

## **WYKONANIE TESTU NSC W ŚWIETLE WYMAGAŃ NORM : ISO/DIS 18 894 i PN - C - 04312.**

### **Wstęp**

Metoda Nippon Steel Corporation (test NSC) uznawana jest obecnie za najbardziej przydatną w ocenie wysokotemperaturowych właściwości koksu wielkopiecowego. Test NSC symuluje zachowanie się koksu w strefie wysokich temperatur wielkiego pieca, w której reakcja zgazowania koksu dwutlenkiem węgla jest jednym z czynników odpowiedzialnych za degradację jego ziaren. Wskaźniki wyznaczane w teście NSC : reakcyjność koksu wobec CO<sub>2</sub> - CRI (Coke Reactivity Index) i wytrzymałość poreakcyjna - CSR (Coke Strength after Reaction), już od szeregu lat należą do standardowych parametrów jakościowych koksu stosowanych w ocenie jego przydatności do procesu wytopu surówki żelaza. Mimo to, metoda ta do tej pory nie doczekała się opracowania w postaci standardu europejskiego.

W Polsce podstawą wykonania testu NSC jest opracowana przez specjalistów Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, norma PN-C-04312 *Koks z węgla kamiennego. Oznaczanie reakcyjności wobec dwutlenku węgla i wytrzymałości po reakcyjności.*, ustanowiona przez Polski Komitet Normalizacyjny w 1996 r.

Od 1997 roku w Komisji ISO TC 27 *Paliwa stałe*, Podkomisji SC 3 *Koks*, pod przewodnictwem dr K. Lipharda z Ruhranalytik, prowadzone są prace nad ustaleniem międzynarodowego standardu oznaczania reakcyjności koksu wobec CO<sub>2</sub> CRI i wytrzymałości poreakcyjnej CSR. Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla od początku partycypuje w opracowaniu wymienionej normy, poprzez opiniowanie i wnoszenie uwag do jej kolejnych roboczych wersji. W roku 2002 końcowy projekt normy ISO/DIS 18894 *Coke - Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR)*, został skierowany do powszechnej ankietyzacji. Po ustanowieniu normy ISO 18894, wraz z wprowadzeniem jej do praktyki w laboratoriach zachodnioeuropejskich, zostanie ona również wdrożona w polskich laboratoriach.

Różnice w wymaganiach zawartych w normie ISO/DIS 18894, w odniesieniu do sprecyzowanych w polskiej normie PN-C-04312, opracowanej na bazie procedury Nippon Steel Corporation, dotyczą :

- operacji przygotowania próbki do badań,
- parametrów technicznych aparatury do wykonania testu,
- wymagań dotyczących dokładności urządzeń kontrolno-pomiarowych,
- wymagań dla stosowanych gazów reakcyjnych,
- procedury postępowania podczas wykonania testu NSC,
- powtarzalności i odtwarzalności wyników oznaczeń,
- kryteriów ustalania ilości testów niezbędnych do określenia końcowego wyniku oznaczania.

W opracowaniu normy ISO wykorzystano wyniki trzech serii międzynarodowych badań porównawczych z lat 1997-1999, w których uczestniczyły 22 europejskie laboratoria, dysponujące aparaturą o zróżnicowanych parametrach technicznych. Laboratorium Karbochemii IChPW od początku partycypowało w tych badaniach, a w trzeciej serii porównań uczestniczyły również laboratoria Zakładów Koksowniczych „Zdzieszowice” Sp. z o.o. i Zakładów Koksowniczych „Przyjaźń” [1].

### **Podstawowe informacje o teście NSC**

W przebiegu testu NSC można wyróżnić dwa etapy :

**I etap** - oznaczenie wartości wskaźnika reakcyjności CRI.

Próbkę koksu o masie 200 g i uziarnieniu 19 - 21 mm poddaje się dwugodzinnemu działaniu dwutlenku węgla w temperaturze 1100°C. Zachodząca w tych warunkach reakcja utleniania węgla pierwiastkowego, powoduje ubytek masy koksu. Wartość wskaźnika CRI określa procentowy spadek masy próbki koksu w efekcie jej zgazowania CO<sub>2</sub>.

**II etap** - oznaczenie wartości wskaźnika wytrzymałości poreakcyjnej CSR.

Próbkę koksu po reakcji z CO<sub>2</sub>, poddaje się mechanicznej obróbce w bębnie, wykonującym 600 obrotów w czasie 30 minut. Po bębnowaniu koks przesiewa się na sicie o rozmiarach kwadratowych oczek 10 mm. Wartość wskaźnika wytrzymałości poreakcyjnej CSR określa procentowy udział nadziarna > 10 mm w próbce koksu po reakcji z CO<sub>2</sub>, poddanej mechanicznej obróbce.

Tablica 1

**Wymagania normy ISO/DIS 18894 i innych standardów wykonania testu NSC**

Parametr	Procedura NSC	BS 4262: 1984	ASTM D 5341-93a	PN-C-04312: 1996	ISO/DIS 18894
Uziarnienie próbki do badań	19 - 21 mm □	19 - 21 mm □	19 - 22,4 mm □	19 - 21 mm □	19 - 22,4 mm □
Średnica wewnętrzna retorty	78	78 ± 0,5 mm	nie określa (przykładowe 78 - 89 mm)	78 - 80 mm	78 ± 4 mm
Temperatura zgazowania	1100 °C	1100 ± 5 °C	1100 ± 5 °C	1100 ± 5 °C	1100 ± 3 °C
Pozycja termoelementu	nie określa	nie określa	w środku warstwy koksu	w środku warstwy koksu	w środku warstwy koksu
Rozmiar oczek sita do oznaczenia CSR	10 mm □	10 mm □	9,5 mm □	10 mm □	9,5 i 10 mm □

Reakcja utleniania pierwiastka C dwutlenkiem węgla jest reakcją endotermiczną. Decydujący wpływ na ubytek masy koksu w wyniku jego zgazowania CO<sub>2</sub> wywierają : właściwości koksu oraz temperatura, w której przebiega reakcja zgazowania [2]. Utrzymanie stałej temperatury 1100°C w strefie reakcji próbki koksu z CO<sub>2</sub> jest jednym z istotnych czynników, warunkujących uzyskanie prawidłowych wyników oznaczania obu wskaźników.

Dotychczas do wykonania testu NSC stosowano procedurę opracowaną przez Nippon Steel Corporation oraz standardy :

- w Polsce normę PN - C - 04312: 1996,
- w Wielkiej Brytanii normę BS 4262: 1984,
- w USA normę ASTM D 5341-93a.

W tablicy 1 porównano podstawowe wymagania w/w standardów z wymaganiami końcowego projektu normy ISO/DIS 18894 [3, 4, 5, 6]. Z zestawienia wynika, że w obszarze wymienionych parametrów, wymagania polskiej normy zbieżne są z procedurą NSC i normą angielską BS, natomiast wymagania normy ISO/DIS z normą ASTM.

**Porównanie warunków wykonania testu NSC wg polskiej normy PN - C - 04312 oraz normy ISO/DIS 18 894.**

**Aparatura do wykonania testu NSC**

W skład wyposażenia stanowiska badawczego do wykonania testu NSC wchodzi :

1. Piec elektryczny z systemem regulacji temperatury.
2. Retorta reakcyjna i termoelement Pt- 10 % Rh/Pt.
3. Urządzenie do umieszczania i wyjmowania retorty z pieca.
4. System regulacji przepływu gazów N<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>.
5. Bęben obrotowy wyposażony w licznik obrotów.
6. Waga techniczna.
7. Zestaw sit o kwadratowych oczkach.
8. Łamacz szczękowy.
9. Butle z gazami reakcyjnymi : CO<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>.

Wymagania dotyczące parametrów technicznych aparatury oraz dokładności urządzeń kontrolno-pomiarowych, określone w polskiej normie oraz normie ISO, przedstawiono w tablicy 2.

**Parametry techniczne aparatury i urządzeń kontrolno - pomiarowych  
stosowanych do wykonania testu NSC**

Lp	Urządzenie	PN - C - 04312	ISO/DIS 18894
1	Piec elektryczny - wymiary - system sterowania temperaturą - dokładność regulacji temperatury - wysokość obszaru stałej temperatury	dostosowane do wymiarów retorty dowolny  <b>1100 ± 5 °C w strefie reakcyjnej koksu</b>	dostosowane do wymiarów retorty dowolny (zalecane sterownie trzech sekcji grzewczych) <b>1100 ± 3 °C 4 x wysokość warstwy koksu w retorcie</b>
2	Retorta reakcyjna - materiał konstrukcyjny - długość retorty - średnica wewnętrzna retorty - wysokość podgrzewacza gazów reakcyjnych : N <sub>2</sub> i CO <sub>2</sub> - wypełnienie ceramiczne - sito gazoprzepuszczalne - średnica oczek - doprowadzenie gazów do retorty	stal żaroodporna 230 - 700 mm 78 - 80 mm 80 mm  (stosuje się kulki lub pierścienie Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 2 mm  <b>1 typ</b> - od dołu retorty	stal żaroodporna lub stop nikłowy minimalna 230 mm 78 ± 4 mm 80 mm  kulki Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (φ ~ 10 mm) (przykładowe 2,5 mm)  <b>2 typy</b> ( od dołu retorty, system rura w rurze)
3	Termoelement do kontroli temperatury w próbce koksu - rodzaj - osłonka termoelementu	PtRhPt -10 %  - (ceramiczna ,stal żaroodporna)	zgodnie z IEC 584 - 1 np. PtRhPt -10 % ceramiczna, stal żaroodporna, stop nikłowy
4	Mierniki przepływu gazów - rodzaj - dokładność pomiaru	rotametry o wydajności 100 - 500 l/h <b>wg charakterystyki producenta</b>	rotametry lub przepływomierze <b>N<sub>2</sub> - ± 5 % zakresu CO<sub>2</sub> - ± 1 % zakresu</b>
5	Bęben - wymiary : średnica wysokość cylindra grubość ścianki cylindra grubość ścianki pokrywy - mechanizm napędowy	130 mm 700 mm 5 mm 10 mm  20 obr./min (600 obr/30 min) automatyczne zatrzymanie bębna po 600 obrotach	130 ± 1 mm 700 ± 1 mm 5 mm minimum 6 mm  20 ± 0,1 obr/min (600 obr/30 min) automatyczne zatrzymanie bębna po 600 obrotach
6	Sita - rodzaj - wymiary oczek	kwadratowe <b>10 mm 19, 21 mm</b>	kwadratowe <b>9,5 lub 10 mm, 19, 22,4 mm</b>
7	Waga techniczna - dokładność ważenia	0,1 g	0,1 g

Zasadnicze różnice w wymaganiach obu norm w odniesieniu do parametrów technicznych aparatury, są następujące :

- **Piec elektryczny**

Norma ISO wymaga aby system regulacji temperatury pieca zapewnił osiągnięcie w próbce koksu stałej temperatury 1100°C ± 3 °C, natomiast w polskiej normie odchylenie od tej temperatury może wynosić ± 5 °C. Norma ISO wymaga także, aby wysokość strefy stałej temperatury pieca stanowiła co najmniej 4 wysokości warstwy, którą zajmuje w retorcie badana próbka koksu. Polska norma nie określa wysokości strefy stałej temperatury, jednak wymaga utrzymania stałej temperatury w całej warstwie próbki koksu w retorcie.

Norma ISO zaleca stosowanie pieców wyposażonych w trzy niezależne sekcje grzewcze. Jest to zalecenie, lecz nie wymóg - mogą być stosowane piece z ogrzewaniem jednosekcyjnym.

*Piece obecnie stosowane w laboratoriach krajowych koksowni oraz Laboratorium Karbochemii IChPW, wyposażone są w trzy samodzielne sekcje grzewcze oraz kaskadowe regulatory*

zapewniające utrzymanie temperatury z dokładnością  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , a więc wyższą od wymaganej w normie ISO.

- **Retorta reakcyjna**

Norma ISO dopuszcza większą dowolność w długości i średnicy stosowanych retort. Określa tylko minimalną długość, która podobnie jak w polskiej normie, wynosi 230 mm. Umożliwia stosowanie retort o średnicy od 74 do 82, podczas gdy w polskiej normie średnica ta może wahać się w przedziale 78 - 80 mm. Dopuszcza także stosowanie dwóch typów retort różniących się sposobem doprowadzenia gazów reakcyjnych [6]. Wymagania normy ISO w stosunku do konstrukcji retorty, są więc mniej rygorystyczne w odniesieniu do zawartych w polskiej normie.

*Konstrukcja retort reakcyjnych stosowanych do wykonania testu NSC w polskich laboratoriach, spełnia wymagania normy ISO.*

- **System regulacji przepływu gazów  $\text{N}_2$  i  $\text{CO}_2$**

Według normy ISO do regulacji przepływu gazów reakcyjnych można stosować rotametry i przepływomierze. Precyzuje wymagania dla dokładności regulacji przepływu gazów reakcyjnych, którą wymienione urządzenia powinny zabezpieczać. Polska norma charakteryzuje wydajność stosowanych rotametrów, której nie podaje Norma ISO.

Według normy ISO przepływomierze (lub rotametry) powinny zabezpieczać przepływ gazów reakcyjnych z dokładnością : dla  $\text{CO}_2 \pm 1 \%$ , natomiast dla  $\text{N}_2 \pm 5 \%$  pełnej skali pomiarowej przepływomierza.

*System regulacji przepływu gazów reakcyjnych, w który obecnie wyposażone są stanowiska do wykonania testu NSC w krajowych laboratoriach, umożliwia regulację przepływu obu mediów gazowych z bardzo dużą dokładnością wynoszącą 0,01 l/min, co przy przepływie  $\text{CO}_2$  5 l/min stanowi 0,2 % i  $\text{N}_2$  10 l/min - 0,1 %.*

- **Sita**

Norma ISO wymaga stosowania do przygotowania próbek do badań sit o rozmiarach oczek 19 i 22,4 mm. Odbiega to od wymagań polskiej normy oraz procedury NSC, w których rozmiary te wynoszą odpowiednio 19 i 21 mm. Po wprowadzeniu normy ISO do wykonania testu NSC, w krajowych laboratoriach niezbędna będzie wymiana sit 21 mm na 22,4 mm.

Norma ISO podczas operacji wyznaczenia wartości wskaźnika wytrzymałości poreakcyjnej CSR, dopuszcza stosowanie sit o dwóch rozmiarach oczek 10 mm lub 9,5 mm. W polskiej normie wymagane jest stosowanie wyłącznie sit o rozmiarach oczek 10 mm, tak więc w normie ISO, wymagania pod tym względem, są mniej rygorystyczne.

Wprowadzenie do zakresu badań oznaczania wskaźnika ścieralności AV, wymaga wyposażenia stanowiska badawczego w sita o rozmiarach oczek 0,5 mm.

- **Bęben**

Wymiary bębna są w obu normach takie same. W normie ISO uszczegółowiono :

- dokładność mechanizmu napędowego ( $20 \pm 0,1\text{obr/min}$ ), przy czym podobnie jak w polskiej normie automatyczne zatrzymanie bębna następuje po wykonaniu 600 obrotów,
- określono dopuszczalne odchylenia w długości i średnicy wewnętrznej bębna.

*Bęben, który wchodzi w skład stanowiska do wykonania testu NSC w krajowych laboratoriach spełnia wymagania normy ISO.*

- **Waga**

Wymagania co do dokładności stosowanych wag są w obu normach zbieżne.

### **Wymagania dla gazów reakcyjnych**

Norma ISO zastrzega wymagania jakościowe dla stosowanych gazów reakcyjnych : dwutlenku węgla i azotu. Uwidaczniają to dane zawarte w tablicy 3. Szczególnie odnosi się to do zawartości tlenu w obu gazach oraz zawartości  $\text{CO}_2$  w azocie, których ilość nie powinna przekraczać 100 mg/kg.

Aktualnie na krajowym rynku dostępne są gazy techniczne o parametrach spełniających wymagania normy ISO.

Tablica 3

### Wymagania dla gazów reakcyjnych

Lp	Rodzaj gazu	PN -C -04312	ISO/DIS 18894
1	<b>AZOT N<sub>2</sub></b>		
	- zawartość N <sub>2</sub>	<b>99,5 % (V/V)</b>	<b>min. 99,9 % (V/V)</b>
	- wymagania	-	<b>suchy</b>
	- zawartość O <sub>2</sub> i CO <sub>2</sub>	-	<b>max. 100 mg/kg</b>
2	<b>DWUTLENEK WĘGLA CO<sub>2</sub></b>		
	- zawartość CO <sub>2</sub>	<b>99,0 % (V/V)</b>	<b>min. 99,5 % (V/V)</b>
	- wymagania	-	<b>suchy</b>
	- zawartość O <sub>2</sub>	-	<b>max. 100 mg/kg</b>

### Przygotowanie próbki koksu do badań

Operacja przygotowania próbki do badań, niezależnie od rodzaju wykonywanej analizy, jest etapem, od którego w istotny sposób zależy uzyskanie prawidłowego wyniku oznaczania.

Zgodnie z polską normą i procedurą NSC, do wykonania testu NSC stosuje się próbkę koksu o uziarnieniu 19 - 21 mm. Do jej przygotowania wymagana jest robocza próbka koksu o masie 10 kg i uziarnieniu > 25 mm.

Norma ISO przewiduje stosowanie do wykonania testu NSC próbkę koksu o uziarnieniu 19 - 22,4 mm, którą należy przygotować z próbki roboczej o masie 50 kg i uziarnieniu reprezentatywnym dla badanej partii koksu. Jest to zbieżne z wymaganiami amerykańskiej normy ASTM D 5341 (57 kg) [5]. Norma ISO dopuszcza zmniejszenie 50 kg masy próbki roboczej, o ile będzie ona reprezentatywna dla badanej partii koksu, przy czym w raporcie z badań powinna znaleźć się adnotacja o ilości próbki roboczej, z której przygotowano próbkę do badań.

Norma ISO określa także minimalną masę klasy ziarnowej 19 - 22,4 mm, uzyskanej podczas przygotowania próbki do badań, która wynosi 1 kg. Ilość ta zabezpiecza możliwość wykonania 4 testów NSC dla tej samej próbki koksu (4 x 200g ± 2 g), tj. maksymalnej ilości testów NSC, która może być konieczna do ustalenia końcowego wyniku oznaczania. Kryteria ustalania wielokrotności testu NSC dla jednej próbki koksu zostaną omówione w dalszej części publikacji.

Zasadnicze różnice, w stosunku do polskiej normy i procedury NSC, dotyczą także poszczególnych operacji przygotowania próbki do badań z próbki roboczej. Przedstawiono je w tablicy 4.

Dane umieszczone w tablicy 4 uwidaczniają, że norma ISO przewiduje wstępne kruszenie próbki roboczej koksu, po którym następuje zredukowanie jej masy o połowę. Rozstaw szczęk kruszarki powinien być tak wyregulowany, aby po jednokrotnym skruszeniu próbki koksu ilość uzyskanej klasy ziarnowej 19 - 22,4 mm stanowiła 10 - 30 % masy próbki roboczej (2,5 - 7,5 kg). Po uśrednieniu i zredukowaniu próbki koksu do 25 kg, następuje dalsze wielokrotne kruszenie nadziarna > 22,4 mm, aż do uzyskania max. 3 % jego zawartości w skruszonej próbce.

W polskiej normie i procedurze NSC, próbkę koksu do badań o uziarnieniu 19 - 21mm otrzymuje się w efekcie wielokrotnego kruszenia próbki roboczej. Całość koksu rozdrabnia się poniżej 25 mm, tak aby udział klasy ziarnowej 19 - 21 mm, stanowił co najmniej 10 % masy próbki roboczej (1 kg).

Kolejnym etapem przygotowania próbki do wykonania testu NSC, jest jej suszenie. Dobre usunięcie wilgoci z badanej próbki gwarantuje, że wynik oznaczania wartości wskaźnika CRI nie będzie obciążony błędem z tytułu ubytku masy koksu w efekcie odparowania zawartej w nim wody. Obie normy przewidują suszenie całej, wydzielonej klasy ziarnowej 19 - 21 mm (22,4 mm). Norma ISO dopuszcza suszenie mniejszej, jednak co najmniej 1 kg próbki do badań, ponieważ masa wydzielonej klasy ziarnowej 19 - 22,4 mm może wynieść nawet > 7,5 kg,

Polska norma przewiduje suszenie próbki koksu w temperaturze 150°C przez 2 godziny. Według normy ISO próbkę należy wysuszyć do zawartości wilgoci całkowitej < 1 % w temperaturze mieszczącej się w zakresie 105 - 200°C (ISO 579).

Wieloletnie doświadczenia IChPW związane z wykonywaniem testu NSC pozwalają stwierdzić, że warunki suszenia określone w polskiej normie zapewniają wysuszenie koksu do zawartości wilgoci poniżej 1 %. Zawartość wilgoci w wysuszonym koksie nigdy nie przekraczała 1 %, a najczęściej mieściła się w zakresie 0,2 - 0,5 %, nawet przy początkowej 6 % zawartości w koksie.

Norma ISO wprowadza do przygotowania próbki koksu do badań, dodatkową operację przesiewania na sitach 19 i 22,4 mm próbki po wysuszeniu. Ma to na celu oddzielenie koksiu przywartego do powierzchni

kawałków koksu, tj. wyeliminowanie z próbki do badań, klasy ziarnowej < 19 mm, a tym samym wynikającego z tego tytułu błędu oznaczania.

Do wykonania 1 testu NSC stosuje się próbkę koksu o masie : wg polskiej normy około 200g, wg normy ISO  $200 \pm 2$  g. Końcowe ustalenie masy próbki następuje poprzez wymianę pojedynczego kawałka koksu. W obydwu normach próbkę waży się z dokładnością 0,1 g.

Tablica 4

#### Przygotowanie próbki koksu do wykonania testu NSC

Lp	Operacje	PN-C-04312	ISO/DIS 18894
<b>1</b>	<b>Próbka robocza</b> - uziarnienie - masa próbki - kruszenie próbki - skład ziarnowy po kruszeniu - min. masa klasy ziarnowej 19-21 mm - redukcja próbki roboczej skruszonej	> 25 mm  <b>10 kg wielokrotne</b> <b>100 % &lt; 25 mm</b> 10 % masy próbki roboczej -	reprezentatywne dla badanej partii koksu <b>50 kg</b> <b>jednokrotne (wstępne)</b> <b>10-30 % frakcji 19-22,4 mm</b> - <b>50 % (25 kg)</b>
<b>2</b>	<b>Próbka zredukowana</b> - kruszenie próbki - skład ziarnowy po kruszeniu	- -	<b>wielokrotne (nadziarna)</b> <b>97 % &lt; 22,4 mm</b>
<b>3</b>	<b>Próbka do badań</b> - uziarnienie - suszenie próbki  - temperatura suszenia  - czas suszenia - przesiewanie próbki po suszeniu (dla oddzielenia koksiku)	<b>19 - 21 mm</b> całość  <b>150°C</b>  <b>2 h</b> -	<b>19 - 22,4 mm</b> całość (lub 1 kg wydzielony z całości) <b>zgodnie z ISO 579</b> <b>(105 - 200°C)</b>  <b>do <math>W_f &lt; 1</math> %</b> <b>przesiewanie na sitach</b> <b>19 i 22,4 mm</b>
<b>4</b>	<b>Wydzielenie próbki do wykonania 1 testu NSC</b> - masa próbki - dokładność ważenia	~ 200 g 0,1 g	200 g $\pm$ 2 g 0,1 g

#### Wykonanie testu NSC

Procedura postępowania podczas oznaczania wartości wskaźników CRI i CSR, jest w obu normach taka sama, co obrazuje tablica 5. Norma ISO wprowadza jedynie zmiany i uszczegółowienia w poszczególnych etapach wykonania testu, a mianowicie :

- Podczas operacji, w których stosowany jest azot, jego natężenie przepływu zwiększono do 10 l/min. Określono czasy : przepływu azotu przed włożeniem retorty do pieca (5 min) oraz przebywania retorty w piecu po przełączeniu przepływu CO<sub>2</sub> na N<sub>2</sub> (5 min).
- Określono czas, po którym od rozpoczęcia przepływu CO<sub>2</sub> przez retortę, w próbce koksu należy osiągnąć temperaturę 1100°C. Nie powinien on przekraczać 10 minut.
- W miejsce czasu chłodzenia próbki koksu po reakcji z CO<sub>2</sub> (1 h), wprowadzono temperaturę ( ~ 50°C), przy której można przerwać przepływ azotu i przystąpić do wyjęcia próbki z retorty.
- Do przesiewania próbki koksu po bębnowaniu, dopuszcza się stosowanie sit o dwóch rozmiarach oczek : 9,5 i 10 mm.

Z przytoczonych wyżej różnic za najbardziej istotne należy uznać :

- określenie maksymalnego czasu, po którym osiągana jest ponownie temperatura 1100°C w próbce koksu od momentu włączenia przepływu CO<sub>2</sub>.
- dopuszczenie w oznaczaniu wartości wskaźnika CSR sit o dwu rozmiarach oczek.

W pierwszym przypadku chodzi o maksymalne skrócenie czasu, po którym niweluje się spadek temperatury < 1100°C spowodowany endotermiczną reakcją koksu z CO<sub>2</sub>. W odniesieniu do drugiego, autorzy normy ISO w uwagach wyjaśniają, że przeprowadzone badania wykazały, że różnice w wymiarach oczek sit : 9,5 mm i 10 mm, nie mają istotnego wpływu na oznaczone wartości wskaźnika CSR.

Ścisłe określenie czasu przepływu azotu przez retortę przed jej wprowadzeniem oraz przed wyjęciem z pieca po zakończeniu dwugodzinnej reakcji z CO<sub>2</sub>, praktycznie jest zbieżne z warunkami normy polskiej, gdyż czas wykonania tych operacji jest nie krótszy od 5 minut. Dwukrotne zwiększenie natężenia przepływu azotu, nie ma wpływu na wartości oznaczanych w teście wskaźników.

Personel krajowych laboratoriów, który do tej pory wykonanie testu NSC prowadził zgodnie z polską normą, nie powinien mieć problemów z jego wykonaniem wg procedury postępowania zawartej w normie ISO. Wyposażenie aparatury do wykonania testu NSC w kaskadowy system regulacji temperatury w strefie reakcyjnej koksu, zapewnia osiągnięcie temperatury 1100°C po włączeniu przepływu CO<sub>2</sub> w czasie krótszym od 10 minut, nawet dla koksu o wysokiej reaktywności CRI. Zainstalowane wysokiej klasy przepływomierze posiadają wydajność 10 l/min, a więc umożliwiają zwiększenie przepływu azotu do wymaganego normą ISO.

Tablica 5

**Procedura postępowania podczas oznaczania wskaźników CRI i CSR**

Lp	Operacja	PN - C - 04312	ISO/DIS 18894
<i>Oznaczanie wartości wskaźnika CRI</i>			
<b>1</b>	<b>Napełnienie retorty próbką do badań</b> - masa próbki - położenie termoelementu w próbce koksu - włączenie przepływu N <sub>2</sub> - natężenie przepływu N <sub>2</sub>	~ 200 g ( <b>m<sub>1</sub></b> ) w środku warstwy koksu przed włożeniem retorty do pieca <b>5 l/min</b>	200 g ± 2 g ( <b>m<sub>0</sub></b> ) w środku warstwy koksu 5 minut przed włożeniem retorty do pieca <b>10 l/min ± 5 %</b>
<b>2</b>	<b>Wprowadzenie retorty do pieca</b> - czas osiągnięcia temperatury 1100 °C w próbce koksu w środowisku N <sub>2</sub> - czas przepływu N <sub>2</sub> po osiągnięciu temperatury 1100 °C w próbce koksu	35 min 10 min	30 - 40 min 10 min
<b>3</b>	<b>Reakcja koksu z CO<sub>2</sub></b> - natężenie przepływu CO <sub>2</sub> - czas przepływu CO <sub>2</sub> - czas osiągnięcia temperatury 1100 °C w próbce koksu po włączeniu CO <sub>2</sub>	5 l/min 120 min -	5 l/min ± 1 % 120 min <b>max. 10 min</b>
<b>4</b>	<b>Chłodzenie próbki koksu N<sub>2</sub> po reakcji z CO<sub>2</sub></b> - natężenie przepływu N <sub>2</sub> - czas przebywania retorty w piecu po włączeniu N <sub>2</sub> <b>czas przepływu N<sub>2</sub></b>	<b>5 l/min</b> - 1 h	<b>10 l/min ± 5 %</b> 5 min. do temperatury ~ 50 °C
<b>5</b>	Operacje końcowe - <b>wyjęcie próbki koksu z retorty</b> - ważenie próbki koksu	po ochłodzeniu do temperatury otoczenia ( <b>m<sub>2</sub></b> ) z dokładnością 0,1 g	po ochłodzeniu do temperatury ~ 50 °C ( <b>m<sub>1</sub></b> ) z dokładnością 0,1 g
<b>6</b>	Wyliczenie wartości wskaźnika CRI *	$\frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100\%$	$\frac{(m_0 - m_1)}{m_0} \times 100\%$
<i>Oznaczanie wartości wskaźnika CSR</i>			
<b>7</b>	<b>Bębnowanie próbki po reakcji z CO<sub>2</sub></b> - masa próbki koksu - ilość obrotów bębna - czas bębnowania	m <sub>1</sub> 600 30 min	m <sub>1</sub> 600 30 min
<b>8</b>	Operacje końcowe - przesiewanie próbki koksu po bębnowaniu - ważenie nadziarna	rozmiar oczek sita : 10 mm ( <b>m<sub>3</sub></b> ) z dokładnością 0,1 g	rozmiar oczek sita : <b>9,5</b> lub 10 mm ( <b>m<sub>2</sub></b> ) z dokładnością 0,1 g
<b>9</b>	Wyliczenie wartości wskaźnika CSR*	$\frac{m_3 \times 100\%}{m_2}$	$\frac{m_2 \times 100\%}{m_1}$

\*) symbole **m<sub>1</sub>**, **m<sub>2</sub>**, **m<sub>3</sub>**, stosowane w wzorach do wyliczenia wskaźników CRI i CSR wg PN - C - 04312, odpowiadają symbolom **m<sub>0</sub>**, **m<sub>1</sub>**, **m<sub>2</sub>** w wzorach normy ISO/DIS 18894.

W normie ISO oprócz dwóch oznaczanych wskaźników CRI i CSR, wprowadzono dodatkowo oznaczanie wskaźnika ścieralności AV (Abrasion Value).

Wskaźnik ścieralności AV wyraża procentowy udział ziarna < 0,5 mm w próbce koksu po mechanicznej obróbce w bębnie. Opisuje go wzór :

$$AV = \frac{m_3}{m_1} \times 100\%$$

gdzie :

- m<sub>3</sub> - masa klasy ziarnowej < 0,5 mm odsianej z próbki po bębnowaniu, g
- m<sub>1</sub> - masa próbki koksu po reakcji z CO<sub>2</sub>, g.

W celu oznaczenia wartości wskaźnika ścieralności :

- podziarno < 10 mm (lub < 9,5 mm) uzyskane podczas oznaczania wskaźnika CSR, należy przesiać na sicie o rozmiarach oczek 0,5 mm,
- zważyć otrzymaną podczas przesiewania frakcję ziarnową < 0,5 mm ( $m_3$ ),
- wyliczyć wartość wskaźnika ścieralności według w/w wzoru.

Przy standardowym wykonaniu testu wyznaczenie tego wskaźnika nie jest wymagane. Oznaczanie jego wartości uzależnione jest od uzgodnień z zleceniodawcą badań.

## **Powtarzalność i odtwarzalność wyników testu NSC**

### ***Powtarzalność wyników oznaczeń i kryteria ustalania ilości testów niezbędnych do określenia końcowego wyniku oznaczania***

W normie ISO kryteria oceny powtarzalności wyników testu NSC, uzależnione są od wartości oznaczanych wskaźników CRI i CSR, co prezentuje tablica 6. Nippon Steel Corporation opracowując test NSC, zakładał jego zastosowanie do oceny wysokotemperaturowych właściwości koksu wielkopieczowego, stąd w normie amerykańskiej ASTM D 5341 oraz polskiej normie PN - C - 04312, kryteria powtarzalności określone zostały dla tego rodzaju koksu.

Polska norma PN - C - 04312 określa dopuszczalną różnicę pomiędzy wynikami dwóch testów NSC, wykonanych dla tej samej próbki koksu, w tym samym laboratorium. Wynikiem końcowym oznaczania jest średnia arytmetyczna wyników, jeżeli różnica pomiędzy oznaczonymi wartościami nie przekracza 5 % wyższego z wyników.

W normie ISO, podobnie jak w polskiej normie, do ustalenia końcowego wyniku oznaczania niezbędne jest wykonanie co najmniej dwóch testów. Wyniki dwóch testów, wykonanych : dla tej samej próbki koksu, w tym samym laboratorium, przez tego samego operatora i na tej samej aparaturze, można uznać za powtarzalne jeżeli różnią się pomiędzy sobą nie więcej niż wartości przytoczone w rubryce **A** tablicy 6. Tylko w tym przypadku, do ustalenia wyniku końcowego, wystarczające jest wykonanie dwóch testów. Jeżeli wartość różnicy jest wyższa (**B**, **C**), wówczas ilość testów NSC ustala się zgodnie z kryteriami zawartymi w tablicy 6. W skrajnym przypadku, dla jednej próbki koksu, konieczne będzie wykonanie 4 testów.

W obydwu normach końcowy wynik oznaczania podaje się z dokładnością do jednego miejsca po przecinku.

Zawarte w normie ISO, zróżnicowane kryteria powtarzalności wyników testu NSC dla kokсів różniących się jakością pod względem wartości wskaźników CRI i CSR, są jej dużą zaletą. Pozwalają one zastosować test NSC i wykorzystać jego wyniki do oceny jakości różnych rodzajów koksu, począwszy od koksu przemysłowo - opałowego do wysokiej jakości koksu wielkopieczowego.

### ***Odtwarzalność wyników oznaczeń***

Dotychczas opracowane normy nie precyzują dopuszczalnej różnicy pomiędzy wynikami oznaczania wartości wskaźników CRI i CSR, wykonanych dla tej samej próbki koksu w dwóch różnych laboratoriach. Ustalanie kryteriów odtwarzalności wyników oznaczeń, jest czasochłonne i związane z wysokimi kosztami.

W normie ISO warunki odtwarzalności wyników testu NSC, określono na podstawie rezultatów międzylaboratoryjnych badań porównawczych, w których uczestniczyły 22 laboratoria z 10 krajów [1, 7]. Badania te sponsorowane były przez Europejską Wspólnotę Węgla i Stali. Wykorzystano w nich program badania próbki podzielonej, w którym próbki do badań przygotowuje jedno z laboratoriów i następnie rozprowadza pomiędzy wszystkich uczestników badań. Zatem wyniki oznaczeń poszczególnych laboratoriów nie były obciążone błędem, wynikającym z różnego przygotowania próbki do badań.

Dopuszczalne różnice w wartościach wskaźników CRI i CSR, oznaczonych dla tej samej próbki koksu w dwóch laboratoriach, przedstawia tablica 7. Wartości dopuszczalnych różnic dla wyników testu NSC uzależniono od wartości oznaczonych wskaźników CRI i CSR. Norma ISO zaznacza, że kryteria odtwarzalności wyników oznaczeń przytoczone dla koksu o reakcyjności CRI > 33 % i wytrzymałości poreakcyjnej CSR < 55 %, należy traktować jako orientacyjne. Wynika to bezpośrednio z rezultatów badań porównawczych, dotyczących koksu o średnich wartościach wskaźników : CRI = 35,8 %, CSR = 35,3 % (wyliczonych z rezultatów oznaczeń uzyskanych w 22 laboratoriach). Nie uzyskano w nich



zadawalającej zgodności oznaczonych wartości obu wskaźników, a tym samym wystarczającej podstawy do określenia odtwarzalności wyników testu NSC dla koksu charakteryzującego się wartością wskaźnika CRI > 33 % i CSR < 55 %.

Tablica 6

PN - C - 04312		ISO/DIS 18894			
		Różnica między 2 wynikami oznaczenia $ X_1 - X_2 $			
CRI / CSR, %	CRI / CSR, %	A	B	C	
nie powinna przekraczać 5 % wartości wyższego z wyników oznaczenia.	<b>CRI</b>	< 10	-	-	-
		10 ≤ 20	2,0	2,5	2,7
		20 < 30	2,5	3,2	3,5
		30 < 40	3,0	4,0	4,5
		40 < 60	3,5	5,0	5,5
		> 60	-	-	-
	<b>CSR</b>	> 80	-	-	-
		70 < 80	2,0	2,5	2,7
		60 < 70	2,5	3,2	3,5
		50 < 60	3,0	4,0	4,5
		30 < 50	3,5	5,0	5,5
		≤ 30	-	-	-
<p><b>Dla dwóch wyników oznaczeń :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- jeżeli różnica <math> X_1 - X_2  \leq A</math>, wynikiem oznaczenia jest średnia z dwóch rezultatów,</li> <li>- jeżeli różnica <math> X_1 - X_2  &gt; A</math> i <math> X_1 - X_2  \leq B</math>, należy wykonać trzeci test,</li> <li>- jeżeli różnica <math> X_1 - X_2  &gt; B</math>, należy wykonać dwa dodatkowe testy.</li> </ul> <p><b>Dla trzech wyników oznaczeń :</b></p> <p>jeżeli różnica <math> X_{\max} - X_{\min}  \leq B</math>, wynikiem oznaczenia jest średnia z trzech rezultatów,</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- jeżeli różnica <math> X_{\max} - X_{\min}  &gt; B</math>, należy wykonać czwarty test.</li> </ul> <p><b>Dla czterech wyników oznaczeń :</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- jeżeli różnica <math> X_{\max} - X_{\min}  \leq C</math>, wynikiem oznaczenia jest średnia z czterech rezultatów,</li> <li>- jeżeli różnica <math> X_{\max} - X_{\min}  &gt; C</math>, odrzucić wartość <math>X_{\max}</math> i <math>X_{\min}</math>, wynik oznaczenia wyliczyć z dwóch pozostałych rezultatów.</li> </ul>					
<b>Wynik oznaczenia podaje się z dokładnością do jednego miejsca po przecinku</b>					

Norma ISO zwraca także uwagę, że oprócz dochowania parametrów wykonania testu, krytycznymi z punktu widzenia odtwarzalności wyników badań, są operacje przesiewania próbki koksu. W przypadku konieczności porównania wyników testu NSC dwóch lub więcej laboratoriów, przed ich wykonaniem należy uzgodnić szczegółowe warunki przeprowadzenia wszystkich operacji przesiewania.

Tablica 7

Odtwarzalność testu NSC		
Wskaźnik	PN - C - 04312	ISO/DIS 18894
<b>CRI %</b>	nie określa	
> 33	-	5*
< 33	-	3,5
<b>CSR %</b>	nie określa	
< 55	-	8*
> 55	-	4,5

\*) wartości należy traktować jako orientacyjne

### Podsumowanie

Wraz z opublikowaniem normy ISO po raz pierwszy w europejskich laboratoriach zostanie wdrożony międzynarodowy standard wykonania testu NSC.

Norma ISO wprowadza standaryzację wielu elementów aparatury, mediów gazowych oraz uszczegóławia poszczególne operacje wykonania testu NSC, w tym zwłaszcza sposób przygotowania próbki koksu do badań. Powinno się to przyczynić do ograniczenia poziomu rozbieżności pomiędzy wynikami testu NSC wykonanego dla tej samej próbki w różnych laboratoriach.

Odnosząc wymagania normy ISO/DIS 18894 do parametrów technicznych aparatury aktualnie stosowanej w krajowych laboratoriach oraz procedury postępowania podczas wykonywania testu wg PN - C - 04312, można stwierdzić :

1. Aparatura aktualnie stosowana do wykonania testu NSC spełnia wymagania normy ISO/DIS 18894.
2. Zasadnicze zmiany w wykonaniu testu NSC wg ISO/DIS 18894 dotyczą operacji przygotowania próbki koksu do badań, a w szczególności :
  - zwiększenia masy roboczej próbki z 10 do 50 kg,
  - zastosowania sit o wymiarach oczek 22,4 mm w miejsce sit 21 mm,
  - postępowania podczas rozdrabniania próbki roboczej i wydzielania klasy ziarnowej 19 - 22,4 mm.
3. Laboratoria powinny sprawdzić czy stosowane gazy reakcyjne spełniają wymagania pod względem ich czystości, tj.:
  - zawartości CO<sub>2</sub> i O<sub>2</sub> w azocie,
  - zawartości O<sub>2</sub> w dwutlenku węgla.
4. Do zakresu badań wykonywanych w teście NSC, wprowadzono oznaczenie wskaźnika ścieralności AV. Związana jest z tym konieczność wyposażenia stanowiska badawczego w sita o rozmiarach oczek 0,5 mm. Jego oznaczenie nie jest wprawdzie obligatoryjne, jednak odbiorca koksu może zażądać jego oznaczenia.

Wdrożenie w polskich laboratoriach nowego sposobu przygotowania próbki do badań oraz zmian w poszczególnych operacjach związanych z oznaczaniem wskaźników CRI i CSR, nie powinno stanowić problemu dla ich personelu, może jedynie spowodować wydłużenie czasu wykonania testu NSC.

Dużą zaletą normy ISO są zawarte w niej kryteria oceny powtarzalności wyników testu NSC, które dopuszczalną różnicę pomiędzy wynikami dwóch równoległych testów, uzależniają od wartości oznaczonych wskaźników CRI i CSR. Kryteria uwzględniają stwierdzoną w badaniach prawidłowość, że różnice w wynikach podwójnych testów NSC wykonanych dla tej samej próbki koksu, są tym większe im wyższa jest reakcyjność i niższa wytrzymałość poreakcyjna badanego koksu. Kryteria powtarzalności służą jednocześnie do określania ilości testów NSC, niezbędnych do ustalenia końcowego wyniku oznaczania.

Z zawartych w normie ISO warunków odtwarzalności testu NSC, wynikają określone wnioski dla producentów i odbiorców koksu. Określone w normie kryteria odtwarzalności dają podstawę do negocjacji warunków kontraktów handlowych w obszarze dotyczącym wymagań jakościowych koksu. W kontraktach powinny być określone nie tylko wymagane wartości wskaźników CRI i CSR, lecz również krytyczne, dopuszczalne odchylenia ich wartości od wymaganych. Ustalenie krytycznych, dopuszczalnych różnic w wynikach testu NSC wykonanego u producenta i odbiorcy koksu, powinno opierać się na wytycznych normy ISO oraz rezultatach badań porównawczych z udziałem obu laboratoriów. Realizacja kontraktów, przy tak sprecyzowanych wymaganiach jakościowych koksu, powinna znaleźć odzwierciedlenie w mniejszej ilości reklamacji zgłaszanych przez odbiorcę koksu.

## Literatura

1. *Kosewska M., Wróbelńska K.*, Międzylaboratoryjne badania porównawcze wskaźników CRI/CSR koksu, *Karbo*, 2001, t. 46, nr 2, s. 72.
2. The British Carbonization Research Association, Carbonization Research Report 91, The Evaluation of the Nippon Steel Corporation Reactivity and Post - Reaction - Strength Test for Coke, 1980, Chesterfield, Derbyshire, England.
3. Norma PN-C-04312: 1996 Koks z węgla kamiennego. Oznaczanie reakcyjności wobec dwutlenku węgla i wytrzymałości po reakcyjności.
4. British Standard BS 4262 : 1984. Method of specifying the technical quality of coke for use in blast furnaces.
5. ASTM D 5341 - 93a, Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength After Reaction (CSR).
6. Draft International Standard ISO/DIS 18894 Coke - Determination of coke reactivity index (CRI) and coke strength after reaction (CSR).
7. *Arendt P., Huhn F., Kühl H.*, CRI and CSR - A Survey of International Round Robins, *Cokemaking International*, 2001, vol. 13, nr 2, s. 50.