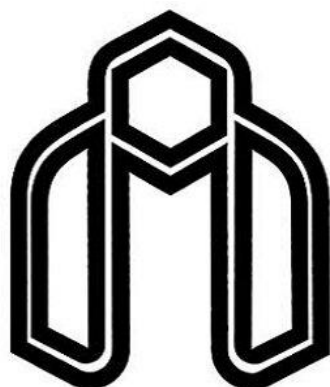


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

## عنوان مقاله

تغییرپذیری در شاخص واکنشی کک متالورژیک (CRI)  
و مقاومت کک پس از واکنش (CSI)

## تهیه کننده

محسن زمانی ثمرین

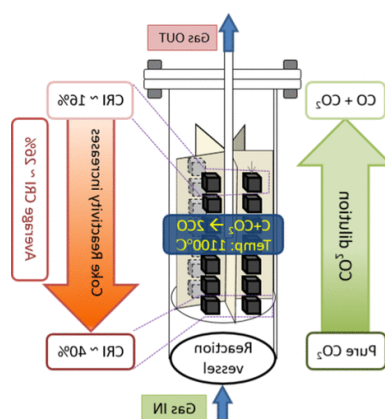
دانشجو دکتری مهندسی معدن گرایش استخراج مواد معدنی

40200685

آذر ماه 1402

## چکیده

شاخص واکنشی کک و مقاومت کک پس از واکنش پارامترهای حیاتی برای عملکرد کارآمد یک کوره ذوب فلزات هستند. بنابراین، حفظ ویژگی‌های مطلوب کک تولید شده به تفاوت‌های شیمی بلند ذغال و پارامترهای باتری فرآوری کک حائز اهمیت است. با این حال، شاخص واکنشی کک (CRI) و مقاومت کک پس از واکنش (CSR) حتی اگر از یک متد تعیین یکسان استفاده شود، از آزمایشگاه به آزمایشگاه متفاوت است. در این تحقیق، یک نگه‌دارنده نمونه آزمایشگاهی منحصر به فرد برای آزمون واکنشی توسعه یافته است. روش آزمایشگاهی توسط شرکت استیل نیپون (NSC) با روش نگه‌دارنده نمونه جدید مقایسه شده است. ارتباط بین CRI و CSR کک با نمونه‌هایی با دامنه گسترده از واکنش در آزمون تکرارپذیری مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج تأیید کردند که واکنش کک به شدت به واکنش قطعات کک فردی شرکت‌کننده در آزمون وابسته است. با وجود نظارت دقیق بر فرآیند آزمایش مقاومت گرمایی کک، مطالعه حاضر نشان داد که تغییر  $\pm 2$  امتیاز در CSR و CRI کک در یک خواندن تنها بر کیفیت کک تأثیری ندارد. این مطالعه همچنین شامل تأثیر تعداد قطعات کک در نمونه آزمون به منظور بهینه‌سازی ارتفاع تخته کک می‌شود. این مقاله به تفصیل روش‌های انجام شده را توضیح داده است و به عواملی که منجر به اختلافات در مقادیر CRI/CSR در داخل همان کک می‌پردازد.



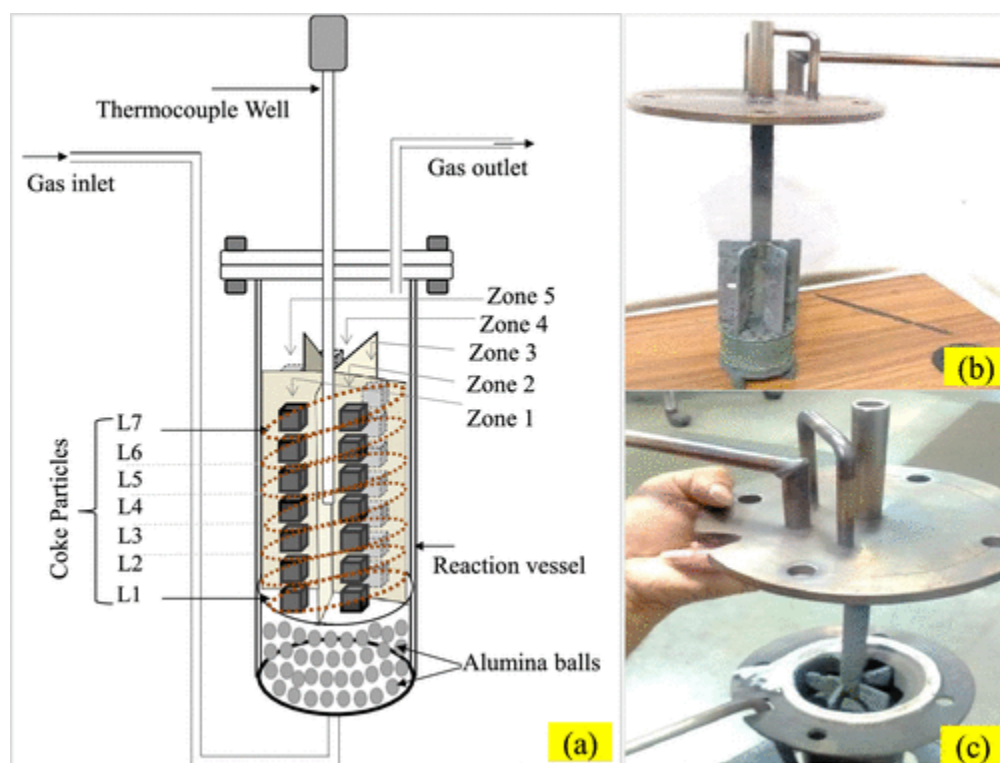
## 1. مقدمه

کک متالورژیک به عنوان یک ماده اولیه حمایتی اصلی، حدود 60٪ از هزینه تولید فلزات گرم را از طریق مسیر کوره ذوبی به عهده دارد. این ماده یک تخته فشرده در بارژ کوره ذوبی را تشکیل می‌دهد و در برابر جریان‌ات فلز گرم و شلاگ به سمت اتاق ذوب مقاومت می‌کند. همچنین در مقابل دمای بالا مقاومت ایجاد کرده و به عنوان منبع گاز کاهنده در بالای منطقه کاهنده و ذوب کننده عمل می‌کند. حجم کاری کوره ذوب به بیش از 5000 متر مکعب افزایش یافته است. 1 این کوره‌های مدرن نیاز به کیفیت بالای کک، مقاومت استثنایی بالای کک پس از واکنش (CSR) و یک شاخص واکنشی کک (CRI) معتدل دارند. بنابراین، به طور کلی کیفیت کک به شدت بر عملکرد کوره ذوب اثر می‌گذارد و باید با تنظیم نرخ سوخت و سایر پارامترهای عملیاتی کنترل شود. بنابراین، در سراسر جهان تلاش برای بهبود کارایی عملیاتی کوره‌های ذوب با نرخ کک کمتر صورت می‌گیرد. در نرخ کک کمتر، کک با کیفیت بالا برای حفظ تخته کوره اساسی است زیرا مقدار کمتری از کک در بارژ وجود دارد.

کیفیت کک مطلوب تولیدی به دو متغیر اصلی وابسته است: ترکیب ذغال و شرایط فرآیند کوره کک. هر کدام از این متغیرها بر کیفیت محصول تأثیر می‌گذارد. انتخاب نهایی ترکیب ذغال و شرایط فرآیند به وضعیت اقتصادی فعلی و دسترسی به کارخانه بستگی دارد. بنابراین، انتخاب ذغال و ترکیب ذغال عوامل مهمی برای کنترل کیفیت و هزینه کک هستند. به طور کلی، تولیدکنندگان کک نسبت ذغال سخت اصلی (PHCC) در ترکیب ذغال را افزایش می‌دهند تا کیفیت کک را ارتقا دهند. افزایش ذغال سخت اصلی سوخت‌وساز در باتری‌های کوره کک استمپ یک عمل مناسب نیست زیرا باعث افزایش فشار دیوار کوره و هزینه ترکیب ذغال می‌شود. بنابراین، بسیاری از پژوهشگران سعی کرده‌اند با بهره‌گیری بهینه از ذغال غیرککینگ، هزینه ترکیب ذغال را کاهش دهند بدون اینکه به کیفیت کک آسیب برسانند. چندین عامل مانند ویژگی‌های ذاتی ذغال و پدیده‌های هوایی نیز بر کیفیت کک تأثیر دارند. ادبیات نشان داده است که کیفیت پایین کک به طور اصلی به دو شیوه تأثیر می‌گذارد، به عبارت دیگر (i) تیم عملیات کوره ذوب با افت کیفیت کک به طور قابل توجه، نرخ کک را افزایش می‌دهد تا با نیازهای

فرآیند همخوانی داشته باشد و (ii) تیم فرآیند کارخانه کک با افزایش ترکیب ذغال سخت اصلی در ترکیب ذغال، هزینه ترکیب را افزایش داده و کیفیت کک را بهبود می‌بخشد.

مقاومت گرمایی کک، یعنی مقاومت کک پس از واکنش، و مقاومت سرد کک، به عنوان مثال، M40 کک، جنبه‌های اصلی برای ارزیابی کیفیت کک هستند که اصولاً توسط



شکل 1. تنظیم آزمایشی: (الف) نمای شماتیک مخزن واکنش اصلاح شده؛ (ب) نمای تصویری نگه‌دارنده نمونه اصلاح شده؛ و (ج) فعالیت‌های نمونه در مناطق مختلف.

خواص مخلوط ذرات زغال‌سنگ. چندین آزمایشگاهی و روش تجربی به منظور ارزیابی ویژگی‌های مختلف کک توسعه یافته است. در فراگیری هر روش آزمایشی جهانی قابل قبول، روش توسعه یافته توسط شرکت فولاد نیپون،

ژاپن، نیز توسط بسیاری از استانداردها مورد توجه قرار گرفته است. 10-13 با این حال، تمام ویژگی‌های مشخص شده آزمایش کک فلزی تحت شرایط محدود بوده و پدیده شکست ذرات کک ممکن است در کوره بلند فرازنده متفاوت باشد. اغلب مشاهده شده است که در کارخانه، CSR و CRI کک به طور قابل توجهی برای همان مخلوط زغال سنگ در آزمایشگاه‌های مختلف متفاوت است. این نتایج آزمون ممکن است ناشی از پارامترهای آزمون متعددی باشد مانند کنترل جریان گاز، اختلافات در تجهیزات، نمودار دما در کوره، واحد واکنش و غیره که بر تکرارپذیری آزمون واکنش‌پذیری کک تأثیر می‌گذارد. 15، 14 استاندارد اجازه تغییر 2 تا 3 نقطه در CRI/CSR را به عنوان تکرارپذیری و قابل تکثیری (R&R) می‌دهد که برای کوره‌های بلند مدرن برای عملکرد صحیح آنها قابل قبول نیست. بنابراین، ضروری است که عوامل متغیری در روش‌های آزمایش فعلی دوباره مورد بازبینی قرار گیرد. نشان داده است که تفاوت در افت جرم ذرات جداگانه کک، انعکاس‌دهنده تغییرات ذاتی در واکنش‌پذیری کک است. با این حال، مطالعه گزارش کرده است که کک تنها از ذغال سنگ تولید شده را مورد بررسی قرار داده و نمونه‌های کک تجاری را پوشش نداده است. پژوهش پیشین همچنین توسط Wang و همکاران انجام شد تا تغییرات در واکنش‌پذیری و اثرات گازی‌سازی کک در طول آزمون واکنش‌پذیری کک مورد بررسی قرار گیرد. نویسندگان همچنین از طریق روش تازه توسعه یافته برای ارزیابی کیفیت کک، یعنی گازی‌سازی کک با دی‌اکسید کربن در دماهای مختلف، تغییرپذیری CRI و CSR کک را بررسی کردند. این مطالعه گزارش داد که افزایش دما باعث افزایش سریع CSR برای نمونه‌های ککی می‌شود که CRI آنها بالا و CSR آنها پایین‌تر است نسبت به ککی با CRI کمتر و CSR بیشتر. همچنین، تئوری جریان استفان نیز در مطالعه واکنش از دست رفتن حلال کک استفاده شد و یک مدل سینتیکی برای واکنش از دست رفتن حلال کک برای درک بهتر واکنش‌پذیری کک ایجاد شد.

همچنین، تجزیه و تحلیل ترموگراویمتری، ضریب انتقال جرم و ضریب دیفوزن داخلی موثر نیز برای درک صحیح واکنش‌پذیری کک توصیه شده‌اند. در دمای 1100 درجه، ناحیه از دست رفتن حلال بزرگترین بود و در پرسپکتیو

محلی افزایش یافت که نسبتاً یکنواخت بود، در حالی که در ناحیه سطح خارجی کک، ناحیه از دست رفتن حلال و ناحیه تخریب در 1300 درجه رخ داد. با این حال، تغییرپذیری در 1150 درجه برای غلظت CO<sub>2</sub> و مسامی گی محلی در داخل کک منجر به بالاترین تخریب کک و پایین ترین مقاومت کک پس از واکنش شد. همچنین گزارش داده است که حساسیت CRI و CSR کک که از آزمایشگاه های کنترل کیفیت تعیین می شود باید مناسب باشد زیرا به چندین پارامتر عملیاتی مانند نرخ گرمایش، چگالی حجمی، میزان رطوبت، دما و غیره وابسته است. همچنین، بسیاری از پژوهشگران مدل پیش بینی مبتنی بر عوامل مختلف را توسعه داده اند که می تواند بر اساس تکنیک های داده کاوی، درکی از کیفیت کک ارائه دهد. بنابراین، در این مطالعه، نویسندگان تحقیقات دقیقی را در مورد عوامل مؤثر بر تغییرپذیری در آزمون واکنش پذیری کک تحت شرایط تست استاندارد برای نمونه های آزمایشگاهی و تجاری کک تولید شده از باتری های شارژ استمپ با استفاده از پروب نمونه برداری ویژه انجام داده اند. مطالعه آزمایش مقایسه بین آزمایشگاهی (ILCT) بر CSR و CRI در آزمایشگاه های مختلف نیز بخشی از تحقیق حاضر است. این مطالعه همچنین شامل تأثیر تعداد قطعات کک مورد آزمون برای بهینه سازی ارتفاع تخته کک در طول آزمون و تکرارپذیری آزمون است. نتایج آزمون ها که با روش شرکت فولاد نیپون (NSC) به دست آمده اند با نتایج حاصل از استفاده از یک نگهدارنده نمونه سفارشی توسعه یافته در آزمایشگاه مقایسه شده اند.

#### جدول 1. پارامترهای کیفیت کک در نمونه های مختلف کک

coke ID	coke type	proximate analysis (dry basis)			coke CSR		coke CRI	
		ash	VM	FC	BIS	experimental	BIS	experimental
CK-1	Industrial Oven-1	16.62	0.53	82.85	65.3	67.9	25.9	24.4
CK-2	Industrial Oven -2	15.40	1.10	83.50	64.5	66.6	25.6	24.2
CK-3	Industrial Oven -3	16.40	1.00	82.60	61.1	62.1	25.6	24.7
CK-4	Industrial Oven -4	16.38	0.50	83.12	67.4	68.2	24.4	25.3
CK-5	Industrial Oven -5	17.30	0.80	81.90	66.4	66.3	24.4	22.2
CK-6	Industrial Oven -6	15.90	1.20	82.90	65.5	67.4	25.4	26.9
CK-7	Industrial Oven -7	16.31	0.84	82.85	65.2	68.0	23.5	22.0
CK-8	Industrial Oven -8	15.56	0.80	83.64	70.6	71.4	21.6	21.2
CK-9	Laboratory Oven-1	14.96	0.76	84.28	50.2	53.1	30.8	28.1
CK-10	Laboratory Oven-2	14.48	0.89	84.63	42.8	47.7	36.6	32.5
CK-11	Laboratory Oven-3	14.78	0.82	84.40	60.4	60.2	25.7	27.7

شد. این کارهای آزمایشی در سه مرحله مختلف انجام شد. در مرحله اول آزمایش، منابع مختلف شش نمونه کک (دو نمونه کک از کارخانه کک بازیابی نوع استمپ با خنک‌سازی خشک، یک نمونه کک از کارخانه کک بازیابی نوع استمپ با خنک‌سازی تر و یک نمونه کک از کارخانه کک بازیابی نوع استمپ با بازیابی حرارت، و دو نمونه کک از اتاق کک‌سازی آزمایشگاهی) برای تعیین واکنش‌پذیری کک با استفاده از روش NSC انتخاب شد. در مرحله دوم کار آزمایشی، 12 نمونه کک از منابع مختلف جمع‌آوری شدند تا تکرارپذیری و قابل تکرار بودن CRI و CSR کک با استفاده از روش NSC بررسی شود. برای درک بهتر از تغییرپذیری در آزمون، یک نمونه نماینده به آزمایشگاه‌های مختلف ارسال شد تا یک آزمون مقایسه بین آزمایشگاهی (ILCT) انجام شود. خروجی این دو مطالعه برای توسعه فرضیه مطالعه تغییرپذیری در آزمون CRI/CSR استفاده شده است. در مرحله سوم مطالعه، 11 نمونه کک (هشت نمونه کک از کارخانه کک‌سازی و سه نمونه کک از اتاق کک‌سازی آزمایشگاهی) در واحد واکنش اصلاح‌شده مورد بررسی قرار گرفتند.

جمع‌آوری و آماده‌سازی نمونه آزمایش بر اساس رویه‌های عملیاتی استاندارد که توسط شرکت Tata Steel Limited پیروی می‌شود، تکمیل شد. نمونه‌های کک آماده‌شده بر اساس استاندارد Bureau of Indian Standard (BIS) به آزمون مقاومت حرارتی در شرایط داغ تحت‌شدند. 10 نمونه 200 گرمی کک آماده‌شده (+19 تا -21 میلیمتر) برای آزمون استفاده شد. همچنین، هرکدام از قطعات کک آماده‌شده قبل از شروع آزمایش و پس از اتمام آزمایش به طور جداگانه وزن شدند تا نتیجه بهتری از آزمایش به دست آید. سایر پارامترهای آزمایشی مانند دما، زمان واکنش، و جریان گاز، به گونه‌ای تطابق یافته بودند تا با استاندارد آزمون همخوانی داشته باشند که در استاندارد آمده است. 10 در این مطالعه، درپوش واکنش در پنج منطقه متساوی در امتداد لوله ترموکوپل سفارشی‌سازی شد تا تغییرپذیری در از دست رفت جرم هر قطعه کک در طول گازسازی مورد مطالعه قرار گیرد که در شکل 1 نشان داده شده است. یک اتاق اضافی پر از توپ‌های آلومینا با قطر 10 میلیمتر با



نگهدارنده نمونه ارتباط داده شده بود تا یک لایه عمیق 50 میلیمتری از توپ‌های حرارتی حفظ شود و گازها به‌طور صحیح توزیع شوند.

قطعات جداگانه کک با دقت در تمام پنج منطقه نگهدارنده نمونه در لایه‌های مختلف قرار گرفتند. به تناسب نوع کک مورد استفاده در مطالعه، تعداد قطعات کک از 30 تا 40 عدد و به همین دلیل تعداد لایه‌های کک در لوله واکنش از شش تا هشت لایه نیز متغیر بود. در هر لایه، پنج قطعه کک قرار داده شد. پس از گذشت زمان واکنش، نگهدارنده نمونه دوباره با دقت از واحد واکنش بیرون کشیده شد و در تمام پنج منطقه، هر قطعه کک با دقت وزن شد. این ترتیب به ما این امکان را می‌دهد که تغییرپذیری در واکنش‌پذیری هر قطعه کک را در موقعیت‌های عمودی و افقی مختلف مطالعه کنیم.

## 2.1 اندازه‌گیری واکنش‌پذیری کک

در مطالعه آزمایشی، شاخص واکنش‌پذیری کک (CRI) و مقاومت کک پس از واکنش (CSR) به عنوان استاندارد BIS اندازه‌گیری شد. 10 در تعیین CSR و CRI، 200 گرم نمونه کک به اندازه استاندارد در یک واحد واکنش در دماهای 1100 درجه سانتی‌گراد در جوی دی‌اکسید کربن با جریان 5 لیتر در دقیقه (LPM) به مدت 120 دقیقه واکنش می‌کند. درصد افت وزن پس از واکنش به عنوان شاخص واکنش‌پذیری کک (CRI) شناخته می‌شود. سپس نمونه کک واکنش‌پذیر شده به مدت 600 دور در یک طبل I با سرعت 20 دور در دقیقه به مدت 30 دقیقه چرخش داده می‌شود و بر روی یک صفحه گرد 10 میلی‌متری غربال‌گری می‌شود. درصد وزن باقی‌مانده در صفحه 10 میلی‌متری به عنوان مقاومت کک پس از واکنش شناخته می‌شود. محاسبات با استفاده از روابط 1 و 2 به شکل زیر انجام می‌شوند:

$$CRI = (M1 - M2) * \frac{100}{M1} \quad (1)$$

$$CSR = (M3 * 100)/M2 \quad (2)$$

که در آن

$M_1$  وزن نمونه آزمایشی اصلی یا وزن قبل از واکنش است؛

$M_2$  جرم یا وزن نمونه پس از واکنش در  $CO_2$  است؛

$M_3$  جرم یا وزن کک +10 میلی‌متری پس از چرخش است.

سپس هر قطعه کک آماده شده (اندازه -21 تا +19 میلی‌متر) با دقت وزن شد و سپس وزن آن‌ها پس از انجام آزمون نیز دقتاً اندازه‌گیری شد. در اولین مجموعه تحلیل داده، وزن هر قطعه کک به ترتیب صعودی وزن ثبت شد تا تغییرات تصادفی در جرم داخل نمونه‌های کک انتخابی تعیین شود. به همین ترتیب، تمام قطعات کک واکنش‌پذیر نیز به صورت جداگانه وزن شدند و دوباره به ترتیب مطالعه آزمایشی ترتیب داده شدند. در این تحقیق، به صورت تصادفی، ابتدا شش نمونه آزمایشی انتخاب شدند و افت وزن بدون پیروی از هیچ ترتیب خاصی تعیین شد. در مجموعه دوم تحلیل داده، 12 نمونه کک مختلف با استفاده از روش NSC سنتی برای آزمایش تکرارپذیری و قابل تکراری (R&R) و تغییرپذیری در واکنش آزمایش شدند.

شاخص واکنش‌پذیری کک در آزمایشگاه با واکنش  $CO_2$  با کک در یک روش آزمایش استاندارد اندازه‌گیری می‌شود. این شاخص نمایانگر درصد افت وزن برای مجموع جرم نمونه به کوره وارد شده است. با این حال، نتایج نشان داد که کل قطعات کک به یک واکنش مشابه نمی‌پردازند و در انتهای زمان واکنش، همه وزن‌های مختلفی از دست می‌دهند.

در مجموعه سوم آزمایشات، 11 نمونه کک با استفاده از نگهدارنده نمونه اصلاح شده برای ارتباط از دست رفتن جرم و تغییرپذیری در واکنش پذیری کک آزمایش شدند. خواص نمونه های کک آزمایش شده توسط روش استاندارد BIS و نگهدارنده نمونه اصلاح شده در جدول 1 ارائه شده است. تجزیه و تحلیل نزدیک به نمونه های کک در یک آزمایشگاه شیمیایی برای نمونه های دریافتی بر اساس حالت خشک انجام شد و بنابراین تنها مقادیر خاکستر، ماده تبخیرپذیر (VM) و کربن ثابت (FC) توسط آزمایشگاه گزارش شده اند.

در روش آزمایشی سنتی، روند قرار دادن قطعات کک آماده درون واحد واکنش به درستی در استاندارد تعریف نشده است. 10 بنابراین، پدیده قرار دادن قطعات کک که از اپراتور به اپراتور متفاوت بود، باعث اختلاف در تخته کک در طول آزمایش شد. بنابراین، پنج منطقه در درپوش واکنش اصلاح شده برای حل مشکل ایجاد شد و ترتیب قرار دادن قطعات کک آماده در واحد تعریف شد. هر قطعه کک به دقت وزن شد و در واحد واکنش اصلاح شده در لایه ها و پنج منطقه مختلف قرار گرفتند، همانطور که در شکل 1 نشان داده شده است.

## 2.2. ابزار نرم افزار R

R یک زبان و محیط برنامه نویسی برای محاسبات آماری و گرافیک می باشد. جنبه مرکزی R یک زبان کامپیوتری تفسیری است که امکان شاخه بندی و حلقه زنی و برنامه نویسی ماژولار با استفاده از توابع را فراهم می کند. R یک سیستم مدیریت داده موثر و یک مجموعه یکپارچه از ابزارهای واسطه برای تحلیل داده دارد. این مزایا نسبت به سایر نرم افزارهای آماری، استفاده روز به روز بیشتر از R در تحقیقات را تشویق کرده است. نرم افزار R برای تولید نمودارهای حرارتی برای درک بهتر CRI یا افت وزن برای مناطق و لایه های مختلف کک در واحد واکنش استفاده شد. تابع نمودار حرارت در R یک ماتریس با کیفیت بالا تولید می کند. این ابزار ابزارهای آماری را برای نرمال سازی داده های ورودی خام و اجرای الگوریتم خوشه بندی فراهم می کند و مقدار پدیده ها را در دو بعد با رنگ نشان می دهد.

### 3. نتایج و بحث

کارایی عملیاتی کوره باستان به شدت به قدرت گرمای کک، یعنی CRI و CSR کک، وابسته است. از آنجا که شناخته شده است که حساسیت CRI و CSR کک بسیار بالاست مطابق با روش موجود NSC. نتایج تحقیق حاضر از مرحله مفهوم‌پذیری فرضیه تا نتایج به‌طور دقیق در بخش‌های مختلف به تفصیل توضیح داده شده‌اند.

#### 3.1. نتیجه آزمون تکرارپذیری و قابل تکراری (R&R)

یک مطالعه در آزمایشگاه به منظور تعیین نتایج آزمون تکرارپذیری و قابل تکراری (R&R) انجام شد. این آزمون‌ها بر روی سه مجموعه ماشین مختلف توسط اپراتورهای مختلف انجام شدند. نتایج 12 آزمون در این تحقیق در جدول 2 ارائه شده‌اند. داده‌های ارائه شده در جدول 2 تغییرات در CSR کک فردی برای نمونه‌های واقعی گزارش شده و مقادیر بازآزمایشی آن را تأیید می‌کند. برای نمونه‌های گزارش شده اولیه، CSR کک در بازه 65.5 تا 67.6 متغیر است، در حالی که برای بازآزمایش، در بازه 63.8 تا 70.3 تغییر یافته است.

به همین ترتیب، برای CRI کک، دامنه تغییر از 23.6 تا 26.6 به 22.5 تا 27.1 برای مقادیر گزارش شده اولیه و مقادیر بازآزمایشی منتقل شده است. نتیجه نشان می‌دهد که برای بازآزمایش، انحراف معیار در CSR کک و CRI کک ارزش‌های بالاتری به ترتیب 1.55 و 1.26 نشان داده‌اند. اگرچه انحراف استاندارد در هر دو CRI و CSR کک هنوز در محدوده قابل قبول آزمون است، اما تفاوت قابل توجهی در حداکثر تفاوت بین CRI کک (2.75 امتیاز) و CSR کک (3.8 امتیاز) وجود دارد.

#### 3.2. آزمون مقایسه بین آزمایشگاهی (ILCT) برای CRI/CSR کک

نمونه‌های انتخاب‌شده در آزمایشگاه آزمایش مواد خام (RMT)، شرکت Tata Steel Limited، جمشیدپور، هند، برای آزمون مقایسه بین آزمایشگاهی (ILCT) برای مطالعه تغییرپذیری آزمون واکنش‌پذیری کک در یک نمونه مشابه در آزمایشگاه‌های مختلف آماده شدند. یک نمونه کک آماده به تمام آزمایشگاه‌های شرکت‌کننده توزیع شد تا CRI و CSR کک در این تمرین تعیین شود. داشتن یک منبع واحد از نمونه کک خطای ممکنه ناشی از نمونه‌برداری و اثرات نرخ گرمایی، چگالی حجمی در طول کربن‌کردن را که بر کیفیت کک حاصل تأثیر می‌گذارد، از بین می‌برد. 26,27 هر آزمایشگاه آزمون واکنش‌پذیری کک را با اتخاذ روش عملیات استاندارد انجام داد و نتایج به صورت امتیاز Z جمع‌شدند.

جدول 2. نتایج آزمون تکرارپذیری و قابلیت تکرارپذیری کک CSR و CRI در روش BIS

sample ID	actual CSR	retest CSR	actual CRI	retest CRI
sample-1	66.1	67.1	24.2	24.2
sample-2	67.1	66.8	24.3	24.3
sample-3	66.2	66.7	24.0	24.0
sample-4	67.4	67.7	24.2	24.0
sample-5	67.0	65.8	25.3	25.1
sample-6	66.5	70.3	25.3	22.5
sample-7	67.3	67.0	25.2	25.2
sample-8	67.6	68.0	23.6	22.9
sample-9	67.6	67.3	25.3	25.9
sample-10	66.1	63.8	26.6	27.1
sample-11	66.0	66.7	26.0	24.9
sample-12	65.5	65.5	25.3	25.4
min.	65.5	63.8	23.6	22.5
max	67.6	70.3	26.6	27.1
avg.	66.7	66.9	24.9	24.6
st. dev.	0.71	1.55	0.89	1.26

امتیاز  $Z$  یک عدد آماری است که به صورت رابطه با میانگین و انحراف معیار یک گروه از نقاط داده محاسبه می‌شود. معادله ریاضی امتیازهای  $Z$  (معادله 3) برای داده‌ها به صورت زیر بیان می‌شود:

$$Z - score = (x - \mu) / \sigma \quad (3)$$

که در آن  $x$  داده فردی،  $\mu$  میانگین و  $\sigma$  انحراف معیار مجموعه داده است

این نتیجه ILCT به عنوان یک ابزار آماری استفاده می‌شود که در آن آزمایشگاه‌های مختلف شرکت می‌کنند. نتایج آزمون انجام شده با شش آزمایشگاه مختلف شرکت‌کننده در جدول 3 نشان داده شده‌اند. نتیجه نشان می‌دهد که انحراف‌ها در CRI و CSR کک به ترتیب 1.4 و 1.3 هستند. این مطالعه نشان می‌دهد که CRI کک از 22.8 تا 26.7 و CSR کک از 64.9 تا 68.2 متغیر است. ارزش امتیاز  $Z$  برای همه‌ی شش آزمایشگاه در محدوده قابل قبول قرار دارد.

جدول 3. نتایج ILCT از آزمایشگاه‌های مختلف روی CSR/CRI

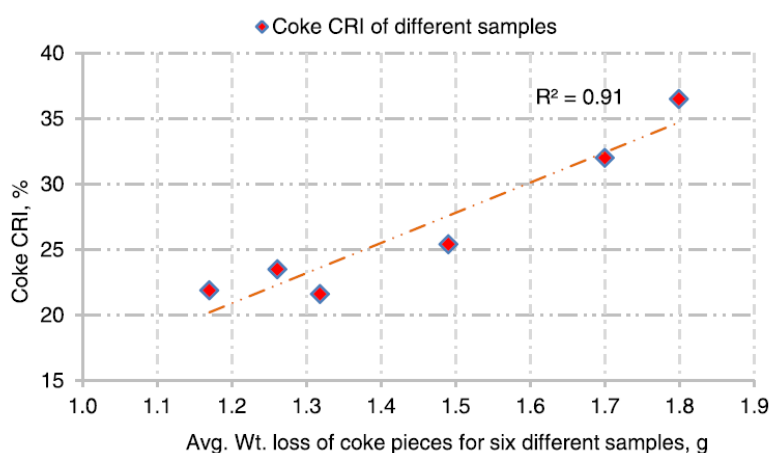
lab code	coke CSR	coke CRI	Z score CSR	Z score CRI
lab-1	64.9	26.7	1.74	-1.48
lab-2	67.7	22.8	-0.47	1.25
lab-3	67.5	25.5	-0.32	-0.64
lab-4	66.3	24.9	0.64	-0.18
lab-5	68.2	24.4	-0.85	0.17
lab-6	68.0	23.3	-0.74	0.89
min.	64.9	22.8		
max	68.2	26.7		
avg.	67.1	24.6		
st. dev.	1.28	1.42		

آزمایشگاه‌ها. با اینکه همه نمونه‌های آزمون از یک دسته توسط یک نمونه‌گیر در یک آزمایشگاه تهیه شده‌اند، پراکندگی با در نظر گرفتن نیازهای عملیاتی کوره افراز به شدت بالاست. بنابراین، هر تغییر در مقدار CRI/CSR کک که کمتر یا مساوی با 2.0 امتیاز باشد، در ابتدا باید به عنوان دلیل برای تغییر در ترکیب زغال‌سنگ در

کارخانه کوره کک استفاده نشود و باعث تغییر مضر در نرخ کک در عملیات کوره افراز نشود. این مطالعه نشان داد که این اختلافات 2 امتیازی CRI/CSR کک ممکن است به دلیل شرایط آزمایش باشند. بنابراین، تمام این انحرافات ناشی از تغییرپذیری در واکنش‌پذیری و CSR متناظر هستند.

### 3.3. تأثیر میانگین از دست دادن جرم قطعات کک بر شاخص واکنش‌پذیری کک

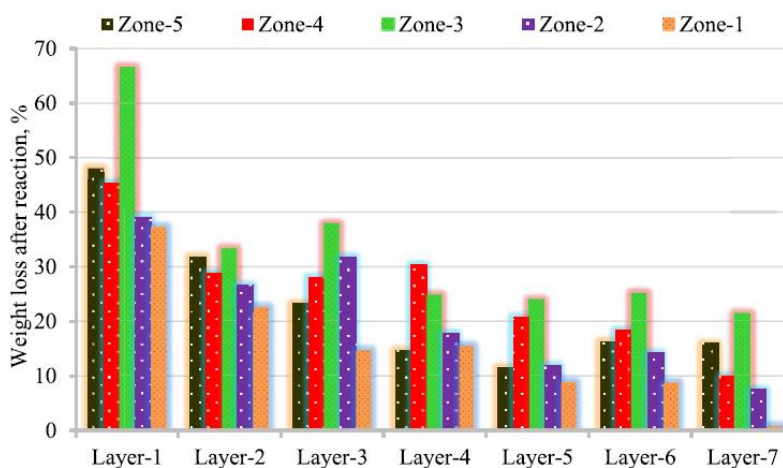
تغییر در CRI و CSR کک بر عملکرد پایدار کوره افراز تأثیر می‌گذارد. بنابراین، واکنش مختلف نمونه‌های کک با دقت مورد بررسی قرار گرفت و با روش شرکت فولاد Nippon (NSC) و روش جدید توسعه یافته مقایسه شد. شکل 2 نمایش می‌دهد.



شکل 2. ارتباط بین CRI کک و میانگین از دست دادن وزن قطعات کک

ارتباط بین از دست دادن وزن قطعات کک به صورت جداگانه و CRI کک در شکل 2 نشان داده شده است. نتایج تأیید می‌کند که CRI کک به صورت خطی به از دست دادن وزن با ضریب همبستگی قوی وابسته است ( $R^2=0.91$ ) نتایج همچنین نشان می‌دهند که CRI کک در طرف بالاتر نمونه‌های کک است که در طول واکنش گازسازی بیشتر واکنش نشان می‌دهند.

در شکل 3، درصد از دست دادن وزن قطعات کک به صورت جداگانه در مناطق مختلف از نمونه‌گیری تغییر یافته ارائه شده است. نتیجه نشان می‌دهد که میانگین از دست دادن وزن در پنج منطقه عمودی یعنی  $Z1$ ،  $Z2$ ،  $Z3$ ،  $Z4$  و  $Z5$  نسبت به میانگین از دست دادن وزن در لایه‌های افقی تغییر نسبتاً کمتری دارد.



شکل 3. درصد از دست دادن وزن قطعات کک در مناطق مختلف پس از واکنش.

از نتایج مشخص است که برای لایه پایین، میانگین از دست دادن وزن 47.29 درصد وزن، در حالی که برای لایه بالا 13.85 درصد وزن است. همچنین، در منطقه  $Z3$ ، واکنش‌پذیری نسبت به سایر مناطق بسیار بالاست (شکل 3). بنابراین، در روش NSC موجود، اثرات کانال‌سازی در مناطق مختلف قابل اجتناب نیست. نتایج نشان می‌دهند که اختلافات از دست دادن وزن برای لایه‌های مختلف همچنین نشان می‌دهد که گازسازی وابسته به رژیم واکنش است، که قبلاً توسط تحقیقات پیشین نیز توضیح داده شده بود. از سوی دیگر، اعلام شده است که مکانیسم ترک خوردگی و خرد شدن در حین آماده‌سازی نمونه نیز ممکن است برای اختلافات در واکنش‌پذیری کک مسئول باشد (12-14).

برای بهتر درک CRI یا از دست دادن وزن برای مناطق و لایه‌های مختلف کک در واکنش‌گاه، از ابزار نرم‌افزاری R برای تولید نمودار حرارتی استفاده شد. نمودار حرارتی یک تکنیک تصویرسازی داده است که مقدار پدیده‌ها را با رنگ در دو بعد نشان می‌دهد. واکنش‌پذیری کک برای قطعات کک فردی که در نمونه‌گیری اختصاصی مورد

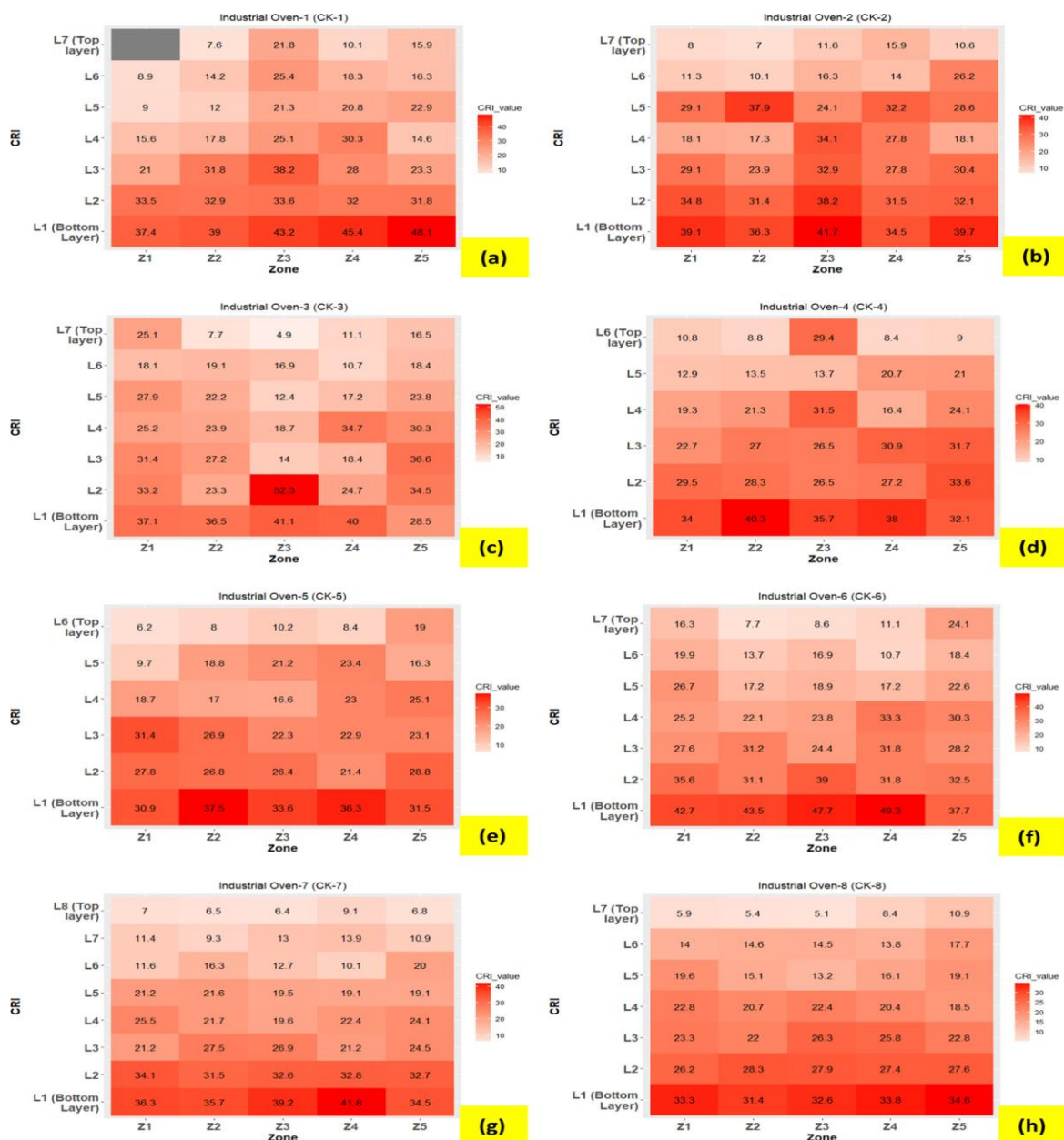


مطالعه قرار گرفته‌اند، با کمک یک نمودار حرارتی در شکل‌های 4a-h و 5a-c برای نمونه‌های کک کارخانه و نمونه‌های کک آزمایشگاهی به ترتیب نشان داده شده است. از دست دادن وزن در پنج منطقه و لایه مختلف از لایه ۱ (پایین) تا لایه بالا نشان‌دهنده واقعی از دست دادن وزن قطعات کک به جرم اولیه آنها قبل از واکنش در ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در واکنش‌گاه است. از دست دادن وزن قطعات کک برای کک کارخانه (هشت نمونه) با گستره وسیعی از تغییر از لایه‌های پایین تا لایه‌های بالا نشان داده شده است، همانطور که در شکل‌های 4a-h نشان داده شده است.

قطعات کک با ارزش‌های CRI بالاتر قرمز تر هستند و یک گرادیان با کاهش CRI ذره به سمت رنگ سفید نزدیک می‌شود. نتیجه نشان می‌دهد که اختلاف در از دست دادن وزن در یک منطقه خاص از پایین به بالا در جهت جریان گاز در طول واکنش قابل توجه است. CRI برای قطعات کک موجود در لایه‌های پایین در همه موارد بالاترین بوده و عمدتاً در محدوده 35-50 درصد وزن است. تجزیه و تحلیل نقشه حرارتی تایید کرد که دو لایه پایین‌ترین کاهش را تجربه می‌کنند. از نتایج نشان داده شده است که در چندین منطقه مقادیر CRI نسبتاً بالا در یک آزمایش خاص وجود دارد. در نمونه‌های CK-8، مناطق 1، 3 و 5 بیشترین مقادیر CRI را دارند که نشان‌دهنده جریان گاز افراولی از آن مناطق است. برای همه نمونه‌های کک، گرادیان کل (تغییر در CRI) هنگام حرکت از لایه پایین به لایه بالای کک صاف است.

از شکل 5a-c مشاهده می‌شود که روندهای مشابه در نقشه حرارتی نمونه‌های کک آزمایشگاهی نیز مشاهده می‌شود. از آنجایی که کک در یک فرآیند پخت آزمایشگاهی تولید می‌شود، مقدار CSR کمتر و مقدار CRI بیشتری دارد و ذرات فردی بیشتری از وزن خود را از دست می‌دهند نسبت به کک تولید شده به صورت کلان در کارخانه. همچنین، برخلاف نمونه‌های کک کارخانه، گرادیان کلی از پایین به لایه بالا یکنواخت نیست. موقعیت‌های کک در لایه سوم (L3-Z3) و لایه چهارم (L4-Z5) به نظر می‌رسد دارای افت وزن غیرعادی باشند (شکل 5b)، که ممکن است ناشی از گوناگونی در کک تولید شده از یک فرآیند پخت آزمایشگاهی باشد زیرا برخی از ذرات

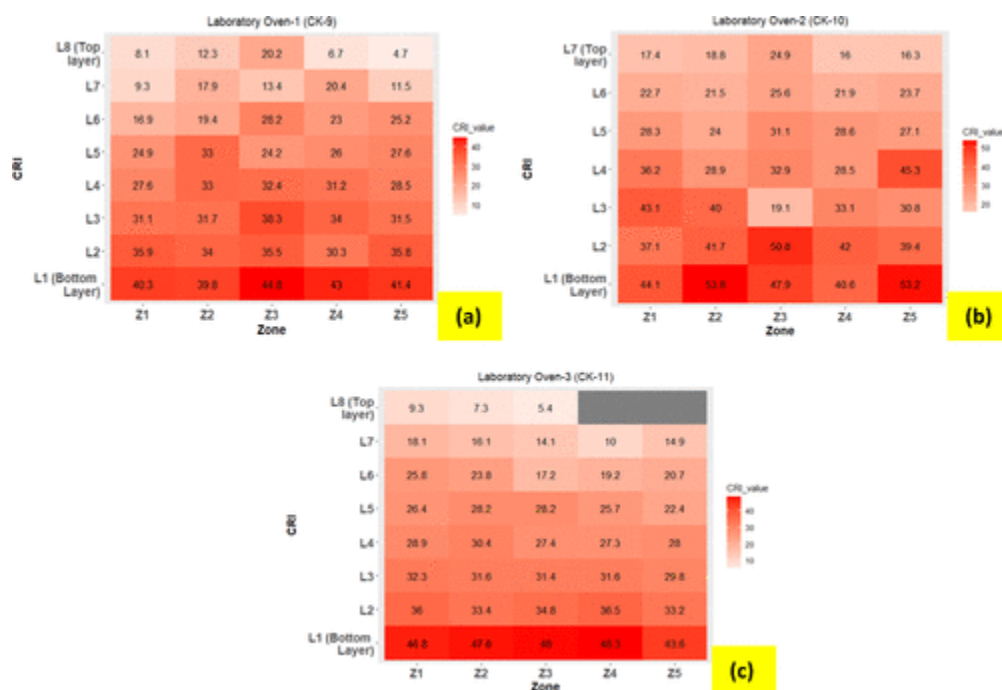
ممکن است نسبت به سایر ذرات سریع‌تر کاهش یابند. CSR کک‌های آزمایشی مقداری بالاتری نسبت به نتایج آزمایش BIS نشان داده است. این در همه موارد مشهود است زیرا لایه‌های کک در قسمت‌های مختلف جداگانه از هم جدا شده‌اند، در مقایسه با روش NSC که در آن همه ذرات کک به صورت یک تخته تشکیل می‌دهند. همانطور که پیش‌تر ذکر شد، تغییر در ویژگی‌های واکنشی نمونه‌های یکسان کک ممکن است اتفاق بیافتد اگر پارامترهای عامل مانند دمای عملیاتی کوره در زمان آزمایش، ابعاد مخزن واکنش، و غیره، یکسان نباشند. بنابراین، پارامترهای فوق‌الذکر که بر نتایج آزمایش تأثیر می‌گذارند، با دقت نظارت شد تا از هرگونه تأثیری بر نتایج آزمایش با استفاده از تجهیزات و اپراتورهای یکسان جلوگیری شود.



شکل 4. (a-h) نقشه‌های حرارتی برای نمونه‌های کک کارخانه پخت کک با شارژ مهره‌ای.

متغیر بودن را در از دست دادن جرم کک از لایه پایین تا لایه بالا در واکنش گازی انتظار می رود، زیرا قطعات کک لایه پایین با دی اکسید کربن خالص در مقایسه با لایه بالا واکنش دارند. دی اکسید کربن از طریق زیرین واحد واکنش وارد می شود. این گاز از طریق توپ‌های آلومینایی گرم شده عبور می کند قبل از اینکه با کک گرم واکنش داشته باشد و در طول آزمایش از طریق تخته نمونه کک عبور کرده و دی اکسید کربن را به منوکسید

کربن تبدیل می‌کند. از نتایج تایید شده است که حضور منوکسید کربن در طول گازسازی بر روی واکنش‌پذیری تأثیر دارد.



شکل 5. نقشه حرارت برای نمونه کک از دستگاه تهیه نمونه کک آزمایشگاه (a-c)

تنوع در آزمون مجدد برای واحد نمونه‌گیری (نگهدارنده) تغییر یافته در جدول 4 ارائه شده است. نتایج تایید می‌کند که دقت مشخصه‌های CRI و CSR کک در نگهدارنده تغییر یافته بهتر از روش سنتی است. نتایج نشان می‌دهد که دقت در هر دو CRI و CSR کک با اختلاف  $\pm 1$  است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که واحد واکنش تغییر یافته دارای کمترین تنوع نسبت به روش معمولی است. با این حال، مطالعه حاضر تایید می‌کند که اختلاف تا  $2.0 \geq$  در CRI و CSR کک به عنوان یک مقدار تکی از کیفیت کک، به ویژه CRI و CSR کک، باید یکسان باشد. بنابراین، توصیه می‌شود که اپراتور کوره کک و کوره بلند از واکنش جلوگیری کنند و تنها به مقادیر CSR و CRI به صورت مستقل به عنوان نتایج آزمون اعتماد نکنند، زیرا این ممکن است به اشتباه انجام شود. به عبارت دیگر، هر تغییر در ترکیب ذرات در یک خواندن تکی باید جلوگیری شود، که باعث افزایش درصد ذرات زغال سنگ

سخت در ترکیب ذرات زغال سنگ شده و کیفیت مطلوب CSR کک را برآورده می کند، که ممکن است باعث افزایش نیروی پیشنهادی شده برای تأثیر بر سلامت باتری شود.

جدول ۴. نتایج آزمون مجدد از واحد واکنش تغییر یافته

coke ID	coke type	actual CSR	retest CSR	accuracy ( $\pm$ )	actual CRI	retest CRI	accuracy ( $\pm$ )
CK-1	Industrial Oven	67.9	67.1	+0.8	24.4	25.0	-0.6
CK-3	Industrial Oven	66.6	66.1	+0.5	24.2	25.1	-0.9
CK-8	Industrial Oven	62.1	62.3	-0.2	24.7	24.2	+0.5
CK-11	Laboratory Oven	60.2	59.4	+0.8	27.7	28.6	-0.9

#### 4. نتیجه گیری ها

یک روش نوین در مطالعه حاضر ارائه شده است به منظور ارزیابی تنوع CRI/CSR کک. مجموعاً 24 نمونه کک مورد بررسی قرار گرفت. مطالعه تایید کرد که واکنش پذیری نمونه کک به طور قابل توجهی در طول لایه های مختلف برای قطعات کک در دوره آزمون NSC متغیر است. از آنجا که لایه پایین تر کک به طور مستقیم با CO<sub>2</sub> خالص تماس دارد، این لایه به حداکثر از دست دادن وزن تحت می پذیرد. از نتایج مشخص است که واکنش پذیری قطعات مجزا کک از نظر افت جرمی به سمت جریان گاز فرآیند بیشتر کاهش می یابد.

همچنین، تایید کرد که واکنش پذیری کک به شدت با افت جرمی در طول گازسازی وابسته است. قطعات کک لایه های بالاتر دارای افت وزن نسبتاً کمتری نسبت به لایه های پایین تر هستند، بنابراین در هنگام آماده سازی نمونه نیاز به دقت ویژه وجود دارد. مطالعه نشان داد که واکنش پذیری به طور قابل توجهی پس از لایه پنجم برای کک کارخانه و لایه ششم برای کک آزمایشگاهی کاهش می یابد. بنابراین، بهینه سازی تعداد قطعات در نمونه آزمون می تواند تنوع را به طور قابل ملاحظه ای کاهش دهد، که می تواند هنگام انتخاب وزن نمونه به گونه ای بهینه شود که ارتفاع تخته کک حاوی حداقل لایه ها باشد. واحد واکنش تغییر یافته دقت بهتری دارد، و همه نتایج آزمون در دامنه دقت  $\pm 1$  برای مقادیر CSR و CRI کک قرار دارند.

همچنین، نتایج آزمون مقایسه میان آزمایشگاهی تایید کرد که CRI کک و CSR کک ممکن است به اندازه 2 نقطه متغیر باشند، با اینکه اثرات آماده سازی نمونه، دستگاه آزمایشی و اپراتورها از بین برده شوند. مطالعه حاضر به نتیجه رسید که اختلافات تا  $\geq 2$  نقطه در CRI کک و CSR کک در یک نمونه یکسان ممکن است، با وجود نظارت دقیق بر فرآیند. این اختلافات در نتایج آزمون می تواند با استاندارد سازی فرآیند شارژ نمونه، همانند واحد واکنش تغییر یافته، به حداقل رسانده شود و به  $\pm 1\%$  کاهش یابد. بنابراین، با در نظر گرفتن تحمل در آزمون، هر تغییر در ترکیب ذرات زغال سنگ ممکن است هزینه تولید کک و نیروی پیشنهادی کوره را افزایش دهد. عوامل ذاتی متعددی وجود دارند که با آزمون مرتبط هستند و می توانند بر نتایج آزمون تأثیر بگذارند. مطالعه همچنین به نتیجه رسید که خواندن تنها یک آزمون از CRI کک و CSR کک برای تعریف کیفیت کک و تصمیم گیری در مورد تغییر در ترکیب ذرات زغال سنگ نامناسب است، که ممکن است هزینه کک و نیروی پیشنهادی را افزایش دهد و به سلامت کوره کک آسیب بزند.

- (1) Babich, A.; Senk, D.; Gudenau, H. W.; Mavrommatis, K. T. Handbook of Ironmaking, 1st ed.; Wissenschaftsverlag Mainz: Aachen, 2008.
- (2) Tiwari, H. P.; Haldar, S. K.; Roy, A.; Bhattacharjee, A.; Mishra, P. Data mining □ New perspectives on predicting coke quality in recovery stamp charged coke making process. Metall. Res. Technol. 2015, 112, No. 603.
- (3) Podkorytov, A. L.; Kuznetsov, A. M.; Dymchenko, E. N.; Padalka, V. P.; Yaroshevskii, S. L.; Kuzin, A. V. Theoretical and experimental foundations for preparing coke for blast furnace smelting. Metallurgist 2009, 53, 322–328.
- (4) Tiwari, H. P.; et al. Efficient way to use of non-coking coals in non-recovery coke making process. Metall. Res. Technol. 2014, 111, 211–220.
- (5) Tiwari, H. P.; Banerjee, P. K.; Saxena, V. K. A novel technique for assessing the coking potential of coals/coal blends for nonrecovery coke making processes. Fuel 2013, 107, 615–622.
- (6) Saxena, V. K.; Tiwari, H. P. Coal to Metallurgical Coke. In Coal Production and Processing Technology; Riazi, M. R.; Gupta, R., Eds.; CRC Press, 2015; pp 363–382.
- (7) Tiwari, H. P.; et al. An approach to maximize the use of noncoking coal in non-recovery coke making. Coke Chem. 2015, 58, 58–63.
- (8) Prasad, H. N.; Singh, B. K.; Chatterjee, A. Production of High CSR Coke by Stamp Charging: Possibilities and Limitations;

Cokemaking International, 1999; Vol. 2, pp 50–59.

(9) Kumar, D.; Tiwari, H. P.; Saxena, V. K.; Khullar, B. K.; et al.

Effects of natural weathering on intrinsic properties of coal and coke quality. *Metall. Res. Technol.* 2019, 116, No. 111.

(10) BIS 4023: 1991 reaffirmed 2019. Methods for the Determination of Reactivity of Coke; Bureau of Indian Standards, 2019.

(11) ASTM D5341/D5341M-19. Standard Test Method for Measuring Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength after Reaction (CSR); ASTM, 2019.

(12) ISO18894-2018. Determination of Coke Reactivity Index (CRI) and Coke Strength after Reaction; ISO, 2018.

(13) BIS 1354: 1992. Methods for Test of Coke-Special Tests; Bureau of Indian Standards, 1992.

(14) Arendt, P.; Huhn, F.; Kuhl, H. CRI and CSR □ A Survey of International Round Robins; Cokemaking International, 2001; Vol. 2, pp 50–53.

(15) Adrian Reifenstein. The Coke Reactivity Test: Critical Parameters, Report no.: C12004; ACIRL: Australia, 2003; p 62.

(16) Koval, L.; Sakurovs, R. Variability of metallurgical coke reactivity under the NSC test conditions. *Fuel* 2019, 241, 519–521.

(17) Wang, Q.; Guo, R.; Zhao, X.-f.; Sun, J.-f.; Zhang, S.; Liu, W.-z. A new testing and evaluating method of cokes with greatly varied CRI and CSR. *Fuel* 2016, 182, 879–885.

(18) Huang, J.; Guo, R.; Tao, L.; Wang, Q.; Liu, Z. Effects of Stefan Flow on Metallurgical Coke Gasification with CO<sub>2</sub>. *Energy Fuels* 2020, 34, 2936–2944.

(19) Huang, J.; Tao, Lin.; Tie, W.; Li, Z.; Wang, Qi.; Liu, Z.



Transport Properties of CO<sub>2</sub> in Different Reactivity Coke Solution Loss Reaction Based on Stefan Flow Theory. ACS Omega 2020, 5, 26817–26828.

(20) Huang, J.; Guoc, R.; Taoa, L.; Wanga, Q.; Liua, Z.; Zhanga, S.; Suna, J. Mass transfer coefficient and effective internal diffusion coefficient for coke solution loss reaction with non-equimolar diffusion. Fuel 2020, 278, No. 118255.

(21) Huang, J.; Guoc, R.; Wanga, Qi.; Liua, Z.; Zhanga, S.; Suna, J. Coke solution-loss degradation model with non-equimolar diffusion and changing local pore structure. Fuel 2020, 263, No. 116694.

(22) Jayasekara, A. S.; Monaghan, B. J.; Longbottom, R. J. The kinetics of reaction of a coke analogue in CO<sub>2</sub> gas. Fuel 2015, 154, 45–51.

(23) Sakurovs, R.; Burke, L. Influence of gas composition on the reactivity of cokes. Fuel Process. Technol. 2011, 92, 1220–1224.

(24) Stepanov, E. N.; Mezin, D. A.; Shashkov, O. A.; Mel'nikov, I. I.; Roslyi, A. Y.; Chuikina, O. V. Factors that influence CSR and CRI. Steel Transl. 2009, 39, 882–885.

(25) Shen, F.; Gupta, S.; Liu, Y.; Meng, Q.; French, D.; Sahajwalla, V. Effect of reaction conditions on coke tumbling strength, carbon structure and mineralogy. Fuel 2013, 111, 223–28.

(26) Tiwari, H. P.; Banerjee, P. K.; Saxena, V. K.; Sharma, R.; Haldar, S. K.; Paul, S. Effect of heating rate on coke quality and productivity in non-recovery cokemaking. Int. J. Coal Prep. Util. 2014, 34, 306–320.

(27) Cheng, H.; Liang, Y.; Guo, R.; Sun, Z.; Wang, Q.; Xie, Q.; Wang, J. Effects of solution loss degree, reaction temperature and high

temperature heating on the thermal properties of metallurgical cokes.  
Fuel 2021, 283, No. 118936.

(28) North, L.; Blackmore, K.; Nesbitt, K.; Mahoney, M. R.

Methods of coke quality prediction: A review. Fuel 2018, 219, 426–445.

(29) Kumar, D.; Tiwari, H. P.; Saxena, V. K.; Bhattacharya, S.;

Tiwary, V. K. A novel technique for prediction of coke CRI/CSR.

Coke Chem. 2018, 61, 329–333.

(30) Díez, M. A.; Alvarez, R.; Barriocanal, C. Coal for metallurgical coke production: predictions of coke quality and future requirements for coke making. Int. J. Coal Geol. 2002, 50, 389–412.

(31) Kumar, D.; Saxena, V. K.; Tiwari, H. P.; Tiwary, V. K. In A

Technique for Prediction of Coke CSR and Influence of Gasification on Physical Strength of Stamp Charge Coke, Asia Steel International

Conference; IEEE, 2018.