

**ПОКАЗАТЕЛИ CRI/CSR КОКСА:  
МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
И ФАКТОРЫ ВЛИЯНИЯ**

© 2012 Романюк И.В., Лысик Н.А.,  
Ремко В.Н.  
(ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс»),  
Зеленский О.И. к.т.н.,  
Шмалько В.М. к.т.н.,  
Шульга И.В. к.т.н. (УХИИ)

*В статье приводятся результаты межлабораторных сравнений кокса, ежегодно проводимых УХИИом с различными заводскими лабораториями, в т.ч. и с лабораторией ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс». Анализируются методические и технологические факторы, существенно влияющие на показатели CRI/CSR кокса.*

*The results of interlaboratory comparisons of coke, annually holding by UKHIN and different plant's laboratories, including laboratory of JSC "EVRAZ Bagleykoks" are presented in the article. The methodical and technological factors that significantly influence the coke indexes of CRI / CSR are analyzed.*

Ключевые слова: кокс, реакционная способность, послереакционная прочность, влияние, факторы.

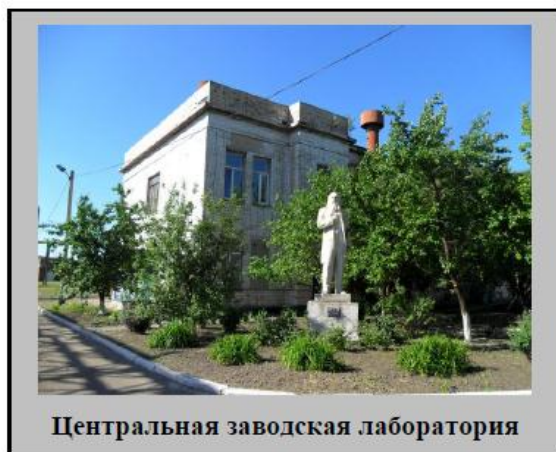
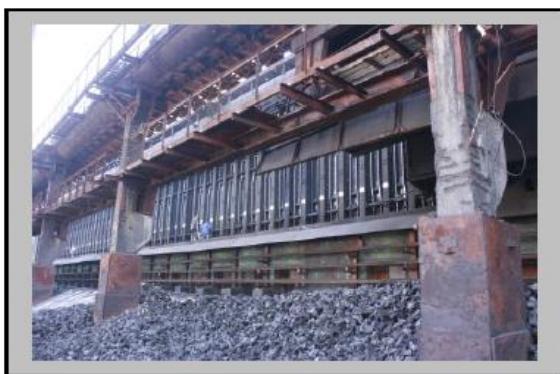
.....  
Для обеспечения экономически эффективной и высокопроизводительной работы доменных печей с низким расходом топлива и восстановителей (особенно кокса) необходим кокс с повышенными физико-химическими и механическими свойствами [1]. На современном этапе особое внимание в отечественной и мировой практике уделяют свойствам кокса при высокой температуре – прочности кокса после реакции с  $\text{CO}_2$  (показатель CSR) и реакционной способности кокса (показатель CRI). Общей тенденцией в отношении требований к качеству кокса, в том числе к его высокотемпературным свойствам, представляется повышение нормативов качества, особенно при использовании кокса в крупных доменных печах.

Повышение прочности кокса способствует снижению его расхода в доменном производстве, т.е. создает возможность сокращения производства кокса при том же объеме выплавки чугуна, что, безусловно, должно привести к улучшению экологической составляющей процесса производства кокса. В этих условиях особую актуальность приобретают объективные и надежные методы и средства определения прочности кокса.

Одним из существенных звеньев системы управления качеством, обеспечивающим соответствие параметров кокса требованиям покупателя, является проведение компетентных лабораторных исследований. Систематическое участие в межлабораторных исследованиях дает объективные данные для оценки полученных результатов и доказательства их достоверности. Оно обеспечивает и дополнительный элемент, а именно – доверие к лаборатории [2].

Межлабораторные исследования дополняют собственные, внутренние лабораторные процедуры, касающиеся управления качеством, давая дополнительные возможности оценки

исследовательских возможностей. Уверенность в том, что лаборатория постоянно получает достоверные результаты, является важнейшим обстоятельством для тех, кто покупает результаты ее исследований.



Центральная заводская лаборатория

В Украине (как и во всем мире) в настоящее время используют несколько видов аппаратуры, имеющих конструктивные различия; важно определить влияние этих различий на результаты испытания. Не менее важным представляется создание стандартных образцов кокса для того, чтобы помочь заинтересованным предприятиям добиться правильности результатов. При этом необходимы систематические межлаборатор-

ные испытания этих образцов для поддержания аппаратуры в метрологически подконтрольном состоянии.



Реторта

Всего в Украине упомянутые показатели определяют девять лабораторий, в том числе и лаборатория ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс». Методика определения регламентирована ДСТУ 4703:2006, представляющим собой модифицированный международный стандарт ISO 18894:2006, базирующийся, в свою очередь, на ряде национальных стандартов других стран – в частности, ASTM D 5341-99 (США). Все эти стандарты регламентируют условия определения показателей CRI/CSR с определенными допусками. Практика определения показателей реакционной способности и послереакционной прочности и результаты проводимых УХИНОм с 2009 г. работ в этом направлении (по сравнению и межла-

бораторной воспроизводимости результатов определения показателей CRI/CSR, разработке стандартного образца кокса для определения этих показателей) свидетельствуют, что изменение условий определения внутри регламентированных интервалов допусков приводит к заметным изменениям результатов определения. Для обеспечения объективности получаемых результатов при выполнении данного определения необходимо уточнение его условий. Так, выявлены следующие факторы, в большей или меньшей степени, влияющие на величину показателей CRI/CSR при их определении по методу Nippon Steel:

- диаметр реакционной реторты;
- продолжительность достижения пробой температуры 1100 °С после помещения холодной реторты в печь;
- размер отверстий сит, используемых для определения CSR;
- гранулометрический состав кокса;
- подготовка пробы к анализу;
- чистота применяемых газов.

#### **Диаметр реакционной реторты**

Стандартом ДСТУ 4703:2006 предусмотрено использование реторт с внутренним диаметром  $78 \pm 1$  мм [3]. Однако, в зависимости от производителя установок для определения показателей CRI/CSR, значение внутреннего диаметра реторты может находиться в пределах 78-86 мм, что допускается стандартом ASTM D 5341-99 [4]. Большой диаметр реторты будет приводить к увеличению реакционной зоны и, соответственно, к ухудшению показателей CRI/CSR. Опыт работы с ретортами из жаропрочной стали в УХИНе показывает, что внутренний диаметр реторты в реакционной зоне не является постоянной величиной в течение срока службы реторты [5]. Материал реторты корродирует, и ее диаметр в зоне реакции увеличивается. При толщине стенок 5 мм пределы изменения внутреннего диаметра реторты могут составлять не  $\pm 1$  мм, а при допущении равномерного износа стенок в

зоне реакции – на порядок больше ( $\pm 10$  мм). Соответственно, внутренний диаметр реторты, выполненной согласно проекту международного стандарта ISO/DIS 18894 [6], может изменяться от 78 до 88 мм, что приводит к увеличению реакционной зоны, а значит, и к увеличению скорости газификации кокса  $\text{CO}_2$ . Скорость газификации зависит не от объемной скорости дутья, а от линейной, т.е. отнесенной к площади поперечного сечения реактора. При указанном изменении диаметра реторты линейная скорость газа изменяется в 1,58 раза, что несомненно, ухудшает результаты определения показателей CRI/CSR и нарушает требования стандарта.

#### **Продолжительность достижения пробой температуры 1100 °С после помещения холодной реторты в печь**

Реторта и проба, помещенные в печь, должны нагреться до 1100 °С за 30-40 мин. Если печь не обеспечивает достижение заданной температуры за указанный период времени, возникает систематическая ошибка результатов [7].

#### **Размер отверстий сит, используемых для определения CSR**

Стандарт ДСТУ 4703:2006 допускает использование сит с квадратными отверстиями и фактическими размерами 9,5 или 10 мм согласно ISO 3310. В [7] исследовали потери близких к периферии частиц кокса на этих ситах, что могло дать систематическую ошибку при анализе. Как показали исследования, расхождения между показателями CSR не наблюдались при использовании сит с отверстиями 9,5 и 10 мм. Однако, по мнению УХИНа, эти результаты являются не совсем корректными. Например, при использовании сита с отверстиями 10 мм получено значение показателя CSR, равное 38,92 % (масса надрешеточного продукта составила 44,17 г), а при использовании сита с отверстиями 9,5 мм, после отсева на сите

осталось больше на один кусочек кокса, масса которого 1,13 г. Значит, показатель CSR повысится на 1 %, т.е.  $CSR = 39,92$  %. Таким образом, использование сита 10 мм может давать ошибку.

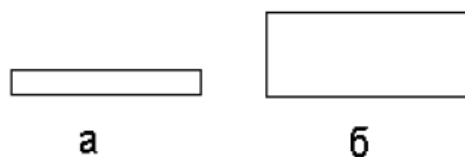
#### Гранулометрический состав кокса

Как показали подсчеты и измерения [8], в узком классе крупности в 200 г пробы кокса оказывается всего 35-40 кусочков кокса со средней массой 5,3 г и большим интервалом колебаний по массе (от 3 до 10 г). Это обусловлено неоднородностью их плотности и формы; интервал колебаний может быть уменьшен при расसेве проб кокса на ситах с круглыми, а не квадратными отверстиями. При экспериментальном расसेве проб кокса на ситах с круглыми отверстиями диаметром 20 и 23 мм упомянутый интервал уменьшается с 7 до 4 г. Кроме того, при такой подготовке проб кокса значительно уменьшится и отсев на сите 19 мм, который всегда наблюдается при контрольном рассеве перед анализом на сите с квадратными ячейками 19 мм и составляет 4-11 %.

#### Подготовка пробы к анализу

Известно, что прочность возрастает с уменьшением классов крупности кокса, а интенсивность дробления кусков фракций кокса при механической обработке велика лишь вначале – затем процесс стабилизируется, скорость дробления остается постоянной [9]. Процесс дробления кусков селективен – разрушаются прежде всего куски, имеющие трещины и другие дефекты структуры. Поэтому наилучшими показателями CRI/CSR из одной представительной пробы будет обладать фракция 40-60 мм [7].

Для дробления исходной пробы кокса используются, в основном, шековые дробилки. При подготовке проб кокса и их испытании на показатели CRI/CSR в УХИНе замечено, что в каждой пробе кокса присутствуют кусочки, по форме напоминающие скол кокса («плоские», см. рис.), а не целый кусок. Визуально это можно представить следующим образом:



Форма кусочков кокса: (боковая проекция)  
а – «плоская»;  
б – «объемная».

Кусочки кокса «плоской» формы будут полностью сгорать при двух часовой реакции с  $CO_2$ , что ухудшит показатель CRI, а следовательно, и показатель CSR.

#### Чистота применяемых газов

На практике приходится сталкиваться со случаями наличия до 3 % кислорода в газообразном азоте [10]. Безусловно, такой газ вносит серьезную погрешность в результаты испытаний. В его атмосфере часть кокса просто сгорит. Необходимо использование только газообразного азота повышенной чистоты (ДСТУ ГОСТ 9293:2009) с объемной долей азота не менее 99,99 %.

Влияние вышеописанных факторов на показатели CRI/CSR при их определении можно представить в виде таблицы (см. табл. 1).

Таблица 1

**Суммарный обзор влияния различных параметров испытаний  
на значение показателей CRI/CSR**

№ п/п	Параметр	CRI	CSR
1	Диаметр реакционной реторты	+	+
2	Продолжительность достижения пробой температуры 1100 °С после помещения холодной реторты в печь	+	+
3	Размер отверстий сит, используемых для определения CSR	-	+
4	Гранулометрический состав кокса	+	+
5	Подготовка пробы к анализу	+	+
6	Чистота применяемых газов	+	+

Примечание к таблице: «+» – влияет; «-» – не влияет.

Аппаратура для определения показателей кокса CRI/CSR, установленная в УХИНе (производитель Польша) и в лаборатории ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс» (производитель Германия) имеет различные конструкционные особенности – в частности по размерам реторты. Так, длина реторт, используемых в УХИНе, больше на 200 мм длины реторт на ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс». Кроме того, в

УХИНе загруженная реторта с коксом опускается в печь, разогретую до 900 °С, а на ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс» – до 1100 °С. Несмотря на эти конструктивные различия, результаты, получаемые в вышеуказанных лабораториях, имеют хорошую сходимость, что подтверждается ежегодными межлабораторными сравнениями (табл. 2).

Таблица 2

**Результаты ежеквартального раунда сравнения (2012 г.) определения показателей реакционной способности (CRI) и послереакционной прочности (CSR) контрольного образца кокса**

Код лаборатории	CRI, %		CSR, %	
	$x_i$	$Z_i$	$x_i$	$Z_i$
1	33,4	1,25	52,3	0,93
2	30,5	0,34	53,8	0,56
3	30,9	0,47	53,1	0,73
4	30,6	0,38	56,1	0,00
5	26,8	0,81	58,6	0,61
6	27,8	0,50	60,3	1,02
7	31,7	0,72	51,7	1,07
8	23,3	1,90	63,0	1,68
X	29,4		56,1	
S	3,2		4,1	
Допустимый интервал значений показателя	23,0-35,8		47,9-64,3	

Под кодами лабораторий 1 и 2 находятся соответственно УХИН и лаборатория ПАО «ЕВРАЗ Баглейкокс». Также в таблице представлены значения оценочного параметра  $Z$ , рассчитанного по каждому показателю для каждой лаборатории-участника по формуле:

$$Z_i = \frac{|x_i - X|}{S}$$

где  $i$  – индекс (номер) лаборатории-участника;  
 $x_i$  – результат определения, полученный в  $i^{\text{ой}}$  лаборатории;

$X$  – средний арифметический результат определения по всем лабораториям;

$|x_i - X|$  – абсолютная величина (модуль) отклонения результатов  $i^{\text{ого}}$  определения от среднеарифметического значения;

$S$  – среднеквадратическое отклонение определения соответствующего показателя.

Анализ представленных данных показывает удовлетворительную сходимость результатов, полученных в различных лабораториях-участниках. Все данные находятся в пределах допустимых интервалов значений, рассчитанных по согласованной методике оценки. Значения параметра  $Z$  не превышают 2, что, в соответствии с методикой, свидетельствует об удовлетворительной оценке работы всех лабораторий-участников по определению показателей реакционной способности и послереакционной прочности кокса.

Тем не менее следует отметить значительные расхождения результатов, полученных различными лабораториями. Эти расхождения вызваны вышеперечисленными причинами и могут стать причиной осложнений при поставках продукции на контрактных условиях. По нашему мнению, целесообразно перед заключением контрактов проводить сравнительные исследования в лабораториях изготовителя и покупателя с

целью установления (согласования) требуемых значений показателей CRI и CSR кокса и допустимого предела их колебаний.

Касательно влияния технологических факторов на показатели CRI/CSR, можно отметить следующее. В результате многолетних исследований [11-15] установлено, что на металлургические свойства кокса, характеризующиеся его реакционной способностью и послереакционной прочностью, оказывают влияние следующие главные факторы: комплекс свойств угольной шихты (сернистость, зольность и состав минеральной части, выход летучих веществ, толщина пластического слоя, показатели петрографического анализа), технология подготовки шихты и ее коксования (период коксования, уровень температур в отопительной системе, равномерность прогрева засыпи по высоте и длине камеры, конечный уровень температур по оси коксового пирога, готовность кокса, т.е. уровень упорядоченности его структуры). Качественный металлургический кокс должен иметь оптимальную реакционную способность и высокую термомеханическую прочность.

Кокс из шихты с большей зольностью имеет большую реакционную способность и меньшую послереакционную прочность. В первую очередь это обусловлено каталитическим влиянием на процессы газификации оксидов некоторых металлов и сульфатов, содержащихся в золе. Однако минеральная часть угля и кокса может содержать и оксиды элементов, которые являются ингибиторами, то есть замедляют реакции газификации. При их повышенном содержании в минеральной части при прочих равных условиях реакционная способность кокса может снижаться, а термомеханическая прочность – возрастать. Таким образом, на эти показатели существенное влияние может оказывать не только зольность кокса, но и химический состав золы.

Зависимость металлургических свойств кокса от произвольного (среднего) показателя отражения витринита имеет вид кривой с экстремумом. Последний соответствует наилучшему сочетанию технологических свойств кокса, как доменного топлива, в интервале численных значений показателей, соответствующих хорошо спекающемуся углю марок Ж и К. Повышение толщины пластического слоя, улучшение других показателей, характеризующих технологические свойства шихты, оптимизация распределения витринита по стадиям отражения, технология углеподготовки, улучшающая степень усреднения угля и шихты с достижением оптимальной степени измельчения шихты в целом и отдельных ее компонентов, приводят к снижению показателей реакционной способности и росту послереакционной прочности.

Исследованиями УХИНа [16] впервые показано влияние спекаемости на показатели реакционной способности и прочности остатка кокса после реакции, определяемых по ДСТУ 4703:2006 (ISO 18894:2006, MOD). Повышение спекаемости шихты приводит к улучшению показателей реакционной способности кокса, даже несмотря на снижение произвольного (среднего) показателя отражения витринита, увеличение индекса основности, характеризующего содержание в минеральной части соединений s- и d-элементов (катализаторов в реакции газификации углерода кокса), возрастание зольности и сернистости шихты до определенного уровня, что свидетельствует об участии в процессах спекания серо-содержащих функциональных групп, в частности с образованием сульфидных ( $-S-$ ) и дисульфидных ( $-S-S-$ ) связей.

При правильно установленном технологическом режиме период коксования определяет практически все остальные существенные параметры коксования. С увеличением периода и готовности кокса возрастает его послереакционная прочность и

снижается реакционная способность [17]. Аналогичную функцию выполняет и сухое тушение, благодаря дополнительной выдержке в форкамере, повышению готовности и упорядоченности структуры кокса [18]. Возможно также улучшение показателей реакционной способности кокса путем его внепечной реагентной обработки растворами соединений p-элементов, которые ингибируют реакции газификации углерода кокса [19].

Следовательно, можно утверждать, что на реакционную способность кокса определяющее влияние оказывают технологические свойства шихты (спекаемость, зольность, сернистость, химический состав минеральной части), продолжительность периода коксования, технология тушения полученного кокса и его послепечная обработка.

#### Выводы

1. Результаты межлабораторных сравнений показывают, что установлению требуемых значений показателей CRI и CSR кокса и допустимого предела колебаний должны предшествовать сравнительные исследования в лабораториях изготовителя и покупателя. Они позволят определить уровень совпадения результатов в обеих лабораториях, что в конечном итоге ограничит число возбуждаемых рекламационных исков и обеспечит для покупателя продукт требуемого качества.

2. На расхождения между получаемыми значениями CRI/CSR кокса в разных лабораториях влияют различные технические параметры аппаратуры, используемой для проведения исследований.

3. Факторами влияния на показатели CRI/CSR, так же как и на основные показатели физико-химических и механических свойств кокса, представляются состав угольной шихты и способы ее подготовки, режим коксования и способы тушения кокса, уровень зольности кокса и ее состав и др.

## Библиографический список

1. Андрейчиков Н.С. О переходе отечественных коксохимических предприятий на оценку качества кокса по показателям «горячей» прочности и реакционной способности с  $\text{CO}_2$  / Н.С.Андрейчиков, С.А.Косоголов, А.А.Кауфман [и др.] // Кокс и химия. – 2005. – № 10. – С. 13-15.

2. Косевска М. Сравнительные межлабораторные исследования показателей CRI/CSR кокса / Косевска, К.Врубельска // Углехимический журнал. – 2004. – № 3-4. – С. 64-70.

3. ДСТУ 4703:2006. Кокс. Метод визначення індексу реакційної здатності коксу (CRI) і міцності залишку коксу після реакції (CSR).

4. ASTM D 5341-99. Standart Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR).

5. Шмалько В.М. Влияние внутреннего диаметра реторты на определение реакционной способности методом «Ниппон Стил» / В.М.Шмалько, Н.В.Толмачев, Е.Т.Ковалев // Углехимический журнал. – 2005. – № 5-6. – С. 16-19.

6. Draft International Standart ISO/DIS 18894:2006 Coke – Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR).

7. Reifenstein A. The coke reactivity test. Critical parameters. Presentation to ISO TC27 SC3 / A.Reifenstein, M.Machoney. – Shoal Bay, 2003.

8. Степанов Ю.В. Обсуждаем статью «О методе фирмы «Ниппон Стил Корпорейшн» – определения прочности кокса после газификации и индекса реакционной способности кокса» / Ю.В.Степанов, Н.К.Попова, Д.А.Кошкарров // Кокс и химия. – 2005. – № 5. – С. 26-34.

9. Степанов Ю.В. О крупности и массе пробы кокса для определения показателей

CRI/CSR / Ю.В.Степанов, Д.А.Кошкарров // Кокс и химия. – 2010. – № 7. – С. 28-31.

10. Базегский А.Е. О стандарте на метод определения прочности каменноугольного кокса после реакции с диоксидом углерода / А.Е.Базегский // Кокс и химия. – 2000. – № 3. – С. 11-13.

11. Грязнов Н.С. Основы теории коксования. – М.: Металлургия, 1976. – 304 с.

12. Сысков К.И. Теоретические основы оценки и улучшения качества доменного кокса / Константин Иванович Сысков. – М.: Металлургия, 1984. – 184 с.

13. Скляр М.Г. Интенсификация коксования и качество кокса / Михаил Григорьевич Скляр. – М.: Металлургия, 1976. – 256 с.

14. Пинчук С.И. Контролируемая технология коксования / Софья Иосифовна Пинчук. – К.: Техніка, 1994. – 170 с.

15. Филатов Ю.В. Теория и практика производства и применения доменного кокса улучшенного качества: Монография / Ю.В.Филатов, Е.Т.Ковалев, И.В.Шульга, С.И.Кауфман, А.И.Коломийченко [под. ред. Ярошевского С.Л.]. – Киев: Наукова думка, 2011. – 128 с.

16. Рыщенко А.И. Влияние свойств углей на реакционную способность и после реакционную прочность кокса / А.И.Рыщенко, И.В.Шульга, Д.В.Мирошниченко, В.М.Шмалько // Углехимический журнал. – 2009. – № 5-6. – С. 17-22.

17. Давидзон О.Р. Наукове обґрунтування раціонального використання низько відновленого вугілля Донбасу для виробництва високоякісного коксу / Олександр Романович Давидзон // Автореф. дис. ... канд. техн. наук 05.17.07. – Харків: УХІН, 2008. – 20 с.

18. Ковалев Е.Т. Теория и практика производства доменного кокса высокого качества из трамбованных шихт пониженной спекаемости / Е.Т.Ковалев, Ю.С.Васильев, В.М.Кузниченко [и др.] // Углехимический журнал. – 2009. – № 3-4. – С. 24 – 30.



19. Колумийченко А.И. Улучшение качественных показателей CRI/CSR доменного кокса с помощью неорганических добавок / А.И.Колумийченко, И.В.Золотарев, В.А.Тамко [и др.] // Углехимический журнал. – 2007. – № 5. – С. 50-54.

Рукопись поступила в редакцию 12.04.2012