *CRI* and *CSR* indices.