ZESZYTY
NAUKOWE
POLITECHNIKI
ŚLĄSKIEJ

ANDRZEJ MIANOWSKI

PROBLEMATYKA PRZYGOTOWANIA WSADU WĘGLOWEGO W PRODUKCJI KOKSU WIELKOPIECOWEGO

P. 3346 | 86

CHEMIA

Z. 115
GLIWICE
1986

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 886

ANDRZEJ MIANOWSKI

P. 3346/86

PROBLEMATYKA PRZYGOTOWANIA WSADU WĘGLOWEGO W PRODUKCJI KOKSU WIELKOPIECOWEGO

GLIWICE 1986

c2/13 245

OPINIODAWCY:
Prof. dr hab. inż. Henryk Zieliński
Prof. dr hab. inż. Stefan Jasieńko

KOLEGIUM REDAKCYJNE

REDAKTOR NACZELNY — Prof. dr hab. inż. Wiesław Gabzdyl
REDAKTOR DZIAŁU — Dr inż. Genowefa Bieńkiewicz
SEKRETARZ REDAKCJI — Mgr Elżbieta Stinzing
CZŁONKOWIE KOLEGIUM — Prof. dr hab. inż. Adolf Maciejny
— Prof. dr inż. Stanisław Malzacher
— Prof. dr hab. inż. Bronisław Skinderowicz

OPRACOWANIE REDAKCYJNE
Mgr Roma Łoś

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

PL ISSN 0372—9494

Dział Wydawnictw Politechniki Śląskiej
ul. Kujawska 3, 44-100 Gliwice

Zakł. 150+85 Ark. wyd. 13.9 Ark. druk. 12,25 Papier offsetowy kl.III,70x100,70g
Oddano do druku 28.05.86 Podpis. do druku 12.07.86 Druk ukończ. we wrześniu 1986
Zam. 544/86 O-24 Cena zł 209,—

Skład, fotokopie, druk i oprawę
wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

P18/87

SPIS TREŚCI

Str.

OD AUTORA 9

WYKAZ I ZNACZENIE SYMBOLI STOSOWANYCH OD ROZDZIAŁU 2.3 (CEL PRACY) 11

WPROWADZENIE 15

1. ANALIZA SPOSOBÓW PRZYGOTOWANIA WĘGLI W ZALEŻNOŚCI OD SYSTEMU OBSADZANIA KOMÓR KOKSOWNICZYCH 17
1.1. Podstawowe różnice technologiczne 17
1.2. Zestawianie mieszanek węglowych 18
1.3. Informacje ogólne o gęstości naboju przeznaczonego do koksowania 20
1.4. Wpływ rozdrobnienia i gęstości ładunku węglowego na jakość koksu 27

2. SFORMUŁOWANIE PROBLEMU BADAWCZEGO 30
2.1. Ujęcia analityczne uwzględniające wielkość ziarna węglowego w procesie koksowania 30
2.2. Ustalenie założeń celu pracy na tle badań laboratoryjnych 36
2.3. Cel pracy 41

3. WYZNACZANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ ROZDROBNIONYCH WĘGLI 45
3.1. Sposoby wyznaczania powierzchni właściwej materiałów rozdrobnionych 45
3.2. Definicja powierzchni właściwej ziarn modelowych 46
3.3. Powierzchnia właściwa ziarn aproksymowanych funkcją rozkładu ziarnowego 50
3.4. Powierzchnia właściwa ziarn wg funkcji RRSB 52
3.5. Aproksymacja wzoru na powierzchnię właściwą wynikającego z funkcji RRSB 53
3.6. Powierzchnia właściwa węgli określająca rzeczywiste rozkłady ziarnowe 57
3.7. Porównanie wielkości powierzchni właściwej wyznaczonej na podstawie analizy ziarnowej oraz zmodyfikowaną metodą BET 66

4. OKREŚLANIE GĘSTOŚCI NASYPOWEJ 68
4.1. Metody określania gęstości nasypowej 68
4.2. Analiza wybranych metod określania gęstości nasypowej i ich aspekt utylitarny 70
4.3. Problem gęstości nasypowej w ujęciu teoretycznym 74
4.4. Porównanie metod wyznaczania gęstości nasypowej wg KMZ z metodami: parametru granulometrycznego oraz wielomianową 78

Str.

4.5. Gęstość nasypowa z uwzględnieniem efektów segregacji 82
4.6. Problem brzegowy KMZS 88

5. WPŁYW SKŁADU, ROZDROBNIENIA I GĘSTOŚCI ŁADUNKU MIESZANKI WĘGLOWEJ NA JAKOŚĆ KOKSU 91
5.1. Aktywność węgli w dwuskładnikowych mieszankach węglowych 94
5.2. Wpływ składu i rozdrobnienia mieszanki węglowej na jakość koksu w systemie ubijanym 94
5.3. Wpływ składu, rozdrobnienia mieszanki węglowej w systemie ubijanym na jakość koksu z uwzględnieniem aktywności komponentów 97
5.4. Interpretacja teorii rozdrobnień w świetle kryterium jakości mieszanek węglowych 105
5.5. Praktyczne wykorzystanie kryterium jakości mieszanek węglowych do różnicowego prognozowania jakości koksu 108
5.6. Warunki umożliwiające stosowanie węgli gazowych w produkcji koksu wielkopiecowego w systemie ubijanym 109
5.7. Wpływ składu i rozdrobnienia mieszanki węglowej na jakość koksu w systemie zasypowym 114
5.8. Informacje dotyczące możliwości wdrożenia w kraju technologii częściowego brykietowania wsadu 119
5.9. Wpływ udziału brykietów jednoskładnikowych na jakość koksu w warunkach prób przemysłowych 124
5.10. Wpływ udziału brykietów dwuskładnikowych na jakość koksu w warunkach prób przemysłowych 131

6. WNIOSKI KOŃCOWE 135

ZAŁĄCZNIK 139

LITERATURA 140

STRESZCZENIE 154

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

ОТ АВТОРА 9

СПИСОК И ЗНАЧЕНИЕ СИМВОЛОВ ДЛЯ ПКТ 2.3 (ЦЕЛЬ РАБОТЫ) И ДАЛЕЕ 11

ВВЕДЕНИЕ 15

1. АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ УГЛЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СИСТЕМЫ ШИХТОВКИ КАМЕР КОКСОВЫХ ПЕЧЕЙ 17
1.1. Основные отличительные технологические признаки 17
1.2. Сопоставление угольных смесей 18
1.3. Общие информации о плотносит угольной шихты, предназначенной для коксования 20
1.4. Влияние измельчения и плотности угольной шихты на качество кокса 27

2. ФОРМУЛИРОВКА ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ПРОБЛЕМЫ 30
2.1. Аналитические зависимости учитывающие величину угольного зерна в процессе коксования 30
2.2. Установление предпосылок для цели работы в виду лабораторных исследований 36
2.3. Цель работы 41

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ИЗМЕЛЬЧЁННЫХ УГЛЕЙ 45
3.1. Способы определения удельной поверхности измельчённых материлов 45
3.2. Определение удельной поверхности модельных зёрен 46
3.3. Удельная поверхность зёрен аппроксимированная функцией зернового распределения 50
3.4. Удельная поверхность зёрен с учётом функции RRSB 52
3.5. Аппроксимация формулы для удельной поверхности, вытекающей из функции RRSB 53
3.6. Удельная поверхность углей определяющая действительные зерновые распределения 57
3.7. Сравнение величины удельной поверхности, определённой на основании зернового анализа и модиффицированного метода BET 66

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАСЫПНОЙ МАССЫ 68
4.1. Методы определения насыпной массы 68
4.2. Анализ избранных методов определения насыпной масы и их прикладной аспект 70
4.3. Проблема насыпной массы в теоретическом плане 74
4.4. Сравнение методов определения насыпной массы по KMZ с методом гранулометрического праметра а также многочленным методом 78

Стр.

4.5. Насыпная масса с учётом эффектов сегрегации 82
4.6. Граничная проблема KMZS 88

5. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ПЛОТНОСТИ УГОЛЬНОЙ ШИХТЫ НА КАЧЕСТВО КОКСА 91
5.1. Активность углей в двусоставных угольных смесях 94
5.2. Влияние состава и измельчения угольной смеси на качество кокса в утрамбовочной системе 94
5.3. Влияние состава, измельчения угольеой смеси в утрамбовочной системе на качество кокса с учётом активности компонентов 97
5.4. Интерпретация теорий измельчений с учётом критерия качества угольных смесей 105
5.5. Практическое использование критерия качества угольных смесей для разностного прогнозрования качества кокса 108
5.6. Условия позваляющие на применение газифицированных углей для производства доменного кокса по утрамбовочной системе 109
5.7. Влияние состава и измельчения угольной смеси на качество кокса в засыпной системе 114
5.8. Сведения касающиеся возможности внедрения в стране технологии частичного брикетирования шихты 119
5.9. Влияние состава односоставных брикетов на качество кокса в условиях промышленных проб 124
5.10. Влияние состава двух составных брикетов на качество кокса в условиях промышленных проб 131

6. ВЫВОДЫ И ЗАМЕЧАНИЯ 135

ПРИЛОЖЕНИЕ 139

ЛИТЕРАТУРА 140

РЕЗЮМЕ 154

CONTENTS

Page

FROM THE AUTHOR 9

MAIN SYMBOLS OBLIGATORY STARTING FROM SECTION 2.3 11

INTRODUCTION 15

1. ANALYSIS OF COAL PREPARATION TECHNIQUES DEPENDING ON A SYSTEM OF COKE OVENS SETTLEMENT 17
1.1. Main technical differences 17
1.2. Specification of coking blends 18
1.3. General informations about batch density for coking 20
1.4. The effect of granulation and coal batch density upon the coke quality 27

2. PROBLEM STATEMENT 30
2.1. Analitycal approaches taking coal particles size into account 30
2.2. Assumptions statement against a background of experimental investigations 36
2.3. Objective of the work 41

3. SPECIFIC SURFACE ASSIGNMENT FOR GRANULATED COALS 45
3.1. Ways of specific surface assignment for granulated materials 45
3.2. Definition of specific surface of model particles 46
3.3. Specific surface of particles approximated by particles distribution function 50
3.4. Specific surface according to RRSB function 52
3.5. Approximation of formula for specific surface resulting from RRSB function 53
3.6. Soecific surface defining real particles distributions 57
3.7. Comparison of sizes of specofic surfaces found using particles analysis and modified BET function 66

4. DEFINITION OF BULK DENSITY 68
4.1. Methods of bulk density definition 68
4.2. Analysis of chosen methods of bulk density definition and their utilitary aspect 70
4.3. Bulk density problem in theoretical approach 74
4.4. Comparison of methods of bulk density assignment according to KMZ and by the methods: of granulometric parameter and polynomial 78

Page

4.5. Bulk density with segregation effect taken into account ... 82
4.6. Boundary problem KMZS 88

5. INFLUENCE OF THE COMPOSITION, GRANULATION AND BATCH DENSITY OF COKING BLEND UPON THE COKE QUALITY 91
5.1. Coal activity in two component coal blends 94
5.2. The effect of composition and granulation of coking blend upon the coke quality in stamping system 94
5.3. Effect of the composition, granulation of coking blend in the stamping system upon the coke quality with components activity taken into account 97
5.4. Interpretation of granulatio theory in the light of the criterion of coking blend quality 105
5.5. Practical use of the quality criterion to difference prediction of the coke quality 108
5.6. Conditions enabling application of gas cokes in furnace coke production in the stamping system 109
5.7. The effect of composition and granulation upon the coke quality in the gravitation system 114
5.8. Informations dealing with possibilities of technological introduction of partially briquetted batch in our countra 119
5.9. The effect of single component briquettes participation upon the coke quality in industrial pilot conditions 124
5.10. The effect of two component briquettes participation upon the coke quality in industrial conditions 131

6. CONCLUSIONS 135

APPENDIX 139

REFFERENCES 140

ABSTRACT 154

OD AUTORA

Praca ta jest próbą powiązania ze sobą wpływu składu mieszanki węglowej, rozdrobnienia i gęstości ładunku węglowego na jakość koksu przy uwzględnieniu dwóch podstawowych systemów obsadzania komór koksowniczych. Badania w skali laboratoryjnej wykonano w Instytucie Technologii Chemicznej Węgla i Ropy Naftowej Politechniki Śląskiej, półprzemysłowej w IChPW w Zabrzu, natomiast koksowania w skali skrzynkowej i komorowej wykoneno (głównie) w Zakładach Koksowniczych im. Powstańców Śląskich w Zdzieszowicach.

Rozdział 1 ma charakter kompilacji literaturowej, z tym że dokonano własnego usystematyzowania podstawowych problemów związanych z niniejszą tematyką, uzupełniając ją informacjami własnymi oraz pracami, w których brał udział autor [1, 10, 103, 107, 155, 202-203, 234].

Rozdział 2 poświęcony jest ustaleniu celu pracy, w którym wykorzystano elementy wcześniejszych prac własnych [241, 254-255, 267, 271-274, 278, 282] niezbędne do analizy koncepcji literaturowych, istotnie rozszerzających znany stan wiedzy.

Punkty w rozdziałach: 3 (p. 3.1) oraz 4 (p. 4.1) są syntetycznym podsumowaniem literatury i należy je traktować jako wprowadzenie do rozważań kontynuowanych przez autora.

W ujęciu jakościowym cytowane prace, w których uczestniczył autor, posiadają charakter:

a) publikacji [103, 202-203, 254-255, 272-274, 278, 282, 313, 364, 387, 394-395],
b) fragmentu książki lub skryptu [241, 267],
c) patentów (zgłoszeń patentowych) [373, 376-378, 386],
d) osobiście wygłoszonych referatów w kraju [271, 342], za granicę [1, 375],
e) ekspertyz SITPH [10, 107, 380],
f) udokumentowanych prac nie publikowanych [155, 362, 379, 381, 385].

Podstawowe badania umożliwiające sformułowanie wniosków w brzmieniu przedstawionym w punkcie 6 są samodzielnym dorobkiem autora, opublikowanym jedynie w niniejszej pracy.

WYKAZ I ZNACZENIE SYMBOLI STOSOWANYCH OD ROZDZIAŁU 2.3
(Cel pracy)

a, a_w, a_s - aktywność pary koksowanych węgli kolejno: w sensie ogólnym oraz ze względu na wytrzymałość i ścieralność (5-1), (5-2),

A, B - stałe w równaniu (3-27), wartości średnie $A_I = 1,65$ $B_I = 1,5$,

B_o, B_1, B_2 - współczynniki regresji w równaniu (5-8),

c - różnica postępu arytmetycznego, m,

C - stała podziału ziarn, $0 \leqslant C \leqslant C_{max}$, $C_{max} \approx 1,791$ (4-30),

C_o - wyraz wolny w równaniu liniowym (4-34) funkcji (4-35), $C_o \leqslant 0$,

d - stała izotermy BET, wynikająca z różnicy między ciepłem adsorpcji pierwszej warstwy a ciepłem skraplania adsorbatu dla C_2H_5Cl (0^oC) $d = 6,087$, (3-38),

D - wymiar ziarn, określony pośrednio przez analizę ziarnową, m,

D_i - średnica i-tej kuli, także średnia arytmetyczna wymiarów frakcji ziarnowej, m,

D_{min}, D_{max} - minimalna i maksymalna średnica ciągu kul (rys. 12), m,

D_d - średnica kul, umownie określonych jako drobne, m,

D_g - średnica kul, umownie określonych jako grube, m,

D_m - średnica medialna, tj. taka, dla której $R = P = 50\%$, m,

D^* - średnica modalna, rozwiązanie równania (3-22), m,

$\bar{D}$ - średni wagowy wymiar ziarn (3-16), m,

D_c - wymiar charakterystyczny funkcji RRSB, dla którego $R = 100e^{-1}\%$, (3-23), (3-13), m,

f - współczynnik kształtu, $f = \frac{f_s}{f_v}$, $f \geqslant 1$ (wg [307]),

f_s, f_v - współczynniki kształtu, odpowiednio powierzchni i objętości,

$f(x^k)$, $f(\dot{x})$ - symboliczny zapis jakości koksu jako funkcji udziału mieszanego węgla - x - o lepszych własnościach koksowniczych, wielomianem k-tego stopnia oraz wg prawa addytywności liniowej, (tablica 9),

F - powierzchnia całkowita, m^2,

g - parametr granulometryczny, $g \geqslant 1$ (4-6),

$\check{g}$ - przyspieszenie ziemskie, $\check{g} = 9,81$ m/s^2,

H - wysokość strefy opadania cząstek w cieczy, m,

i - część ilości kul ciągu postępu geometryczno-arytmetycznego,

$I(r)$ - niepełna funkcja gamma w zależności od argumentu r, (3-26) także (3-32),

k - ilość frakcji ziarnowych (stosowany jako indeks),
l - ilość dodawanych ziarn drobnych, $0 \leqslant l_i \leqslant 1$ (4-16),
L - ilość lepiszcza w brykietach, %,
m - ilość dodawanych ziarn drobnych, $0 \leqslant m_i \leqslant m$ (4-12),
M - masa całkowita, kg,
$M_{p,0}$ - moment zupełny p-tego rzędu funkcji rozkładu ziarnowego, (3-14),
M_p - niepełny moment p-tego rzędu funkcji rozkładu ziarnowego (3-19),
n - ilość ziarn geometrycznie jednakowych (grubych), n = idem,
n - ilość komponentów, prócz węgli koksowych (stosowany jako indeks),
$\frac{p}{p_o}$ - stosunek ciśnień względnych, odpowiednio nad adsorbentem do prężności pary nasyconej adsorbatu w temperaturze pomiaru,
P - funkcja rozkładu ziarnowego, przepadu, %,
q - iloraz postępu geometrycznego, $0 < q < 1$
r - wskaźnik równomierności funkcji RRSB (3-23),
R - funkcja rozkładu ziarnowego, pozostałości, P + R = 100%,
S - powierzchnia właściwa, m^2/kg,
S_v - powierzchnia właściwa, m^2/m^3,
S_i - powierzchnia właściwa i-tych kul o wymiarze D_i, m^2/kg,
S_p - powierzchnia właściwa węgla koksowego, typu 35, m^2/kg,
S_n - powierzchnia właściwa węgli gazowych (i innych), m^2/kg,
S_{H-R} - powierzchnia właściwa wyznaczona metodą Heywooda-Rammlera, m^2/kg,
S_{BET} - powierzchnia właściwa wyznaczona zmodyfikowaną metodą BET, m^2/kg, (3-38),
S_c - stała równa powierzchni zajmowanej przez jednostkę objętości adsorbowanego czynnika, dla C_2H_5Cl (0°C) $S_c = 8,12.10^6$ $m^2/kg\ m^3$,
ΔS - warunek plastyczności mieszanki węglowej (5-7), m^2/kg,
t - podstawienie całkowe, t_o - granica całkowania,
T - temperatura bezwzględna, K,
U_K - uzysk koksu suchego ze wsadu suchego, %,
$U_K(L)$ - jak wyżej, (U_K) w wyniku dodatku lepiszcza, %,
w - stopień przemiału mieszanki węglowej, w_i - komponentu, $0 \leqslant w \leqslant 1$,
V - objętość całkowita, m^3,
V_i - objętość i-tej kuli, m^3,
V_p - objętość pustej przestrzeni międzyziarnowej, m^3,
V_z - objętość ziarn, m^3,
V_m - ilość substancji zaadsorbowanej na 1 g adsorbenta pod ciśnieniem równowagowym, m^3,

x_i - udział masowy i-tych kul, także frakcji ziarnowych $0 \leqslant x_i \leqslant 1$,
$x_{1...k}$ - udział masowy frakcji, x_1 - frakcji pyłowej, $\langle 0,1 \rangle$,
x_p - udział masowy węgla typu 35, $0 \leqslant x_p \leqslant 1$,
x_n - udział masowy węgla gazowego (i innych), $0 \leqslant x_n \leqslant 1$,
x_d - udział masowy ziarn drobnych, x_g - grubych, $x_d + x_g = 1$,
x_d^* - udział masowy ziarn drobnych, dla którego $\varrho = \varrho^*$,
x_B - udział masowy brykietów, $0 \leqslant x_B \leqslant 1$,
y_1, y_2 - jakość koksu z indywidualnych węgli, (tablica 9), %,
Δy - różnica w jakości koksu wynikająca z doświadczenia i prawa addytywności liniowej, (tablica 9), %,
$\hat{Y}$ - przewidywana jakość koksu, %,
z - zagęszczenie graniczne (4-22),
ZPB - zmiana zdolności produkcyjnej baterii koksowniczej, (5-15), %

Symbole greckie

ε - porowatość, objętościowy udział przestrzeni pustej, $0 \leqslant \varepsilon \leqslant 1$,
ε_o - porowatość teoretyczna kul izomorficznych (geometrycznie jednakowych) w prostopadłościanie, $\varepsilon_o = 1 - \frac{\pi}{6}$,
η - liczba porowatości (4-5),
η_c - współczynnik lepkości dynamicznej cieczy, dla glikolu etylenowego (25°C), $\eta_c = 0,016$ Pas,
ϱ - gęstość nasypowa, kg/m^3,
ϱ_o - gęstość (rzeczywista) węgla lub jego frakcji ziarnowych, kg/m^3,
ϱ_p - gęstość powietrza, $\varrho_p \simeq 1,2$ kg/m^3,
ϱ_c - gęstość cieczy, dla glikolu etylenowego (25°C), $\varrho_c = 1109,5$ kg/m^3,
ϱ_{min} - minimalna gęstość nasypowa, kg/m^3,
ϱ_{max} - gęstość ładunku węglowego w systemie ubijanym, kg/m^3,
ϱ^* - maksymalna gęstość nasypowa w sensie maksimum funkcji, kg/m^3,
$\overline{\varrho} = \frac{\Delta\varrho}{\varrho}\ 100\%$ - wzrost gęstości nasypowej, %,
τ - czas, s
$\pm.\overline{\tau}$ - zmiana czasu koksowania, "+" gdy wzrasta, "-" gdy ulega skróceniu, %,
$\varphi(x_d)$ - funkcja podziału ziarn, (4-28),
ψ - stosunek średnic frakcji wymiarowo większej do mniejszej, $1 \leqslant \psi < \infty$,

Ważniejsze symbole powszechnie stosowane w koksownictwie

W_t, W_{ex} - zawartość wilgoci odpowiednio całkowitej i przemijającej, %,
V - zawartość części lotnych, %,
M40, M30 - wskaźniki wytrzymałości koksu wg próby Micum (100 obrotów), %,
M10 - wskaźnik ścieralności koksu wg próby Micum (100 obrotów), %,
I20, I10 - wskaźniki wytrzymałości i ścieralności koksu wg próby Iraid (500 obrotów), %,
JK - wskaźnik jakości koksu wg skojarzonej próby Micum-Iraid, %.

Symbole funkcji

RRSB - funkcja rozkładu ziarnowego Rosina-Rammlera-Benetta-Sparlinga, (3-23, 3-24), (3-14), (tablica 6, lp. 10),

$\Gamma(\alpha)$ - funkcja gamma, $\alpha > 0$,

$\Gamma(t_o,\alpha)$, $\gamma(t_o,\alpha)$, $\Psi(t_o,\alpha)$ - niepełne funkcje gamma (tablice: [347]),

$Ei(\alpha)$ - funkcja całkowo-wykładnicza, $\alpha > 0$, (tablica 7).

indeksy (górne)

(r) - stan roboczy, (d) - stan powietrzno-suchy, daf - stan suchy i bezpopiołowy,

indeksy (dolne)

I - dotyczy zbioru ziarnowego podstawowego, II - wtórnego.

WPROWADZENIE

Analiza tendencji rozwojowych koksownictwa klasycznego, zawężona do problematyki racjonalnego i optymalnego przygotowania węgli dla procesu koksowania, jednoznacznie wykazuje, że aktualnie są brane pod uwagę dwie odmienne koncepcje perspektywiczne. Koncentrują się one na niezależnym rozwoju obu znanych systemów obsadzania komór koksowniczych. Motywacje, który z systemów winien być doskonalony, wynikać muszą z wszechstronnych bilansów i prognoz [1]:

- perspektywicznej struktury wydobycia węgli koksowych,
- pożądanej jakości koksu w odniesieniu do tendencji zwiększania objętości użytecznej wielkich pieców,
- stopnia zagrożenia naturalnego środowiska.

W zestawieniu tym celowo pominięte zagadnienie zdolności przerobowych obu systemów napełniania komór (ubijanego i zasypowego), ponieważ doskonalenie techniki koksowniczej w systemie ubijanym polega na wytwarzaniu trwałego naboju o wysokości nawet do 6 m poza komorę koksowniczą [2]. W tym aspekcie pozostaje jedynie porównywanie kosztów produkcji koksu.

W niektórych krajach Europy prawdopodobny jest powrót do zmodyfikowanego systemu ubijanego, co jest konsekwencją niekorzystnych prognoz wydobycia węgli koksowych. Wydaje się jednak, że w krajach, które zdecydowały się na rozwój koksownictwa opartego na systemie zasypowym, dojść się będzie do budowy baterii koksowniczych o zdolności przerobowej ok. 1 mln Mg koksu/rok [3], złożonej z komór koksowniczych o wysokości 7 m [4, 5].

Niewątpliwie system zasypowy stwarza większe możliwości intensyfikacji produkcji koksu niż system ubijany ze względu na dalsze zwiększanie gabarytów komór koksowniczych (do wysokości powyżej 7 m [6-8]), jak również ze względu na mniejsze zagrożenie dla naturalnego środowiska i ciężkość w eksploatacji [5].

W kraju podstawową cechą charakterystyczną systemu zasypowego jest produkcja koksu wysokiej jakości z przeznaczeniem dla dużych jednostek wielkopiecowych z mieszanki węglowej całkowicie opartej na węglach koksowych typu 35 (z ewentualnym dodatkiem węgli semikoksowych) [9]. Perspektywiczny rozwój klasycznego koksownictwa oparto w głównej mierze na wielkobateryjnym systemie zasypowym. Na program ten składają się inwestycje, modernizacje i likwidacje niektórych koksowni. Przewiduje się budowę zakładu koksowniczego przy Hucie Katowice (4 baterie typu PWR-63/80), w Siemianowicach k. Wałbrzycha, dwóch baterii 7-metrowych w Hucie im. Bieruta i czterech w Hucie im. Lenina [9].

Obecnie ocenia się, że wraz z budowę nowych jednostek bateryjnych systemu zasypowego wystąpi deficyt podaży węgli typu 35 [10]. Jednocześnie obserwuje się tendencję wzrostową udziału w tych węglach składników z grupy inertynitów [11, 12].

W konsekwencji nasuwa się wniosek, że niemożliwa okaże się produkcja koksu wysokiej jakości tylko z węgli koksowych, w związku z czym poważnej zmianie ulec będą musiały receptury mieszanek węglowych. W tym aspekcie szczególnego znaczenia nabierają prace zmierzające do uzyskania koksu wielkopiecowego z mieszanek uboższych, zawierających węgle gazowo-koksowe oraz gazowe.

Produkcja koksu wielkopiecowego w systemie ubijanym z mieszanek węglowych zawierających węgle gazowe, przy jednoczesnym braku takiej możliwości w systemie zasypowym, sugeruje, że analiza problemu powinna być inspirowana przez sformułowanie ilościowych zasad normujących przygotowanie wsadu w systemie ubijanym, a następnie na adaptacji ich w systemie zasypowym.

1. ANALIZA SPOSOBÓW PRZYGOTOWANIA WĘGLI W ZALEŻNOŚCI OD SYSTEMU OBSADZANIA KOMÓR KOKSOWNICZYCH

1.1. Podstawowe różnice technologiczne

Podstawową różnicę technologiczną jest fakt, że jakość koksu otrzymanego z takiej samej mieszanki węglowej w obu systemach obsadzania komór jest niższa w systemie zasypowym, ponieważ koks wykazuje wyższą ścieralność. W wielu krajach, takich jak: ZSRR [13-15], CSRS [16-19], Rumunia [20], Francja [21], RFN [22], Wielka Brytania [23], a także w Polsce [5, 24-29] stwierdzenie to poparte jest bogatą dokumentacją doświadczalną. Pozytywna cecha systemu ubijanego, jaką jest możliwość wykorzystania uboższej bazy surowcowej, nie nadaje jednak zbytniej atrakcyjności temu systemowi ze względu na:

1) zbyt niską zdolność produkcyjną baterii, spowodowaną mniejszymi gabarytami komór koksowniczych (wyjątek: najnowsza technologia firmy SAARBERG Interplan [2]),

2) nadmierną uciążliwość w eksploatacji związaną z większą ilością operacji maszyn piecowych,

3) zagrożenie naturalnego środowiska - w trakcie napełniania komór łączna ilość emitowanych gazów i pyłów jest około 3-krotnie wyższa (1500 g/Mg wsadu w systemie zasypowym i 4200 g/Mg wsadu w ubijanym) [30].

Z porównania zasadniczych cech technologicznych obu systemów napełniania komór - tablica 1 - wynikają następujące wnioski:

a) System zasypowy posiada większe możliwości intensyfikacji produkcji koksu, przy czym w celu wyprodukowania koksu wielkopiecowego metodami konwencjonalnymi niezbędna jest mieszanka węglowa złożona z węgli wyłącznie typu 35 (i wyższych).

b) W systemie ubijanym, w produkcji koksu wielkopiecowego realne jest stosowanie węgli typów niższych, gazowo-koksowych lub gazowych. Należy jednak podkreślić, że krajowe węgle gazowe (typu 33) posiadają niedomiar składników plastycznych w stosunku do odpowiednich węgli Europy Zachodniej [53], czy też ZSRR [54-56].

c) Powszechnie uważa się, że z konieczności zachowania możliwie największej gęstości nasypowej (naboju) stosuje się uziarnienia mieszanek węglowych bardziej zachowawcze (grubsze) niż w systemie ubijanym, przy czym zarówno zawartość wilgoci, jak i segregacja wpływają na obniżenie i zróżnicowanie gęstości nasypowej naboju w komorze koksowniczej.

Tak więc wady systemu zasypowego, a mianowicie brak pełnego wykorzystania własności koksowniczych węgli uzyskiwanych przez silniejsze rozdrobnienie, właściwe wymieszanie i ubicie muszę być rekompensowane wysokimi własnościami koksowniczymi mieszanki węglowej i odpowiednim jej przygotowaniem, np. metodami niekonwencjonalnymi (specjalne dodatki do wsadu, termopreparacja, zagęszczanie przez brykietowanie czy granulowanie).

1.2. Zestawianie mieszanek węglowych

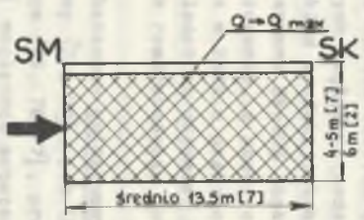
W historycznym ujęciu do komponowania mieszanek węglowych posługiwano się diagramem wiążącym grubość warstwy plastycznej i skurczu wyznaczonego w aparacie Sapożnikowa, przy czym węgle podzielone były na 7 grup klasyfikacyjnych [57]. W 1959 r. J. Nadziakiewicz [58] sformułował ogólną (i z powodzeniem stosowaną do dzisiaj) zasadę sporządzania mieszanek węglowych w następującym sformułowaniu: w przypadku mieszanek "uboższych" korzystne efekty uzyskuje się łącząc węgle typu 33 z węglami ortokoksowymi, natomiast dla mieszanek węglowych przeznaczonych do produkcji koksu wielkopiecowego, w których podstawowym węglem jest typ 34, stosunkowo niewielki udział węgli ortokoksowych (typu 35) powoduje pewien nadmiar plastyczności, dobre efekty uzyskuje się przez dodatek węgla schudzającego typu 37.

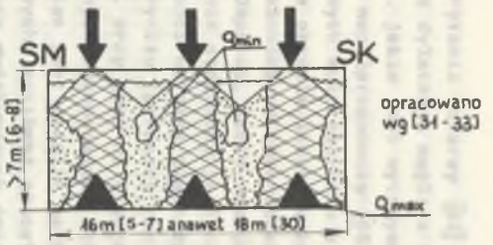
Powyższą wskazówkę o charakterze ogólnym rozumieć można w następujący sposób: im wyższego typu jest składnik podstawowy, tym wyżej zmetamorfizowane winny być dodatki uszlachetniające [59].

Ocenę przydatności poszczególnych typów węgli do zestawiania mieszanek węglowych szczegółowo przedstawiono w pracy [60].

Obecnie istnieje wiele innych metod komponowania mieszanek węglowych, przy czym zasady te są słuszne jedynie w przypadku konkretnych warunków techniczno-surowcowych, w danym regionie produkcyjnym. W ZSRR wykorzystuje się diagram nakładania się zakresów stanu plastycznego węgli, aby zapewnić ciągłość przejścia w stan plastyczny, a następnie spiekanie, stosując tzw. węgle przejściowe marki K_2, KŻ, Ż [54]. Na fakt ten, określany jako niezgodność węgli, zwrócono uwagę również w Wielkiej Brytanii, przy czym proponuje się dodawanie węgla o pośredniej zawartości części lotnych (V^{daf}), którego zakres plastyczności nakładałby się z węglami podstawowymi [61]. W metodach stosowanych w ZSRR wykorzystuje się również związki pomiędzy indeksem koksowalności a zawartością części lotnych oraz uzyskaniem faz: ciekłej i stałej otrzymanych podczas ogrzewania próbki (do 600°C) metodą wirówkową IChP [62]. W innej koncepcji stosuje się odpowiednio skonstruowane wskaźniki składu petrograficznego węgli, tzw. sumę wskaźników schudzających $\sum$ OK, w powiązaniu z innymi wielkościami i jakością koksu [63, 64].

Porównanie zasadniczych cech technologicznych systemu ubijanego i zasypowego

<table>
<tr><th rowspan="2">Lp.</th><th rowspan="2">Wyszczególnienie</th><th colspan="10">S y s t e m</th></tr>
<tr><th colspan="9">ubijany</th><th>zasypowy</th></tr>
<tr><td>1</td><td>Wymiary komory koksowniczej (maksymalne)</td><td colspan="10">średnia szerokość komory: 0,45 m (0,35–0,5)m [7]
wysokość : szerokość = 9:1 [7]
 



prowadzone są prace nad zwiększeniem ilości otworów zasypowych do 4 lub 5 [31]</td></tr>
<tr><td rowspan="3">2</td><td rowspan="3">Składy mieszanek wg typów – jakość koksu wg Micum (dane średnioroczne, krajowe)</td><td>33</td><td>34</td><td>35.1</td><td>35.2. A</td><td>35.2. B</td><td>37</td><td>M40 %</td><td>M10 %</td><td>rok i dane lit.</td><td>35.1</td><td>35.2. A</td><td>37</td><td>M40 %</td><td>M10 %</td><td>rok/dane</td></tr>
<tr><td>7,0
–
–
–</td><td>44,0
48,5
56,5
60,0</td><td>15,0
17,5
14,3
–</td><td>19,0
21,9
18,9
22,6</td><td>–
–
0,4
–</td><td>15,0
12,1
9,9
17,4</td><td>75,0
76,1
76,3
⩾70</td><td>6,5
6,4
6,4
⩽6,5</td><td>'80 [4]
'81
'82
[34]* } A</td><td>70,0</td><td>20,0</td><td>10,0</td><td>⩾75</td><td>⩽7,5</td><td>od '78÷'84 [4, 9] C</td></tr>
<tr><td>35,0

23,8
36,2</td><td>–

12,4
5,0</td><td>65,0

38,0
58,6</td><td>–

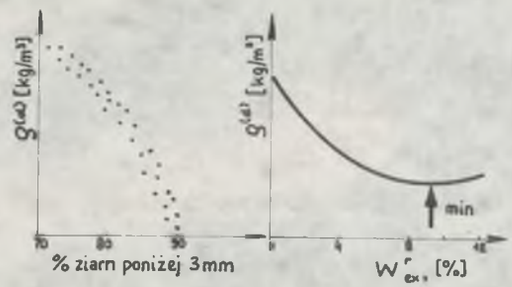
–
–</td><td>–

25,8
–</td><td>–

–
–</td><td>67,0

63,0
66,3</td><td>7,7

7,3
7,3</td><td>do '78 [35,36] } B

'81
'82</td><td colspan="6">wahania max ± 1%</td></tr>
<tr><td>3</td><td>Uziarnienie mieszanki węglowej</td><td colspan="9">90÷95% ziarn poniżej 3 mm</td><td>1) ok. 80% ziarn pon. 3 mm,
2) C 82–84% ziarn pon. 3 mm do '82 [37],
3) ZSRR 70–80% " [38-48],
przy czym maksymalny wymiar ziarn winien wynosić [40]:
b. dobrze spiekające (niskopopiołowe) – 12÷14 mm
słabospiekające, gazowe (72–75% pon. 3 mm) – 6 mm
schudzające – 3 mm</td></tr>
<tr><td rowspan="2">4</td><td>Gęstość:
– ładunku węglowego</td><td colspan="9">$\varrho^{(d)} = 950 \div 1100$ kg/m^3 [7,49], $\varrho^{(d)} = \frac{\varrho_k^{(d)}}{\mu}$,
$\mu = 0{,}823$ [49]</td><td>$\varrho^{(d)} = \frac{\varrho_k^{(d)}}{\mu}$, $\mu = 0{,}909$ [49]
$\mu = 0{,}94$ [50] D</td></tr>
<tr><td>– liczona na użyteczną pojemność komory</td><td colspan="9">$\varrho_k^{(d)} = 811 \div 863$ kg/m^3 [49]</td><td>$\varrho_k^{(d)} = 650 \div 750$ kg/m^3 [49]
(719,5 kg/m^3) [10] D } $\mu < 1$
zależy od rozdrobnienia i zawartości wilgoci:
 
</td></tr>
<tr><td>5</td><td>Zawartość wilgoci we wsadzie $w_t^{(r)}$, %</td><td colspan="9">7÷9
ilość ta jest niezbędna w celu uzyskania spoistego naboju [7]</td><td>8÷9 (10) [37]
ilość ta obniża gęstość nasypową wsadu</td></tr>
<tr><td>6</td><td>Jednorodność wsadu</td><td colspan="9">wysoka ze względu na: (silne) rozdrobnienie, wymieszanie i ubicie [51]</td><td>silnie zróżnicowana z powodu efektów segregacji ziarnowej [31-33], które są tym wyraźniejsze, im szersza jest skala uziarnień [52]</td></tr>
</table>

LEGENDA:

SM – strona maszynowa,

SK – strona koksowa,

ϱ_{max} – gęstość nasypowa naboju ~ 1000 kg/m^3,

ϱ_{min} – gęstość nasypowa naboju ~700–750 kg/m^3

:::: – gęstość nasypowa naboju ~750–800 kg/m^3

μ – współczynnik wykorzystania komory koksowniczej,

* – skład optymalny,

A, B, C – Zakłady Koksownicze (lata 1981–82, dane własne, nie publikowane)

W Wielkiej Brytanii autorzy [61] sporządzili diagram zależności pomiędzy całkowitą dylatacją węgli a zawartością części lotnych w zależności od parametru, jakim jest wytrzymałość koksu M40.

W. Simonis i współpracownicy [65, 66] zaproponowali do zestawiania mieszanek węglowych wykorzystanie krzywej optymalnych zdolności tworzenia koksu, która określa liczbę koksowalności G za pomocą wielomianu 6-stopnie w zależności od zawartości części lotnych.

Natomiast w Japonii, gdzie zdecydowana większość węgli pochodzi z importu, powszechnie stosowany jest diagram M.O.F, ujmujący zależność maksymalnej płynności warstwy plastycznej (wg Gieselera) od zdolności odbicia światła witrynitu (parametr ten jest liniowo zależny od zawartości części lotnych), przy czym na diagramie tym określono 4 grupy węgli jakościowo zbliżonych własnościami koksotwórczymi [67, 68].

Nie sposób więc jest ustalić bardziej uniwersalnej zasady komponowania mieszanek węglowych, ponieważ specyficzne są własności koksownicze węgli z różnych regionów wydobywczych świata, jak również korzystnie zmieniają się jej własności w wyniku dodatku do 10% substancji uplastyczniających lub też schudzających względnie dodatków stosowanych łącznie.

Znany jest przykład produkcji koksu wielkopiecowego w systemie zasypowym, gdzie zastosowano 85-90% (koksujących) węgli gazowych przy odpowiednim ich przygotowaniu, o zawartości części lotnych V^{daf} = 31-34% [69, 70]. Natomiast w ZSRR w praktyce przemysłowej stosuje się węgle gazowe marki G w ilości co najmniej 30-40% [71, 72], a nawet 50% [po] przy optymalnym ich rozdrobnieniu lub uzupełnieniu mieszanki węglowej karbonizatami.

Z kolei jako substancje <u>uplastyczniające</u> stosuje się ciężkie frakcje smołowe, pak węglowy [73, 74], pak (KRP) [75], oleje lub mazuty pochodzenia petrochemicznego [73, 76-77], preparaty termobitumenotwórcze (Bojunten - Japonia) [78] względnie substancje spiekające uzyskane z pozostałości po rektyfikacji próżniowej oleju petrochemicznego (Japonia) [79-81], czy też połączenia termoplastyczne typu polimerów [82]. Jako dodatki <u>schudzające</u> stosuje się węgle energetyczne (typu 31-32) [83-86], węgle antracytowe lub antracyt [83, 87-88], półkoks [89-92], czy też koksik [74, 93-95], przy czym w wielu pracach zwraca się uwagę na ich silne rozdrobnienie oraz właściwe wymieszanie z pozostałymi komponentami mieszanki węglowej [85-91, 93-94, 96].

Natomiast, perspektywicznie sugeruje się łączne stosowanie dodatków <u>uplastyczniających</u> (pak węglowy) i <u>schudzających</u> (koksik) [74].

Z punktu widzenia skuteczności działanie dodatków <u>uplastyczniających</u> przyjmuje się następujące równoważniki:

- 2% dodatku + 4% węgla niekoksującego o wysokiej zawartości części lotnych = 6% węgla koksującego o średniej zawartości części lotnych [80],

- węgiel ortokoksowy / pak węglowy = 1/7 [74],

a dla dodatków schudzających:

- 15% węgla chudego = 10% półkoksu = 3% koksiku [97]

oraz w działaniu łącznym:

- 2% dodatku uplastyczniającego + 4% węgli antracytowych (lub niekoksujących o średniej zawartości części lotnych) = 6% węgla koksującego o niskiej zawartości części lotnych [80].

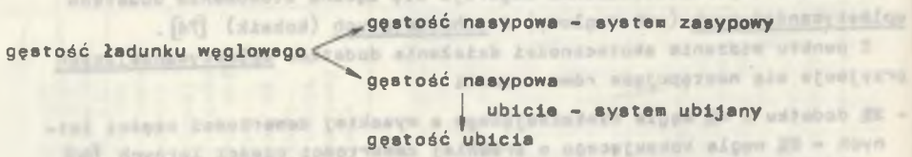
Na osobną wzmiankę zasługuje cała grupa metod zestawiania mieszanek węglowych na podstawie czynnego planowanego eksperymentu [34, 98-102]. Kompozycja dwóch węgli różnych typów nie musi wykazywać addytywności liniowej w odniesieniu do jakości koksu (w ocenie dynamicznej) [5, 83, 100]. Sformułowanie to tłumaczy, że w mieszankach wieloskładnikowych matematyczny opis zależności: udział komponentów - jakość koksu możliwy jest tylko wielomianami wyższych stopni, dla których współczynniki ustala się dla ściśle zaprogramowanego doświadczenia.

Zasady komponowania mieszanek węglowych przedstawiono szerzej w pracy własnej [103], w której omówiono zarówno znaczenie doboru składników mieszanki węglowej jak również przydatność eksperymentu planowanego w celu optymalizacji ich składu.

1.3. Informacje ogólne o gęstości naboju przeznaczonego do koksowania

W koksownictwie szczególnego znaczenia nabierają pojęcia związane z gęstością ładunku przeznaczonego do koksowania, ponieważ wielkość ta między innymi decyduje zarówno o zdolności produkcyjnej baterii, jak również posiada wpływ na jakość produktów koksowania [2, 28, 49, 59, 73, 104-107]. Jednakże specyfika obsadzania komór koksowniczych spowodowała, że bardzo często literatura i praktyka przemysłowa nie precyzuję warunków, w których dana wartość gęstości ładunku została określona, co jest przyczyną wielu niejednoznaczności.

W niniejszej pracy przyjęto, że gęstość ładunku węglowego jest to stosunek masy węgla w stanie roboczym (indeks - (r)) lub w przeliczeniu na stan powietrzno-suchy (indeks - (d)) do objętości, jaką ta masa zajmuje. I tak:



Tak określone wielkości posiadają znaczenie jako czynnik określający przygotowanie węgli do koksowania. Natomiast określenia w odniesieniu do

komory koksowniczej, jak to przedstawiono w tablicy 1, wykorzystywane są do obliczania zdolności przerobowych baterii [107]. Osiąganie odpowiedniego poziomu gęstości ubicia zależy od wielkości pracy ubijania, stopnia rozdrobnienia węgli i zawartości wilgoci [51, 108-109]. Maksimum gęstości ubicia uzyskuje się, gdy zawartość frakcji pyłowej (0-0,5 mm) jest rzędu 45-50%, a wzrost gęstości ubicia - przez obniżanie w ładunku węglowym zawartości wilgoci z 10% do 4% [109]. O wiele większe możliwości zwiększania gęstości ładunku węglowego istnieją w systemie zasypowym. Z praktycznego punktu widzenia uzyskanie wzrostu gęstości nasypowej sprowadza się do czterech technologicznych przedsięwzięć: racjonalnego doboru składu ziarnowego, dodatku niewielkich ilości cieczy organicznych (olejowanie wsadu), termopreparacji, zagęszczania przez granulowanie lub częściowe brykietowanie.

R a c j o n a l n y d o b ó r s k ł a d u z i a r n o w e g o

Operując tylko składem ziarnowym gęstość nasypowa, będąca wynikiem ułożenia się ziarn w objętości, określona może być jako gęstość nasypowa własna, albowiem nie stosuje się żadnych czynników mogących zmienić (przypadkowe) ułożenia się ziarn i wypełnianie wolnych przestrzeni międzyziarnowych. Optymalny dobór składu ziarnowego określić można eksperymentem biernym, przy czym uwzględnia się zawartość wilgoci [5, 51, 110-120] lub eksperymentem czynnym - planowanym [37, 121-126].

Z cytowanych prac wynika jeden wniosek: w stanie powietrzno-suchym maksymalną gęstość nasypową uzyskuje się, gdy kompozycja ziarnowa złożona jest tylko z dwóch klas ziarnowych grubej i drobnej, a więc z minimalną ilością klas pośrednich [38], a w przypadku wzrastającej ilości wilgoci (do $w_{ex}^{(r)} \leqslant 8\%$) funkcję wypełniacza "szkieletu" złożonego z ziarn grubych przejmuje frakcja drobnoziarnista 0,5-1 mm [37, 121]. Realizacja takiego sposobu rozdrabniania jest bardzo trudna, jeśli nie wręcz niemożliwa, w szczególności w nowoczesnym, wysokowydajnym systemie zasypowym o przerobie rzędu 500-700 Mg węgla na godzinę. W praktyce przemysłowej stosuje się rozwiązania w pewnym sensie kompromisowe. Znane sposoby rozdrabniania węgli dla procesu koksowania zostały usystematyzowane i podzielone przez W. Krausego [127] do dwóch grup określonych jako zróżnicowane i selektywne. Rozdrabnianie zróżnicowane jednego składnika w stosunku do drugiego może być rozumiane jako zgodne z sugestiami D.W. van Krevelena i współpracowników [128], to znaczy węgle koksowe (a ściśle o całkowitej dylatacji powyżej 125% i zawartości części lotnych poniżej 33%) należy rozdrabniać silniej niż węgle gazowe [35-36, 51, 129] lub odwrotnie [73, 130-133], co wynika z niektórych przesłanek teoretycznych E.M. Burstleina [134]. Jednakże węgle twarde, a w szczególności petrograficznie niejednorodne winny być rozdrabniane selektywnie wykorzystując jeden z wariantów metody Longwy-Burstleina lub SOVACO. Możliwości takie daje rozdrabnianie z wykorzystaniem odsiewania wstępnego albo progresywnego (stosuje się

przesiewacz jednopokładowy) lub petrograficznego, gdy mieszanka węglowa złożona jest z węgli o bardzo zróżnicowanym stopniu uwęglenia i twardości składników petrograficznych (niezbędny jest przesiewacz dwupokładowy) [69-70, 111, 133-143]. Rozdrabnianie węgli zróżnicowane lub bardziej skomplikowane - selektywne może prowadzić zarówno do zwiększenia gęstości nasypowej [69, 135], jak i jej obniżenia, co rekompensować należy ubijaniem [111].

Metody rozdrabniania selektywnego wymagają specjalnych pokładów sitowych ogrzewanych elektrycznie [136, 144], chociaż dla odsiewania wstępnego jest to niekonieczne [46]. Istnieje też możliwość separacji ziarnowej metodą pneumatyczno-mechaniczną [45, 48, 141, 145-147].

O l e j o w a n i e w s a d u

Dodatek niewielkich ilości cieczy organicznych, takich jak: (w nawiasach podano ilości w procentach masowych): olej napędowy i opałowy 1:1 (0,15-0,3) [9], olej napędowy dieslowy (0,5-0,6) [5, 148], nafta (0,2) [28, 149], oleje pochodzenia petrochemicznego (0,2-0,4) [28, 150] lub ich kompozycje (0,3-1,5) [151], solwent-nafta (0,5), olej neutralny (0,5), olej płuczkowy (0,3-0,5), olej karbolowy (1,2), olej antracenowy (0,3), benzol surowy [149], smoła pirolityczna oraz mieszanki smoły pirolitycznej z naftę w stosunku 3:1 [152], olej lekki z pozostałością po destylacji produktów krakingu ciężkich frakcji ropy naftowej [153], względnie detergentów (0,2) [154] powoduje, że ograniczone zostaje niekorzystne działanie sił spójności (napięcia powierzchniowego) pochodzących od maniskow wodnych warstewek zlokalizowanych w przestrzeniach międzyziarnowych [37]. O ile w cieczy organicznej znajdują się wysokocząsteczkowe substancje smoliste i asfalteny, następuje granulowanie frakcji pyłowych [153], których nadmierna ilość obniża gęstość nasypową. W wyniku omawianego zjawiska następuje przyrost gęstości nasypowej (własnej) o 5-11% w stanie roboczym. Działanie niewielkich ilości dodatków,tzw. mikrododatków, powoduje, że intensywny przyrost gęstości nasypowej występuje przy bardzo niewielkich ilościach dodawanych substancji (krzywa posiada maksimum), przy czym wykazano, że optymalna ilość dozowanej substancji jest wprost proporcjonalna do pierwiastka (dokładna wartość wykładnika: 0,4861) współczynnika lepkości dynamicznej cieczy [37]. W pracach ITChW i RN [155] stwierdzono fakt granulującego działanie dodatku 0,5% smoły koksowniczej, ponieważ przyrost gęstości nasypowej jest liniowo zależny od zawartości frakcji pyłowej 0-0,5 mm, a w zakresie do 2% udziału smoły koksowniczej krzywa wzrostu gęstości nasypowej nie wykazuje maksimum. Stwierdzone prawidłowości są charakterystyczne dla makrododatków.

T e r m o p r e p a r a c j a w s a d u

Pod pojęciem termopreparacji wsadu należy rozumieć usuwanie wody (przemijającej) z mieszanki węglowej z jednoczesnym ogrzewaniem jej do

określonej temperatury przed komorę koksowniczą. W zależności od intensywności procesu zawartość wody można obniżyć do poziomu 2-4% (70-100°C) metodę strumieniową i taki proces określa się jako głębokie suszenie, względnie ogrzewając mieszankę węglową do temperatury 200-250°C w stanie fluidalnym i w ten sposób zupełnie pozbawić ją wilgoci [156]. Jak wynika z tablicy 1 oraz prac [5, 37, 51, 110-126], obniżenie poziomu zawartości wilgoci powoduje wzrost gęstości nasypowej. Wniosek ten potwierdzony jest w pracach ujmujących wpływ zawartości wilgoci na gęstość nasypową i w konsekwencji na przebieg i jakość produktów koksowania [106, 157-160]. Na odparowanie 1 kg wilgoci we wsadzie węglowym zużywa się dwukrotnie więcej ciepła niż na skoksowanie 1 kg węgla suchego [161]. Jednakże ta prosta koncepcja technologiczna usuwania wilgoci jest bardzo trudna do realizacji technicznej. Znane rozwiązania techniczne są określane w literaturze jako metody:

- SIMCAR ((Otto-Simon-Carves) British Steel Corporation) - grawitacyjne obsadzanie komór wozem zasypowym specjalnej konstrukcji [159],
- CERCHAR (Francja) - jednoczesne rozdrabnianie i strumieniowe suszenie węgla [159, 162-163], przy czym w USA tę technologię powiązano z transportem pneumatycznym za pomocą przegrzanej pary wodnej i system ten określono jako:
- COALTEK (USA) - do wsadu dodaje się ok. 1% oleju ciężkiego (t_{wrz} ponad 260°C), a w wyniku stosowania jako nośnika pary przegrzanej uzyskuje się niską gęstość nasypową ok. 750-780 kg/m^3 [159, 164-165],
- PRECARBON (RFN) - do transportu podgrzanego węgla i załadunku do komór stosowane są hermetyczne przenośniki zgrzebłowe [159, 166-169].

W wielu rozwiniętych krajach świata pracują instalacje do termopreparacji wsadu o wydajności rzędu maksymalnie 100-160 Mg/godzinę [168]. Technologia ta w powiązaniu z własnymi rozwiązaniami technicznymi jest przedmiotem poważnego zainteresowania w Japonii [68, 159, 170], ZSRR [48, 118, 146, 159-161, 171-176], CSRS [176-180], a obecnie także w Polsce (prace wcześniejsze [156, 181-182]). Korzyści wynikające ze stosowania termopreparacji wsadu są następstwem zwiększenia gęstości nasypowej i wykorzystania entalpii fizycznej wsadu węglowego i mogę być następujące:

- zwiększenie zdolności produkcyjnej baterii (w wyniku skrócenie czasu koksowania nawet do 50% [183]) od 9-30%, co uzależnione jest od głębokości suszenia lub/i podgrzewania wsadu w przyjętej koncepcji technologicznej [68, 156, 158-159, 161, 165-166, 175],
- stosowania węgli o słabszych własnościach koksowniczych [68, 106, 167-168, 172], alternatywnie poprawę jakości koksu [5, 68, 106, 156, 159, 169, 176], a w szczególności ścieralności [5, 158, 176].

Dodatkowe zalety,takie jak: zmniejszenie energochłonności w procesie koksowania z możliwością powiązania z suchym gaszeniem koksu [159, 168, 184-185], przedłużenie czasu pracy - żywotności - masywu ceramicznego w

wyniku zmniejszenia różnicy pomiędzy temperaturę wsadu a wymurówką komór koksowniczych [10] mogę być zdeterminowane niebezpieczeństwem wybuchu gorącego i suchego pyłu węglowego w przypadku braku pełnej hermetyczności w technicznie skomplikowanej instalacji.

G r a n u l o w a n i e i c z ę ś c i o w e b r y k i e t o w a n i e w s a d u

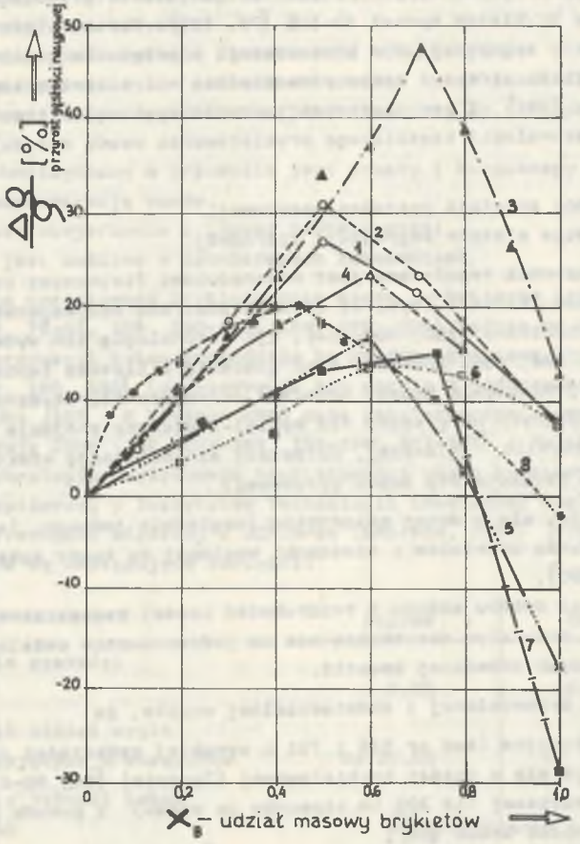
Istota zagęszczania wsadu węglowego przez granulowanie lub brykietowanie polega na wytworzeniu większych form geometrycznych z rozdrobnionego węgla przy użyciu odpowiednich środków wiążących i połączeniu ich z pozostałą częścią wsadu. W wyniku zestawienia kompozycji drobnych ziarn i brykietów lub granulek wzrasta gęstość nasypowa [68, 186-189], przy czym w przedziale 45-75% udziału brykietów występuje maksymalne zagęszczenie - rys. 1.

Kształt krzywych zależy od wielu czynników - zawartości wilgoci w mieszaninie [188], gęstości nasypowej węgle i brykietów [68, 186], wymiarów i masy brykietów [187], wysokości zrzutu do zbiornika o określonej objętości [187], a także od przyjętej techniki pomiarowej i związanych z tym występujących z różną intensywnością efektów segregacji [190].

Według danych japońskich [79] gęstość nasypowa liczona na użyteczną pojemność komory jest niższa i zależy od wysokości komory koksowniczej: w przypadku udziału 30% brykietów w baterii 5 m przyrost gęstości nasypowej wynosi ok. 7%, natomiast przy wysokości 7 m ok. 8,7%. Pomiędzy grudkami a brykietami istnieją przede wszystkim różnice wymiarowe, co wynika z technologii ich wytwarzania. Grudki formuje się samoistnie pod wpływem działania siły odśrodkowej, przy użyciu środków wiążących (woda, mazut, bisulfit itd.) [160, 189], natomiast brykietom nadaje się w sposób mechaniczny określony kształt i wielkość odpowiadającą w warunkach przemysłowych masie 30-60 g [80, 186, 191].

W technologiach częściowego brykietowania wsadu wyróżnić można kilka wariantów:

- brykietowania całości mieszanki węglowej bez użycia lepiszcza i kruszenie wytworzonych brykietów do ilości ok. 25% brykietów całych [186, 192],
- ściśle określoną stabilizację mechaniczną, gwarantującą uzyskanie maksymalnego zagęszczenia [193],
- zastosowanie lepiszcza w ilości 2-7%, takiego jak: pak węglowy [190], smoła koksownicza [68], wąskie frakcje z destylacji smoły koksowniczej [68, 80-81], substancje spiekające otrzymane z pozostałości po rektyfikacji próżniowej oleju ciężkiego [68, 79-81, 194] (w skali przemysłowej), pak węglowy (do 10%) [195], smołopak (4-6%), środki wiążące pochodzenia petrochemicznego (do 8%) [197-198] w skali przemysłowo-doświadczalnej.



Rys. 1. Gęstość nasypowa mieszanin węglowo-brykietowych (grudkowych) wg [68, 186-189] w opracowaniu własnym - dane:
1-2 - japońskie, 3 - RFN, 4 - belgijskie, 5-7 - ZSRR, 8 - polskie, grudki o wymiarach 18-25 mm

We wsadzie stosuje się 30-40% brykietów, przy czym też znane są rozwiązania stosujące kontrolowane ich kruszenie [199]. W praktyce nie dąży się do maksymalnego zagęszczenia, ponieważ wraz ze wzrostem gęstości nasypowej (ϱ) wzrasta czas koksowania (τ) [200] i dla rozpatrywanej technologii stosuje się przyrosty gęstości nasypowej rzędu 5÷15% [186, 191]. Stosunek $\frac{\varrho}{\tau}$ (wprost proporcjonalny do zdolności przerobowej baterii) wzrasta, bowiem zwiększenie czasu koksowania w stosunku do wzrostu gęstości nasypowej jest wolniejsze [79]. Ewentualnej konieczności przedłużenia czasu koksowania można przeciwdziałać przez podniesienie temperatur w kanałach grzewczych [79, 194], lecz możliwość ta może spowodować zwiększe-

nie oporu wypychania koksu. Bezpieczna praca baterii przebiega, gdy udział masowy brykietów wynosi 10-30% [79, 190]. Wzrost ilości brykietów potęguje efekty segregacji i w konsekwencji w przypadku granicznym zupełnego rozdziału otrzymać można równocześnie np. koks wielkopiecowy i koksobrykiety [201]. Z przytoczonych rozważań wynika, że o powodzeniu stosowania technologii częściowego brykietowania wsadu decydują dwa czynniki:

a) kontrolowany przyrost gęstości nasypowej,
b) minimalizacja efektów segregacji ziarnowej.

Pierwszy czynnik regulowany jest własnościami fizycznymi brykietów, takimi jak: masa, kształt (rys. 1) oraz parametrami wpływającymi na ich własności mechaniczne [160, 202-204], tj. technologią ich wytwarzania [79, 186, 192-194, 196, 205-208] oraz jakością i ilością lepiszcza [73, 204, 209-213]. Niezwykle bogaty materiał poznawczo-teoretyczny z zakresu zjawisk zachodzących na granicy faz węgiel-lepiszcze znajduje się w pracach A.T. Eliševiče [214-226]. Natomiast minimalizację efektów segregacji ziarnowej uzyskuje się dwoma sposobami:

- równoczesnego, ale z dwóch zbiorników (względnie jednego, lecz dzielonego) załadunku brykietów i mieszanki węglowej do komór koksowniczych [68, 186, 190],
- odpowiedniego doboru składu i rozdrobnień części zagęszczanej i niezagęszczanej, przy czym dotychczas nie ma jednoznacznie ustalonych poglądów dotyczących omawianej kwestii.

Z praktyki przemysłowej i doświadczalnej wynika, że:

- węgle niekoksujące (kod nr 511 i 711 o wysokiej zawartości części lotnych) stosuje się w części brykietowanej (Japonia) [68, 80-81, 106] w ilości nie większej niż 30% (w stosunku do wsadu) z powodu pogorszenia się reakcyjności koksu [68],
- w kompozycji do koksowania wystarczające jest ilość 20-40% węgli koksowych [197] lub inaczej 70-75% węgli słabospiekających [198], przy czym istotne są stosunki ilościowe węgli w obu częściach wsadu (ZSRR),
- skład części brykietowanej i niezagęszczonej jest identyczny (RFN [186, 192], USA [193], ZSRR [195]).

Podczas koksowania, celem zapobieżenia występowaniu naprężeń wewnętrznych, istotne jest, aby brykiety nie były zbyt duże (o masie powyżej 60g) [187, 227-228]. W przypadku brykietowania węgli o słabszych własnościach koksowniczych należy zwiększyć ciśnienia prasowania [229].

Istotne zalety technologii częściowego brykietowania wsadu sformułować można następująco (w ujęciu przeglądowym wg [1]):

a) możliwość stosowania w systemie zasypowym do 30% węgli niekoksujących (do 50-60% ZSRR),

b) wzrost zdolności produkcyjnej baterii (również zmniejszenie ilości operacji maszyn piecowych),
c) zmniejszenie wypadu koksiku (metoda SUMI COAL SYSTEM),
d) zmniejszenie emisji pyłów podczas obsadzania komór koksowniczych,
e) nakłady inwestycyjne są konkurencyjne w stosunku do termopreparacji wsadu,
f) proces technologiczny w przemyśle jest prosty i bezpieczny w porównaniu z termopreparacją wsadu,
g) możliwe jest skojarzenie z innymi technologiami,
h) wdrożenie jest możliwe w istniejących koksowniach.

Technologia częściowego brykietowania wsadu dynamicznie rozwinęła się w Japonii [68, 79-81, 106, 190-191, 194, 199, 205], gdzie wg danych z 1977 r. 44% produkcji koksu pochodziło ze wsadów częściowo brykietowanych [191], RFN [2, 186, 192] (opracowywuje się wersję z podgrzewaniem wsadu [192]), i w USA [193]. W krajach RWPG duże zainteresowanie omawianą technologią wykazuje ZSRR [160, 187-188, 195-198, 227-233] i Polska [1, 202]. Aktualnie technologia częściowego brykietowania wsadu opracowywana jest w IChPW przy współpracy z Instytutem Technologii Chemicznej Węgla i Ropy Naftowej Politechniki Śląskiej i UChIN-em (Charków, ZSRR) [234].

Spodziewane są następujące korzyści:

	Polska	ZSRR
1) zwiększenie gęstości nasypowej	8,0%	8,0%
2) zwiększenie ilości węgli słabospiekających w mieszance	do 30,0%	do 50-60%
3) polepszenie jakości koksu wg M25, M10	nie przewiduje się	

1.4. Wpływ rozdrobnienia i gęstości ładunku węglowego na jakość koksu

Oddzielny wpływ rozdrobnienia i gęstości nasypowej ładunku węglowego na jakość koksu jest trudny do precyzyjnego określenia, gdyż przy stałej zawartości wilgoci dowolnemu sposobowi rozdrabniania odpowiada określona gęstość nasypowa. Dlatego też zupełnie innego znaczenia nabiera wpływ rozdrobnienia mieszanki węglowej (lub jej komponentów) na jakość koksu, gdy po rozdrobnieniu poddaje się ją zagęszczeniu mechanicznemu lub gdy nie stosuje się tego środka.

W przypadku pierwszym zagęszcza się do stałej gęstości ładunku węglowego, gdyż istnieje ścisły związek pomiędzy rozdrobnieniem, zawartością wilgoci, pracą ubijania a gęstością ładunku węglowego [51, 108-109]. Przy takich założeniach istotnie rozpatrywać można wpływ rozdrobnienia na jakość koksu (system ubijany - ϱ = idem). W przypadku drugim, charakterys-

stycznym dla systemu zasypowego, poziom rozdrobnienia jednoznacznie określa gęstość nasypową własną ($\varrho \neq idem$), gdyż są to wielkości związane funkcyjnie, silnie zależne od zawartości wilgoci (tablica 1, lp. 4 - system zasypowy).

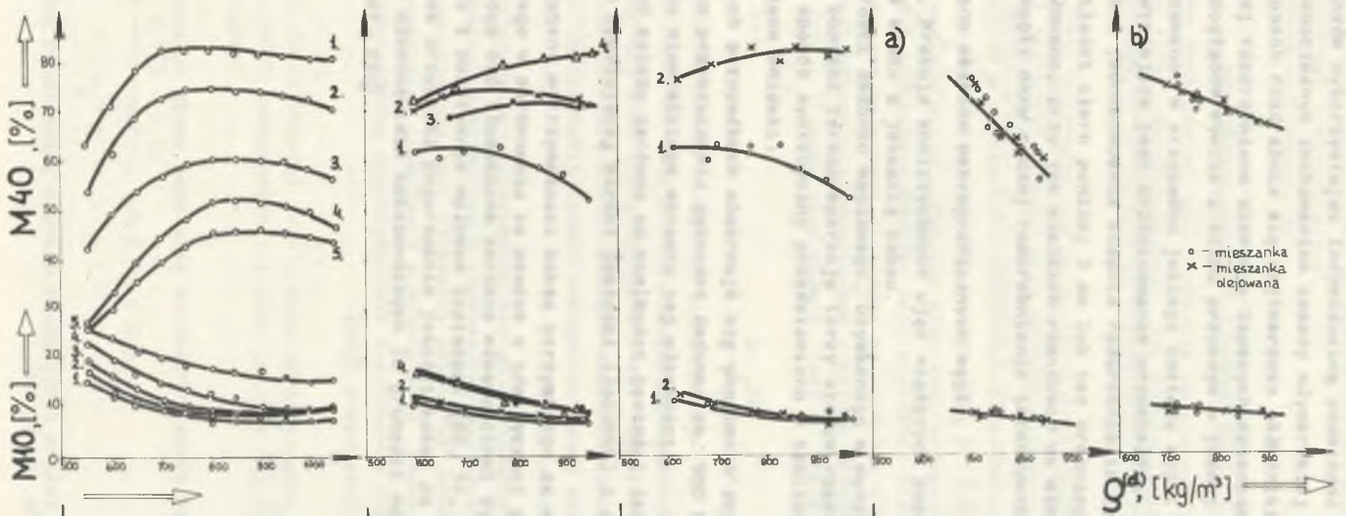
W stosunku do wpływu rozdrobnienia na jakość koksu przy stałej gęstości ładunku węglowego ($\varrho = idem$) najistotniejsze znaczenie posiada historyczny już spór pomiędzy teorią D.W. van Krevelena i współpracowników [128] i E.M. Burstleina [134] (p. 1.3), przy czym zwolennicy obu poglądów dysponują bogatym materiałem doświadczalnym, uzasadniającym sprzeczne ze sobą tezy. D.W. van Krevelen opiera się na założeniu, że węgle bardzo dobrze koksujące muszą wchłonąć w stanie plastycznym "inertne" węgle gazowe na zasadzie wiązania betonu [128]. Stąd też nadmierne rozdrobnienie węgli gazowych wyklucza taki mechanizm. Dokładną analizę słuszności omawianej teorii na podstawie danych literaturowych przedstawiono w pracy [35], przy czym informacje te uzupełnić można badaniami [36] oraz dowodami:

- drobny przemiał węgli gazowych powoduje pogorszenie ich własności spiekania, gdyż skraca czas przebywania w stanie plastycznym, prowadzi do efektu samoschudzenia przez adsorpcję ciekłych produktów na nadmiernie rozwiniętej powierzchni ziarn; drobne ziarna nie posiadają zdolności wydymania, co uniemożliwia uzyskanie spoistej struktury koksu [128, 235-237],
- ewakuacja produktów gazowych i par smoły z dużych cząstek węgla gazowego jest utrudniona, a produkty te w większym stopniu mogą brać udział w formowaniu masy plastycznej, poprawiając jej jakość [237-238],
- mieszanina grubych ziarn węgla gazowego i drobnych ziarn węgla koksowego zapewnia dobry kontakt ziarn tych węgli podczas koksowania, a przy odpowiednim doborze udziału składników zwiększyć się może gęstość nasypowa [239-240], przez co wytworzona w trakcie koksowania "scementowana" substancja utrudnia wydzielanie się z nich lotnych produktów pirolizy [55, 128],
- drobny przemiał węgli koksowych (ze względu na nadmiar plastyczności) w znikomym stopniu wpływa na pogorszenie ich własności spiekających [35-36, 55, 128, 237], natomiast gruby przemiał węgli gazowych nie obniża jednorodności substancji koksowej przy odpowiednim wymieszaniu wsadu przed koksowaniem [239-240].

Ponadto, natura węgli koksowych jest bardziej podatna na rozdrabnianie niż twardszych węgli gazowych [241].

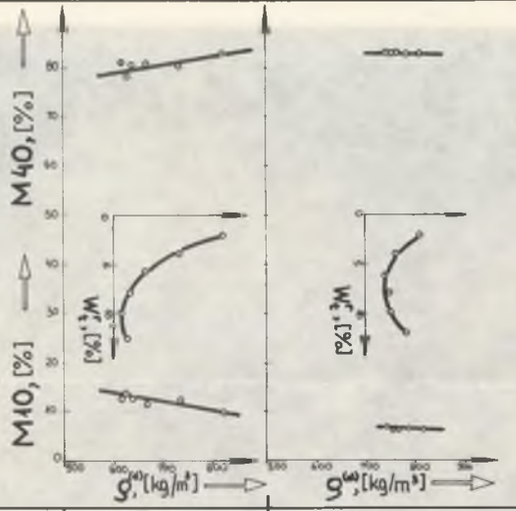
Inaczej widzę ten problem zwolennicy teorii Burstleina - węgle młodsze o gorszych własnościach koksowniczych, petrograficznie niejednorodne ze względu na ich peptyzację w stanie plastycznym muszą być rozdrobnione silniej, jednakże w taki sposób, aby nie powstała nadmierna ilość frakcji pyłowej [38, 42, 73, 131]. Pogląd ten zgodny jest z wynikami analizy rentgenowskiej [40] (tablica 1, lp. 3 - system zasypowy). Warianty przemiału selektywnego (p. 1.3) umożliwiają więc zróżnicowane rozdrabnianie dowol-

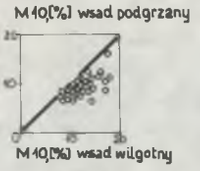
Czynnik: ubijanie wsadu



mieszanka	1. typ 35.2 – 100 % 2. typ 35.1 + typ33 – 50%+50% 3. typ 35.2 + typ33 – 12%+88% 4. typ 33 – 100% 5. typ 33 – 100%	1. V^{daf}= 36.6 %, b= 40%, SI= 8 2. V^{daf}= 30,9%, b= -6%, SI=4,5 3. V^{daf}= 32,4%, b= -20%, SI=3 4. V^{daf}= 30,3% b= -15% SI=3,5 (dodatek pyłu koksowego koksu nałtowego)	1. nr kodu 633 (typ34) – 100% 2. nr kodu 635 – » – – 77% nr kodu 321 (typ37) – 15% pył węglowy V^{daf} niskie – 8%	a) pojedynczy węgiel b) mieszanka węglowa
uwagi	podobny charakter zmian uzyskano w próbach komorowych	dane: [2], [106] oraz [186] są zbliżone pochodzą zbadań Stowarzyszenia Koksowni Zagłębia Saary		dane: British Carbonization Research Association
dane	[49]	[2]	[106]	[106]

Czynnik: termopreparacja wsadu

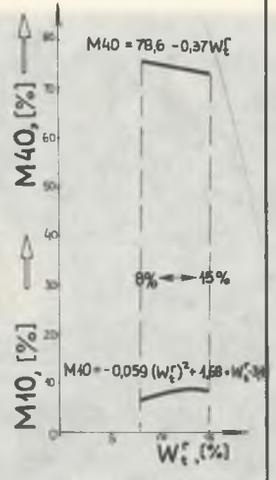




dla porównywalnych warunków koksowania największe różnice dla wysokich wartości M10

[158]

[242]



mieszanka	Γ – 40% ЖС – 23% K – 20%, OC – 17%	stała, z wahaniami V^{daf}= 24,4 – 25,9%, b = 59 – 79%, SI = 8 – 8½, A^d = 6,5 – 7,2 %
uwagi	skala 200kg – małe Micum	próby komorowe
dane	[160]	[157]

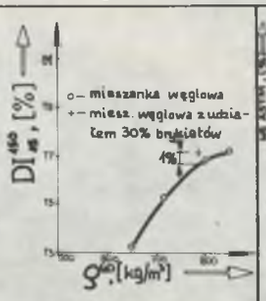
Czynnik: brykietowanie wsadu

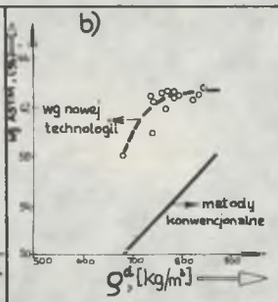
a) częściowe
b) całkowite i stabilizacja mechaniczna

a)

1° powyżej udziału 30% brykietów wzrost wytrzymałości koksu jest „wolny",
2° zauważalny wzrost jakości koksu (ze wsadu częściowo brykietowanego dla identycznej gęstości nasypowej) wynika z ekspansji brykietów

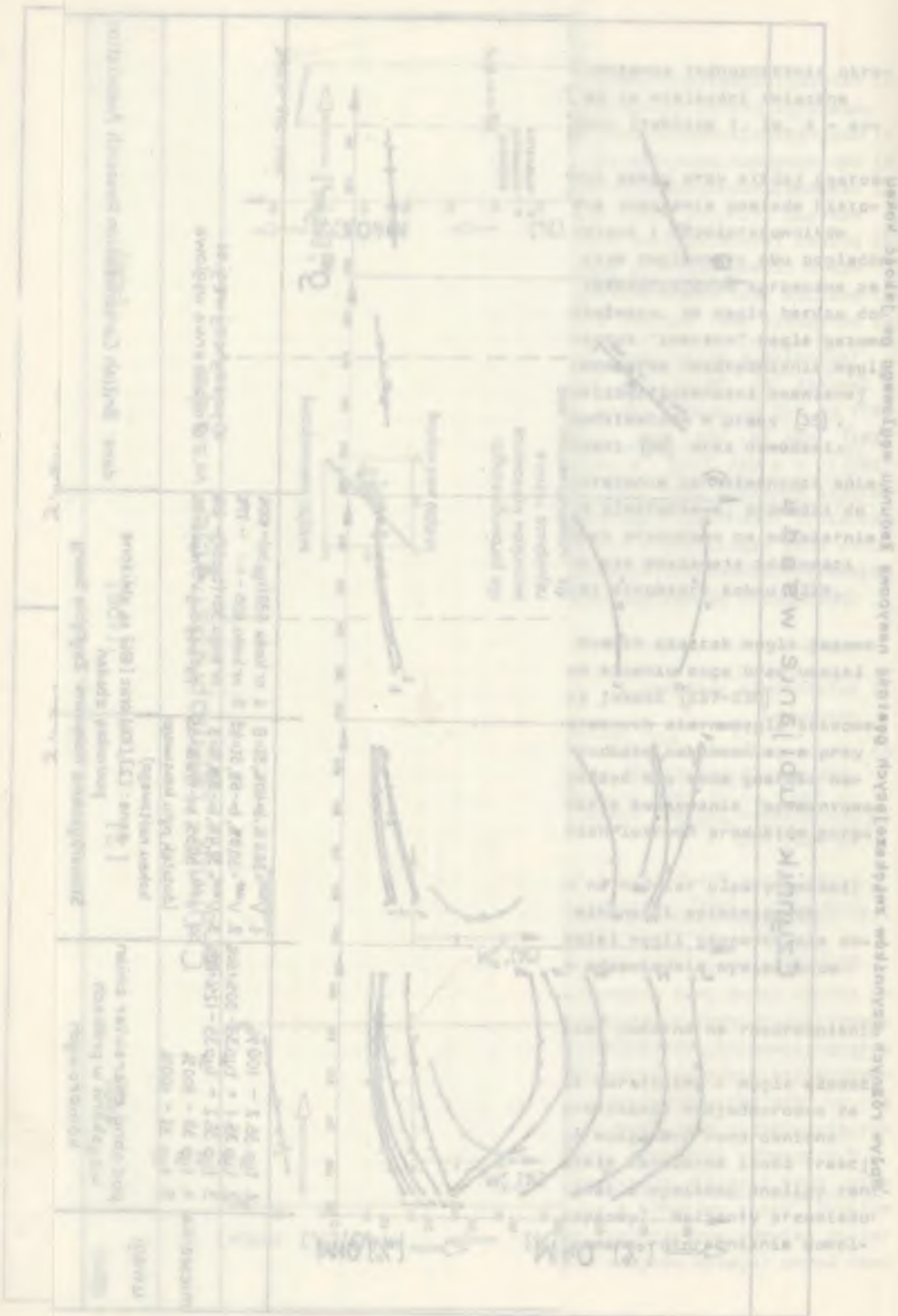
[68]





wzrost gęstości nasypowej wg nowej technologii zauważalny jest do 769 kg/m³

[193]



nych komponentów wykorzystując indywidualną podatność węgli na rozdrabnianie, z równoczesnym zachowaniem zasady młynarskiej "nie mleć zmielonego". W ten sposób rozdrabnia się najtwardsze składniki inertne, pozostawiając słabiej rozdrobnione ziarna o lepszych własnościach koksowniczych. Sprzeczność poglądów wynika z kilku przyczyn w jednej i drugiej teorii:

- nie sprecyzowano, w przypadku jakiego udziału węgli gazowych i koksowych korzystniejsze jest zróżnicowanie przemiałów,
- nie określono jednoznacznie stopnia rozdrobnienia komponentów przez podanie np. ilości ziarn poniżej 3 mm lub też średniego wymiaru ziarn,
- nie sformułowano, przy jak wielkich różnicach we własnościach koksowniczych obu węgli dany rodzaj rozdrobnienie intensywniej wpływa na jakość koksu,
- nie określono składów petrograficznych węgli.

Innymi słowy, brakuje analitycznych ujęć wiążących poszczególne parametry przygotowania wsadu z jakością koksu.

Wpływ gęstości ładunku węglowego, uzyskanego w wyniku działania mechanicznego lub poprzez termopreperację (przy stałym rozdrobnieniu), na jakość koksu w sposób syntetyczny przedstawiono w tablicy 2, z której wynikają następujące wnioski:

- we wszystkich przypadkach obserwuje się obniżenie ścieralności koksu, przy czym po przekroczeniu gęstości ładunku ok. 900 kg/m^3 występuje tendencja do niewielkiego wzrostu tej własności,
- wskaźnik M40 zależy zarówno od wielkości gęstości ładunku, jak również od przyczyn wywołującej wzrost gęstości (ładunku) i składu mieszanki węglowej,
- korzystne zmiany wytrzymałości koksu otrzymanego ze wsadu częściowo brykietowanego w porównaniu ze wsadem o identycznej gęstości ładunku węglowego mogą być tłumaczone zarówno własnościami dylatacyjnymi brykietów [68] jak i pozytywnym wpływem lepiszcza [68, 74, 79-81, 106].

Znane są jednak przypadki pogorszenia jakości koksu po zbrykietowaniu węgli o dobrych własnościach koksowniczych (o grubości warstwy plastycznej Y > 17 mm) [187, 231].

2. SFORMUŁOWANIE PROBLEMU BADAWCZEGO

2.1. Ujęcia analityczne uwzględniające wielkość ziarna węglowego w procesie koksowania

Mechanizm koksowania węgla uzależniony jest od powstawania, a następnie zestalania fazy plastycznej, której jakość limitowana jest przebiegiem procesów powierzchniowo-dyfuzyjno-kinetycznych o bardzo krótkich czasach migracji [54]. W myśl teorii dyfuzyjno-kinetycznej spiekania węgli istotnym zagadnieniem jest rola wielkości ziarn węglowych w procesie koksowania. Niezwykle korzystne jest również wydłużenie czasu trwania stanu plastycznego i utrudnienie ewakuacji produktów gazowo-smołowych [128, 235-238]. Związek pomiędzy gazoprzepuszczalnością fazy plastycznej $\Gamma(m^2)$ a wymiarem ziarn D (mm) ujmuje wzór [243] x):

$$\Gamma = \frac{D^2}{18}\,\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon}\,\exp\left(-\frac{2K_1 \cdot \acute{o}}{\eta \cdot D}\,\tau\right) \qquad (2.1)$$

ε - porowatość ziarn węglowych, $0 \leqslant \varepsilon \leqslant 1$,
K_1 - ilość otaczających ziarn przypadających na 1 ziarno,
$\acute{o}$ - napięcie powierzchniowe węgla w stanie plastycznym, N/m,
η - współczynnik lepkości węgla w stanie plastycznym, MPa.s,
τ - interwał czasu spiekania, s.

Ze wzoru (2.1) wynika, że wzrost spiekalności powoduje zmniejszenie gazoprzepuszczalności masy plastycznej i jak twierdzi autor proponowanego ujęcia, jest to dowód, że proces spiekanie jest powierzchniowy.

Przyjmując założenie, że w procesie koksowania rozdrobnienie ziarn winno być takie, aby wywiązujące się substancje termobitumeniczne (smoła) pokrywały powierzchnię ziarn [244]:

$$\frac{\tau^{daf}}{\tau_o^{daf}} = \exp\left(-\frac{K_2}{D^2}\right) \qquad (2.2)$$

τ^{daf} - wydajność smoły, określona jako masa smoły do masy węgla (daf),

x) W rozdziale 2.1 celowo przytoczone wzory w jednostkach podanych w cytowanych pracach (m.in. D, mm).

τ_o^{daf} - wydajność smoły, ekstrapolowana dla przypadku nieskończenie wielkiej średnicy ziarn,
K_2 - stała empiryczna, mm^2,

wówczas wartość $\sqrt{K_2}$ odpowiada średnicy ziarn posiadających maksymalną wydajność smoły przypadającą na jednostkę powierzchni zewnętrznej ziarn. Ziarna mniejsze od $\sqrt{K_2}$ wykazują zanikającą przydatność do tworzenia koksu (efekt samoschudzenia), jak również ziarna dużo większe od $\sqrt{K_2}$ są nieprzydatne ze względu na niemożliwość pokrycia ich powierzchni smołą.

Autorzy [245] opierając się na wynikach pracy wcześniejszej [56], sformułowali zależność słuszną przy ograniczeniach - brak uziarnienia 10-12 mm, minimalna ilość ziarn powyżej 6 mm:

$$I_i = x_i^{\frac{1}{2}}\left[\left(\frac{Y_i}{Y}\,x_i\right)^{\frac{1}{3}} + 1\right] \qquad (2.3)$$

$$D_i = \frac{I_i D}{\sum_{i=1}^{i=k} I_i x_i} \qquad (2.4)$$

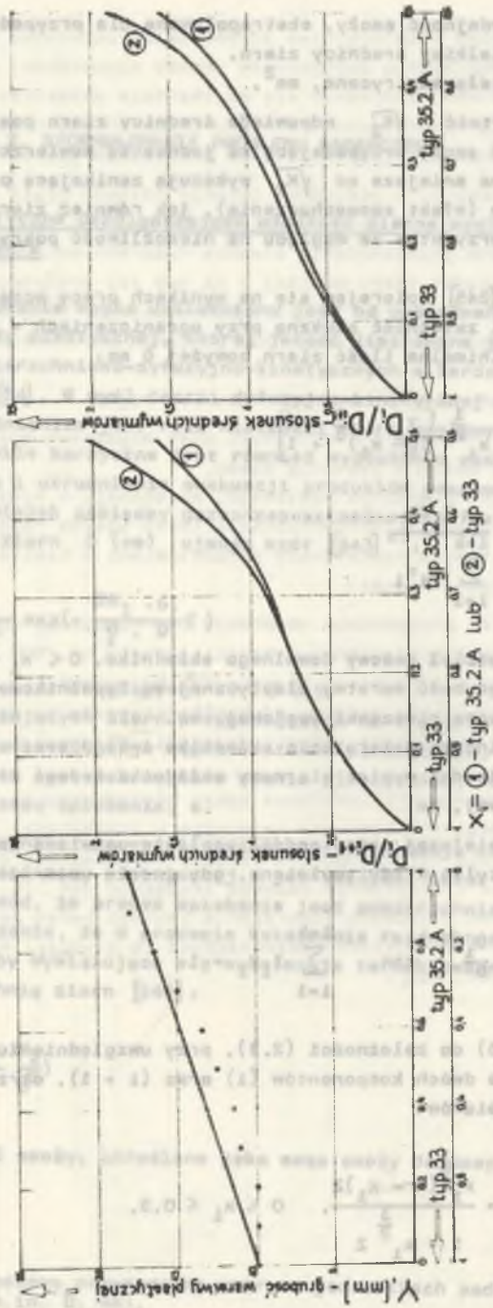
x_i - udział masowy dowolnego składnika, $0 \leqslant x_i \leqslant 0{,}5$,
Y_i, Y - grubość warstwy plastycznej wg Sapożnikowa składnika i-tego oraz mieszanki węglowej, mm,
I_i, I - indeks uziarnienia składnika i-tego oraz mieszanki węglowej,
D_i, D - średni wymiar ziarnowy składnika i-tego oraz mieszanki węglowej, mm.

Autor niniejszej pracy poddał analizie omawiane zależności. Definicja (2.4) jest tylko wtedy spełniona, gdy indeks uziarnienia wynosi:

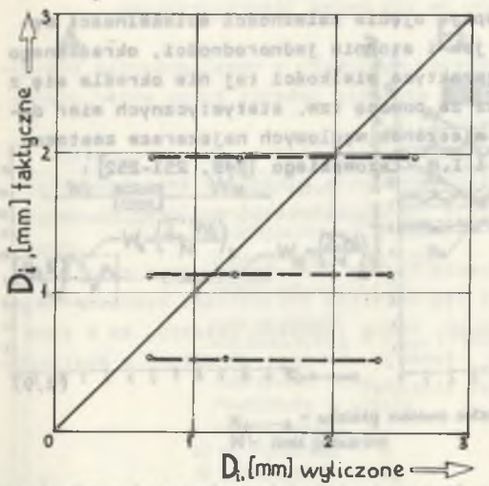
$$I_i = \frac{D_i}{D}, \quad \text{tzn.} \quad \sum_{i=1}^{i=k} I_i x_i = 1 \qquad (2.5)$$

Wnosząc (2.5) do zależności (2.3), przy uwzględnieniu prawa addytywności liniowej dla dwóch komponentów (i) oraz (i + 1), otrzymujemy stosunek średnich wymiarów:

$$\frac{D_i}{D_{i+1}} = \frac{x_i^{\frac{1}{2}}(1 - x_i)Z}{1 - x_i^{\frac{3}{2}} Z}, \quad 0 \leqslant x_i \leqslant 0{,}5, \qquad (2.6)$$



Rys. 2. Stosunek średnich wymiarów ziarn węgli typu 35.2.A i 33 w zależności od ich udziału masowego i grubości warstwy plastycznej



Rys. 3. Porównanie średniego wymiaru ziarn węgla typu 33 faktycznego i obliczonego wzorem (2.6)

gdzie:

$$Z = \left(\frac{Y_i}{Y} x_1\right)^{\frac{1}{3}} + 1.$$

Dla zmian grubości warstwy plastycznej węgla typu 35.2.A i typu 33 równanie (2.6) przedstawia się jak na rys. 2. W takim ujęciu zdawałoby się, że zależność (2.3) tłumaczy sprzeczność poglądów dotyczącą wielkości ziarn w procesie koksowania. Należy jednak zauważyć, że dla równych udziałów masowych $x_1 = 0,5$ otrzymuje się dwie różne wartości liczbowe, co przypisać należy zbyt empirycznemu charakterowi rozważanego ujęcia. Wykorzystując inne wyniki [35] (mieszanka: typ 35.1 + typ 33 = 55% + 45%) oraz wzór (2.6) otrzymano rezultat przedstawiony na rys. 3. Zbytnia rozbieżność ocen dyskwalifikuje proponowane ujęcie analityczne, przynajmniej w odniesieniu do wykorzystanego materiału doświadczalnego.

Według A.P. Fomina [246] pomiędzy średnim wymiarem ziarn, zdolnością spiekania, jednorodnością mieszanki węglowej i szybkością koksowania istnieje związek:

$$D = \frac{K_3 \tau_c (Y + 3,3)}{0,185\, t_c} \cdot \sqrt[3]{\frac{\Delta^2}{t^2 s^2(W)(1 - M_z)^2} K_4} \qquad (2.7)$$

M_z - stopień zmieszania, jednorodności mieszanki węglowej,

Δ - dopuszczalny błąd oznaczenia wskaźnika jakościowego (W),

t - wartość stablicowanego testu t dla określonego poziomu istotności, np. $t = 3$ dla prawdopodobieństwa 99,73%,

$s^2(W)$ - dysperasja wskaźnika jakościowego (W),

t_c - temperatura w środku koksowanego ładunku ^0C, osiągana w czasie τ_c,

K_3, K_4 - stałe empiryczne.

Im większa jest spiekalność mieszanki węglowej, tym słabsze powinno być rozdrobnienie. Wzór (2.7) sugeruje więc zachowawczy przemiał węgli koksowych z zastrzeżeniem, że im więcej jest komponentów w mieszance węglowej, tym rozdrobnienie powinno być drobniejsze ze względu na jednorodność wsa-

du. Wzór (2.7) jest ciekawą koncepcją ujęcia zależności spiekalności węgli zarówno od ich rozdrobnienia jak i stopnia jednorodności, określonego tutaj jako stopień zmieszania. W praktyce wielkości tej nie określa się z definicji teoretycznej [247], lecz za pomocą tzw. statystycznych miar dysperji [247-253], przy czym dla mieszanek węglowych najszersze zastosowanie znalazł wzór I.Z. Szatochy i I.M. Łazowskiego [249, 251-252]:

$$M_z = 1 - \sqrt{\frac{s_f^2(W) - s_a^2(W)}{s_t^2(W) - s_a^2(W)}} \qquad (2.8)$$

$$s_t^2(W) = \sum_{i=1}^{i=k} (W_i - \bar{W})^2 \cdot x_i \qquad (2.9)$$

$$\bar{W} = \sum_{i=1}^{i=k} W_i x_i \qquad (2.10)$$

$s_f^2(W)$ - dysperja faktyczna, tj. określoną doświadczalnie,

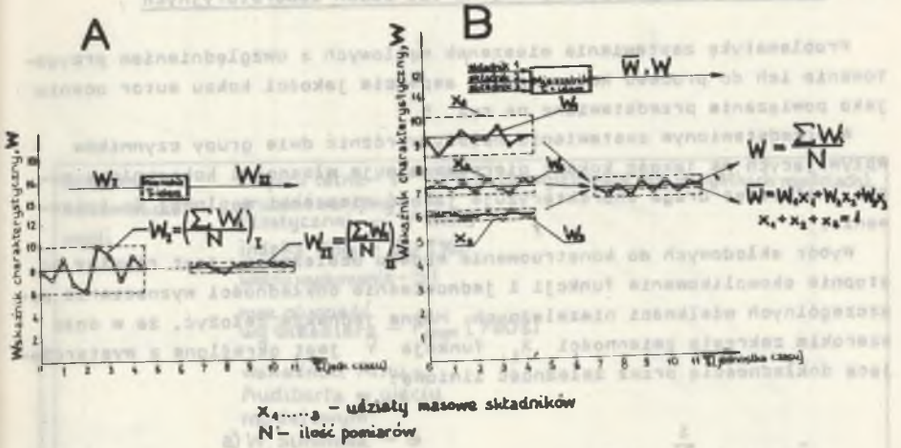
$s_a^2(W)$ - dysperja wynikająca z analizy wyznaczania (W),

$s_t^2(W)$ - dysperja teoretyczna, którą wyznacza się w stosunku do poszczególnych komponentów mieszanki węglowej.

Jako wskaźnik jakościowy (W) przyjmuje się najczęściej części lotne (V^{daf}) [249, 251-252]. Z badań, w których uczestniczył autor [254-255], wynika, że w zakładach koksowniczych proces mieszania (i ogólnie wszelkich zmian jednorodności) zachodzi w dwóch systemach, wymagających odrębnych metod obliczeniowych przedstawionych na rys. 4.

Z cytowanych prac własnych wynika, że odpowiednie określenie dysperji zależy nie tylko od rodzaju węzła technologicznego, lecz również od wyboru wskaźnika jakościowego, założenia poziomu odniesienia np. w stosunku do założeń technologicznych lub też przez indywidualne wyznaczenie poszczególnych dysperji składników. Według danych [246, 249] stopień zmieszania wynosi M_z = 0,8-0,985, natomiast przyjmując inne wskaźniki jakościowe i punkty odniesienia do wyznaczania odpowiednich dysperji uzyskuje się diametralnie różne wielkości. Precyzyjne ustalenie definicyjne stopnia zmieszania posiada ogromne znaczenie dla wzoru (2.7) ponieważ, gdy $M_z \rightarrow 1$, to średni wymiar ziarn zbliża się do wartości nieskończenie wielkiej.

Stopień zmieszanie (jednorodność wsadu) posiada istotny wpływ na jakość koksu, w szczególności na wskaźnik ścieralności [252]. Jak wynika z przedstawionego materiału, zagadnienie powiązenia stopnia rozdrobnienia komponentów czy też mieszenki węglowej zarówno z jej własnościami koksow-



Rys. 4. Sposoby ujednorodniania mieszanek węglowych - system obliczeniowy
A - mieszalnik, napełnianie wieży węglowej, załadunek komór koksowniczych,
B - mieszalnik zasilany indywidualnymi komponentami

niczymi jak i jednorodnością oraz warunkami koksowania (uwzględniającymi również zagęszczenie mieszanki węglowej) w aspekcie jakości koksu jest rozwiązywane metodami empiryczno-statystycznymi, co najczęściej prowadzi do ustaleń słusznych jedynie dla ograniczonego doświadczalnictwa, bez praktycznej możliwości uogólnienia.

Problem ten określany jako prognozowanie jakości koksu w swoim czasie wzbudzał wielkie zainteresowanie. W szczególności na uwadze należy mieć regresyjny model W. Simonisa i współpracowników [65-66, 256-259], na podstawie którego dokonano techniczno-ekonomicznej optymalizacji składu mieszanek [260], jednakże dla warunków krajowych okazał się on nieprzydatny i wymagał modyfikacji [261].

Należy stwierdzić, że modele tego typu (i wiele innych [262-265]) odnotowane zostały we wszystkich najnowszych pozycjach monograficznych [54, 239, 266-267], ale wprowadzanie ich do praktyki koksowniczej, prócz nielicznych wyjątków (RFN), jest praktycznie nierealne. Jak wynika z ciekawego eksperymentu W.D. Berskiego i współpracowników [268], którzy utworzyli kompleksowy wskaźnik złożony z 26 indywidualnych cech węgli i dokonali korelacji z wytrzymałością mechaniczną koksu w przypadku 48 mieszenek węglowych, i otrzymali dość "regularną" krzywę zbliżoną do półokręgu. Fakt ten tłumaczy, że regresyjne określanie związków pomiędzy jakością surowca (ewentualnie uwzględniając warunki koksowania) a jakością koksu nie musi być drogą prawidłową.

2.2. Ustalenie założeń celu pracy na tle badań laboratoryjnych

Problematykę zestawiania mieszanek węglowych z uwzględnieniem przygotowania ich do procesu koksowania w aspekcie jakości koksu autor ocenia jako powiązanie przedstawione na rys. 5.

W przedstawionym zestawieniu należy wyróżnić dwie grupy czynników wpływających na jakość koksu: pierwsza ujmuje własności koksownicze węgli, natomiast druga charakteryzuje jakość mieszanki węglowej do koksowania.

Wybór składowych do konstruowania modelu uzależniony jest również od stopnia skomplikowania funkcji i jednocześnie dokładności wyznaczania poszczególnych wielkości niezależnych. Można jednakże założyć, że w dość szerokim zakresie zmienności X_i funkcja $\hat{Y}$ jest określona z wystarczającą dokładnością przez zależność liniową:

$$\hat{Y} = B_0 + \sum_{1}^{i} B_i X_i \qquad (2.11)$$

$\hat{Y}$ - dowolny wskaźnik z grupy jakości koksu (w sensie wytrzymałości),

X_i - odpowiednio skonstruowana zmienna niezależna z drugiej grupy czynników,

$B_{0\ldots i}$ - współczynniki zależne od czynników z pierwszej grupy (i szybkości koksowania).

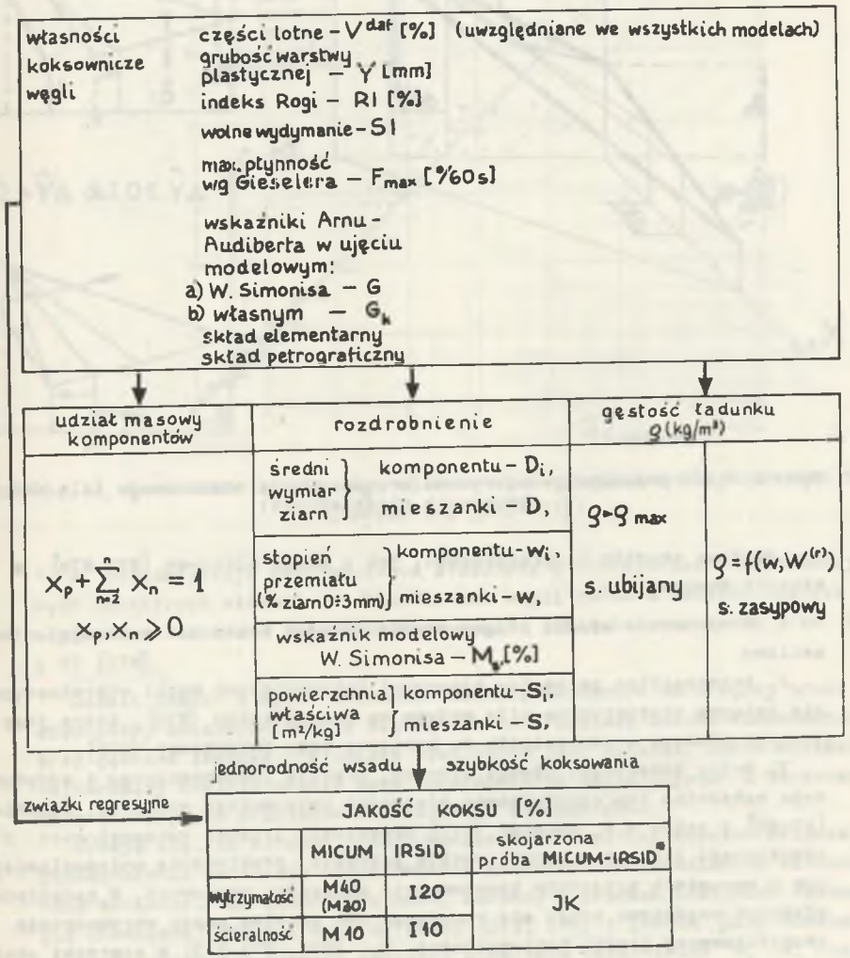
Konsekwencje wynikające z modelu liniowego (2.11) prowadzą do prognozowania jakości koksu w sposób różnicowy. Mianowicie, przyjmując, że po zróżniczkowaniu i przejściu na różnice skończone zachodzić mogą przypadki zmian jakości koksu ze względu na zmienność dowolnej X_i:

$$\Delta\hat{Y} = \sum_{i=1}^{i} \left(\frac{\partial\hat{Y}}{\partial X_i}\right)_{\text{const}} \cdot \Delta X_i = \sum_{i=1}^{i} B_i \Delta X_i \gtrless 0 \qquad (2.12)$$

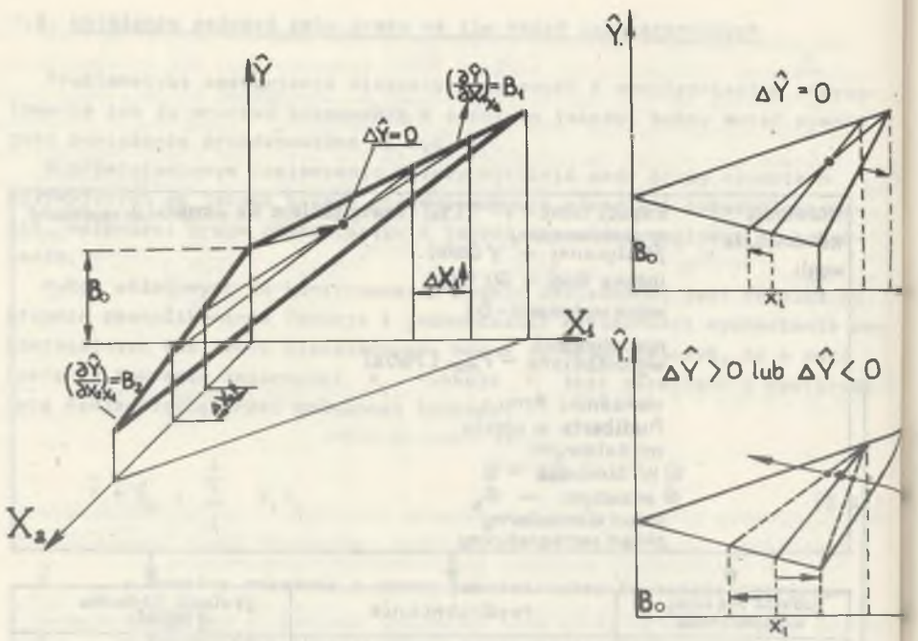
W postaci (2.12) znak równości informuje o braku zmian jakości koksu, natomiast nierówności wskazują na tendencję jego zmian w określonym kierunku (polepszenie $>$ lub pogorszenie $<$).

Interpretację geometryczną wynikającą z zapisu (2.12) przedstawiono na rys. 6. Punktem odniesienia jest jakość koksu uzyskana dla określonych argumentów funkcji (2.11). Zmienność dowolnego X_i wyznacza kierunek zmian jakości koksu bez określania wartości liczbowej.

Przyjęcie omawianego modelu matematycznego wynikło przede wszystkim z usilnych starań wyeliminowania wpływu czynników grupy pierwszej, określającej własności koksownicze węgli. Tego rodzaju koncepcja jest konsekwen-



Rys. 5. Poglądowe zestawienie składowych wpływających na jakość koksu (* - wskaźnik JK jest propozycją ITChW i RN oceny jakości koksu wg zaleceń I.S.O. [241, 269-270])



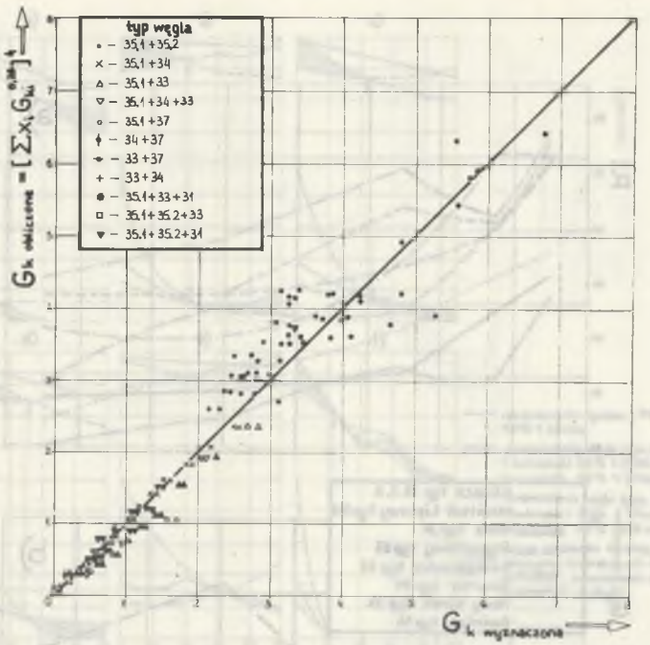
Rys. 6. Interpretacja geometryczna prognozowania różnicowego (dla dwóch zmiennych niezależnych)

cję zarówno studiów literaturowych, jak i badań własnych [271-274], z których wynika, że:

1. Proponowane modele prognozowania jakości koksu nie wykazują uniwersalizmu.

2. Poszczególne parametry własności koksowniczych węgli charakteryzują się zmienną statystyczną siłą wpływu na jakość koksu [275], która jest jeszcze słebsze w odniesieniu do krajowej bazy surowcowej [276].

3. Prócz zawartości części lotnych, brakuje jednoznacznego i addytywnego wskaźnika reprezentującego własności koksownicze węgli. W. Simonis [65-66] a także M.F. Kessler [277] przypisali liczbie koksowalności G addytywność liniową w bardzo wąskim zakresie, praktycznie uniemożliwiającym w warunkach krajowych komponowanie mieszanek węglowych. W badaniach własnych częściowo udało się rozwiązać ten problem przez wprowadzenie zmodyfikowanej liczby koksowalności G_k [241, 271-273] o szerszej skali przyjmowanych wartości i funkcyjnie związanej z liczbą G - rys. 7.

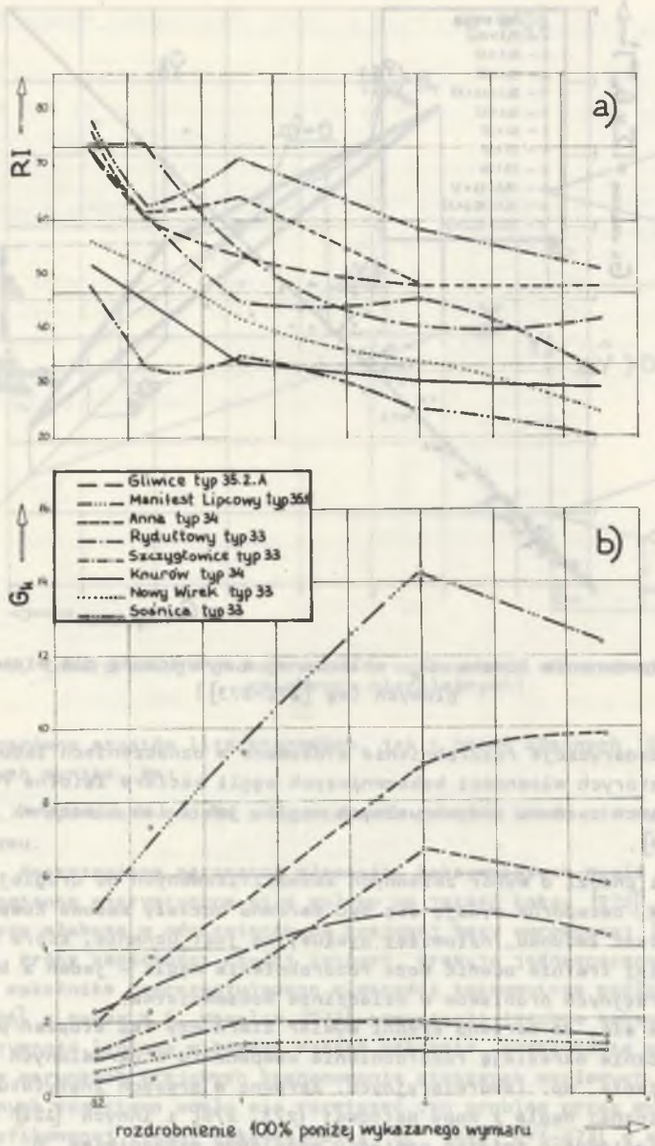


Rys. 7. Porównanie liczby G_k obliczonej z wyznaczoną dla mieszanek węglowych (wg [272-273])

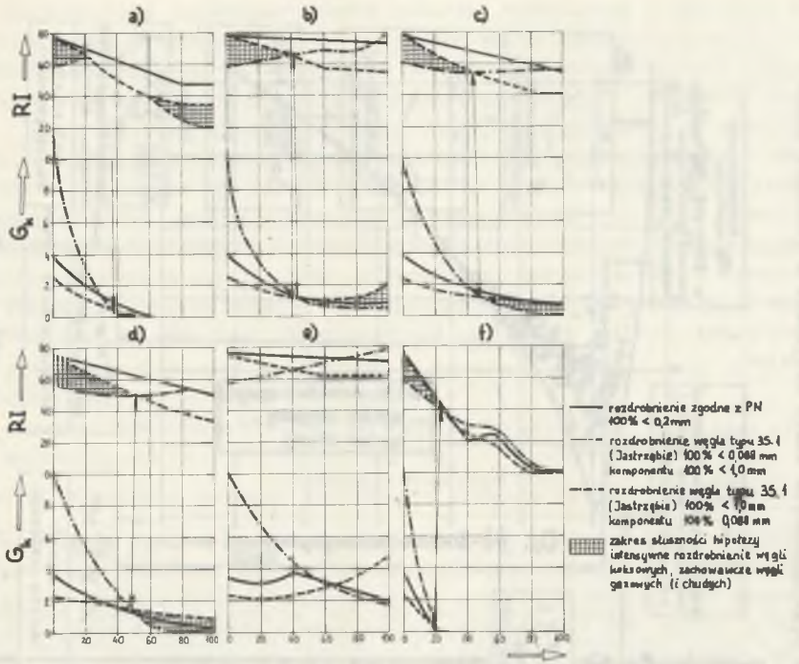
4. Standaryzacja rozdrobnienia stosowana w oznaczeniach laboratoryjnych niektórych własności koksowniczych węgli zaciera istotne różnice we własnościach zarówno indywidualnych węgli, jak i ich mieszanek (rys. 8 i 9) [274].

Jeżeli chodzi o wybór zmiennych zakwalifikowanych do drugiej grupy czynników, bezsporne wydają się być zarówno udziały masowe komponentów oraz gęstość ładunku, natomiast dyskusyjne jest uznanie, która wielkość najbardziej trafnie ocenić może rozdrobnienie węgli - jeden z bardziej kontrowersyjnych problemów w dziedzinie koksownictwa.

Wydaje się, że zarówno średni wymiar ziarn czy też stopień przemiału jednoznacznie określają rozdrobnienie komponentu w określonych warunkach rozdrabniania, np. laboratoryjnych. Zarówno w pracach Instytutu Technologii Chemicznej Węgla i Ropy Naftowej [273, 278] i innych [121] wskazano na brak logicznego związku pomiędzy modelowym wskaźnikiem M_s W. Simonisa [65, 256-258] a maksymalną gęstością nasypową. W warunkach krajowego przygotowanie mieszanek zależność pomiędzy wskaźnikiem M_s a średnim wymiarem ziarn (wg funkcji RRSB) jest granicznym przypadkiem rozdrobnień stosowanych w koksownictwie. Wniosek ten wynika z pominięcia przez W. Simonisa drugiego parametru cechującego rozkłady ziarnowe, a mianowicie wskaźnika równomierności uziarnienia - rys. 10 [273, 278].



Rys. 8. Wpływ rozdrobnienia na własności koksownicze węgli
a) zmienność RI, b) zmienność zmodyfikowanej liczby G_k (wg [274])



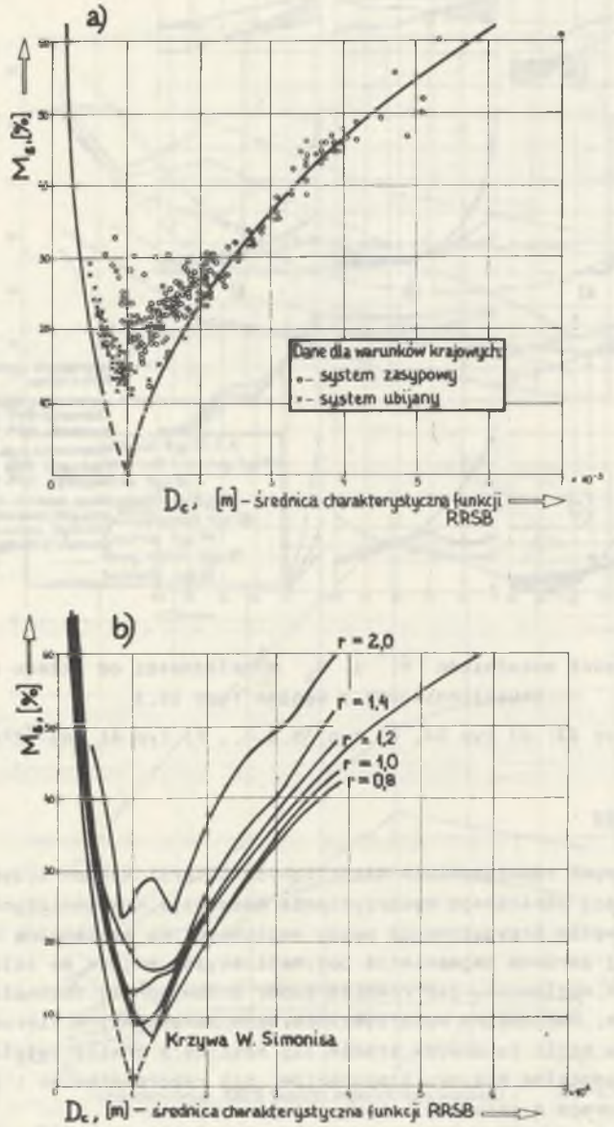
Rys. 9. Wartości wskaźników RI i G_k w zależności od składu mieszanki dwuskładnikowej z węglem typu 35.1

a-c) typ 33, d) typ 34, e) typ 35.2.A., f) typ 41 (wg [274])

2.3. Cel pracy

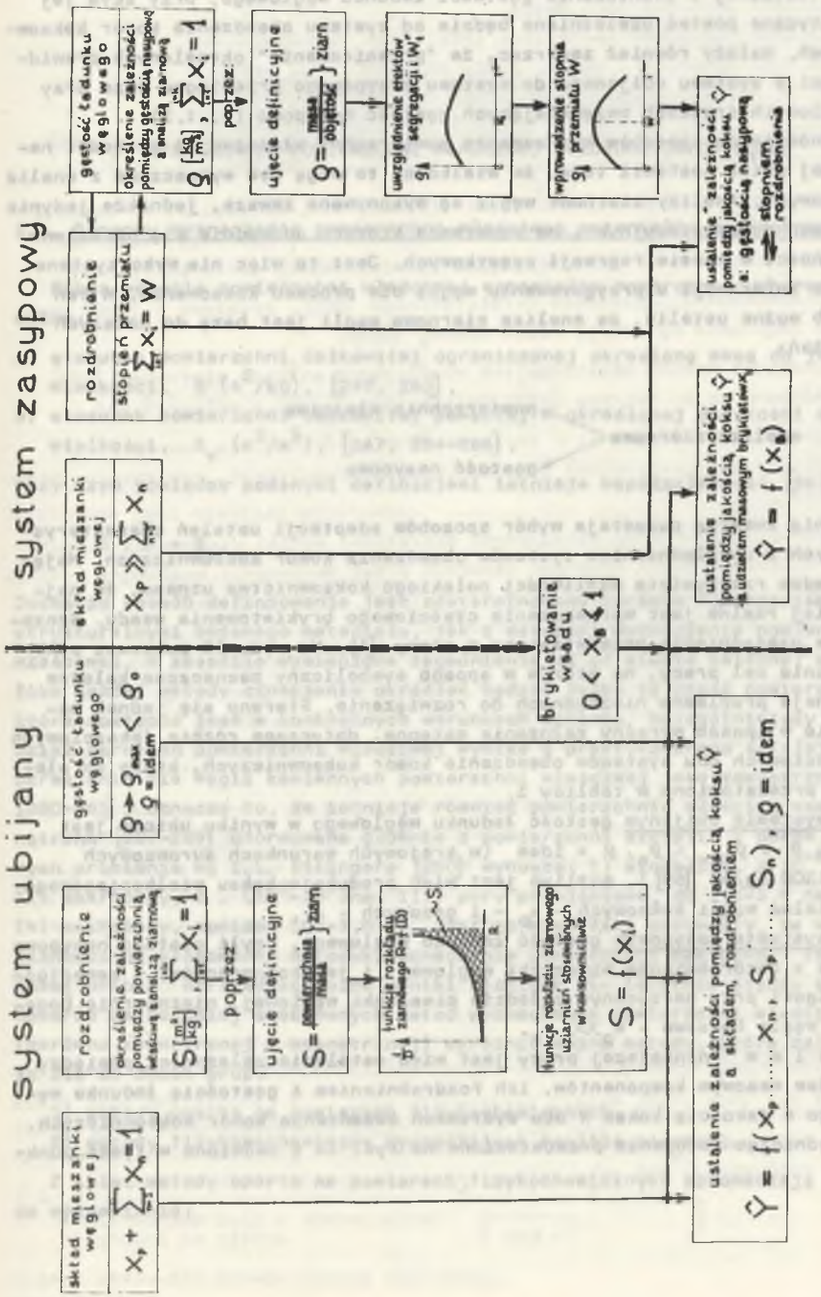
W konkretnych rozwiązaniach technicznych baterii koksowniczych największe możliwości właściwego wykorzystania własności koksowniczych węgli występują w węźle przygotowania wsadu węglowego. Na szczególną uwagę zasługują tutaj zarówno zagadnienia optymalizacyjne mające na celu zubożenie mieszanek węglowych, jak również dobór odpowiedniej technologii ich przygotowania. Racjonalne wykorzystanie bazy surowcowej w kierunku obniżenia udziału węgli koksowych stanie się możliwe z chwilą ustalenia związku pomiędzy udziałem masowym komponentów, ich rozdrobnieniem i gęstością ładunku węglowego a jakością koksu.

W świetle przedstawionych teorii (p. 2.1), a także prac [279-281] i przesłanek wynikających z pracy własnej [282] uznano, że rozdrobnienie węgli do koksowania powinno być określone powierzchnią właściwą, zewnętrzną a nie średnim wymiarem ziarn, wskaźnikami modelowymi itd. Zmienne niezależne ujęte w zapisie (2.11) są kompleksową funkcją składu, powierz-



Rys. 10. Zależność pomiędzy sumarycznym odchyleniem M_s a średnim wymiarem ziarn funkcji RRSB

a) krzywa określona przez W. Simonisa na tle danych doświadczalnych, b) zależność teoretyczna wg funkcji rozkładu ziarnowego RRSB



Rys. 11. Cel pracy - ustalenie zależności pomiędzy przygotowaniem wsadu węglowego a jakością koksu

chni właściwej i ewentualnie gęstości ładunku węglowego, przy czym jej analityczna postać uzależniona będzie od systemu obsadzania komór koksowniczych. Należy również zastrzec, że "przeniesienie" określonych prawidłowości z systemu ubijanego do systemu zasypowego przebiegać może przy określonych środkach zwiększających gęstość nasypową (p. 1.3).

Odnośnie do sposobów wyznaczania powierzchni właściwej i gęstości nasypowej autor postawił tezę, że wielkości te mogą być wyznaczane z analiz ziarnowych. Analizy ziarnowe węgli są wykonywane zawsze, jednakże jedynie w celach dokumentacyjnych, na podstawie których udowadnia się określone zależności w sensie regresji cząstkowych. Jest to więc nie wykorzystane źródło informacji o przygotowaniu węgli dla procesu koksowania. W ten sposób można ustalić, że analiza ziarnowa węgli jest bazą do dalszych rozważań:

analiza ziarnowa → powierzchnia właściwa
analiza ziarnowa → gęstość nasypowa

Ostatnią kwestię pozostaje wybór sposobów adaptacji ustaleń charakterystycznych z uwzględnieniem systemów obsadzania komór koksowniczych. Mając na uwadze rzeczywiste możliwości polskiego koksownictwa uznano, że najbardziej realne jest wprowadzenie częściowego brykietowania wsadu. Szczegółowe uzasadnienie przedstawiono w pracy [1]. Na rys. 11 pokazano schematycznie cel pracy, na którym w sposób symboliczny zaznaczono kolejne sekwencje problemów niezbędnych do rozwiązania. Starano się jednak nakreślić w sposób wyraźny założenia wstępne, dotyczące różnic jakościowych i ilościowych obu systemów obsadzania komór koksowniczych, które to elementy przedstawiono w tablicy 1.

W systemie ubijanym gęstość ładunku węglowego w wyniku ubicia jest stała, $\varrho \rightarrow \varrho_{max} < \varrho_o$, ϱ = idem (w krajowych warunkach surowcowych ϱ_o = 1300 kg/m^3 [59]), możliwa jest więc produkcja koksu wielkopiecowego z udziałem węgli koksowych - x_p - i gazowych - x_n.

W systemie zasypowym gęstość ładunku węglowego, czyli gęstość nasypowa wynika z rozdrobnienia mieszanki węglowej (i jej komponentów) i zawartości wilgoci przy narzuconym składzie mieszanki węglowej, niezmiernie bogatej w węgle koksowe - $x_p >>> x_n$.

C e l e m niniejszej pracy jest więc ustalenie zależności pomiędzy udziałem masowym komponentów, ich rozdrobnieniem i gęstością ładunku węglowego a jakością koksu w obu systemach obsadzania komór koksowniczych, uwzględniając założenia przedstawione na rys. 11 i omówione w tymże punkcie.

3. WYZNACZANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ ROZDROBNIONYCH WĘGLI

3.1. Sposoby wyznaczania powierzchni właściwej materiałów rozdrobnionych

Przez pojęcie powierzchni właściwej materiałów rozdrobnionych rozumieć można:

a) stosunek powierzchni całkowitej ograniczonej określoną masę do jej wielkości, S (m^2/kg), [247, 283],
b) stosunek powierzchni całkowitej zawartej w określonej objętości do jej wielkości, S_v (m^2/m^3), [247, 284-286],

przy czym pomiędzy podanymi definicjami istnieje współzależność [247]:

$$S \cdot \varrho = S_v. \qquad (3.1)$$

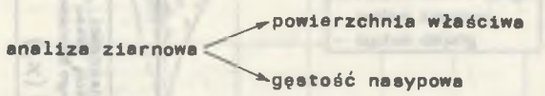
Jednakże sposób definiowania jest zdeterminowany zarówno własnościami strukturalnymi badanego materiału, jak i metodami wyznaczania powierzchni właściwej. W zasadzie wymienione zagadnienia są od siebie zależne: specyfika każdej metody oznaczania określać będzie tylko tę część powierzchni, która dostępna jest w konkretnych warunkach badania. Najogólniejszy podział określeń powierzchni właściwej wynika z praktykowanego ściślejszego określania dla węgli kamiennych powierzchni właściwej jako zewnętrznej [280-281]. Oznacza to, że istnieje również powierzchnia właściwa wewnętrzna [287-289] uformowana głównie z powierzchni szczelin i porów, których promienie wg I.L. Ettingera [290] wynoszą: I) szczeliny, $\geqslant 10^{-2}$ cm, II) makropory, 2 . (10^2-10^3)nm, III) pory przejściowe, do 1,5-1,6 nm, IV) mikropory, poniżej 1,5-1,6 nm. Jest to więc fakt oczywisty, że w zależności od stosowanej metodyki oznaczania powierzchni właściwej tej samej próbki otrzymywać można wyniki różnięce się istotnie między sobą. Spośród najczęściej stosowanych metod wyznaczania powierzchni właściwej (zarówno zewnętrznej i wewnętrznej) wyróżnić można metody, które zaliczają się do dwóch grup:

1) metody oparte na pomiarach fizykochemicznych,
2) metody fizykomechaniczne wyznaczające analizę ziarnową.

Z kolei metody oparte na pomiarach fizykochemicznych sprowadzają się do wyznaczania:

chni właściwej i ewentualnie gęstości ładunku węglowego, przy czym jej analityczna postać uzależniona będzie od systemu obsadzania komór koksowniczych. Należy również zastrzec, że "przeniesienie" określonych prawidłowości z systemu ubijanego do systemu zasypowego przebiegać może przy określonych środkach zwiększających gęstość nasypową (p. 1.3).

Odnośnie do sposobów wyznaczania powierzchni właściwej i gęstości nasypowej autor postawił tezę, że wielkości te mogą być wyznaczane z analiz ziarnowych. Analizy ziarnowe węgli są wykonywane zawsze, jednakże jedynie w celach dokumentacyjnych, na podstawie których udowadnia się określone zależności w sensie regresji cząstkowych. Jest to więc nie wykorzystane źródło informacji o przygotowaniu węgli dla procesu koksowania. W ten sposób można ustalić, że analiza ziarnowa węgli jest bazą do dalszych rozważań:



Ostatnią kwestię pozostaje wybór sposobów adaptacji ustaleń charakterystycznych z uwzględnieniem systemów obsadzania komór koksowniczych. Mając na uwadze rzeczywiste możliwości polskiego koksownictwa uznano, że najbardziej realne jest wprowadzenie częściowego brykietowania wsadu. Szczegółowe uzasadnienie przedstawiono w pracy [1]. Na rys. 11 pokazano schematycznie cel pracy, na którym w sposób symboliczny zaznaczono kolejne sekwencje problemów niezbędnych do rozwiązania. Starano się jednak nakreślić w sposób wyraźny założenia wstępne, dotyczące różnic jakościowych i ilościowych obu systemów obsadzania komór koksowniczych, które to elementy przedstawiono w tablicy 1.

W systemie ubijanym gęstość ładunku węglowego w wyniku ubicia jest stała, $\varrho \rightarrow \varrho_{max} < \varrho_o$, ϱ = idem (w krajowych warunkach surowcowych ϱ_o = 1300 kg/m^3 [59]), możliwa jest więc produkcja koksu wielkopiecowego z udziałem węgli koksowych - x_p - i gazowych - x_n.

W systemie zasypowym gęstość ładunku węglowego, czyli gęstość nasypowa wynika z rozdrobnienia mieszanki węglowej (i jej komponentów) i zawartości wilgoci przy narzuconym składzie mieszanki węglowej, niezmiernie bogatej w węgle koksowe - $x_p >>> x_n$.

C e l e m niniejszej pracy jest więc ustalenie zależności pomiędzy udziałem masowym komponentów, ich rozdrobnieniem i gęstością ładunku węglowego a jakością koksu w obu systemach obsadzania komór koksowniczych, uwzględniając założenia przedstawione na rys. 11 i omówione w tymże punkcie.

3. WYZNACZANIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ ROZDROBNIONYCH WĘGLI

3.1. Sposoby wyznaczania powierzchni właściwej materiałów rozdrobnionych

Przez pojęcie powierzchni właściwej materiałów rozdrobnionych rozumieć można:

a) stosunek powierzchni całkowitej ograniczonej określoną masę do jej wielkości, S (m^2/kg), [247, 283],

b) stosunek powierzchni całkowitej zawartej w określonej objętości do jej wielkości, S_v (m^2/m^3), [247, 284-286],

przy czym pomiędzy podanymi definicjami istnieje współzależność [247]:

$$S \cdot \varrho = S_v. \qquad (3.1)$$

Jednakże sposób definiowania jest zdeterminowany zarówno własnościami strukturalnymi badanego materiału, jak i metodami wyznaczania powierzchni właściwej. W zasadzie wymienione zagadnienia są od siebie zależne: specyfika każdej metody oznaczania określać będzie tylko tę część powierzchni, która dostępna jest w konkretnych warunkach badania. Najogólniejszy podział określeń powierzchni właściwej wynika z praktykowanego ściślejszego określania dla węgli kamiennych powierzchni właściwej jako zewnętrznej [280-281]. Oznacza to, że istnieje również powierzchnia właściwa wewnętrzna [287-289] uformowana głównie z powierzchni szczelin i porów, których promienie wg I.L. Ettingera [290] wynoszą: I) szczeliny, $\geqslant 10^{-2}$ cm, II) makropory, 2 . (10^2-10^3)nm, III) pory przejściowe, do 1,5-1,6 nm, IV) mikropory, poniżej 1,5-1,6 nm. Jest to więc fakt oczywisty, że w zależności od stosowanej metodyki oznaczania powierzchni właściwej tej samej próbki otrzymywać można wyniki różnięce się istotnie między sobę. Spośród najczęściej stosowanych metod wyznaczania powierzchni właściwej (zarówno zewnętrznej i wewnętrznej) wyróżnić można metody, które zaliczaję się do dwóch grup:

1) metody oparte na pomiarach fizykochemicznych,

2) metody fizykomechaniczne wyznaczające analizę ziarnową.

Z kolei metody oparte na pomiarach fizykochemicznych sprowadzają się do wyznaczania:

A) izoterm adsorpcyjnych gazów:
wg Brunauera-Emmette-Tellera (BET) [283, 291-292],
wg M.M. Dubinina i współ. [291, 293-295],
wg W. Harkina, G. Jury [291, 296],

B) ciepła zwilżania powierzchni, głównie metanolem [287-288, 297-299], chociaż możliwe są do stosowania inne związki chemiczne [300],

C) charakterystyk aerodynamicznych (formuły B.M. Derjagina, P. Carmana) [279] lub hydrodynamicznych (równania Carmana-Kozeniego, Towarowa) [284] (do których zaliczyć można również metody porozymetryczne),

D) intensywności: działania katalitycznego [301], promieni X [302] oraz na podstawie dyfrakcji elektronowej [303].

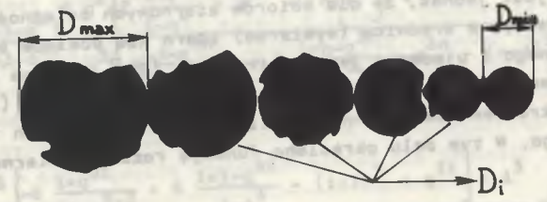
Natomiast metody umożliwiające wyznaczanie analizy ziarnowej [304] uzależnione są od zakresu zmian uziarnienia próbki i polegają na:
- segregacji mechanicznej z zastosowaniem odpowiedniego kompletu sit,
- analizie sedymentacyjnej (wypłukiwanie, sedymentacja, wywiewanie, wirowanie).

Wykonano wiele prac usiłujących skorelować wyniki uzyskiwane rozważanymi metodami: dobrą zgodność uzyskano przez porównanie wielkości wynikających z izoterm wymienionych w p. A) [291], przy czym zachodzi konieczność prowadzenia oznaczeń w stałych warunkach termodynamicznych [291], *natomiast już* różnice w powierzchni właściwej wyznaczonej z adsorpcji argonu i helu w temperaturze 89 K (-184°C) (BET) i z ciepła zwilżania metanolem są rzędu prawie 10^2 [305]. Dobrą zbieżność wynikową (metoda BET i analiza sedymentacyjna) stwierdzono jedynie w przypadku ziarn o budowie płytkowej (kaolin) [283].

Na tle przedstawionego materiału autor przyjął, zresztą zgodnie z pracami [279-280, 284, 286], że w procesie koksowania istotną rolę odgrywa zewnętrzna powierzchnia właściwa, którą wyznaczyć można z analizy ziarnowej (przesiewanie suchych próbek węgli, analiza sedymentacyjna). Dla wybranych próbek węgli o rozpiętości uziarnienia odpowiadającej realnie stosowanej w koksownictwie oznaczono powierzchnię właściwą zmodyfikowaną metodą BET [306].

3.2. Definicja powierzchni właściwej ziarn modelowych

Definicja powierzchni ciągu kul o kształtach zbliżonych do kuli (rys. 12) i gęstości ϱ_o może być określona jako suma powierzchni wszystkich kul w stosunku do ich masy całkowitej:



Rys. 12. Ciąg kul

$$S = \frac{F}{M} = \frac{F}{\varrho_o V} = \frac{f_s \pi \sum_{i=min}^{i=max} D_i^2}{\varrho_o f_v \frac{\pi}{6} \sum_{i=min}^{i=max} D_i^3} = \frac{6 f \sum D_i^2}{\varrho_o \sum D_i^3} \qquad (3.2)^{x)}$$

względnie jako wielkość addytywna:

$$S = \sum s_i x_i, \quad s_i = \frac{6 f}{\varrho_o} \frac{1}{D_i}, \qquad (3.3)$$

$$x_i = \frac{D_i^3}{\sum D_i^3}, \quad \sum x_i = 1, \quad x_i \geq 0, \qquad (3.4)$$

którą wyrazić można w formie:

$$S = \frac{6 f}{\varrho_o} \sum \frac{x_i}{D_i} \qquad (3.5)$$

Formy (3.2) oraz (3.5) są sobie równoważne.

Tak zdefiniowany współczynnik kształtu $f = f_s/f_v$, $f \geq 1$ został określony przez H. Rumpfa (Formfaktoren) [307] i jest on miarę względnego odchylenia od sferyczności wzorca kuli, dla której $f = 1$. Współczynnik kształtu określany również w literaturze jako: czynnik kształtu [247, 308], współczynnik niesferyczności [285], liczba kształtu [309], natomiast jego odwrotność f^{-1} jako sferyczność ziarna [247, 308] lub faktor formy [285], a w niniejszej pracy rozumie się jako:

$$f = \frac{\text{powierzchnia ziarna}}{\text{powierzchnia kuli o takiej samej objętości co ziarno}} = \frac{F}{\sqrt[3]{36\pi V^2}} \cong 0{,}207 \frac{F}{V^{\frac{2}{3}}}$$

i jest stały dla danego zbioru ziarnowego.

x) W dalszej części, gdzie okazało się to możliwe, opuszczono indeksy przy znaku sumowania.

Wiadomo jest jednak, że dla zbiorów ziarnowych zależność pomiędzy udziałem masowym a średnicę (wymiarem) ziarn nie posiada ścisłego charakteru fizycznego i ujmowana jest empirycznie [309]. Z tego powodu konieczne jest przeanalizowanie definicji teoretycznej w ujęciu (3.5) w odniesieniu do określeń powierzchni właściwej wykorzystujących funkcje rozkładu ziarnowego. W tym celu określono funkcję rozkładu ziarnowego w zapisie dyskretnym:

$$\frac{P}{100} \overset{def}{=} \sum_{i=min}^{i<max} x_i \tag{3.6}$$

$$P + R = 100\%.$$

Rozpatrzono ciągi kul, których średnice zmieniają się w określonym postępie matematycznym i wyznaczono ich powierzchnię właściwą wg wzoru definicyjnego (3.2) oraz odpowiadającej im funkcji rozkładu ziarnowego (3.6).

Końcowy rezultat jest następujący:

- dla ciągu kul, których średnice tworzą postęp geometryczny:

$$S = \frac{6\,f}{\rho_o}\,\frac{1}{D_{max}}\,\frac{1-q^3}{1-q^2}, \quad 0 < q < 1 \tag{3.7}$$

$$\frac{P}{100} = \left(\frac{D}{D_{max}}\right)^3, \quad 0 \leqslant D \leqslant D_{max} \tag{3.8}$$

- dla ciągu kul, których średnice tworzą postęp arytmetyczny złożony z n kul:

$$S = \frac{4\,f}{\rho_o}\,\frac{2\,D_{max}+c}{D_{max}(D_{max}+c)}, \quad 0 < c < D_{max}, \quad n = \frac{D_{max}}{c}, \tag{3.9}$$

$$\frac{P}{100} = \left(\frac{D}{D_{max}}\right)^2\left(\frac{D+c}{D_{max}+c}\right)^2, \quad 0 \leqslant D \leqslant D_{max} \tag{3.10}$$

- dla ciągu kul, których średnica tworzą postęp geometryczno-arytmetyczny w relacji:

$$D_{max} > (D_{max}-c)\,q > \ldots\ldots\ldots\ldots \left[D_{max} - (n-1)\,c\right] q^{n-1}$$

lub:

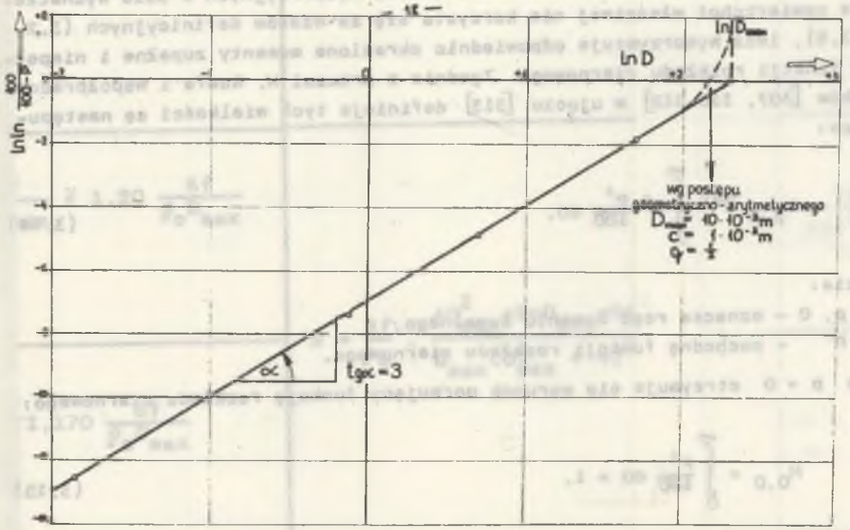
$$nc > (n-1)cq > \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots cq^{n-1}$$

$$S = \frac{6\,f}{\rho_o c}\left(\frac{1-q^3}{1-q^2}\right)^2 \frac{q^2\left[2\,\frac{1-q^{2n}}{1-q^2} + q^{2n} - (n+1)^2\right] + n^2}{q^3\left[-6\,\frac{1-q^{3n}}{(1-q^3)^2} + 6\,\frac{1+n-q^{3n}}{1-q^3} + q^{3n} - (n+1)^3\right] + n^3} \tag{3.11}$$

$$\frac{P}{100} = \frac{q^3\left[-6\,\frac{1-q^{3i}}{(1-q^3)^2} + 6\,\frac{1+i-q^{3i}}{1-q^3} - (i+1)^3 + q^{3i}\right] + i^3}{q^3\left[-6\,\frac{1-q^{3n}}{(1-q^3)^2} + 6\,\frac{1+n-q^{3n}}{1-q^3} - (n+1)^3 + q^{3n}\right] + n^3}\,q^{3(n-1)} \tag{3.12}$$

przy czym:

$$D = ciq^{\frac{D_{max}}{c}-1}, \quad \frac{D_{max}}{c} = n, \quad n \geqslant 1. \tag{3.13}$$



Rys. 13. Funkcja rozkładu ziarnowego postępu geometryczno-arytmetycznego w układzie typowych skal funkcyjnych do badań rozkładów ziarnowych

Funkcja rozkładu ziarnowego wg (3.12) z warunkiem (3.13) jest zbyt skomplikowana do dalszych rozważań. Stwierdzono, że spośród trzech rozpatrywanych ciągów kul, w układzie skal funkcyjnych Rosina-Rammlera-Bennetta-Sperlinga (RRSB) [37, 108, 241, 273, 278], ciąg kul o średnicach zmieniających się w postępie geometryczno-arytmetycznym wykazuje najlepszą zgodność z rozkładem RRSB (rys. 13).

Cechą charakterystyczną takiego rozkładu ziarnowego jest fakt, że współczynnik kierunkowy prostej w siatce rozkładu RRSB (wskaźnik równomierności) jest równy 3, gdy tymczasem dla węgli wartość jego wynosi 0,7-1,4 [241]. Tak więc zbiory ziarnowe tylko o dużej równomierności złożone są z kul o wymiarach zmieniających się w sposób zbliżony do postępu geometryczno-arytmetycznego. W dalszych rozważaniach zamiast równań (3.12 i 3.13) stosować się będzie dozwolone przybliżenie w postaci funkcji RRSB:

$$\frac{P}{100} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D}{D_c}\right)^3\right]. \tag{3.14}$$

3.3. Powierzchnia właściwa ziarn aproksymowanych funkcją rozkładu ziarnowego

W przypadku materiałów ziarnistych, polidyspersyjnych w celu wyznaczenia powierzchni właściwej nie korzysta się ze wzorów definicyjnych (3.2 i 3.5), lecz wykorzystuje odpowiednio określone momenty zupełne i niepełne funkcji rozkładu ziarnowego. Zgodnie z pracami H. Rumfa i współpracowników [307, 310-312] w ujęciu [313] definicje tych wielkości są następujące:

$$M_{p,O} \overset{def}{=} \int_0^\infty D^p \frac{P'}{100}\, dD, \tag{3.14}$$

gdzie:

p, O - oznacza rząd momentu zupełnego,

P' - pochodną funkcji rozkładu ziarnowego.

Dla p = O otrzymuje się warunek normujący funkcję rozkładu ziarnowego:

$$M_{0,O} = \int_0^\infty \frac{P'}{100}\, dD = 1, \tag{3.15}$$

natomiast dla wyższych rzędów: p = 1,2,3 odpowiednio:

p = 1 $\quad M_{1,O} = \bar{D}$ - średni wagowy wymiar ziarn, (3.16)

p = 2, p = 3 $\quad \frac{M_{2,O}}{M_{3,O}} \cdot \frac{6\,f}{\varrho_o} = S$ - powierzchnia właściwa zbioru ziarnowego w przedziale $\langle O, \infty \rangle$ (3.17)

Zestawienie wzorów do obliczania powierzchni właściwej materiałów ziarnistych

Postęp	Wzór teoretyczny	formy graniczne	Granice całkowania	Wzór (3.18) $S \sim \frac{M_{2,0}}{M_{3,0}}$	formy graniczne	Wzór (3.20) $S \sim M_p$	formy graniczne
Geometryczny	$S = \frac{6f}{\varrho_o} \cdot \frac{1}{D_{max}} \cdot \frac{1-q^3}{1-q^2}$ $0 < q < 1$	$\lim_{q\to 1} S = \frac{3}{2} \cdot \frac{6f}{\varrho_o D_{max}}$ szereg geometrycznie jednakowych kul $\lim_{q\to 0} S = \frac{6f}{\varrho_o D_{max}}$ jedna kula, wzór (3.3)	$0, D_{max}$	$S = \frac{6}{5} \cdot \frac{6f}{\varrho_o D_{max}}$	-	$S = \frac{3}{2} \cdot \frac{6f}{\varrho_o D_{max}}$	-
Arytmetyczny	$S = \frac{4f}{\varrho_o} \cdot \frac{2D_{max}+c}{D_{max}(D_{max}+c)}$ $0 < c < D_{max}$	$\lim_{c\to D_{max}} S = \frac{6f}{\varrho_o D_{max}}$ jedna kula, wzór (3.3) $\lim_{c\to 0} S = \frac{4}{3} \cdot \frac{6f}{\varrho_o D_{max}}$ szereg geometrycznie jednakowych kul	$0, D_{max}$	$S = \frac{7f}{\varrho_o D_{max}} \cdot \frac{20D_{max}^2+36cD_{max}+15c^2}{20D_{max}^2+35cD_{max}+14c^2}$	$\lim_{c\to D_{max}} S = \frac{7}{6} \cdot \frac{71}{69} \cdot \frac{6f}{\varrho_o D_{max}} \approx 1{,}20 \frac{6f}{\varrho_o D_{max}}$ $\lim_{c\to 0} S = \frac{7}{6} \cdot \frac{6f}{\varrho_o D_{max}} \approx 1{,}170 \frac{6f}{\varrho_o D_{max}}$	$S = \frac{2f}{\varrho_o} \cdot \frac{4D_{max}^2+9cD_{max}+6c^2}{D_{max}(D_{max}+c)^2}$	$\lim_{c\to D_{max}} S = \frac{19}{12} \cdot \frac{6f}{\varrho_o D_{max}} \approx 1{,}58 \frac{6f}{\varrho_o D_{max}}$ $\lim_{c\to 0} S = \frac{4}{3} \cdot \frac{6f}{\varrho_o D_{max}}$
Geometryczno-arytmetyczny	wzór dokładny: (3.11)	-	przyjmując funkcję RRSB (3.14) $0, \infty$	$S = \Gamma(\frac{5}{3}) \cdot \frac{6f}{\varrho_o D_c} \approx 0{,}90 \cdot \frac{6f}{\varrho_o D_c}$, gdzie: $\Gamma(\alpha) \stackrel{def}{=} \int_0^\infty t^{\alpha-1} e^{-t} dt$ $\Gamma(\alpha+1) = \alpha\Gamma(\alpha) = \alpha!$ $\alpha > 0$ $\frac{D_{max}}{D_c} > 1$	-	$S = \frac{3}{2} \Gamma(\frac{5}{3}) \cdot \frac{6f}{\varrho_o D_c} =$ $\approx 1{,}35 \frac{6f}{\varrho_o D_c}$	-

Inne stosunki, np. $\frac{M_{3,0}}{M_{2,0}}$, posiadają ważne znaczenie w badaniach wytrzymałościowych materiałów ziarnistych [310]. Prócz ujęcia statycznego wg definicji (3.14) stosowane są określenia momentów p-tego rzędu w sposób dynamiczny [314-315].

Wzór (3.17) z uwzględnieniem (3.14) przyjmuje więc postać:

$$S = \frac{6\,f}{\varrho_o} \frac{\int_0^\infty D^2\,P'\,dD}{\int_0^\infty D^3\,P'\,dD}. \tag{3.18}$$

Jeżeli odpowiednie całki są rozbieżne w granicach całkowania $<0,\infty>$, wygodniej jest posługiwać się niepełnymi momentami p-tego rzędu:

$$M_p \overset{def}{=} \frac{\int_{D_1}^{D_2} D^p\,P'\,dD}{P(D_2) - P(D_1)} \tag{3.19}$$

i korzystając z powyższej definicji H. Rumpf [307] przyjął inny wzór na powierzchnię właściwą, będący analogią wzoru (3.5):

$$S = \frac{6\,f}{\varrho_o} \int_{D_1}^{D_2} \frac{P'}{100}\,\frac{dD}{D}, \tag{3.20}$$

w przypadku gdy czynnik $100/[P(D_2) - P(D_1)] \cong 1$.
Tak jest w istocie, przyjmując standardowe granice całkowania, $P(D_2) = 99{,}9\%$ oraz $P(D_1) = 0{,}1\%$ [282].

Wzory (3.18) oraz (3.20) dają możliwość ich korelacji w odniesieniu do wyprowadzonych z definicji wzorów na powierzchnię właściwą oraz rozkładów funkcji ziarnowych (p. 3.2). Rozważania takie przedstawiono w tablicy 3. Z analizy wynika, że dla rozpatrywanych ciągów kul powierzchnia właściwa jest ujęta wzorem ogólnym:

$$S = (0{,}9 \div 1{,}58)\,\frac{6\,f}{\varrho_o D_i}, \tag{3.21}$$

gdzie D_i jest tu ogólnie rozumianym wymiarem charakterystycznym rozkładu i różni się od postaci (3.3) wielkością współczynnika proporcjonalności. Im współczynnik ten jest bliższy 1, tym bardziej określa teoretyczną

(minimalną) powierzchnię właściwą, której odpowiada jedna kula o wymiarze charakterystycznym D_1. Jeżeli jednak współczynnik ten jest większy od 1 (w szczególności wynoszący $\frac{3}{2}$), wówczas określe się powierzchnię właściwą ciągu kul, których zmienność średnic dąży do wartości granicznych. Tak więc określa się teoretyczną, maksymalną powierzchnię właściwą, przy założeniu że jednak zachodzi zmienność średnic o wielkość nieskończenie małą. W ten sposób rozstrzygnięto, że dla zbiorów ziarnowych powinien być stosowany wzór (3.20) [307, 316-318] lub jeżeli nieokreślone jest funkcje rozkładu ziarnowego - forma (3.5) będęca jego dozwolonym przybliżeniem [241, 282-283, 285-286, 319-320]. Wzory (3.20) lub (3.5) dokładniej oddają skomplikowane prawidłowości związków wymiarowo-ilościowych materiałów rozdrobnionych, gdy zmienności te zbliżone są do postępu geometryczno-arytmetycznego.

3.4. Powierzchnia właściwa ziarn wg funkcji RRSB

W tablicach 4-6 zestawiono przegląd najbardziej popularnych funkcji służęcych do analitycznego ujęcia związków ilościowo-wymiarowych materiałów rozdrobnionych. Tablica 4 zawiera funkcję CGS i jej modyfikacje, tablica 5 funkcje rozkładu normalnego i inne, natomiast w tablicy 6 przedstawiono najczęściej spotykaną funkcję RRSB (i jej modyfikacje) do opisu rozkładu ziarnowego węgli dla procesu koksowania.

W tablicach 4-6 umieszczono: równania skal funkcyjnych równania liniowego, omówiono parametry rozkładu oraz wyznaczono:

- średni wagowy wymiar ziarn $\bar{D}$ wg (3.16),
- średnicę medialną, D_m, dla której zarówno pozostałość R oraz przepad P są sobie równe, $P = R = 50\%$,
- średnicę modalną, D^*, tj. taką, której wymiar cząstek występuje najczęściej w zbiorze i jest rozwiązaniem równania [313]:

$$P''(D^*) = \left(\frac{d^2P}{dD^2}\right)_{D=D^*} = 0. \qquad (3.22)$$

Różnorodność ujęć analitycznych jest trudna do uogólnienia. Tylko postać różniczkowa funkcji CGS, RRSB i niektórych jej modyfikacji została określona przez P.C. Kapura [329] jedną zależnością. Ponadto spotyka się funkcje wieloparametryczne [323], względnie przyjmuje się jako punkt odniesienia krzywę o określonym kształcie - np. funkcję W. Simoniss [65, 257], krzywę Fullera [324, 344-345] lub Litzowa [324].

Funkcje zestawione w tablicach 4-6 można uzupełnić dodatkowymi informacjami, a mianowicie, że postęp geometryczny jest szczególnym przypadkiem funkcji CGS o wykładniku równym 3, natomiast geometryczno-arytmetyczny jest również szczególnym przypadkiem, chociaż bardzo realnym, funkcji RRSB.

$P + R = 100\,\%$

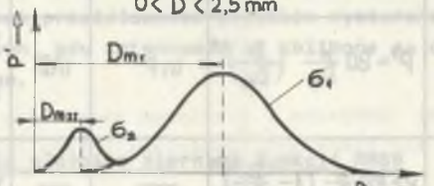
$P' + R' = 0$

Funkcja CGS i jej modyfikacje

Lp.	równanie funkcji rozkładu P lub R	postać różniczkowa	skale funkcyjne rzędu liniowego: oś Y	skale funkcyjne rzędu liniowego: oś X	parametry rozkładu ziarnowego	średni wagowy wymiar ziarn $\overline{D}$	średnica medialna D_m	średnica modalna D^*	komentarze i informacje	autor
1	$P = 100\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^k$ [37,318,321-330]	$P' = 100\,\frac{k}{D_{max}}\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^{k-1}$ [307,309,331]	$\ln P$	$\ln D$	D_{max} – maksymalna średnica ziarn, P = 100%; k – wykładnik rozkładu uziarnienia [318,321-322,331]	$\frac{k}{k+1}\cdot D_{max}$	$\sqrt[k]{0{,}5}\cdot D_{max}$	brak	1) $0{,}5 < k < 1$ [321,324] $k > 1$ bardzo rzadko [321], chociaż dla $k = \frac{1}{3}$ występuje najlepsze upakowanie [325] 2) rozkład ziarnowy klasgrubych [318,322] 3) rozkład ziarnowy klas drobnych dla $k > 1$ [309,331] 4) wzór słuszny dla $10\% < P < 90\%$ [307] 5) zastosowanie dla wielu materiałów $0{,}05 < D < 13$mm [323]	Gates-Gaudin-Schuhmann [37,318,321,322] Gaudin-Andrejew-Schuhmann [321] Schuhmann [309,331] Andrejew [309,331] Gaudin – Schuhmann [307] A.H. Andreasen [325] AM Goden [15] (forma z lit. radz.)
2	$P = 80\left(\frac{D}{D_{80}}\right)^k$ [318,322]	$P' = 80\,\frac{k}{D_{80}}\left(\frac{D}{D_{80}}\right)^{k-1}$	$\ln P$	$\ln D$	D_{80} – średnica ziarn, dla której P = 80% [318,322]; k – jak poprzednio	$\frac{D_{80}}{80}\,\frac{k}{k+1}\left(\frac{10}{8}\right)^k$	$\sqrt[k]{\frac{5}{8}}\,D_{80}$	brak	1) w stosunku do funkcji CGS unika się kłopotliwego wyznaczania D_{max} [318,322] 2) jak poprzednio w p.2. [318,322]	funkcja CGS zmodyfikowana przez Bonda [318,322]
3	$P = 100\left[1-\left(1-\frac{D}{D_{max}}\right)^k\right]$ [323,330]	$P' = 100\,\frac{k}{D_{max}}\left(1-\frac{D}{D_{max}}\right)^{k-1}$	—	—	D_{max}, k – jak poprzednio	$\frac{1}{k+1}\,D_{max}$	$\left(1-\sqrt[k]{0{,}5}\right)D_{max}$	brak	1) bez znajomości któregoś z parametrów rozkładu funkcji nie można zlinearyzować	A.M. Gaudin – T.R. Meloy [323,330]
4	$P = 100\left[1-0{,}5\left(\frac{D_m}{D}\right)^k\right]$	$P' = 100\,\frac{0{,}5k}{D_m}\left(\frac{D_m}{D}\right)^{k+1}$	$\ln R$	$\ln D$	D_m – średnica medialna; k – jak poprzednio	$\frac{0{,}5k}{1-k}D_m^k D^{1-k}\Big\|_0^{D_{max}}$	parametr rozkładu	brak	1) dla wyznaczenia $\overline{D}$ najprawdopodobniej należy przyjąć jako górną granicę całkowania D_{max}	funkcja CGS zmodyfikowano przez G. Torjána [330]
5	$P = \frac{100}{1+\left(\frac{D_m}{D}\right)^k}$ [323,332]	$P' = \frac{100k\left(\frac{D_m}{D}\right)^k}{D\left[1+\left(\frac{D_m}{D}\right)^k\right]^2}$	$\ln\frac{P}{R}$	$\ln D$	D_m, k – jak poprzednio	całka w granicach 0, ∞ jest rozbieżna, natomiast w granicach $0, D_{max}$: $D_m\int_{t_{min}}^{\infty}\frac{dt}{t^{\frac{1}{k}}(1+t)^2}$	jw.	z równania: $D^{k+1} + D_m^k D - (2k-1)D_m^{k+1} = 0$ dla $k=1$: $\frac{\sqrt{5}-1}{2}D_m = 0{,}618\,D_m$	1) $0 < k \leq 1$ [332], $0{,}4 < k \leq 1{,}5$ [323] 2) 3mm $< D_m <$ 30mm [323] 3) $0 < D < 100$ mm [332] 4) wzór słuszny dla antracytów [323,332]	W.P. Woronkow [323,332]
6	$P = \frac{100\,B\,C\,D^k}{1+C\,D^k}$ [323,326-327,331] dla węgli: $P = \frac{100\cdot 9{,}99\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^k}{1+9\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^k}$ [327]	$P' = \frac{100\,B\,C\,k\,D^{k-1}}{(1+CD^k)^2}$ dla węgli: $P' = \frac{100\cdot 9{,}99\,k\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^{k-1}}{D_{max}\left[1+9\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^k\right]^2}$	$\ln\left(\frac{100}{P}-\frac{1}{B}\right)$ dla węgli: $\frac{1}{B} = 0{,}9$ [327]	$\ln D$	D_{max}, k – jak poprzednio B = 2 dla rud, B = 1,11 dla węgla [327,331] B = 1 lub 2 [323,326] $C = \frac{9}{D_{max}^k}$ [327,331]	$BC^{\frac{1}{k}}\int_1^{t_0}\frac{(t-1)^{\frac{1}{k}}}{t^2}dt$ gdzie: $t_0 = 1 + CD_{max}^k$ (p.3 →)	$\sqrt[k]{\frac{1}{C(2B-1)}}$ dla węgli: $\sqrt[k]{\frac{1}{(2B-1)9}}\,D_{max} = \sqrt[k]{0{,}091}\,D_{max}$	dla $k > 1$ $\sqrt[k]{\frac{k-1}{C(k+1)}}$ dla węgli: $\sqrt[k]{\frac{k-1}{9(k+1)}}\,D_{max}$	1) najprawdopodobniej k zmienia się jak dla funkcji CGS, ponieważ równanie wynika z logarytmicznej formy funkcji CGS wpostaci $\ln\left(\frac{100}{P}-\frac{1}{B}\right) = k\ln\frac{D_{max}}{D}$, przez wprowadzenie parametru $(-\frac{1}{B})$ [326,327] 2) $0 < D < 150$ mm [327] 3) $\overline{D} = BC^{-\frac{1}{k}}\left\{-\frac{C^{\frac{1}{k}}D_{max}}{1+CD_{max}^k} + \frac{1}{k}\left[C^{\frac{1}{k}-1}D_{max}^{1-k}\cdot\ln(1+CD_{max}^k) - (\frac{1}{k}-1)\int_1^{1+CD_{max}^k}(t-1)^{\frac{1}{k}-2}\cdot\ln t\,dt\right]\right\}$, gdy $\frac{1}{k}$ jest liczbą naturalną wyrażenie składa się ze skończonej ilości wyrazów	B.A. Ziemliakow [323,326,321,331], choć wcześniej dla B=2 równanie podał N.B. Biełogłazow [326]

$P + R = 100\%$
$P' + R' = 0$

Funkcja rozkładu normalnego i inne

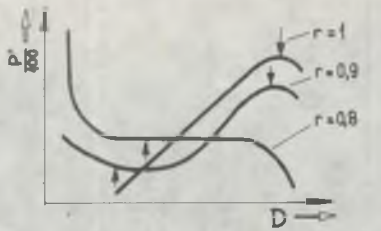
Lp.	równanie funkcji rozkładu P lub R	postać różniczkowa	skale funkcyjne r. liniowego: oś Y	skale funkcyjne r. liniowego: oś X	parametry rozkładu ziarnowego	średni wagowy wymiar ziarn $\overline{D}$	średnica medialna D_m	średnica modalna D^*	komentarze i informacje	autor
7	$P = 100K\left[\phi\left(\frac{D-D_m}{\sigma}\right) + \phi\left(\frac{D_m}{\sigma}\right)\right]$ gdzie: $\phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^t e^{-\frac{t^2}{2}}dt$ funkcja jest stablicowana w wielu podręcznikach $K = \frac{1}{0{,}5 + \phi\left(\frac{D_m}{\sigma}\right)}$ gdy $D_m \ggg \sigma$ $K \cong 1$	$P' = \frac{100K}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left[-\frac{(D-D_m)^2}{2\sigma^2}\right]$ dla $K = 1$ [309, 328, 331, 333] całkowanie przez podstawienie standardowe [309, 333] $t = \frac{D-D_m}{\sigma}$	wartości skumulowane P lub R przedstawia się na papierze normalnym, którego skale są wprost proporcjonalne do: Y – funkcja odwrotna do $\frac{100}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{t^2}{2}}dt$	$X \sim D$	D_m – średnica medialna σ – dyspersja	$D_m + K\frac{\sigma}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{D_m}{\sigma}\right)^2\right]$ gdy $D_m \ggg \sigma$, wówczas $\overline{D} \to D_m$	parametr równania	D_m	1) W. Batel [334] przyjął oznaczenie: $h^2 = (2\sigma^2)^{-1}$ 2) Cz. Graczyk [309, 333] wykazał, że w trakcie rozdrabniania niektórych materiałów tworzy się bimodalny rozkład wypadkowy $0 < D < 2{,}5$ mm  3) Zależność (p. 2) została potwierdzona dla odmian petrograficznych węgli [335]	Postać różniczkowa jest rozkładem normalnym Gaussa – rozkład ten zaadoptowano do opisu rozkładu ziarnowego cząstek w: [309, 331, 333, 334]
8	dla $D > D_m$ $P = 100\left[\phi_0\left(\frac{1}{\sigma}\ln\frac{D}{D_m}\right) + 0{,}5\right]$ ogólnie $P = 100\left[\phi_0\left(\frac{1}{\sigma}\ln\frac{D}{D_m}\right)\right]$, gdzie: [336] $\phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{t} e^{-\frac{t^2}{2}}dt$ [336, 337] (I)	$P' = \frac{100}{\sqrt{2\pi}\sigma}\frac{1}{D}\exp\left(-\frac{\ln^2\frac{D}{D_m}}{2\sigma^2}\right)$ całkowanie przez podstawienie $t = \frac{1}{\sigma}\ln\frac{D}{D_m}$	Y – jak poprzednio	$X \sim \ln D$	D_m, σ – jak poprzednio	$e^{\frac{\sigma^2}{2}} D_m$	parametr równania	$e^{-\sigma^2} D_m$	1) należy zaznaczyć, że formy (I) i (III) są wymiarowo niezgodne, bowiem D_m i σ posiadają wymiar jednostki długości, 2) w pracach [309, 317, 331] zastosowano odwrotność średnicy D_m 3) w literaturze spotyka się tylko postacie: I – skumulowane [336, 337] II i III – różniczkowa [307, 309, 317, 331]	postać (I) jest klasycznym rozkładem logarytmiczno-normalnym – rozkład ten zaproponowali W. K. Rozumowskij [309, 323, 331] oraz A. N. Kołmogorow [309, 317, 330, 331, 336]
	$P = 100\sigma e^{\frac{\sigma^2}{2}} \cdot \phi_0\left(\frac{D}{\sigma}\ln\frac{D}{D_m} - \frac{\sigma}{D_m}\right)$ (II)	$P' = \frac{100}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{D_m}{2\sigma^2}\ln^2\frac{D}{D_m}\right)$ [309, 317, 331] całkowanie przez podstawienie $t = \frac{D}{\sigma}\ln\frac{D}{D_m}$				$\sigma e^{\frac{2\sigma^2}{D_m}} D_m$		D_m		
	$P = 100 D_m \sigma e^{\frac{\sigma^2}{2}} \cdot \phi_0\left(\frac{1}{\sigma}\ln\frac{D}{D_m} - \sigma\right)$ (III)	$P' = \frac{100}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2}\ln^2\frac{D}{D_m}\right)$ [307] całkowanie przez podstawienie $t = \frac{1}{\sigma}\ln\frac{D}{D_m}$				$\sigma e^{2\sigma^2} D_m^2$		D_m		
9	$P = A\sqrt{D}\exp\left(-\frac{D_{max}}{D}\right)$	$P' = A\exp\left(-\frac{D_{max}}{D}\right) \cdot \left(\frac{1}{2\sqrt{D}} + \frac{D_{max}}{\sqrt{D^3}}\right)$	$\ln\frac{P}{\sqrt{D}}$	$\frac{1}{D}$	A, D_{max} – przyczym [323] nie precyzuje roli parametru D_{max} – ze względu na ograniczenie funkcji: $0 \leq P \leq 100\%$ w postaci (9) musi być przyjęte określenie wielkości maksymalnego ziarna, tak więc parametr charakterystyczny rozkładu musi wynosić D_{max}	Skomplikowane wyrażenia zawierające 2 całki zwane niepełną funkcją gamma typu $\int_t^\infty e^{-t} t^{\alpha-1} dt$	z równania $A\sqrt{D_m}\, e^{-\frac{D_{max}}{D_m}} = 50$	$\frac{\sqrt{17}-4}{2} D_{max} = 0{,}828 D_{max}$	Wyznaczenie niepełnej funkcji gamma jest możliwe na drodze $I = \int_t^\infty e^{-t} t^{\alpha-1} dt = \int_0^\infty e^{-t} t^{\alpha-1} dt - \int_0^t e^{-t} t^{\alpha-1} dt =$ $= \Gamma(\alpha) - \int_0^t e^{-t} t^{\alpha-1} dt$ $\int_0^t e^{-t} t^{\alpha-1} dt = \sum_{N=0}^{N=\infty} \frac{(-1)^N}{(\alpha+N)N!}$ [313]	P. S. Roller [323]

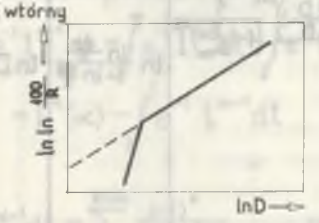
$P + R = 100\%$

$P' + R' = 0$

Tablica 6

Funkcja RRSB i jej modyfikacje

Lp.	równanie funkcji rozkładu P lub R	postać różniczkowa	skale funkcyjne r liniowego oś Y	skale funkcyjne r liniowego oś X	parametry rozkładu ziarnowego	średni wagowy wymiar ziarn $\bar{D}$	średnica medialna D_m	średnica modalna D^*	komentarze i informacje	autor
10	$R = 100\exp\left[-\left(\frac{D}{D_c}\right)^r\right]$ [37,108,241,273,278 307, 309, 316-318, 321-324, 326, 328-331, 339-343]	$P' = 100\frac{r}{D_c}\left(\frac{D}{D_c}\right)^{r-1}\exp\left[-\left(\frac{D}{D_c}\right)^r\right]$ [307, 309, 316, 329, 331, 334] dla $r<1$ $P'(0)=\infty$	$\ln\ln\frac{100}{R}$	$\ln D$	D_c – średnica charakterystyczna, dla której $R = 100e^{-1} \cong 36{,}8\%$ r – wskaźnik równomierności uziarnienia	$\Gamma(1+\frac{1}{r})\,D_c$ [307,334,341] dla $r\cong 1$ $\bar{D} = D_c$	$\sqrt[r]{\ln 2}\,D_c = \sqrt[r]{0{,}693}\,D_c$ [307,317,334]	dla $r>1$ $\sqrt[r]{\frac{r-1}{r}}\,D_c$ [307,334]	1) dla węgli stosowanych w koksownictwie $0{,}6 < r < 1{,}5$ [241, 278, 318, 322] 2) najlepsze odwzorowanie rozkładów ziarnowych węgli stosowanych w koksownictwie w obu systemach obsadzania komór [37, 278, 318-319, 323, 339-340, 342-343] 3) w [338] podano następującą wielkość wywodzącą się z rozkładu RRSB: $\sqrt{\Gamma(1+\frac{2}{r}) - \Gamma^2(1+\frac{1}{r})}$, która może być składową do oceny stopnia rozdrobnienia [323] Wielkość tę wyprowadzić można z zależności $\sigma^2 = \int_0^\infty (D-\bar{D})^2 \frac{P'}{100}\,dD = D_c^2\left[\Gamma(1+\frac{2}{r}) - \Gamma^2(1+\frac{1}{r})\right]$ gdzie: $\bar{D}$ określa (3-16), jest to więc wielkość wprost proporcjonalna do dyspersji funkcji RRSB	Rosin-Rammler-Sperling-w wersji (10) podana przez Benneta [37,278,318,322,323] prawo Wejbułła [338]
11	$R = R_o + 100\exp\left[-\left(\frac{D}{D_c}\right)^r\right]$ [37,278,318]	jak wyżej	$\ln\ln\frac{100}{R-R_o}$	$\ln D$	D_c – średnica charakterystyczna, dla której $R = 36{,}8 \div R_o$ r – jak poprzednio R_o – parametr przesunięcia układu $5\% > R_o > 0\%$	jak poprzednio	$\sqrt[r]{\ln\frac{100}{50-R_o}}\,D_c$	jak poprzednio	1) parametr R_o wyłącza obszar $0 < R < R_o$ z funkcji rozkładu RRSB	O. Zbraniborski [37, 278 318]
12	$\frac{P}{100} = 1-\exp\left[-\left(\frac{D_p}{D}\right)^r\right]$ [37, 278, 342]	$P' = 100\frac{r}{D_p}\left(\frac{D_p}{D}\right)^{r+1}\cdot \exp\left[-\left(\frac{D_p}{D}\right)^r\right]$	$\ln\ln\frac{100}{P}$	$\ln D$	D_p – średnica charakterystyczna, dla której $R = 100(1-e^{-1}) \cong 63{,}2\%$ r – jak poprzednio	$D_p\int_0^\infty e^{-t}t^{-\frac{1}{r}}dt$ dla $r>1$ $\Gamma(1-\frac{1}{r})\,D_p$ dla $r<1$ całka jest rozbieżna	$(\ln 2)^{-\frac{1}{r}}\,D_p$	$\sqrt[r]{\frac{r}{r+1}}\,D_p$	1) $0{,}8 < r < 1{,}5$ 2) charakteryzuje rozkłady ziarnowe o dużej zawartości frakcji pyłowej (40 - 60 %) przy jednoczesnym udziale ziarn grubych 5 ÷ 10 mm [278] 3) dotyczy węgli dla systemu zasypowego [37, 278]	dopełniająca funkcja RRSB P. Wasilewski A. Mianowski [37, 278, 342]
13	$R = 100\exp\left[-\frac{\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^r}{1-\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^r}\right]$ [326]	$\frac{P'}{100} = \exp\left[-\frac{\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^r}{1-\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^r}\right]\cdot\frac{r}{D_{max}}\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^{r-1}\frac{1}{\left[1-\left(\frac{D}{D_{max}}\right)^r\right]^2}$	$\ln\frac{\ln\frac{100}{R}}{1+\ln\frac{100}{R}}$	$\ln D$	D_{max}, r – jak w poprzednich oznaczeniach	w granicach całkowania $0, D_{max}$ $D_{max}\int_0^\infty e^{-t}(\frac{1}{1+r})^{\frac{1}{r}}dt$ dla $r=1$ $D_{max}\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^k(k+1)! = D_{max}(1-2!+3!-4!\ldots\ldots)$	$\sqrt[r]{\frac{\ln 2}{1+\ln 2}}\,D_{max} = \sqrt[r]{0{,}4094}\,D_{max}$	$\left[\frac{2\sqrt{r(5r-4)}-r+2}{2(1+r)}\right]^{\frac{1}{r}}D_{max}$ dla $1>r>\frac{4}{5}$ w liczniku tylko znak + natomiast dla $r=1$ $\frac{1}{2}D_{max}$	1) wyprowadzenie zależności wywodzi się z funkcji RRSB przez wprowadzenie dodatkowego parametru w formie logarytmicznej (podobnie jak funkcja (6)) 2) skalę funkcyjną — oś Y — autor uważa za najdogodniejszą formę 3) ciekawy jest przebieg funkcji $\frac{P'}{100}$ w zakresie $1>r>\frac{4}{5}$  ze względu na maksima i punkty przegięcia	M.K. Bielogłazow [326]

Lp.	równanie funkcji rozkładu P lub R	postać różniczkowa	skale funkcyjne n.liniowego oś Y	skale funkcyjne n.liniowego oś X	parametry rozkładu ziarnowego	średni wagowy wymiar ziarn $\bar{D}$	średnica medialna D_m	średnica modalna D^*	komentarze i informacje	autor
14	$P=100\,\frac{I\left[\left(\frac{D}{D_t}\right)^r;\frac{4}{r}\right]}{\Gamma\left(\frac{4}{r}\right)}$ gdzie: $I\left[\left(\frac{D}{D_t}\right)^r;\frac{4}{r}\right]=\int_0^{(D/D_t)^r} e^{-t}\,t^{\frac{4}{r}-1}\,dt$ – niepełna funkcja gamma	$P'=\frac{100\,r}{D_t\,\Gamma\left(\frac{4}{r}\right)}\left(\frac{D}{D_t}\right)^3\exp\left[\left(\frac{D}{D_t}\right)^r\right]$ całkowanie przez podstawienie $t=\left(\frac{D}{D_t}\right)^r$	forma całkowa wyrażona jest przez funkcję nieelementarną	$\ln\ln\frac{P'}{100\,D^3}$ $\ln D$	D_t, r – znaczenie parametrów jak poprzednio	$\frac{\Gamma\left(\frac{5}{r}\right)}{\Gamma\left(\frac{4}{r}\right)}\,D_t$	wyznacza się graficznie	$\left(\frac{3}{r}\right)^{\frac{1}{r}}\,D_t$	1) w literaturze [309,329,331] podaje się tylko formę różniczkową: $P'=aD^3\exp(-bD^r)$ 2) a – wynika z warunku normalizacji $a=\frac{100}{\int_0^{\infty} D^3\exp(-bD^r)\,dD}=\frac{100\,rb^{\frac{4}{r}}}{\Gamma\left(\frac{4}{r}\right)}$ 3) stosuje się do opisu rozkładu cząstek pyłu [309,329]	H. Heywood [309,329,331]
15	$P=100\,\frac{\int_0^{u}\exp\left[-(u)^{\frac{k}{r}}\right]du}{\int_0^{\infty}\exp\left[-(u)^{\frac{k}{r}}\right]du}$ gdzie: $u=\left(\frac{D}{D_{mm}}\right)^r$ [37,318,322,328] inna postać: $P=100\,\frac{I\left[\left(\frac{D}{D_{mm}}\right)^{\frac{r}{k}};k\right]}{\Gamma(k)}$ gdzie: $I\left[\left(\frac{D}{D_{mm}}\right)^{\frac{r}{k}};k\right]=\int_0^{(D/D_{mm})^{\frac{r}{k}}} e^{-t}\,t^{k-1}\,dt$	$P'=100\,\frac{r}{D_{mm}\,\Gamma(k+1)}\left(\frac{D}{D_{mm}}\right)^{k}\cdot\exp\left[-\left(\frac{D}{D_{mm}}\right)^{k}\right]$ [329]	dla formy całkowej jak poprzednio		D_{mm}, r – znaczenie tych parametrów jak poprzednio k – parametr wiodący: dla $k=1$ funkcja RRSB, $k=0$ funkcja CGS [37,318,322]	$\frac{\Gamma\left[k\left(1+\frac{1}{r}\right)\right]}{\Gamma(k)}\,D_{mm}$	jak poprzednio	dla $r>1$ $\sqrt[r]{\left(\frac{r-1}{r}\cdot k\right)^r}\,D_{mm}$	1) parametr k tworzy funkcję rozkładu ziarnowego aproksymującą szeroką skalę uziarnień w granicznych przypadkach ujmowanych funkcją CGS i RRSB [318,322] 2) nie obejmuje wąskich frakcji ziarnowych [318,322] 3) postać całkowa funkcji w formie $P=100\,\frac{\int_0^{(D/D_{mm})^{\frac{r}{k}}} e^{-t}\,t^{k-1}\,dt}{\int_0^{\infty} e^{-t}\,t^{k-1}\,dt}$ jest uogólnieniem funkcji H.Heywooda	J. Svenson [37,318,322,328,329]
16	$R=\frac{100}{\operatorname{ch}\left(\frac{D}{D_b}\right)^r}$ [313]	$\frac{P'}{100}=\frac{r}{D_b}\left(\frac{D}{D_b}\right)^{r-1}\frac{\operatorname{sh}\left(\frac{D}{D_b}\right)^r}{\operatorname{ch}^2\left(\frac{D}{D_b}\right)^r}$	$\ln\ln\frac{1+\sqrt{1+\left(\frac{R}{100}\right)^2}}{\frac{R}{100}}$	$\ln D$	D_b – średnica charakterystyczna, dla której $R=\frac{100}{\operatorname{ch}1}\cong 64{,}8\%$ r – jak poprzednio	$2D_b\left(\frac{1}{r}\right)!\cdot\sum_{N=0}^{N=\infty}\frac{(-1)^N}{(2N+1)^{\frac{1}{r}}}=$ $\cong 2D_b\left(\frac{1}{r}\right)!\cdot\left[1-0{,}707\exp\left(-\frac{4{,}05}{r}\right)\right]$	$\ln^{\frac{1}{r}}(2+\sqrt{3})\cdot D_b=1{,}317^{\frac{1}{r}}D_b$	zrównania $r\cdot u(1-\operatorname{Sh}^2 u)+(r-1)\operatorname{sh}u\operatorname{ch}u=0$ gdzie: $u=\left(\frac{D^*}{D_b}\right)^r$ dla $r=1$ $\left[\ln(\sqrt{2}+1)\right]D_b=0{,}8814\,D_b$	1) $r\leqslant 1$ 2) nadaje się do opisu rozkładu ziarnowego, które w siatce RRSB tworzą zbiór podstawowy i wtórny  otrzymuje się dużo prostsze formuły wg (3-14)	A. Mianowski [313]

W wyniku przeprowadzonych rozważań funkcję RRSB:

$$R = 100 \exp\left[-\left(\frac{D}{D_c}\right)^r\right] \tag{3.23}$$

lub jej pochodną:

$$\frac{R'}{100} = \frac{r}{D_c}\left(\frac{D}{D_c}\right)^{r-1} \exp\left[-\left(\frac{D}{D_c}\right)^r\right] \tag{3.24}$$

należy uznać za funkcję stosunkowo najlepiej opisującą rozkłady ziarnowe węgli.

Powierzchnię właściwą rozkładu ziarnowego spełniającego funkcję RRSB otrzymuje się przez wstawienie do wzoru (3.20) jego pochodnej (3.24), wnosząc podstawienie $D/D_c = t^{1/r}$ oraz uwzględniając standardowe granice całkowania [282] z sugestią H. Langemanna [316] (podaną w tablicy 7):

$$S = \frac{6\,f}{\varrho_o D_c} \cdot I(r), \tag{3.25}$$

gdzie:

$$I(r) = \int_{0,001}^{\infty} e^{-t}\, t^{-\frac{1}{r}}\, dt = \int_{0}^{\infty} e^{-t}\, t^{-\frac{1}{r}}\, dt - \int_{0}^{0,001} e^{-t}\, t^{-\frac{1}{r}}\, dt \tag{3.26}$$

Wartości całki $I(r)$ w zależności od argumentu $r \geqslant 0,5$ przedstawiono w tablicy 7.

3.5. Aproksymacja wzoru na powierzchnię właściwą wynikającą z funkcji RRSB

Powierzchnia właściwa zbioru ziarnowego wg funkcji RRSB (3.25) jest zależna od wartości stosunku $\frac{I(r)}{D_c}$, który wyrażony jest tylko dwoma parametrami funkcji rozkładu RRSB. Przez porównanie wzorów (3.5) oraz (3.25) ustalono zależność:

$$\frac{I(r)}{D_c} = A\left(\sum \frac{x_i}{D_i}\right)^B, \tag{3.27}$$

przy czym stałe równania A i B wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów[x)] z równania liniowego (rys. 14):

x) Syntetyczny przegląd metod matematyczno-statystycznych przedstawia załącznik.

W wyniku przeprowadzonych rozważań funkcję RRSB:

$$R = 100 \exp\left[-\left(\frac{D}{D_c}\right)^r\right] \tag{3.23}$$

lub jej pochodną:

$$\frac{P'}{100} = \frac{r}{D_c}\left(\frac{D}{D_c}\right)^{r-1} \exp\left[-\left(\frac{D}{D_c}\right)^r\right] \tag{3.24}$$

należy uznać za funkcję stosunkowo najlepiej opisującą rozkłady ziarnowe węgli.

Powierzchnię właściwą rozkładu ziarnowego spełniającego funkcję RRSB otrzymuje się przez wstawienie do wzoru (3.20) jego pochodnej (3.24), wnosząc podstawienie $D/D_c = t^{1/r}$ oraz uwzględniając standardowe granice całkowania [282] z sugestią H. Langemanna [316] (podaną w tablicy 7):

$$S = \frac{6\,f}{\rho_o D_c} \cdot I(r), \tag{3.25}$$

gdzie:

$$I(r) = \int_{0,001}^{\infty} e^{-t}\, t^{-\frac{1}{r}}\, dt = \int_{0}^{\infty} e^{-t}\, t^{-\frac{1}{r}}\, dt - \int_{0}^{0,001} e^{-t}\, t^{-\frac{1}{r}}\, dt \tag{3.26}$$

Wartości całki $I(r)$ w zależności od argumentu $r \geqslant 0,5$ przedstawiono w tablicy 7.

3.5. Aproksymacja wzoru na powierzchnię właściwą wynikającą z funkcji RRSB

Powierzchnia właściwa zbioru ziarnowego wg funkcji RRSB (3.25) jest zależna od wartości stosunku $\frac{I(r)}{D_c}$, który wyrażony jest tylko dwoma parametrami funkcji rozkładu RRSB. Przez porównanie wzorów (3.5) oraz (3.25) ustalono zależność:

$$\frac{I(r)}{D_c} = A\left(\sum \frac{x_i}{D_i}\right)^B, \tag{3.27}$$

przy czym stałe równania A i B wyznaczono metodą najmniejszych kwadratów[x)] z równania liniowego (rys. 14):

---

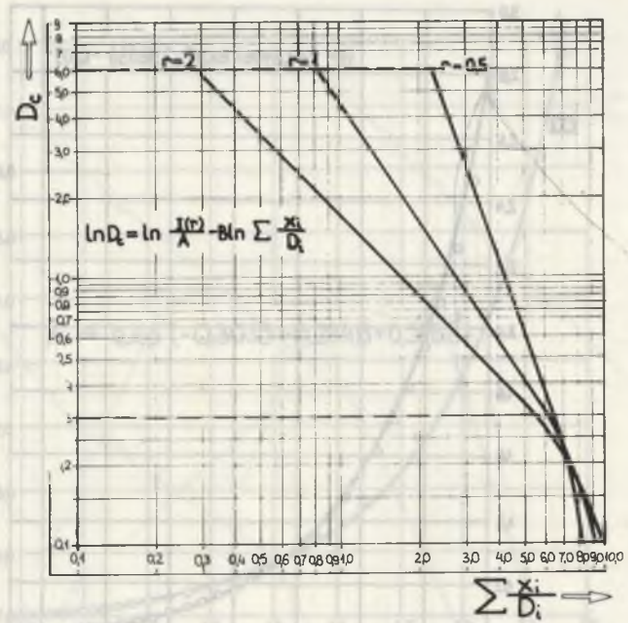
x) Syntetyczny przegląd metod matematyczno-statystycznych przedstawia załącznik.

Tablica 7

Wartości całki I(r) w równaniu (3.26)

$$1^{o}\ \Gamma\left(1-\tfrac{1}{r}\right)=\int_0^{\infty} e^{-t}\, t^{-\frac{1}{r}}\, dt,\quad \tfrac{1}{r}<1,\ \text{czyli}\ \ r>1,\qquad 2^{o}\ \ Ei(x)=\int_{x}^{\infty} e^{-t}\, t^{-1}\, dt,\quad r=1$$

Wskaźnik równomierności r	Obliczenie (całka I)	Obliczenie — (całka II) wg zapisu (3.26)	I(r)	Uwagi
$r>1$	$\int_0^{\infty} e^{-t}\, t^{-\frac{1}{r}}\, dt = \Gamma\left(1-\tfrac{1}{r}\right) = \int_0^{0,001} (1 - t + \frac{t^2}{2!} - \dots)\, t^{-\frac{1}{r}}\, dt + \frac{\Gamma(0,001)^{1-\frac{1}{r}}}{r-1}$	$\int_0^{0,001} (1 - t + \frac{t^2}{2!} - \dots)\, t^{-\frac{1}{r}}\, dt + \frac{\Gamma(0,001)^{1-\frac{1}{r}}}{r-1}$	$\frac{\Gamma\left(1-\frac{1}{r}\right) - \frac{\Gamma(0,001)}{r-1}}{\Gamma\left(1-\frac{1}{r}\right)}$	W. Langeaann [310] podaje: $\int_0^{6,91} \approx \int_0^{\infty}$
$r=1$	$\int_{0,001}^{\infty} e^{-t}\, t^{-1}\, dt = -Ei(-0,001) = Ei(0,001)$		6,3315	z definicji funkcji Ei(x)
$0,5 < r < 1$	$\int_{0,001}^{\infty} e^{-t}\, t^{-\frac{1}{r}}\, dt = \frac{r}{r-1}\, t^{1-\frac{1}{r}}\, e^{-t} \Big\|_{0,001}^{\infty} + \frac{r}{r-1} \int_{0,001}^{\infty} e^{-t}\, t^{(2-\frac{1}{r})-1}\, dt$		$\frac{r}{r-1}\left[\Gamma\left(2-\frac{1}{r}\right) - \frac{1}{r}\left(\frac{r}{2r-1}\, 0,001 \cdot \right.\right.$ $\left.\left. \cdot\, e^{-0,001}\right)\right]$	całkowanie przez części
$r=0,5$	$\int_{0,001}^{\infty} e^{-t}\, e^{-2}\, dt = 999,001 - Ei\,(0,001)$		992,6695	całkowanie przez części i definicja Ei(x)



Rys. 14. Zależność (3.27) w układzie podwójnie logarytmicznym

$$\ln D_c = \ln \frac{I(r)}{A} - B \ln \sum \frac{x_i}{D_i}, \tag{3.27}$$

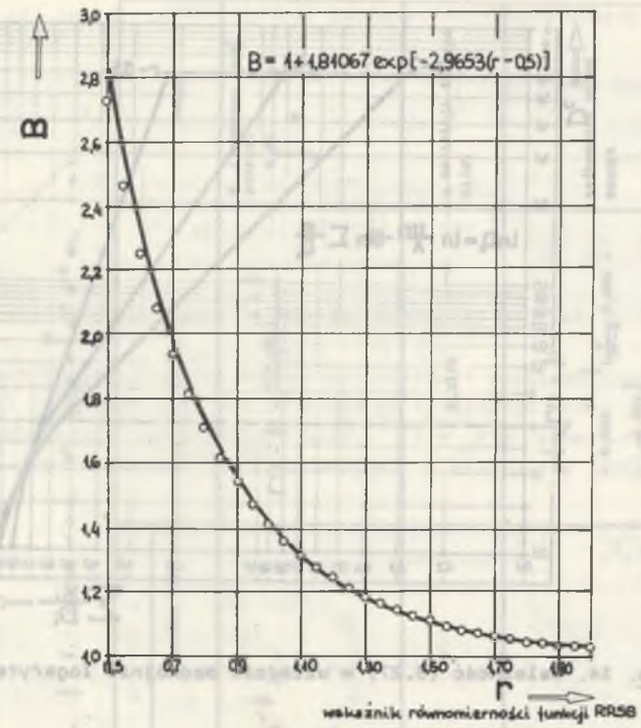
przy czym:

$$\sum \frac{x_i}{D_i} = 10 - \left\{0,1167\exp\left[-\left(\frac{5}{D_c}\right)^r\right] + 0,15\exp\left[-\left(\frac{3}{D_c}\right)^r\right] + \right.$$

$$+ 0,2667\exp\left[-\left(\frac{2}{D_c}\right)^r\right] + 0,6667\exp\left[-\left(\frac{1}{D_c}\right)^r\right] +$$

$$\left. + 1,5238\exp\left[-\left(\frac{0,5}{D_c}\right)^r\right] + 7,1429\exp\left[-\left(\frac{0,2}{D_c}\right)^r\right]\right\}. \tag{3.28}$$

Obliczenia wykonano dla bezwymiarowych zakresów liczbowych $0,5 \leqslant r \leqslant 2$ (z krokiem $\Delta r = 0,05$) oraz $0,3 \leqslant D_c \leqslant 6$ (z krokiem $\Delta D_c = 0,1$) rozpatrując 31 serii równań dla 58 danych w każdej serii. Rozstęp współczynnika korelacji wynosi $|0,9987\text{-}0,9999|$, co upoważnia do stwierdzenia, że równanie (3.27) jest istotne z prawdopodobieństwem wyższym od 99,9%.



Rys. 15. Zależność stałej rownania (3.27) B od wskaźnika równomierności funkcji RRSB r

Z kolei określono zależności stałych równania (3.27) w następujący sposób:

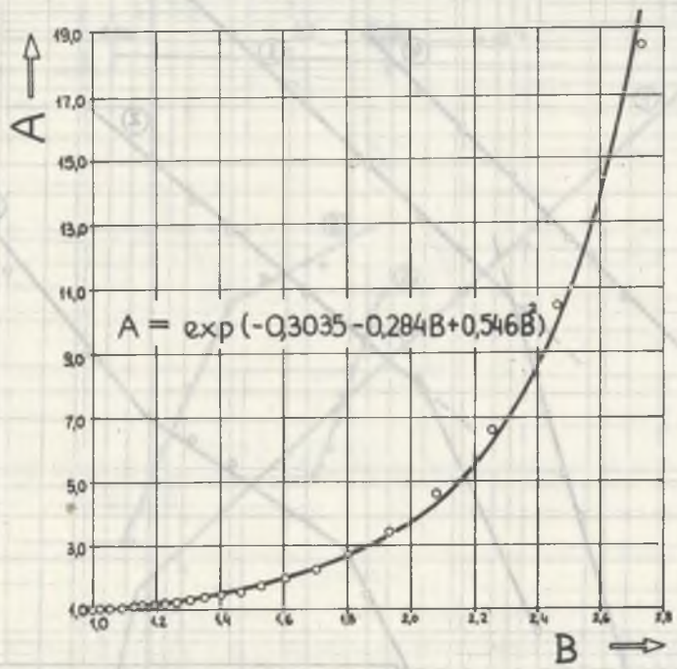
$$B = 1 + 1{,}810671 \exp\left[-2{,}965284\ (r - 0{,}5)\right], \quad 0{,}5 \leqslant r \leqslant 2{,}0 \quad (3{,}29)$$

($100\ r^2_{YX} = 99{,}4\%$, średni błąd 1,32% (rys. 15))

$$A = \exp(-0{,}3035 - 0{,}28439\ B + 0{,}54598\ B^2), \quad 1{,}015 \leqslant B \leqslant 2{,}731 \quad (3.30)$$

($100\ R^2_{YX}2 = 99{,}9\%$, średni błąd 2,36% (rys. 16)).

W ten sposób zależność (3.27) została określona tylko przez jeden parametr funkcji RRSB, a mianowicie wskaźnik równomierności r i nie zachodzi konieczność korzystania ze wzorów przedstawionych w tablicy 7. Wyprowadzone zależności będą wykorzystane w p. 3.6.



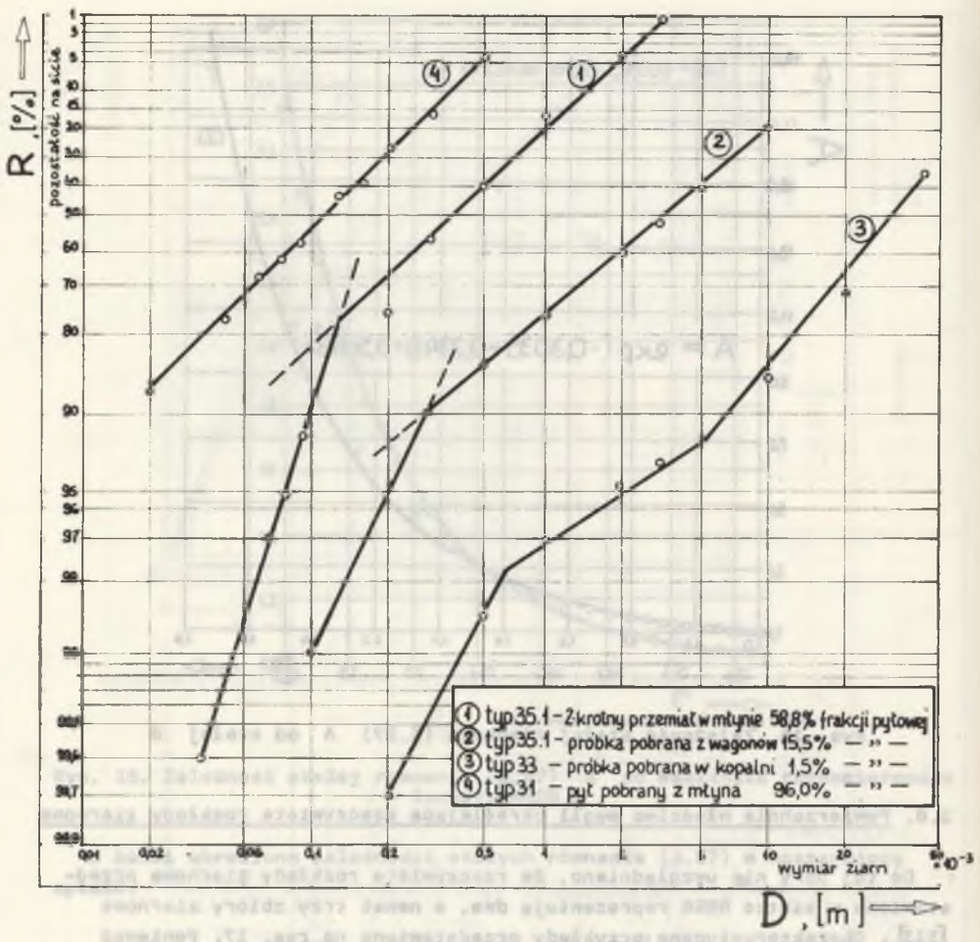
Rys. 16. Zależność stałej równania (3.27) A od stałej B

3.6. Powierzchnie właściwa węgli określająca rzeczywiste rozkłady ziarnowe

Do tej pory nie uwzględniano, że rzeczywiste rozkłady ziarnowe przedstawione w siatce RRSB reprezentują dwa, a nawet trzy zbiory ziarnowe [313]. Charakterystyczne przykłady przedstawiono na rys. 17. Ponieważ błąd w oznaczeniach klasy pyłowej dochodzić może do 27% [346] dla wybranych rozkładów ziarnowych, przeprowadzono analizę sedymentacyjną. Badania wykonano w pionowym cylindrze, w którym w glikolu etylenowym zanurzono szalkę wagi torsyjnej. Analizę sedymentacyjną przeprowadzono w warunkach sedymentacji swobodnej (nieskrępowanej), przy czym funkcję rozkładu ziarnowego określono przez zróżniczkowanie krzywej sedymentacyjnej i przyporządkowano jej argumenty wg równania Stokesa [304, 308, 321]:

$$\frac{H}{\tau} = \frac{(\varrho_o - \varrho_c)\,g\,D^2}{18\,\eta_c}, \qquad D < 1{,}93\sqrt[3]{\frac{\eta_c^2}{g(\varrho_o - \varrho_c)\varrho_c}} \quad (3.31)$$

Jeden z typowych przykładów zilustrowano na rys. 18.

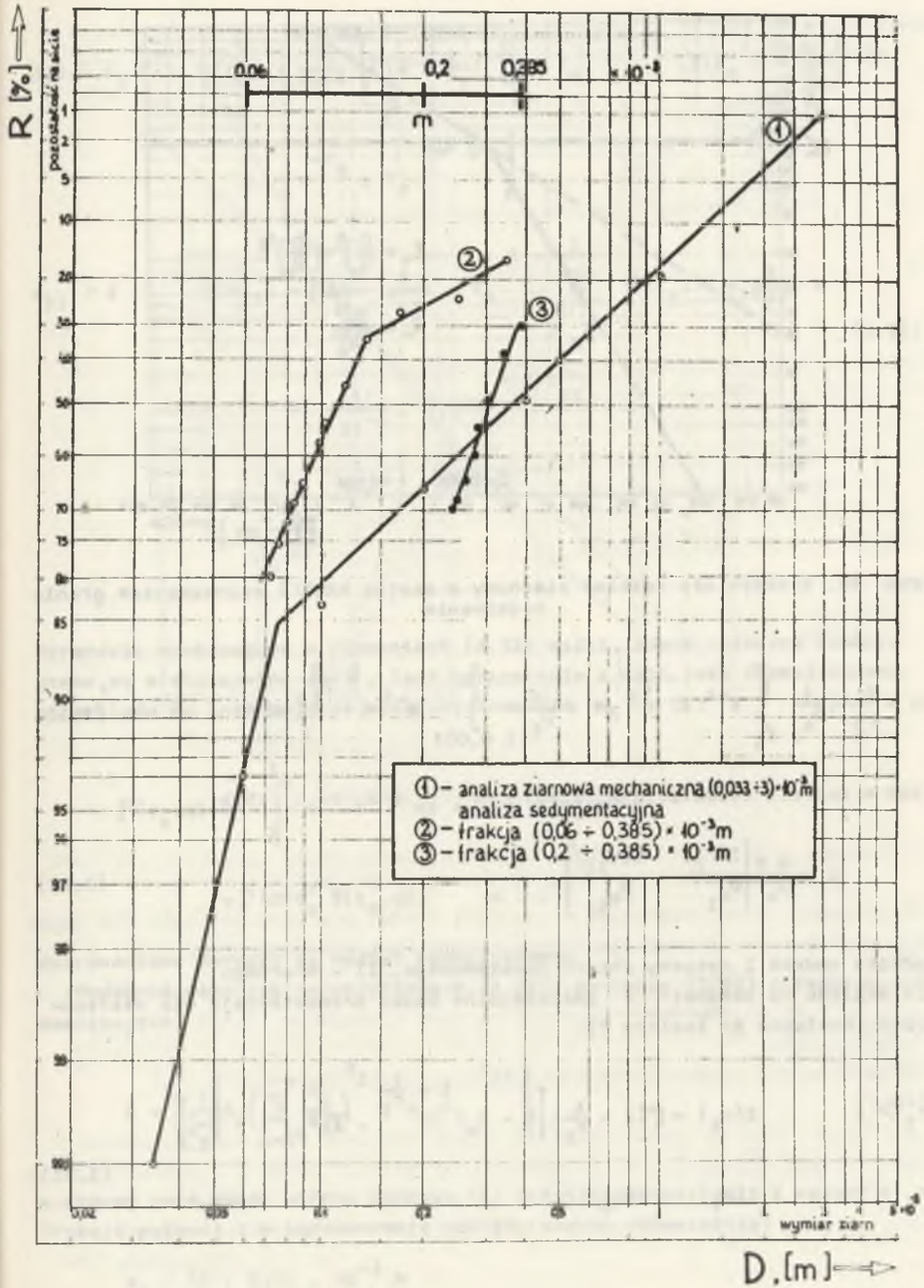


Rys. 17. Rzeczywiste rozkłady ziarnowe węgli w siatce RRSB (wg [313])

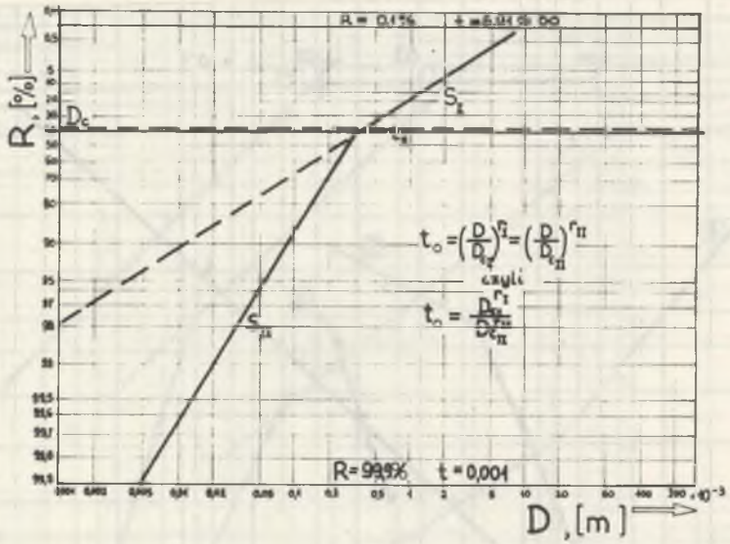
Rys. 17 i 18 są dowodami, że rozkład ziarnowy węgli dla koksownictwa złożony jest z dwóch zbiorów:

- podstawowego,
- wtórnego, powstającego w wyniku ścierania się cząstek zbioru podstawowego, którego wskaźnik równomierności jest bliski wartości 3, co świadczy o zgodności zmienności średnic w myśl postępu geometryczno-arytmetycznego. Zbiór ten jest uboższy o gamę wielkości średnic od zbioru podstawowego, dla którego $0,6 \leqslant r \leqslant 1,5$.

Zgodnie z rys. 19 i zastosowaną na nim symboliką oznaczeń, powierzchnia właściwa rzeczywistego zbioru ziarnowego przedstawia się następująco:



Rys. 18. Rozkład ziarnowy węgla w siatce RRSB wynikający z analizy ziarnowej mechanicznej i sedymentacyjnej wyselekcjonowanych frakcji (wg [313])



Rys. 19. Rzeczywisty rozkład ziarnowy w siatce RRSB z zaznaczeniem granic całkowania

$$S = \frac{6\,f}{\varrho_o}\left(\frac{1}{D_{c_I}}\int_{t_o}^{\infty} e^{-t}\, t^{-\frac{1}{r_I}}\, dt + \frac{1}{D_{c_{II}}}\int_{0,001}^{t_o} e^{-t}\, t^{-\frac{1}{r_{II}}}\, dt\right) \qquad (3.32)$$

lub w zapisie symbolicznym całek:

$$S = \frac{6\,f}{\varrho_o}\left[\frac{I(r_I)}{D_{c_I}} + \frac{I(r_{II})}{D_{c_{II}}}\right], \qquad (3.32)$$

gdzie: indeks I dotyczy zbioru podstawowego, II - wtórnego.
Ze względu na parametr r poszczególne całki przedstawiają się następująco (analogia do tablicy 7):

$$r_I > 1 \qquad I(r_I) = \Gamma\left(1 - \frac{1}{r_I}\right)\left[1 - t_o^{\,1-\frac{1}{r_I}} \cdot \mathbf{\Gamma}\left(t_o,\, 1 - \frac{1}{r_I}\right)\right]$$

$$r_I = 1 \qquad I(r_I) = Ei(t_o) \qquad (3.33)$$

$$0,5 < r_I < 1 \qquad I(r_I) = \frac{r_I}{r_I - 1}\left\{\Gamma\left(2 - \frac{1}{r_I}\right)\left[1 - t_o^{\,2-\frac{1}{r_I}} \cdot \mathbf{\Gamma}\left(t_o, 2 - \frac{1}{r_I}\right)\right] - e^{-t_o} \cdot t_o^{\,1-\frac{1}{r_I}}\right\}$$

$$r_{II} > 1 \qquad I(r_{II}) = \Gamma\left(1 - \frac{1}{r_{II}}\right) \cdot t_o^{\,1-\frac{1}{r_{II}}} \cdot \mathbf{\Gamma}\left(t_o,\, 1 - \frac{1}{r_{II}}\right) - \frac{r_{II}}{r_{II} - 1} \cdot 0,001^{\,1-\frac{1}{r_{II}}} \qquad (3.33)$$

$$t_o = \frac{D_{c_I}^{r_I}}{D_{c_{II}}^{r_{II}}}$$

Wprawdzie występujące w równaniach (3.33) całki, zwane niepełną funkcją gamma, są stablicowane [347], lecz korzystanie z nich jest skomplikowane ze względu na interpolacje międzywęzłowe dla t_o i α:

$$\Gamma(t_o, \alpha) \overset{def}{=} \int_0^{t_o} e^{-t}\, t^{\alpha-1}\, dt = \Gamma(\alpha)\, \mathbf{I}(t_o, \alpha) = \Gamma(\alpha)\, t_o^{\alpha}\, \mathbf{\Gamma}(t_o, \alpha), \qquad \alpha > 0$$

Wyprowadzone formuły są nazbyt skomplikowane.

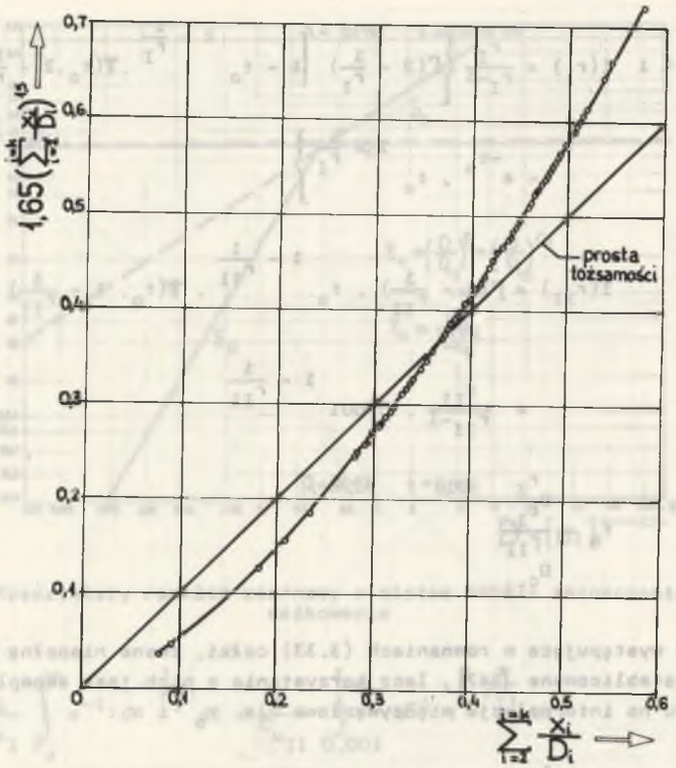
Podobnie więc jak to uczyniono w (3.25), równanie (3.32) przedstawiono następująco:

$$S = \frac{6\,f}{\varrho_o}\left[A_I\left(\sum_{i=2}^{i=k} \frac{x_i}{D_i}\right)^{B_I} + A_{II} x_1^{\,B_{II}}\right], \qquad (3.34)$$

w którym jako zbiór wtórny (indeks II) przyjęto wprost udział masowy frakcji pyłowej i w konsekwencji udziały masowe odpowiadają:

$x_1 = (0 \div 0,5) \cdot 10^{-3}$ m

$x_2 = (0,5 \div 1) \cdot 10^{-3}$ m



Rys. 20. Graficzna analiza zależności (3.35)

$x_3 = (1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ m itd.

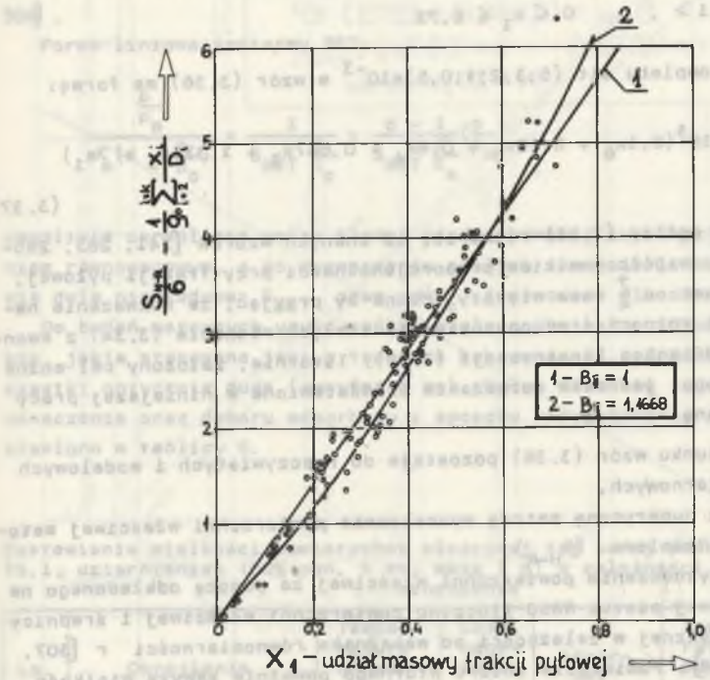
W równaniu (3.34) występują 4 nieznane stałe, charakterystyczne dla zbioru podstawowego i wtórnego. Wyznaczono je następująco:

- $B_I = 1{,}5$ przyjęto jako średnią całkową równania (3.29), $0{,}6 \leqslant r \leqslant 1{,}5$,
- $A_I = 1{,}65$ podstawiając uzyskaną wartość w równaniu (3.30), a następnie wykorzystano:

przybliżenie liniowe przedstawione na rys. 20:

$$1{,}65\left(\sum_{i=2}^{i=k}\frac{x_i}{D_i}\right)^{1,5} = \sum_{i=2}^{i=k}\frac{x_i}{D_i} \qquad (3.35)$$

- możliwość określenia powierzchni właściwej S_{H-R} metodę Heywooda-Rammlera [307], którą szczegółowo opisano w pracach własnych [241, 282] (dla $\varrho_0 = 10^3$ kg/m^3).



Rys. 21. Graficzny obraz korelacji równania (3.34), przy czym powierzchnię właściwą wyznaczono metodą Heywooda-Rammlera S_{H-R}

W rezultacie otrzymano dwie serie parametrów równania (3.34) (rys. 21)

$$\left.\begin{array}{l} 1^{o} - B_{II} = 1, \quad A_{II} = 6{,}9777697 \cdot 10^3 \ (100\,\varrho^2_{YX} = 94{,}3\%) \\ 2^{o} - B_{II} = 1{,}16679, \quad A_{II} = 7{,}96757 \cdot 10^3 \ (100 r^2_{YX} = 97{,}4\%) \\ \text{(przy czym wartość } B_{II} \text{ jest istotnie większa od 1),} \end{array}\right\} \quad \text{dla } 0 \leqslant x_1 \leqslant 0{,}72$$

Z powodu addytywności liniowej powierzchni właściwej (3.3) przyjęto stałe wg ustalenia 1^{c}. Nadal istotna jest korelacja na poziomie 0,001 (z prawdopodobieństwem 99,9%).

W rezultacie wykonanych obliczeń poszukiwany wzór (3.34) posiada postać, przyjmując $f = 1$:

$$S = \frac{6}{\rho_0}\left(\sum_{i=2}^{i=k}\frac{x_i}{D_i} + 7 \cdot 10^3 x_1\right) \qquad (3.36)$$

$$x_i \langle 0,1 \rangle , \qquad 0 \leqslant x_1 \leqslant 0,72$$

Dla typowego kompletu sit $(5;3;2;1;0,5)\times10^{-3}$ m wzór (3.36) ma formę:

$$S = \frac{6}{\rho_0} 10^3(0,1x_6 + 0,25x_5 + 0,4x_4 + 0,667x_3 + 1,333x_2 + 7x_1) \qquad (3.37)$$

Otrzymany wzór ogólny (3.36) różni się od znanych wzorów [241, 283, 285-286, 319] tylko współczynnikiem proporcjonalności przy frakcji pyłowej, a mianowicie jest on $\frac{7}{4}$ raza większy. Można by przyjąć, że rozważania należałoby wprost rozpocząć od poszukiwania stałych równania (3.34) z ewentualnym uwzględnieniem linearyzacji (3.35). Istotnie, założony cel można osiągnąć tę drogą, jednakże rozważania przedstawione w niniejszej pracy umożliwiają ocenę:

a) w jakim stosunku wzór (3.36) pozostaje do rzeczywistych i modelowych rozkładów ziarnowych,
b) powiązania z numeryczną metodą wyznaczania powierzchni właściwej metodą Heywooda-Rammlera (S_{H-R}),
c) słuszności wyznaczania powierzchni właściwej za pomocą odkładanego na skali brzegowej siatki RRSB iloczynu powierzchni właściwej i średnicy charakterystycznej w zależności od wskaźnika równomierności r [307, 318, 322, 348]. Pominięcie zbioru wtórnego poważnie zawyża wielkość powierzchni właściwej.

Wyprowadzony wzór (3.36) można stosować z pełną świadomością w przypadku uziarnień stosowanych w koksownictwie, o ile spełniają one prawo rozkładu wg funkcji RRSB w sposób "idealny" lub w znaczeniu wykazanym w niniejszej pracy.

3.7. Porownanie wielkości powierzchni właściwej wyznaczonej na podstawie analizy ziarnowej oraz zmodyfikowaną metodą BET

Dobór warunków termodynamicznych, adsorbatu i sposobu przygotowania próbki posiada poważny wpływ na wielkość wyznaczonej powierzchni właściwej z izotermy BET [291]. Mając na uwadze znane problemy związane z wyznaczaniem powierzchni właściwej węgli przeznaczonych dla potrzeb koksownictwa, autor przyjął sobie za cel wykazanie, jaką część stenowi zewnętrzna powierzchnia właściwa, określona wzorem (3.36) w stosunku do powierzchni właściwej, wynikającej z dostępności czynnika adsorbującego się w stałych, niekoniecznie typowych warunkach termodynamicznych, które w przypadku izo-

termy BET wynoszą 78-89 K dla azotu lub helu w zakresie ciśnień względnych $\frac{p}{p_o}$ = 0,05-0,35 [283, 291-292, 305]. Oznaczenia przeprowadzono w typowej aperaturze typu objętościowego, która opisana jest w pracach [291, 306].

Forma liniowa izotermy BET:

$$\frac{\frac{p}{p_o}}{V_m(1 - \frac{p}{p_o})} = \frac{1}{S_{BET}\frac{d}{S_c}} + \frac{d-1}{S_{BET}\frac{d}{S_c}}\left(\frac{p}{p_o}\right) \qquad (3.38)$$

umożliwia określenie zmian ilości zaadsorbowanej substancji pod ciśnieniem równowagowym, a po wyznaczeniu stałych równania liniowego oblicza się dwie niewiadome: S_{BET} oraz $d(S_c$ jest znane dla danego adsorbatu).

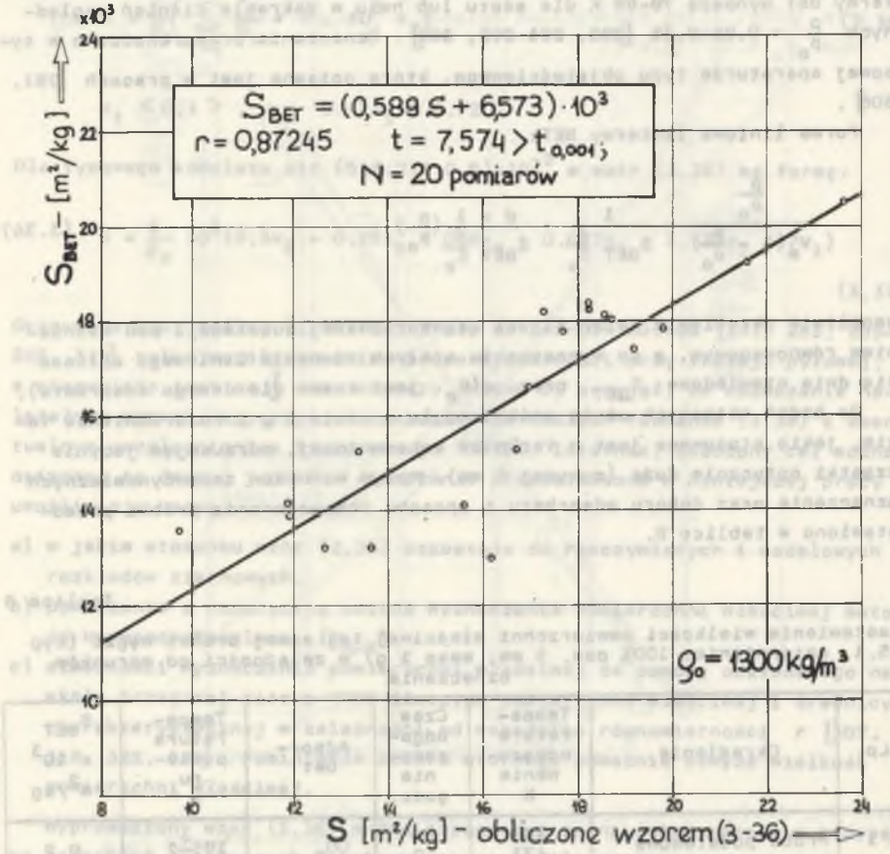
Do badań wstępnych użyto próbki węgla o masie 1 g i rozdrobnieniu takim, jakie stosowane jest w technice koksowniczej, odrzucając jedynie cząstki optycznie duże (powyżej 5 mm). Wpływ warunków termodynamicznych oznaczenia oraz doboru adsorbatu i sposobu przygotowania próbki przedstawiono w tablicy 8.

Tablica 8

Zestawienie wielkości powierzchni właściwej tej samej próbki węgla (typ 35.1, uziarnienie: 100% pon. 5 mm, masa 1 g) w zależności od warunków oznaczania

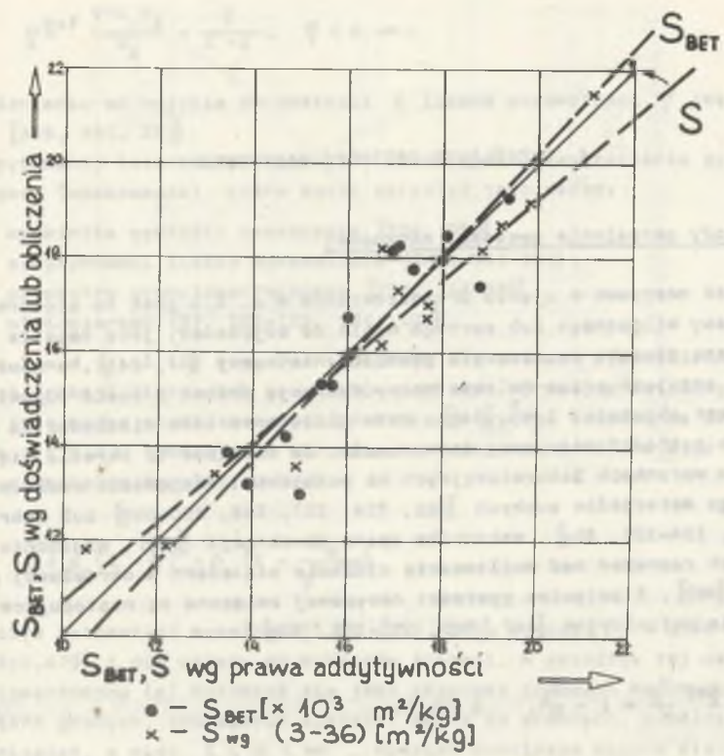
Lp.	Określenie	Temperatura odgazowania K	Czas odgazowania godz.	Adsorbat	Temperatura pomiaru K	S_{BET} x 10^3 m^2/kg
1	Próba podstawowa	383 473	24 2	CO_2	195±2	0,2
2	Lp. 1 odgazowana po I pomiarze	473	2	CO_2	195±2	3,1
3	Lp. 2 odgazowana po II pomiarze	473	2	CO_2	195±2	1,6
4	Próbka podstawowa	383 473	24 2	C_2H_5Cl	273±0,5	21,4
5	Lp. 4 odgazowana po I pomiarze	473	2	C_2H_5Cl	273±0,5	19,8
6	Lp. 5 odgazowana po II pomiarze	473	2	C_2H_5Cl	273±0,5	20,6

Odgazowanie próbki prowadzono albo w suszarce próżniowej (czas 24 godziny, 1,33 Pa), albo w aparaturze BET (czas 2 godziny, 0,07-0,12 Pa). Z wyników przedstawionych w tablicy 8 ustalono następującą procedurę oznaczania: wstępne suszenie próbki w temperaturze 110°C w ciągu 24 godzin



Rys. 22. Porównanie wielkości powierzchni właściwej wyznaczonej zmodyfikowaną metodą BET i powierzchni właściwej zewnętrznej

w suszarce próżniowej, desorpcję próżniową w aparaturze BET w temperaturze 200°C aż do osiągnięcia próżni rzędu 0,133 Pa (10^{-4} mm Hg), pomiary izotermy BET w temperaturze 0°C, stosowanie chlorku etylowego jako adsorbatu. W tych warunkach przeprowadzono 20 oznaczeń węgli typu 35.1 i 33 dla trzech różnych rozdrobnień, w tym 9 mieszanek o składzie odpowiednio 25% i 75% oraz 5 mieszanek o składach równych, wynoszących po 50%. Na rys. 22 przedstawiono porównanie otrzymanych wyników oznaczania powierzchni właściwej metodą BET z wyliczonymi ze wzoru (3.36). Z kolei na rys. 23 pokazano porównanie powierzchni właściwej wyznaczonej obiema metodami z wartościami wynikającymi z prawa addytywności liniowej wg wzoru (3.3). Z rys. 22 wynika, że zależność jest liniowa na poziomie istotności 0,001 (prawdopodobieństwo 99,9%). Jednakże zasadniczą różnicę jest fakt, że w przybliże-



Rys. 23. Porównanie powierzchni właściwej wyznaczonej zmodyfikowaną metodą BET oraz wg wzoru (3.36) z obliczonymi wg prawa addytywności liniowej

niu powierzchnia właściwa oznaczona metodą BET jest 10^3 razy większa niż wyliczona wg wzoru (3.36). Relacje te są do przyjęcia, mając na względzie, że różnica pomiędzy powierzchnią właściwą wyznaczoną klasyczną metodą BET a wyznaczoną z ciepła zwilżania metanolem jest rzędu 10^2 [305]. Rysunek 23 i jego analiza statystyczna wykazują, że powierzchnia właściwa jest wielkością addytywną, przy czym różnice wyrazu wolnego i współczynnika kierunkowego w stosunku do prostej tożsamości są w obu przypadkach nieistotne z prawdopodobieństwem 95%. W tan sposób potwierdzono, że powierzchnia właściwa obliczona wg wzoru (3.36) wyznacza powierzchnię właściwą zewnętrzną określonej funkcji rozkładu ziarnowego.

4. OKREŚLANIE GĘSTOŚCI NASYPOWEJ

4.1. Metody określania gęstości nasypowej

Gęstość nasypowa w ujęciu przedstawionym w p. 1.3 jest to stosunek ilości masy wilgotnego lub suchego węgla do objętości, jaką masa ta zajmuje. Znane sposoby wyznaczania gęstości nasypowej [37, 241], a nawet kryteria przyjęte przez Polskie Normy wymagają próbek o masie odpowiadającej nawet objętości 1 m^3 [349]. Duża ilość materiału niezbędna do wyznaczania gęstości nasypowej spowodowała, że wielkość tę określa się pośrednio w warunkach laboratoryjnych na podstawie: znajomości rozkładu ziarnowego materiałów suchych [122, 324, 337, 345, 350-358] lub mokrych [37, 121, 124-126, 354], wskaźnika oporu penetracji [359], względnie teoretycznych rozważań nad możliwością ułożenia się ziarn w określonej przestrzeni [360]. Z pojęciem gęstości nasypowej związane są następujące określenia definicyjne [247, 345, 351-352, 354]:

$$\varepsilon \stackrel{def}{=} \frac{V_p}{V} = 1 - \frac{V_z}{V}, \qquad \varepsilon \in \langle 0,1 \rangle \tag{4.1}$$

przy czym porowatość ε związana jest z gęstością ϱ_o i gęstością nasypową ϱ [345]:

$$\varrho = \varrho_o(1 - \varepsilon) + \varrho_p\varepsilon. \tag{4.2}$$

Jeżeli przestrzenie ziarnowe wypełnione są powietrzem ($\varrho_p \cong 1{,}2$ kg/m^3), wówczas drugi człon równania (4.2) można pominąć, w wyniku czego otrzymuje się klasyczną postać wzoru do oceny porowatości dowolnych materiałów [247, 308, 345, 354, 357, 359, 361]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\varrho}{\varrho_o}. \tag{4.3}$$

Natomiast w przypadku wypełnienia wodno-powietrznego podaje się wzór [359]:

$$\varrho = \varrho_o(1 - \varepsilon) + 900\varepsilon \tag{4.4}$$

Stosunek objętości przestrzeni wolnych między ziarnami do objętości ziarn określony jest jako liczba porowatości η [345, 351, 352]:

$$\eta \stackrel{def}{=} \frac{V - V_z}{V_z} = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}, \qquad \eta \in \langle 0, \infty \rangle \tag{4.5}$$

W odróżnieniu od pojęcia porowatości ε liczba porowatości η jest addytywna [345, 351, 353].

Z cytowanej literatury wynikają 4 różne sposoby wyznaczania gęstości nasypowej (upakowania), które autor określił jako metody:

1) wskaźnika gęstości upakowania [324, 350],
2) addytywności liczby porowatości [345, 351-353],
3) parametru granulometrycznego [337, 354-358],
4) wielomianowe [37, 121-122, 124, 126].

M e t o d y 1 i 2 mogą być stosowane dla układów wieloskładnikowych wąskich frakcji ziarnowych materiałów suchych. Formalizm matematyczny obu metod jest nader skomplikowany i praktycznie wymaga stosowania metod ETO.

M e t o d a 3 bazuje na uproszczonym równaniu (4.2), a więc dotyczy tylko materiałów (węgli) suchych:

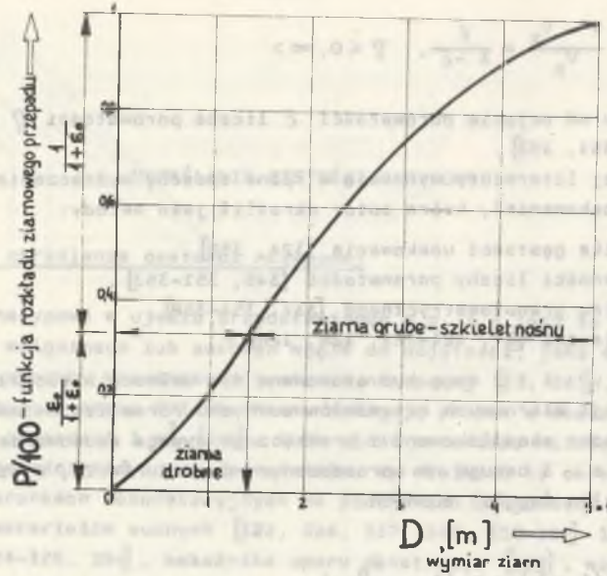
$$\varrho = \varrho_o(1 - \varepsilon) = \varrho_o\left(1 - \frac{\varepsilon_o}{g^{0,14}}\right), \tag{4.6}$$

przy czym porowatość monofrakcji wg [354, 356] wynosi $\varepsilon_o = 0{,}46$ (0,439÷0,475) i nie zależy od wymiarów frakcji. W metodzie tej parametr granulometryczny (g) wyznacza się jako stosunek średnich wagowych wymiarów ziarn grubych, tworzących szkielet nośny do drobnych, wypełniających ten szkielet, a więc $1 \leqslant g < \infty$. Podział dowolnego zbioru ziarnowego na dwa zbiory wynika z rys. 24.

M e t o d a 4 wyznacza gęstość nasypową w stanie suchym lub roboczym w zależności od udziałów poszczególnych frakcji ziarnowych w formie wielomianu, którego współczynniki zostały określone podczas eksperymentu planowanego, przy pewnych ograniczeniach normujących skład ziarnowy. Największą popularność zdobyły wzory:

- A. Strugały [37, 121] wykorzystujące formalizm matematyczny pracy [122],
- Ju.Ja. Filonienki i współpracowników [124],
- W.I. Butorina i współpracowników [126].

Na szczególną uwagę zasługuje niepełny wielomian 3 stopnia A. Strugały [37, 121], ponieważ autor podał współczynniki wielomianu w zależności od zawartości wilgoci przemijającej $0\% \leqslant W_{ex}^{(r)} \leqslant 8\%$ z krokiem 2%. Do dalszych rozważań przyjęto elementy, które wykorzystują zarówno metodę parametru granulometrycznego, jak i metodę wielomianową.



Rys. 24. Graficzny podział krzywej (funkcji) rozkładu ziarnowego na dwa zbiory ziarnowe

4.2. Analiza wybranych metod określania gęstości nasypowej i ich aspekt utyliterny

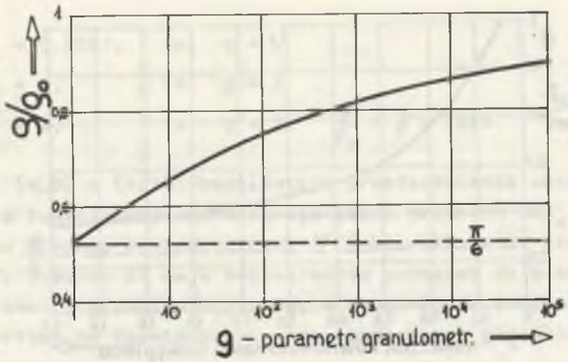
W celu określenia gęstości nasypowej, przyjmując inne założenia niż to proponują autorzy prac cytowanych w p. 4.1, dokonano wnikliwej oceny przydatności metody parametru granulometrycznego i metody wielomianowej w aspekcie możliwości dalszego ich wykorzystania.

M e t o d a p o m i a r u g r a n u l o m e t r y c z n e g o

Jeżeli we wzorze (4.6) podstawi się teoretyczną wartość porowatości monofrakcji wg definicji (4.1), to otrzymujemy zależność słuszną dla układu geometrycznie jednorodnych n kul:

$$\varepsilon_o = \frac{nD_i^3 - n\frac{\pi}{6}D_i^3}{nD_i^3} = 1 - \frac{\pi}{6} = 0{,}47640, \qquad f = 1,$$

$$\frac{\rho}{\rho_o} = 1 - \frac{1 - \frac{\pi}{6}}{g^{0,14}}, \tag{4.7}$$



Rys. 25. Zależność stosunku gęstości od parametru granulometrycznego w zakresie $1 \leqslant g \leqslant 10^5$

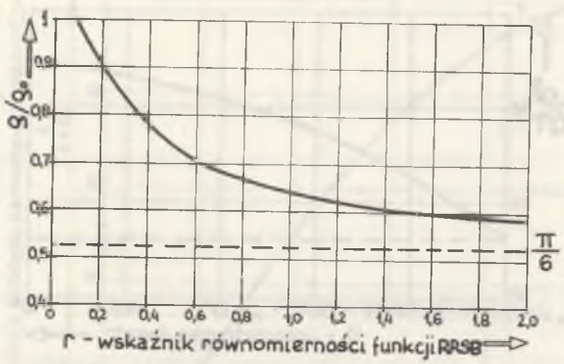
a graficzny obraz równania (4.7) w zależności od wartości parametru granulometrycznego przedstawiono na rys. 25.

Jeżeli do równania (4.7) wprowadzimy parametr granulometryczny rozkładu ziarnowego spełniającego funkcję RRSB z wykorzystaniem definicji niepełnych momentów 1-rzędu (3.19), to otrzymujemy:

$$\frac{\rho}{\rho_o} = 1 - \frac{\left(1 - \frac{\pi}{6}\right)^{0,86}}{\left[\frac{\Gamma\left(\frac{1}{r} + 1\right)}{\ln\left(2 - \frac{\pi}{6}\right)} - 1 \int_0^{\infty} e^{-t}\, t^{\frac{1}{r}}\, dt\right]^{0,14}} \tag{4.8}$$

Z kolei graficzny obraz zależności (4.8) przedstawiono na rys. 26. Niepełną funkcję gamma wyznaczono przez rozwinięcie funkcji podcałkowej w szereg i scałkowanie z dokładnością 10^{-7}.

Jak wynika ze wzoru (4.8), parametr granulometryczny jest niezależny od drugiego parametru funkcji RRSB, a mianowicie średnicy charakterystycznej (D_c). Oznacza to, że pęk równoległych prostych w siatce RRSB będzie posiadać identyczną gęstość nasypową (ρ_o = idem). Wniosek ten jednakże nie znajduje pełnego potwierdzenia doświadczalnego, np. w konfrontacji z wynikami przedstawionymi w pracy [37]. W konsekwencji można więc przyjąć, że metoda parametru granulometrycznego poniekąd zakłada, że zbiory rzeczywiste spełniają rozkład RRSB w sensie przedstawionym na rys. 17 (rozkłady ziarnowe 1 i 2) i wówczas przestaje obowiązywać wzór (4.8). W przypadku istnienia dwóch zbiorów ziarnowych, o różnych parametrach rozkładu, wygodniej jest wyznaczać parametr granulometryczny jako funkcję stosunku Ψ



Rys. 26. Zależność stosunku gęstości od wskaźnika równomierności funkcji RRSB

arytmetycznych średnic frakcji wymiarowo większej do mniejszej (podobnie jak się to praktykuje w tego rodzaju badaniach [247, 345, 351-353]).

Autor niniejszej pracy wykazał, że istnieją następujące zależności ilościowe:

$$g = \Psi \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_o \Psi - (1 + \varepsilon_o)(\Psi - 1)x_d} = \Psi \frac{1 - \frac{\pi}{6}}{(1 - \frac{\pi}{6})\Psi - (2 - \frac{\pi}{6})(\Psi - 1)x_d} \qquad (4.9)$$

dla $0 \leqslant x_d \leqslant \frac{1 - \frac{\pi}{6}}{2 - \frac{\pi}{6}} = 0{,}3227$

tzn. gdy: $x_d = 0$, to $g = 1$

$x_d = 0{,}3227$, to $g = \Psi$

$\Psi = 1$, to $g = 1$, $\frac{\rho}{\rho_o} = \frac{\pi}{6}$ = idem

oraz

$$g = \Psi(1 + \varepsilon_o) - \varepsilon_o - (1 + \varepsilon_o)(\Psi - 1)x_d = \Psi(2 - \tfrac{\pi}{6}) - 1 + \tfrac{\pi}{6} - (2 - \tfrac{\pi}{6})(\Psi - 1)x_d \qquad (4.10)$$

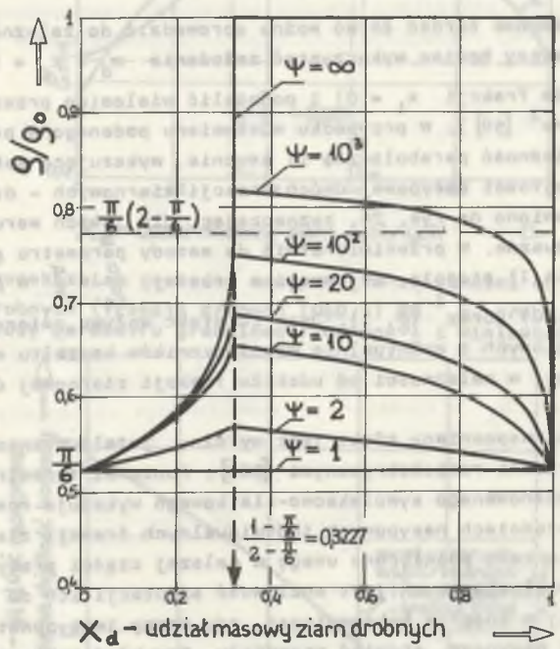
dla $0{,}3227 \leqslant x_d \leqslant 1$,

tzn. gdy: $x_d = 0{,}3227$, to $g = \Psi$

$x_d = 1$, to $g = 1$

$\Psi = 1$, to $g = 1$, $\frac{\rho}{\rho_o} = \frac{\pi}{6}$ = idem.

Zależności (4.9) i (4.10) umożliwiają przedstawienie zmian gęstości nasypowej jako funkcję udziału masowego ziarn drobnych - x_d - w zależności od stosunku średnic arytmetycznych Ψ (cel rozważań), które zobrazowano na rys. 27. Rysunek 27 daje bezpośrednią podstawę do oceny przydatności metody parametru granulometrycznego w stosunku do innych rozważanych metod lub opartych na doświadczeniu (np. podanych w pracach [5, 37, 51]).



Rys. 27. Zależność stosunku gęstości w zależności od udziału masowego ziarn drobnych i stosunku średnic Ψ

Ograniczenie zastosowania metody parametru granulometrycznego wynika z faktów, że:

- w przybliżeniu może być słuszna dla stosunków średnic $1 \leqslant \Psi < 10^2$,
- w rzeczywistości nigdy nie otrzymuje się tak ostro zarysowanego maksimum i jedynie dla udziału ziarn drobnych

$$x_d^* = \frac{1 - \frac{\pi}{6}}{2 - \frac{\pi}{6}} = 0{,}3227,$$

- metoda określa gęstość nasypową tylko materiałów suchych. W literaturze można wprawdzie napotkać prace, w których wyznacza się gęstość nasypową w zależności od zawartości wilgoci, jednakże sposób ten jest dosyć skomplikowany [361] i nie posiada charakteru uniwersalnego; wygodniej jest więc korzystać z metod doświadczalnych. W pracy własnej [362] ujęto funkcję paraboliczną II stopnia ze znanym warunkiem brzegowym zależność gęstości nasypowej od zawartości wilgoci przemijającej.

M e t o d a w i e l o m i a n o w a

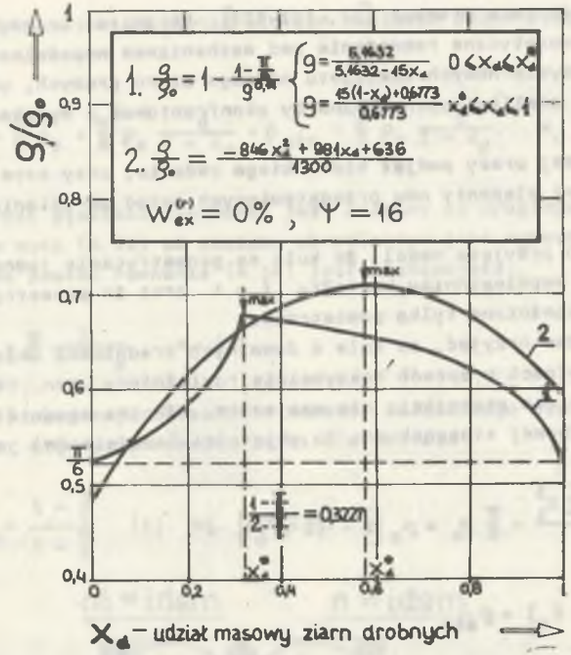
Metody wielomianowe bardzo łatwo można sprowadzić do zależności typu $\frac{\rho}{\rho_o} = f(x_d)$, wystarczy bowiem wykorzystać założenie $x_d + x_g = 1$ (dla pozostałych udziałów frakcji $x_i = 0$) i podzielić wielomian przez gęstość ρ_o (ρ_o = 1300 kg/m^3 [59]). W przypadku wielomianu podanego w pracy [121] otrzymuje się zależność paraboliczną II stopnia, wykazującą maksimum. Porównanie zmian gęstości nasypowej dwóch frakcji ziarnowych - drobnej i grubej - przedstawiono na rys. 28, zaznaczając, dla jakich warunków zależności te są słuszne. W przeciwieństwie do metody parametru granulometrycznego parabola II stopnia nie przecina prostej $\frac{\rho}{\rho_o} = \frac{\pi}{6}$ w punktach o współrzędnych $(\frac{\pi}{6}, 0)$ oraz $(\frac{\pi}{6}, 1)$. Jest to efekt wpływu zmienności gęstości frakcji węglowych i ewentualnie współczynników kształtu na przebieg gęstości nasypowej, w zależności od udziału frakcji ziarnowej drobnej lub grubej.

W szczególności wspomniany efekt jest wyraźny, jeżeli wyznaczymy gęstość nasypową metodami radiometrycznymi [363]. Ponieważ formalna procedura eksperymentu planowanego symplekso-siatkowego wykazuje również istotne różnice w gęstościach nasypowych indywidualnych frakcji ziarnowych, przeto zagadnieniu temu poświęcono uwagę w dalszej części pracy (p. 4.6).

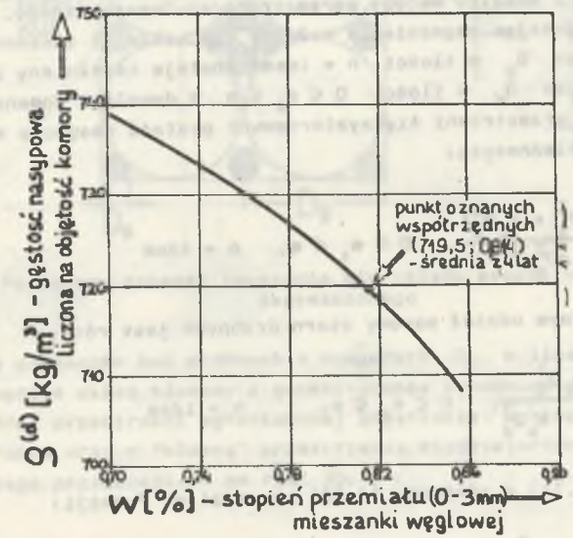
Zaletę metod wielomianowych jest możliwość adaptacji ich do określania gęstości nasypowej w komorze koksowniczej, gdy znany jest punkt o współrzędnych: gęstość nasypowa, stopień przemiału. Przykład taki, stwierdzający bardzo dobrą zgodność danych z praktyką przemysłową, zilustrowano na rys. 29.

4.3. Problem gęstości nasypowej w ujęciu teoretycznym

W metodzie parametru granulometrycznego równanie (4.6) zostało oparte na wynikach pomiarów porowatości różnych materiałów sypkich w specjalnie skonstruowanej do tego celu aparaturze [354-356], a w metodzie wielomianowej współczynniki zostały ustalone na podstawie badań w urządzeniu la-



Rys. 28. Stosunek zmian gęstości nasypowej w zależności od udziału masowego ziarn drobnych (frakcja drobna: (0÷0,5) 10^{-3} m, gruba (3÷5) 10^{-3} m) wg metody parametru granulometrycznego 1 i wielomianowej 2



Rys. 29. Gęstość nasypowa - liczona na objętość użyteczną komory koksowniczej równą 30,3 m^3 - w zależności od stopnia przemiału mieszanki węglowej

boratoryjnym opisanym w pracach [37, 121-122]. Natomiast brakuje opracowań, w których teoretyczne rozważania nad mechanizmem wypełnienia wolnych przestrzeni międzyziarnowych szkieletu nośnego ziarn grubych, ujęte w formę zależności analitycznych, można by skonfrontować z wynikami doświadczeń.

Autor niniejszej pracy podjął się takiego zadania, przy czym do analizy tej wykorzystał elementy obu przedstawionych metod określania gęstości nasypowej.

W rozważaniach przyjęto nadal, że kule są geometrycznie jednorodne (izomorficzne) o współczynniku kształtu $f = 1$ oraz że przestrzenie międzyziarnowe są wypełnione tylko powietrzem.

Początkowo można przyjąć, że kule o dowolnych średnicach układają się w określonej objętości w sposób maksymalnie rozluźniony, tzn. że opisane na nich sześciany nie przenikają się wzajemnie. Wówczas zgodnie z definicją gęstości nasypowej stosunek mas do objętości (sześcianów) jest równy:

$$\varrho = \frac{\frac{\pi}{6}\varrho_o \sum D_i^3}{\sum D_i^3} = \frac{\pi}{6}\varrho_o = \varrho_o\left[1 - (1 - \frac{\pi}{6})\right] =$$

$$= \varrho_o(1 - \varepsilon_o) = \varrho_{min} \qquad (4.11)$$

Dla tak pomyślanego układu ułożenia się kul gęstość nasypowa jest niezależna od wymiarów kul, ponieważ jest stała i wynosi $\varrho/\varrho_o = \frac{\pi}{6} = idem$. Podobna myśl wynika z analizy metody parametru granulometrycznego.

Stopniowo utrudniając zagadnienie załóżmy, że szkielet złożony z ziarn grubych o wymiarach D_g w ilości $n = idem$ zostaje zapełniany ziarnami drobnymi o wymiarach D_d w ilości $0 \leqslant m_i \leqslant m$. W dowolnym momencie wypełniania wolnych przestrzeni międzyziarnowych gęstość nasypowa mieszaniny jest opisana zależnością:

$$\varrho = \frac{\frac{\pi}{6}\varrho_o(nD_g^3 + m_iD_d^3)}{nD_g^3}, \quad 0 \leqslant m_i \leqslant m, \quad n = idem \qquad (4.12)$$

W ujęciu definicyjnym udział masowy ziarn drobnych jest równy:

$$x_d \overset{def}{=} \frac{m_iD_d^3}{nD_g^3 + m_iD_d^3}, \quad 0 \leqslant m_i \leqslant m, \quad n = idem \qquad (4.13)$$

i uwzględnienie (4.13) w równaniu (4.12) prowadzi do funkcji:

$$\varrho = \frac{\pi}{6}\varrho_o(1 + \frac{x_d}{1 - x_d}), \quad x_d \neq 1. \qquad (4.14)$$

Przed wykonaniem działania ujętego nawiasem można dokonać następującego przekształcenia:

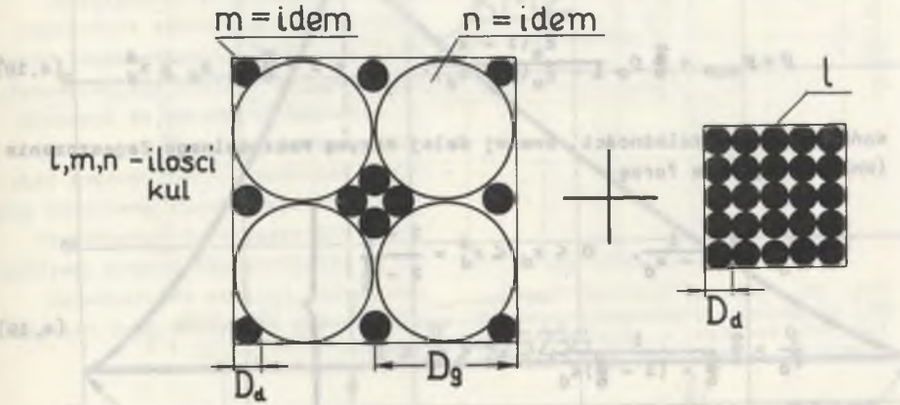
$$\varrho = \frac{\pi}{6}\varrho_o + \frac{\pi}{6}\varrho_o\frac{x_d}{1 - x_d} = \varrho_{min} + \frac{\pi}{6}\varrho_o\frac{x_d}{1 - x_d}, \quad x_d \neq 1, \qquad (4.14')$$

a więc wzrost gęstości nasypowej jest zależny od drugiego składnika sumy (4.14') i w myśl (4.11) od poziomu określonego jako maksymalnie rozluźniony. Końcowa postać równania (4.14) jest następująca:

$$\frac{\varrho}{\varrho_o} = \frac{\pi}{6}\frac{1}{1 - x_d}, \quad x_d \neq 1 \qquad (4.15)$$

Wzór (4.15) pozostaje słuszny do momentu całkowitego wypełnienie wolnych przestrzeni międzyziarnowych, czyli dla udziału

$$x_d^* = \frac{1 - \frac{\pi}{6}}{2 - \frac{\pi}{6}} \quad (tj.\ ok.\ 0{,}3227).$$



Rys. 30. Poglądowy schemat tworzenia się układu geometrycznie maksymalnie zagęszczonego

Następnie dodawanie kul drobnych o wymiarach D_d w ilości $0 \leqslant l_i \leqslant l$ tworzyć będzie układ złożony z geometrycznie wypełnionego szkieletu ziarn grubych oraz przestrzeni ograniczonej objętością, w której znajdują się ziarna drobne wraz z "własną" przestrzenią międzyziarnową. Sens geometryczny tego przedstawiono na rys. 30.

Gęstość nasypowa jest równa:

$$\varrho = \frac{\frac{\pi}{6}\varrho_o(nD_g^3 + mD_d^3 + l_iD_d^3)}{nD_g^3 + mD_d^3}, \quad 0 \leqslant l_i \leqslant 1, \quad \frac{m}{n} = \text{idem} \tag{4.16}$$

i analogicznie do (4.13):

$$x_d \overset{\text{def}}{=} \frac{mD_d^3 + l_iD_d^3}{nD_g^3 + mD_d^3 + l_iD_d^3} \tag{4.17}$$

umożliwia po kilku przekształceniach uzyskanie zależności funkcyjnej:

$$\varrho = \frac{\pi}{6}\varrho_o\left[1 + \frac{\varepsilon_o(1 - x_d)}{1 - \varepsilon_o(1 - x_d)}\right]. \tag{4.18}$$

Przez analogię do równania (4.14') dokonać można również następującego przekształcenia:

$$\varrho = \varrho_{min} + \frac{\pi}{6}\varrho_o\frac{\varepsilon_o(1 - x_d)}{1 - \varepsilon_o(1 - x_d)}, \quad \varepsilon_o = 1 - \frac{\pi}{6}, \quad x_d \geqslant x_d^* \tag{4.18'}$$

Końcowe postać zależności, zwanej dalej Krzywą Maksymalnego Zagęszczenia (KMZ), przybiera formę:

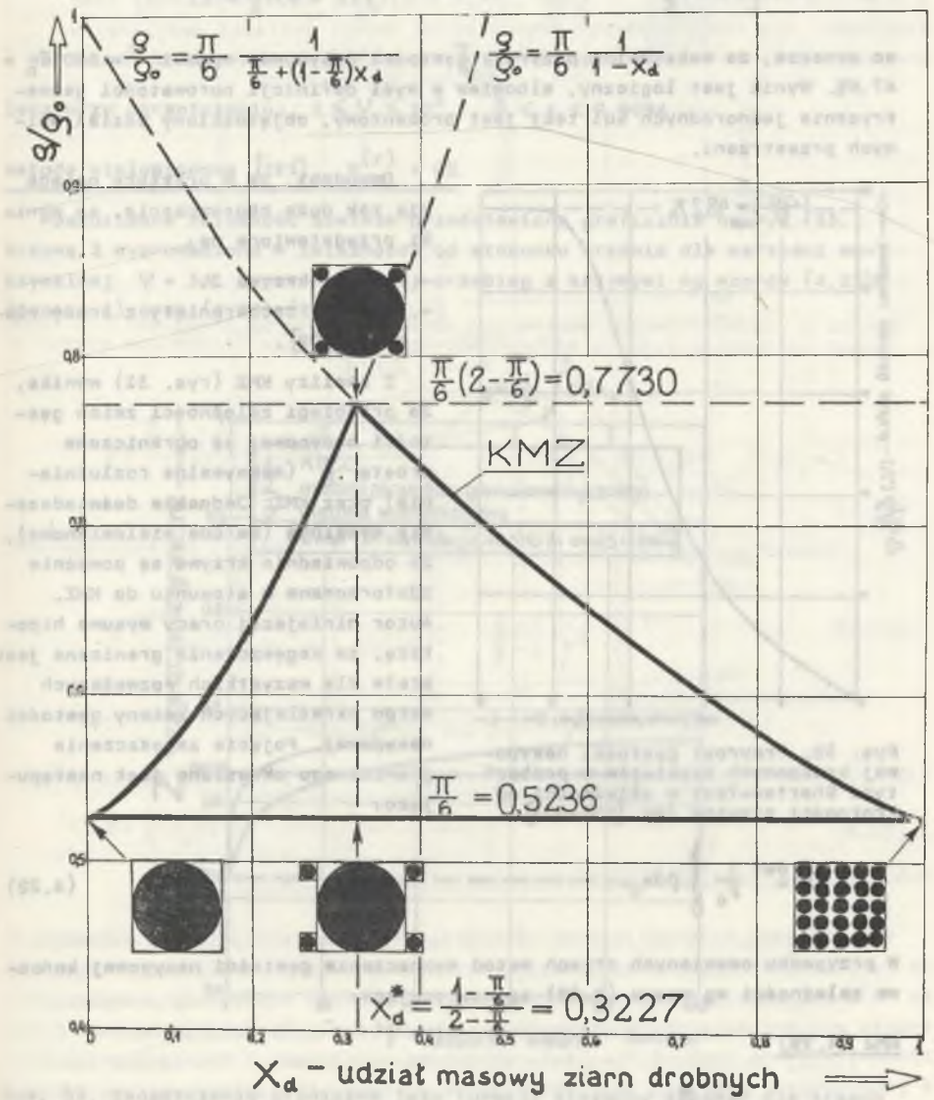
$$\left.\begin{aligned} \frac{\varrho}{\varrho_o} &= \frac{\pi}{6}\frac{1}{1 - x_d}, \quad 0 \leqslant x_d \leqslant x_d^* = \frac{1 - \frac{\pi}{6}}{2 - \frac{\pi}{6}} \\ \frac{\varrho}{\varrho_o} &= \frac{\pi}{6}\frac{1}{\frac{\pi}{6} + (1 - \frac{\pi}{6})x_d}, \quad x_d^* \leqslant x_d \leqslant 1 \end{aligned}\right\} \tag{4.19}$$

Graficzny obraz zależności (4.19) przedstawiono na rys. 31.

4.4. Porównanie metod wyznaczania gęstości nasypowej wg KMZ z metodami: parametru granulometrycznego oraz wielomianową

Krzywa Maksymalnego Zagęszczenia (4.19) jest niezależna od parametru granulometrycznego g czy też stosunków średnic Ψ. Maksimum zagęszczenia wynika z porównania obu wzorów (4.19):

$$\varrho^* = \frac{\pi}{6}\varrho_o(2 - \frac{\pi}{6}) = \frac{\pi}{6}\varrho_o(1 + \varepsilon_o) \tag{4.20}$$

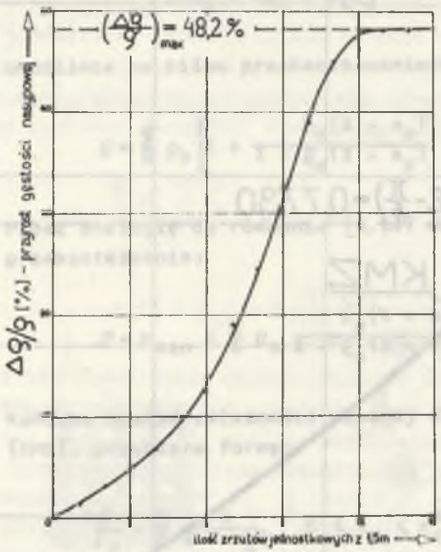


Rys. 31. Graficzna interpretacja Krzywej Maksymalnego Zagęszczenia KMZ

a maksymalne, względne zagęszczenie ziarn wynosi:

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho} = \frac{\frac{\pi}{6}(2 - \frac{\pi}{6}) - \frac{\pi}{6}}{\frac{\pi}{6}} = 1 - \frac{\pi}{6} = \varepsilon_o, \qquad (4.21)$$

co oznacza, że maksymalny przyrost gęstości nasypowej wynosi $\bar{\varrho} = 100\ \varepsilon_o = 47{,}6\%$. Wynik jest logiczny, albowiem w myśl definicji porowatości geometrycznie jednorodnych kul taki jest procentowy, objętościowy udział wolnych przestrzeni.



Rys. 32. Przyrost gęstości nasypowej kruszonych brykietów w próbach typu Shatter-Test w zależności od krotności zrzutów (wg [202-203])

Dowodami, że w praktyce osiąga się tak duże zagęszczenie, są wyniki przedstawione na:

- rys. 1, krzywa 3,
- rys. 32, zaczerpnięty z pracy własnej [202].

Z analizy KMZ (rys. 31) wynika, że przebiegi zależności zmian gęstości nasypowej są ograniczone prostą $\frac{\pi}{6}$ (maksymalne rozluźnienie) oraz KMZ. Jednakże doświadczenie wykazuje (metoda wielomianowa), że odpowiednie krzywe są poważnie zdeformowane w stosunku do KMZ. Autor niniejszej pracy wysuwa hipotezę, że zagęszczenie graniczne jest stałe dla wszystkich rozważanych metod określających zmiany gęstości nasypowej. Pojęcie zagęszczenia granicznego określone jest następująco:

$$z \overset{def}{=} \frac{1}{\varrho_o}\int_0^1 \varrho\, dx_d. \qquad (4.22)$$

W przypadku omawianych trzech metod wyznaczenia gęstości nasypowej końcowe zależności wg wzoru (4.22) są następujące:

KMZ (4.19)

$$z = \frac{\frac{\pi}{6}}{1 - \frac{\pi}{6}} \ln(2 - \frac{\pi}{6}) = 0{,}6322033 = const \qquad (4.23)$$

metoda parametru granulometrycznego (4.7) z uwzględnieniem (4.9 i 4.10)

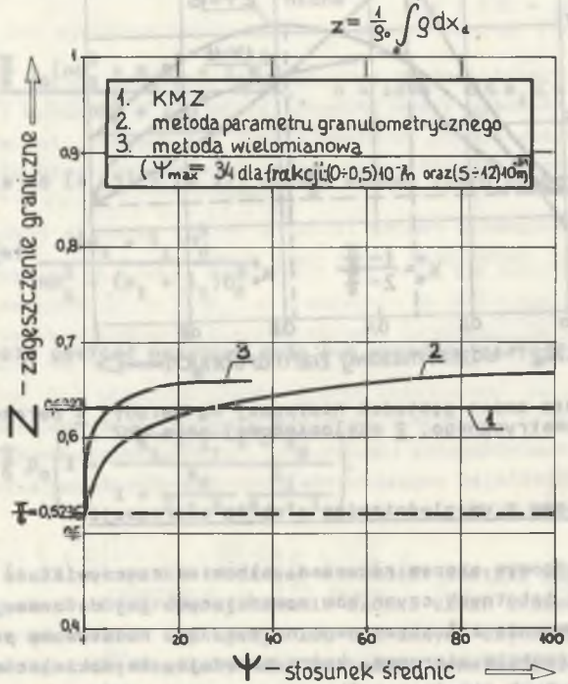
$$z = 1 - \frac{1 - \frac{\pi}{6}}{(2 - \frac{\pi}{6})(\psi - 1)}\left[\frac{(1 - \frac{\pi}{6})(\psi - \psi^{-0{,}14})}{1{,}14} + \frac{\psi^{0{,}86} - 1}{0{,}86}\right] \qquad (4.24)$$

w warunkach brzegowych: $1 \leqslant \psi < \infty$, $\frac{\pi}{6} \leqslant z < 0{,}865$,

lecz przy ograniczeniu: $1 \leqslant \psi \leqslant 10^2$, $\frac{\pi}{6} \leqslant z < 0{,}6694$

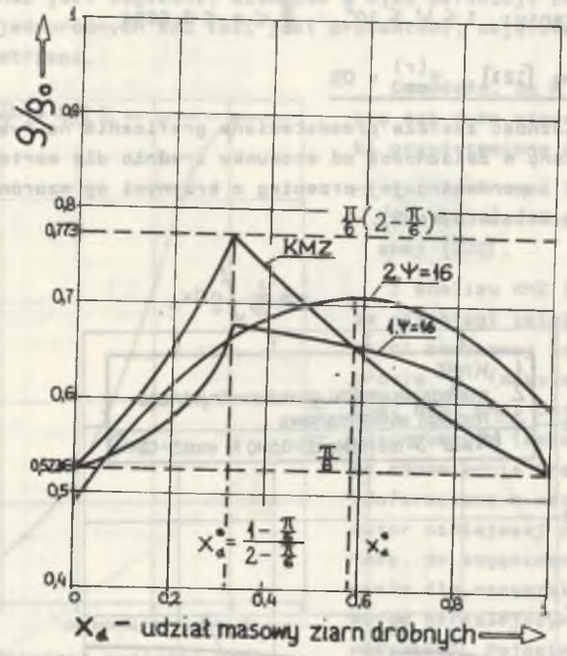
metoda wielomianowa [121], $w_{ex}^{(r)} = 0\%$

Poszukiwana zależność została przedstawiona graficznie na rys. 33. Krzywą 3 wyprowadzono w zależności od stosunku średnic dla wartości maksymalnej $\psi = 34$ i porównano jej przebieg z krzywymi wg wzorów (4.23) (prosta 1) oraz (4.24) (krzywa 2).



Rys. 33. Zagęszczenie graniczne jako funkcja stosunku średnic dla trzech metod określania gęstości nasypowej

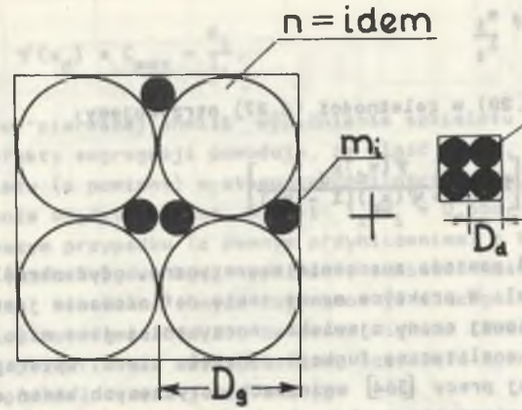
Teza, że zagęszczenie graniczne z = 0,632 jest słuszna, gdy uwzględni się fakt, że obie metody, tj. parametru granulometrycznego i wielomianowa oparte są na doświadczeniu. Stąd też wszystkie współczynniki równań są obciążone błędem. Ograniczając stosunki średnic do realnie występujących w praktyce przemysłowej $\Psi < 10^2$, teza staje się słuszna w całej rozciągłości. Dla rozpatrywanych trzech metod zmiany gęstości nasypowej w przypadku porównywalnych stosunków średnic przedstawiono na rys. 34.



Rys. 34. Zestawienie zmian gęstości nasypowej wg metody: 1 parametru granulometrycznego, 2 wielomianowej oraz KMZ

4.5. Gęstość nasypowa z uwzględnieniem efektów segregacji

KMZ nie jest końcowym etapem rozważań, albowiem rzeczywistość wskazuje, że istnieje szereg istotnych czynników powodujących jej deformację. Wynika to m.in. z porównania zilustrowanego na rys. 34. Podstawową przyczynę wydaje się być segregacja ziarnowa, która powoduje, że szkielet nośny złożony z ziarn grubych nie jest całkowicie wypełniony - tworzą się luki i jednocześnie powstaje objętość złożona tylko z ziarn drobnych (rys. 35). W tym przypadku stałą wielkością jest jedynie ilość ziarn grubych - n - natomiast ilości l_i jak i m_i ziarn drobnych są zmienne. Dla takiego układu gęstość nasypowa jest równa:



Rys. 35. Poglądowy schemat tworzenia się układu geometrycznego, w którym w wyniku segregacji ziarnowej przestrzenie nie zostają całkowicie wypełnione

$$\varrho = \frac{\frac{\pi}{6}\varrho_0 (nD_g^3 + m_i D_d^3 + l_i D_d^3)}{nD_g^3 + l_i D_d^3}, \qquad n = idem \quad 0 \leqslant m_i \leqslant m \quad 0 \leqslant l_i \leqslant l \tag{4.25}$$

Analogicznie do (4.13) i (4.17) udział masowy ziarn drobnych wynosi:

$$x_d \overset{def}{=} \frac{(m_i + l_i)D_d^3}{nD_g^3 + (m_i + l_i)D_d^3} \tag{4.26}$$

i w rezultacie gęstość nasypowa może być wyrażona następująco:

$$\varrho = \frac{\pi}{6}\varrho_0 \left(1 + \frac{\frac{m_i}{m_i + l_i}\frac{x_d}{1 - x_d}}{1 + \frac{x_d}{1 - x_d}\frac{l_i}{m_i + l_i}} \right). \tag{4.27}$$

W równaniu (4.27) wszystkie nieznane wielkości zostały pogrupowane w dwóch wyrażeniach. Dysproporcjonowanie ilości ziarn drobnych $(m_i + l_i)$ jest zależne od efektów segregacji lub też innych czynników (wilgoć, istotnie różnięce się współczynniki kształtu, lokalne opory tarcia, efekt rozklinowujący itd.). Tak rozumując można przyjąć, że stosunek ilości ziarn drobnych znajdujących się w szkielecie nośnym do ilości będących poza nim określa pośrednio efekty segregacji ziarnowej, czyli funkcję podziału ziarn:

$$\varphi(x_d) \overset{def}{=} \frac{m_i}{I_i} \tag{4.28}$$

Podstawiając (4.28) w zależności (4.27) otrzymujemy:

$$\rho = \frac{\pi}{6}\rho_o\left[1 + \frac{\varphi(x_d)x_d}{1 + \varphi(x_d)(1 - x_d)}\right] \tag{4.29}$$

Definicja (4.28) posiada znaczenie teoretyczne, gdyż określa stosunek złożony z ilości kul. W praktyce nawet takie definiowanie jest bardzo niewygodne dla ilościowej oceny zjawiska. Korzystniej jest więc doświadczalnie określić postać analityczną funkcji podziału ziarn. Opierając się na podanych we własnej pracy [364] wnioskach dotyczących badań efektów segregacji ziarnowej mieszanin węglowo-brykietowych, sformułowano następującą postać funkcji podziału ziarn:

$$\varphi(x_d) = Cx_g = C(1 - x_d), \tag{4.30}$$

co oznacza, że wartości funkcji podziału ziarnowego są wprost proporcjonalne do udziału masowego ziarn grubych. Stała C w równaniu (4.30) nosi nazwę stałej podziału ziarn. Im większa jest jej wartość, tym większa ilość ziarn wypełnia szkielet nośny, minimalizując działania efektów segregacji.

W ten sposób powiązanie równań (4.30) i (4.29) wyznacza funkcję zmian gęstości nasypowej, określonej dalej jako KMZS:

$$\frac{\rho}{\rho_o} = \frac{\pi}{6}\frac{1 + C(1 - x_d)}{1 + C(1 - x_d)^2} \tag{4.31}$$

Na podstawie rozważań teoretycznych można wykazać, że stała podziału ziarn mieści się w przedziale: $0 \leqslant C \leqslant C_{max}$, przy czym wartość C_{max} można wyznaczyć określając zagęszczenie graniczne dla funkcji (4.31) wg określenia (4.22) jako:

$$z = \frac{\pi}{6}\left[\frac{1}{2}\ln(1 + C) + C^{-\frac{1}{2}}\operatorname{arctg} C^{\frac{1}{2}}\right] \leqslant 0{,}6322033.$$

Metodą iteracyjną uzyskano wartość (z dokładnością 10^{-6}):

$$C_{max} = 1{,}790916$$

Otrzymany wynik daje pewien pogląd na efekty segregacji, a mianowicie załóżmy w równaniu (4.30):

$$x_d = 0, \quad \varphi(x_d) = C_{max} = \frac{m_i}{I_i},$$

co oznacza, że w "pierwszej chwili" wypełniania szkieletu nośnego przez ziarna drobne efekty segregacji powodują, że ilość ziarn, które nie wypełniają szkieletu (a powinny) w stosunku do ilości ziarn, które wypełniają przestrzenie międzyziernowe, wynosi $I_i/m_i = 0{,}558$. Inaczej określając, w najlepszym przypadku (z pewnym przybliżeniem) z trzech ziarn drobnych tylko (niecałe) dwa będą wypełniały szkielet nośny, a jedno pozostanie poza nim. Działanie innych czynników (w szczególności wilgoci, stosunku średnic) powodować będzie, że coraz większa ilość ziarn drobnych pozostanie poza przestrzenią międzyziarnową szkieletu nośnego. Wynika stąd, że stała podziału ziarn jest funkcją:

$$C = f\left[w_t^{(r)}, \psi\right], \quad 0 \leqslant C \leqslant \sim 1{,}79. \tag{4.32}$$

Funkcja (4.31) wykazuje maksimum dla udziału masowego ziarn drobnych:

$$\left.\begin{aligned} x_d^* &= 1 + \frac{1 - \sqrt{1 + C}}{C} \\ \rho^* &= \frac{\pi}{6}\rho_o\frac{C\sqrt{1 + C}}{2(C + 1 - \sqrt{1 + C})} \end{aligned}\right\} \quad C \neq 0 \tag{4.33}$$

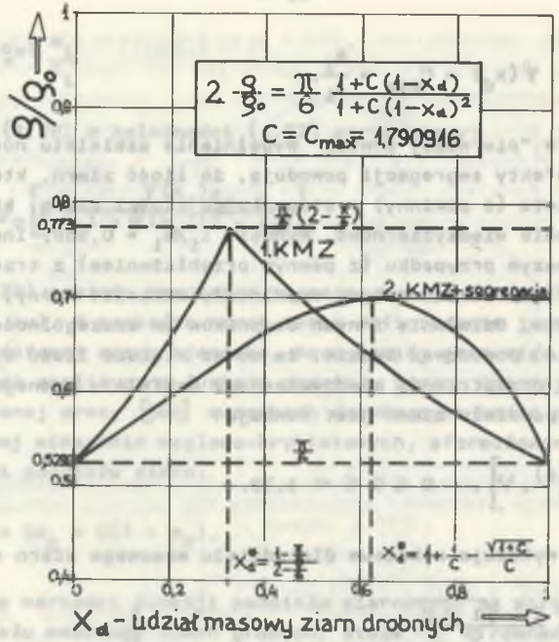
czyli im większe są efekty segregacji - $C \to 0$, tym mniejszy jest przyrost gęstości nasypowej $\rho^* \longrightarrow \frac{\pi}{6}\rho_o$, a w stosunku do KMZ maksimum "przesuwa" w kierunku większego udziału ziarn drobnych. Zależność (4.31) na tle KMZ przedstawiono na rys. 36.

KZMS (rys. 36) znajduje potwierdzenie praktyczne, co ilustrują: rys. 1 (a właściwie jego odbicie lustrzane) oraz rys. 34.

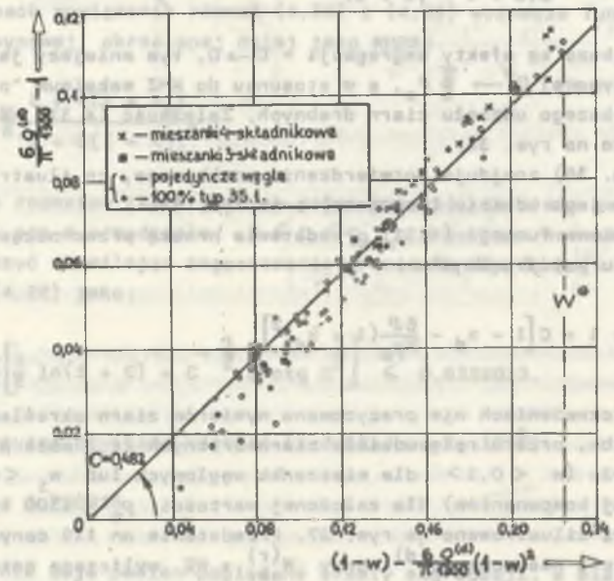
Forma liniowa funkcji (4.31) przedstawia prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych:

$$\frac{6\rho}{\pi\rho_o} - 1 = C\left[1 - x_d - \frac{6\rho}{\pi\rho_o}(1 - x_d)^2\right] \tag{4.34}$$

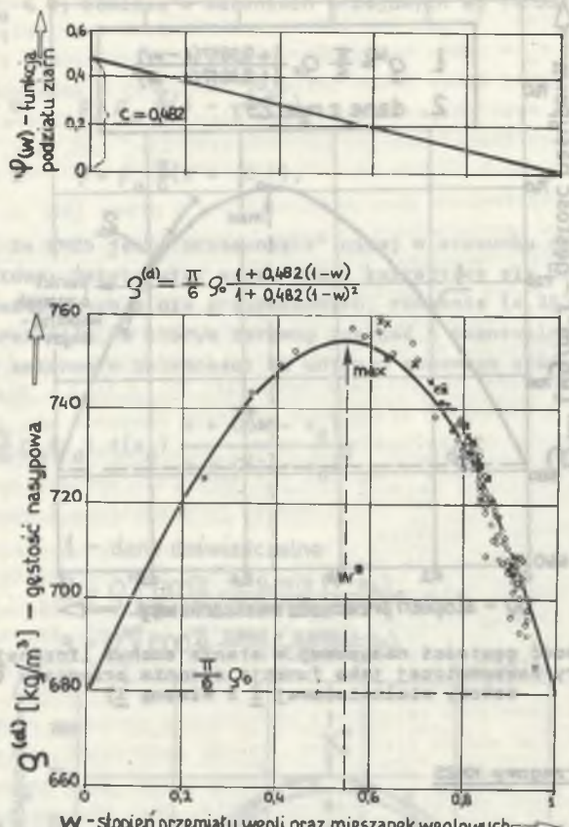
Ponieważ w rozważaniach nie precyzowano wymiarów ziarn określanych jako drobne i grube, przeto rolę udziału ziarn drobnych (x_d) może przejąć stopień przemiału (w $\langle 0{,}1 \rangle$ dla mieszanek węglowych lub w_i $\langle 0{,}1 \rangle$ w przypadku jej komponentów) dla założonej wartości $\rho_o = 1300$ kg/m^3. Przykład taki zilustrowano na rys. 37. Przedstawia on 119 danych, dla których gęstość nasypową $\rho^{(d)}$ przy $w_{ex}^{(r)} = 8\%$ wyliczono metodą wielomianową A. Strugały [121]. Naniesione dane charakteryzują mieszanki węglowe i węgle przygotowane do koksowania w systemie zasypowym (wyniki ba-



Rys. 36. KMZS - Krzywa Maksymalnego Zagęszczenia, uwzględniająca efekt segregacji (zagęszczenie graniczne jest stałe w obu przypadkach i wynosi z = 0,6322)



Rys. 37. Równania prostej (4.34) - dane własne dla systemu zasypowego



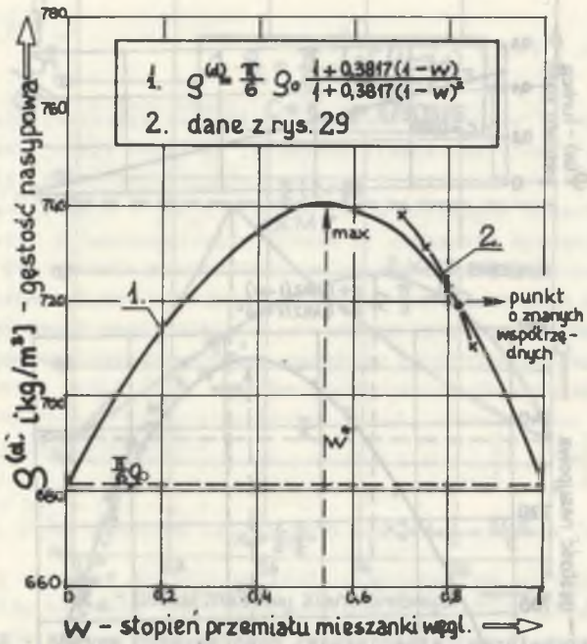
Rys. 38. Zależność gęstości nasypowej w stanie suchym jako funkcja stopnia przemiału - w górnej części rys. przedstawiono przebieg funkcji podziału ziarn

dań jakości koksu przedstawiono w rozdziale 5). Na rys. 38 przedstawiono graficzny obraz zależności (4.31) na tle danych pomiarowych, przy czym w miejsce udziału ziarn drobnych (x_d) podstawiono stopień przemiału - w.

Wartość stałej podziału ziarn (C) jest wyznaczona z prawdopodobieństwem 99,9% ($100\,\varrho^2_{YX} = 94{,}9\%$). Rozważania nad istotnością ewentualnie powstającego wyrazu wolnego formy liniowej (4.34) przedstawiono w p. 4.6. Powracając do wyznaczania gęstości nasypowej liczonej na objętość użyteczną komory koksowniczej (rys. 39), można wykazać przydatność zależności (4.31) lub (4.34) do tego celu.

Dla danych (średnia z 4 lat) $\varrho^{(d)} = 719{,}5$ kg/m^3, w = 0,814 otrzymujemy:

C = 0,3817, $w^* = 0{,}54$ (rys. 39).



Rys. 39. Zależność gęstości nasypowej w stanie suchym liczonej na objętość użyteczną komory koksowniczej jako funkcja stopnia przemiału (porównanie metody wielomianowej 2 z własną 1)

4.6. Problem brzegowy KMZS

Nie jest wykluczone, że analizując formę liniową równania (4.34) pojawi się wyraz wolny - C_o - istotnie różny od 0. Sytuacja taka zaistniała w trakcie analizy danych przedstawionych na rys. 37. W statystycznym sensie równania (4.31) oraz (4.33) powinny przedstawiać się następująco:

$$\frac{\varrho}{\varrho_o} = \frac{\pi}{6}\frac{1 + C_o + C(1 - x_d)}{1 + C(1 - x_d)^2} \tag{4.35}$$

oraz

$$x_d^* = 1 + \frac{1 + C_o - \sqrt{(1 + C_o)^2 + C}}{C}, \qquad C \neq 0$$

$$\varrho^* = \frac{\pi}{6}\varrho_o \frac{C\left(\sqrt{(1 + C_o)^2 + C} - C_o\right)}{2\left[C + (1 + C_o)^2 - (1 + C_o)\sqrt{(1 + C_o)^2 + C}\right]} \tag{4.36}$$

Ponieważ $C_o \leqslant 0$, wówczas w warunkach brzegowych wg (4.35) gęstość nasypowa wynosi:

$$x_d = 0 \qquad \varrho = \varrho_o \frac{\pi}{6}\left(1 - \frac{|C_o|}{1 + C}\right),$$

$$x_d = 1 \qquad \varrho = \varrho_o \frac{\pi}{6}\left(1 - |C_o|\right),$$

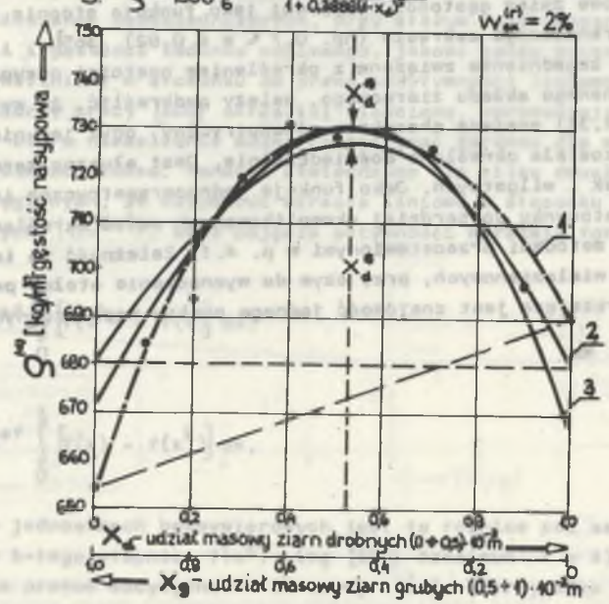
co oznacza, że KMZS jest "przesunięte" niżej w stosunku do prostej $\varrho = \frac{\pi}{6}\varrho_o$ = idem. Jeżeli więc wyraz wolny kształtuje się pod wpływem czynników systematycznych a nie przypadkowych, równanie (4.35) powinno się zastąpić wyrażeniem, w którym zarówno gęstość i ewentualnie współczynniki kształtu są zmienne w zależności od udziału masowego ziarn drobnych:

$$\varrho = \frac{\pi}{6}\varrho_o(x_d)\, f(x_d)\, \frac{1 + C(1 - x_d)}{1 + C(1 - x_d)^2} \tag{4.37}$$

1. - dane doświadczalne

2. - $\varrho^{(d)} = 1300\frac{\pi}{6}\frac{1 + 0{,}2879\,(1 - x_d)}{1 + 0{,}2879\,(1 - x_d)^2}$

3. - $\varrho^{(d)} = 1300\frac{\pi}{6}\frac{0{,}9815 + 0{,}3888(1 - x_d)}{(1 + 0{,}3888(1 - x_d)^2}$



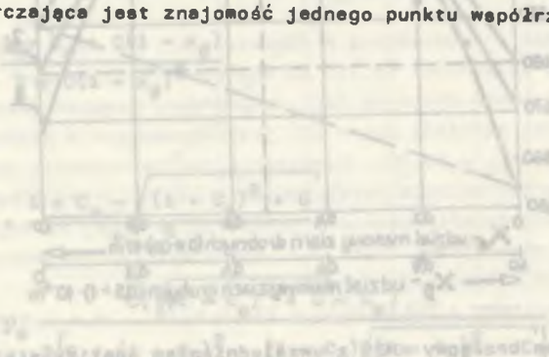
Rys. 40. Problem brzegowy KMZS z uwzględnieniem analizy statystycznej - dane: [51]

Zależność (4.37) jest już bardziej skomplikowana, albowiem nieznane są funkcje $\varrho_o(x_d)$ oraz $f(x_d)$. Jak dalece możliwe jest przyjęcie, że $\varrho_o(x_d) \cdot f(x_d) = \varrho_o = idem$, najdogodniej jest przeanalizować to dla przypadków laboratoryjnej oceny zmian gęstości nasypowej w zależności od udziałów masowych wyselekcjonowanych klas ziarnowych. W literaturze jest bardzo wiele takich przykładów [5, 51, 110-117, 124, 148, 345, 364] (także rys. 28).

Na rys. 40 przedstawiono dane doświadczalne z pracy [51] po dokonaniu niezbędnej analizy statystycznej. Krzywa 1 przedstawia dane doświadczalne, 2 KMZS wg (4.31), natomiast 3 wg (4.35), a więc z uwzględnieniem wyrazu wolnego C_o. W tym przypadku wyraz wolny jest nieistotny (z prawdopodobieństwem 95%) i wystarczająca jest aproksymacja danych (100 ϱ^2_{YX} = 69,4%, prawdopodobieństwo 99,9%) zależnością podstawową, tj. (4.31). W tym przypadku analiza statystyczna wykazała, że $\varrho_o(x_d) \cdot f(x_d) = 1300$ kg/m^3, pomimo że w warunkach brzegowych gęstości nasypowe obu frakcji ziarnowych różnią się od wielkości $\frac{\pi}{6}$ 1300 = 680,7 kg/m^3. Stosunek średnic Ψ, skład petrograficzny frakcji i też zawartość popiołu będą wpływać na zmienność gęstości ϱ_o, natomiast sposób rozdrabniania i wydzielania ziarn - na współczynnik kształtu f.

W praktyce koksowniczej nie zachodzi potrzeba wyznaczania gęstości nasypowej w całym udziale zmienności stopnia przemiału w skali $\langle 0,1 \rangle$, w związku z czym problem brzegowy KMZS przestaje istnieć. Znane są nawet zależności liniowe zmian gęstości nasypowej jako funkcje stopnia przemiału słuszne w ograniczonym zakresie (np. $0,7 \leqslant w \leqslant 0,82$) [365].

Podsumowując zagadnienia związane z określaniem gęstości nasypowej w zależności od znanego składu ziarnowego, należy podkreślić, że wyprowadzona relacja (4.31) posiada charakter półempiryczny, gdyż jedynie funkcja podziału ziarn została określona doświadczalnie. Jest słuszna zarówno dla węgli suchych jak i wilgotnych. Jako funkcja jednoparametryczna istotnie wyróżnia się w stosunku do bardziej skomplikowanych metod określania gęstości nasypowej metodami przedstawionymi w p. 4.1. Zależność ta integruje całą gamę metod wielomianowych, przy czym do wyznaczenie stałej podziału ziarn (C) wystarczająca jest znajomość jednego punktu współrzędnych.



5. WPŁYW SKŁADU, ROZDROBNIENIA I GĘSTOŚCI ŁADUNKU MIESZANKI WĘGLOWEJ NA JAKOŚĆ KOKSU

5.1. Aktywność węgli w dwuskładnikowych mieszankach węglowych

Zasady zestawiania mieszanek węglowych, omówione w p. 1.2, sprowadzają się do mniej lub bardziej precyzyjnych wytycznych technologicznych. Do tej pory nie udało się sprowadzić problemu do ujęcia analitycznego, uwzględniającego podstawowe różnice wynikające z systemów obsadzania komór koksowniczych.

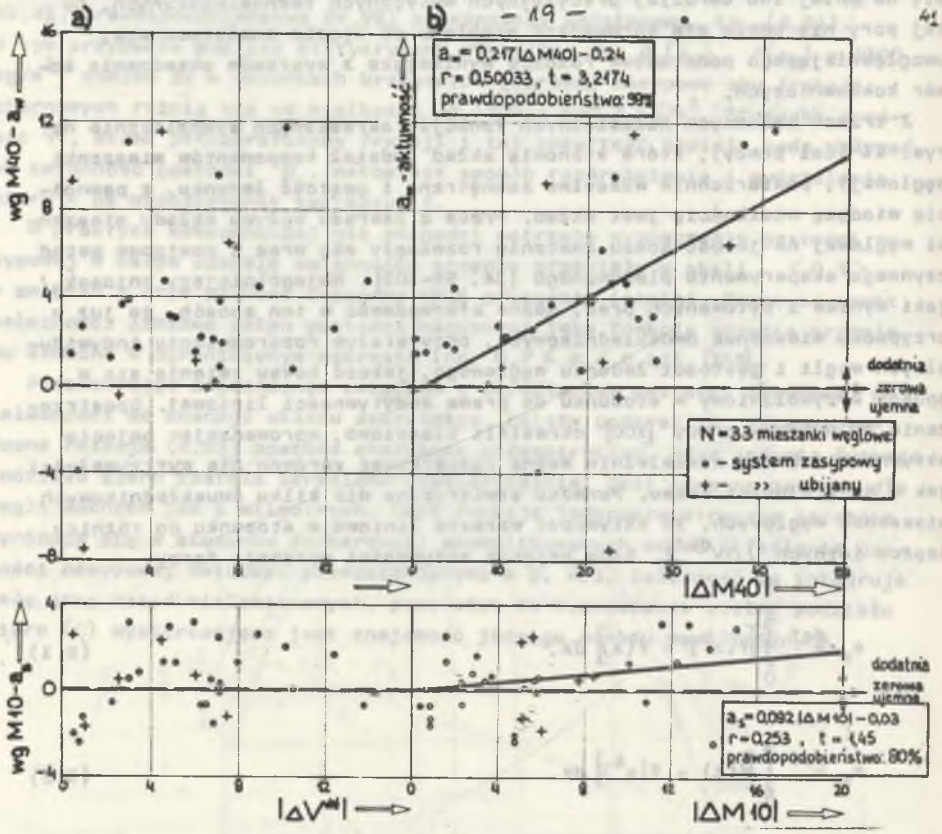
Z trzech zmiennych niezależnych funkcji, określonych symbolicznie na rys. 11 (cel pracy), które stanowią skład (udział komponentów mieszanki węglowej), powierzchnia właściwa zewnętrzna i gęstość ładunku, z pewnością wiodącą wielkością jest skład. Prace z zakresu wpływu składu mieszanki węglowej na jakość koksu znacznie rozwinęły się wraz z postępem metod czynnego eksperymentu planowanego [34, 98-103]. Najogólniejszy wniosek, jaki wynika z cytowanych prac, można sformułować w ten sposób, że już w przypadku mieszanek dwuskładnikowych, przy stałym rozdrobnieniu indywidualnych węgli i gęstości ładunku węglowego, jakość koksu zmienia się w sposób krzywoliniowy w stosunku do prawa addytywności liniowej. Spostrzeżenie to autorzy pracy [100] określili ilościowo, wprowadzając pojęcie aktywności, które niezależnie można rozpatrywać zarówno dla wytrzymałości jak i ścieralności koksu. Ponadto stwierdzono dla kilku dwuskładnikowych mieszanek węglowych, że aktywność wzrasta liniowo w stosunku do różnicy części lotnych $|\Delta V^{def}|$. Sens pojęcia aktywności wyrażają formy:

$$a_w \overset{def}{=} \int_0^1 \left[f(x^k) - f(x) \right] dx, \tag{5.1}$$

$$a_e \overset{def}{=} \int_0^1 \left[f(x) - f(x^k) \right] dx, \tag{5.2}$$

przy czym w jednostkach bezwymiarowych jest to różnica pól zakreślonych wielomianem k-tego stopnia $f(x^k)$ (wg [100] maksimum k = 4) a polem ograniczonym prawem addytywności liniowej $f(x)$. W przypadku gdy k = 1, wówczas węgle nie wykazują aktywności, $a_w = a_e = 0$.

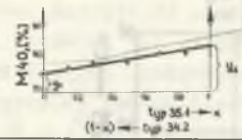
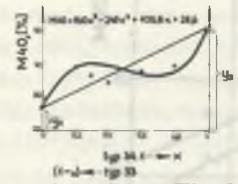
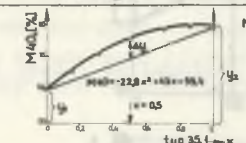
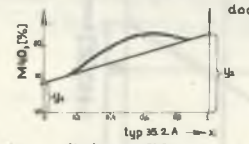
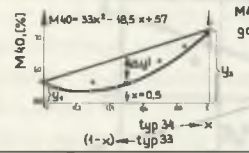
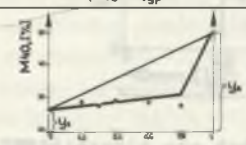
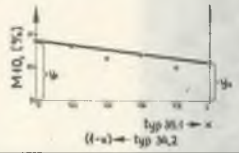
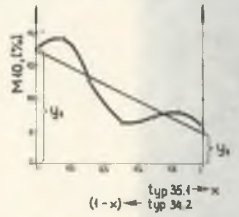
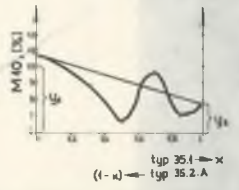
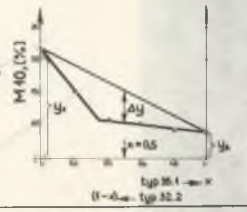
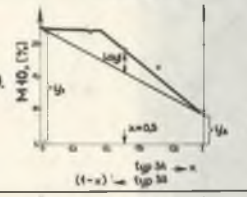
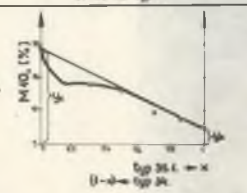
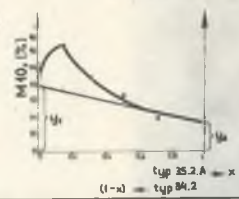
Na podstawie wyników prac w piecu doświadczalnym IChPW, przeznaczonym do koksowania ok. 400 kg mieszanki węglowej, w obu systemach obsadzania komór koksowniczych [366-372], ustalono charakterystyczne typy aktywnośc. węgli, które przedstawiono w tablicy 9. Jak wynika z tablicy 9, aktywność węgli wg definicji (5.1 i 5.2) może wynosić 0 (brak aktywności), pomimo że lokalnie dla określonych składników występują istotne odchylenia od prawa addytywności liniowej zarówno dodatnie jak i ujemne, które się kompensują. Zestawienie to jest również dowodem, że prawo addytywnoś-

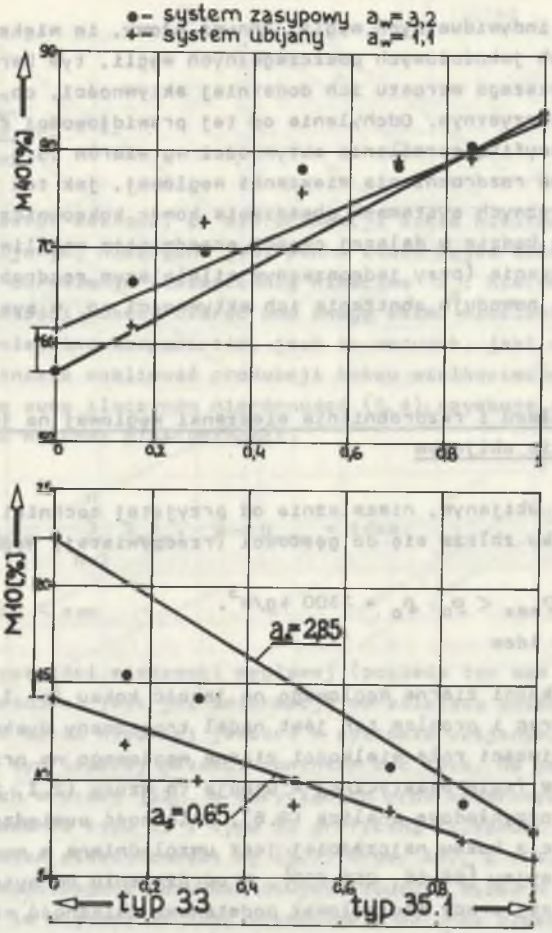


Rys. 41. Aktywność dwuskładnikowych mieszanek węglowych w zależności od: a) różnicy części lotnych $|\Delta V^{daf}|$, b) różnicy wskaźników jakości koksu: $|\Delta M40|$ i $|\Delta M10|$, czyli współczynników kierunkowych prawa addytywności liniowej

WYTRZYMAŁOŚĆ KOKSU

Typy aktywności węgli w mieszankach dwuskładnikowych

	Równania	Rodzaj aktywności
1.	 $M40 = (y_2-y_1)x + y_1$	dane: [368] system: zasypowy szerokość komory: 400 mm węgle spełniają prawo addytywności liniowej, przy braku aktywności $a_w = 0$
2.	 wielomian co najmniej trzeciego stopnia $M40 = f(x^3)$ spełniający warunki: 1° $\int_0^1 [f(x^3)-(y_2-y_1)x-y_1]\,dx=0$ 2° $x=0,\ M40=y_1$ $x=1,\ M40=y_2$ 3° krzywa przechodzi przez dowolną współrzędną (doświadczalną), prócz M40 dla x=0,5	dane: [366] system: ubijany szerokość komory: 450 mm węgle wykazują dodatnie i ujemne odchylenia od prawa addytywności liniowej, w wyniku czego występuje kompensacja aktywności $a_w = 0$
3.	 $M40 = (y_2-y_1)x + y_1 + 4\,\Delta y x(1-x)$ gdy: 1° $\Delta y \geqslant \frac{y_2-y_1}{4}$, $M40 \geqslant y_2$ $1 \geqslant x \geqslant \frac{y_2-y_1}{4\Delta y}$ 2° $\Delta y < \frac{y_2-y_1}{4}$, $y_2 > M40 > y_1$	dane: [372] system: zasypowy szerokość komory: 450 mm węgle wykazują tylko dodatnie odchylenia: $+[4\,\Delta y x(1-x)]$ od prawa addytywności liniowej, przy czym korzystniejszy jest przypadek 1° $a_w > 0$
4.	 dodatnie odchylenia mogą posiadać charakter lokalny	dane: [371] system: zasypowy szerokość komory: 450 mm węgle wykazują dodatnie odchylenia od prawa addytywności liniowej tylko w pewnym zakresie udziałów $a_w > 0$
5.	 $M40 = (y_2-y_1)x + y_1 - 4\lvert\Delta y\rvert x(1-x)$ gdy: 1° $\lvert\Delta y\rvert \geqslant \frac{y_2-y_1}{4}$, $M40 \leqslant y_1$ $0 \leqslant x \leqslant 1-\frac{y_2-y_1}{4\lvert\Delta y\rvert}$ 2° $\lvert\Delta y\rvert < \frac{y_2-y_1}{4}$, $y_2 > M40 > y_1$	dane: [368] system: zasypowy szerokość komory: 450 mm węgle wykazują tylko ujemne odchylenia: $-[4\lvert\Delta y\rvert x(1-x)]$ od prawa addytywności liniowej, przy czym przypadek 1° jest najmniej korzystny $a_w < 0$
6.	 punkty pomiarowe układają się wzdłuż dwóch prostych	dane: [366] system: ubijany szerokość komory: 450 mm węgle zachowują się podobnie jak lp.5, aktywność silnie ujemna $a_w < 0$
7.	 $M10 = (y_2-y_1)x + y_1$	dane: [374] system: zasypowy szerokość komory: 450 mm jak lp.1 $a_s = 0$
8a.	 wg [100] należy spodziewać się: $M10 = f(x^4)$ Jeżeli spełniony jest warunek: $\int_0^1 [f(x^4) - (y_2-y_1)x-y_1]\,dx=0$, wówczas: $a_s = 0$	dane: [370] system: zasypowy, 450 mm węgle wykazują zarówno dodatnie, jak i ujemne odstępstwa od prawa addytywności liniowej. Aktywność może się całkowicie lub częściowo kompensować.
8b.		dane: [370] system: zasypowy, 450 mm przypadek 8a) jest korzystny dla zbliżonych udziałów obu węgli, natomiast 8b) dla udziału dowolnego komponentu w małych ilościach $a_s \neq 0 \quad (a_s \to 0)$
9.	 punkty doświadczalne wyraźniej układają się wzdłuż dwóch prostych niż wg równania: $M10 = (y_2-y_1)x + y_1 - 4\,\Delta y x(1-x)$ chociaż nie można równania tego wykluczyć (dla podobnych przypadków)	dane: [371] system: zasypowy, 450 mm węgle wykazują tylko dodatnie odchylenia od prawa addytywności liniowej. Znane są przypadki, dla których: $M10 \leqslant y_2$ $a_s > 0$
10.	 uwaga jak poprzednio, przy czym równanie paraboliczne posiada postać: $M10 = (y_2-y_1)x + y_1 + 4\lvert\Delta y\rvert x(1-x)$	dane: [368] system: zasypowy, 450 mm węgle wykazują tylko ujemne odchylenia od prawa addytywności liniowej — przypadek bardzo niekorzystny $a_s < 0$
11a.	 odchylenia a) dodatnie b) ujemne mogą posiadać charakter lokalny	dane: [367] system: zasypowy, 400 mm węgle wykazują dodatnie (a) lub ujemne (b) odchylenia tylko w określonym zakresie udziałów $a_s > 0$
11b.		dane: [370] system: zasypowy, 450 mm $a_s < 0$



Rys. 42. Zmniejszenie się dodatniej aktywności mieszanki dwuskładnikowej w wyniku silniejszego rozdrobnienia i zagęszczenia - dane: [5]

ci liniowej jest tylko skrajnym przypadkiem możliwości realnie występujących w praktyce. Ne ogół w całym zakresie udziałów masowych są to zależności nieliniowe, co najmniej drugiego stopnia. Opierając się na sugestiach autorów pracy [100] dokonano analizy statystycznej zależności aktywności wg definicji (5.1 i 5.2) (którą wyznaczono metodą trapezów) od różnicy zawartości części lotnych $|\Delta V^{daf}|$ oraz różnicy wskaźników jakości koksu ($|\Delta M40|$ i $|\Delta M10|$ - rys. 41). Badaniami objęto mieszanki dwuskładnikowe złożone z węgli gazowych, gazowo-koksowych oraz ortokoksowych. Z rys. 41a nie wynika żaden związek pomiędzy aktywnością a różnicą w zawartościach części lotnych, natomiast rys. 41b wskazuje, że istnieje proporcjonalna zależność pomiędzy aktywnością a różnicami w jakości koksu

powstałego z indywidualnych węgli. Innymi słowy, im większa jest różnica we wskaźnikach jakościowych poszczególnych węgli, tym bardziej spodziewać się można większego wzrostu ich dodatniej aktywności, co jest zjawiskiem niezmiernie korzystnym. Odchylenia od tej prawidłowości tłumaczyć można nie tylko specyfiką określenia aktywności wg wzorów (5.1 i 5.2), lecz również zmianą rozdrobnienie mieszanki węglowej, jak też gęstości ładunku węglowego w różnych systemach obsadzania komór koksowniczych. O ile wpływ rozdrobnienia będzie w dalszej części przedmiotem wnikliwych badań, tak wpływ zagęszczenia (przy jednoczesnym silniejszym rozdrobnieniu) na aktywność węgli powoduje obniżenie ich aktywności np. w systemie ubijanym (rys. 42).

5.2. Wpływ składu i rozdrobnienia mieszanki węglowej na jakość koksu w systemie ubijanym

W systemie ubijanym, niezależnie od przyjętej techniki rozdrobnień, gęstość ładunku zbliża się do gęstości (rzeczywistej) węgli:

$$\varrho \rightarrow \varrho_{max} < \varrho_o, \ \varrho_o = 1300 \ kg/m^3. \qquad (5.3)$$
$$\varrho = idem$$

Wpływowi wielkości ziarna węglowego na jakość koksu (p. 1.3-4) poświęcono cały szereg prac i problem ten jest nadal traktowany dyskusyjnie. Nie budzi też wątpliwości rola wielkości ziarna węglowego na przebieg procesów zachodzących w fezie plastycznej - ujmują to wzory (2.1, 2.2, 2.7) oraz (2.3) wraz z przykładową analizą (2.6). Zależność pomiędzy rozdrobnieniem węgli a jakością koksu najczęściej jest uwzględniana w modelach jako związek regresyjny [65-66, 256-259]. W odróżnieniu od cytowanych badań autor niniejszej pracy sformułował podstawową zależność wiążącą udział węgli w mieszance węglowej, przy czym ich rozdrobnienie przedstawił jako powierzchnię właściwą zewnętrzną (wzór (3.36)):

$$S_p x_p > \sum_{n=2}^{n} S_n x_n, \qquad (5.4)$$

zatem słuszne są zależności:

$$S_p x_p + \sum_{n=2}^{n} S_n x_n = S \qquad (5.5)$$

oraz

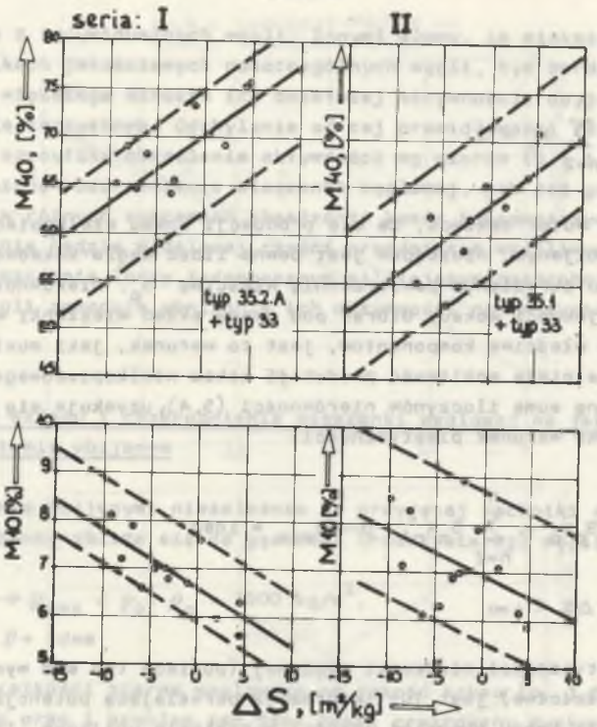
$$x_p + \sum_{n=2}^{n} x_n = 1. \qquad (5.6)$$

W ujęciu tym autor zakłada, że dla produkcji koksu wielkopiecowego, nawet w systemie ubijanym, niezbędna jest pewna ilość węgla koksowego (x_p) o rozdrobnieniu określonym powierzchnią właściwą S_p. Nierówność (5.4) nie informuje o jakości koksu. Biorąc pod uwagę skład mieszanki węglowej oraz powierzchnie właściwe komponentów, jest to warunek, jaki musi być spełniony, aby istniała możliwość produkcji koksu wielkopiecowego. Przenosząc na lewą stronę sumę iloczynów nierówności (5.4), uzyskuje się nową wielkość określoną jako warunek plastyczności:

$$\Delta S = S_p x_p - \sum_{n=2}^{n} S_n x_n, \quad \varrho \rightarrow \varrho_{max} = idem \qquad (5.7)$$

$$-\infty < \Delta S < +\infty$$

Warunek plastyczności mieszanki węglowej (posiada ten sam wymiar co powierzchnia właściwa) jest już informacją określającą potencjalną możliwość produkcji koksu wysokiej jakości w systemie ubijanym. Im wartość ta jest większa, tym lepszej jakości powinien być koks. Na podstawie danych przedstawionych w pracy [51], a dotyczących prób komorowych, sporządzono dla dwóch mieszanek typu 35 i typu 33 graficzną zależność wiążącą jakość koksu z warunkiem plastyczności wg (5.7) (rys. 43). Z rys. 43 wyraźnie wynika, że przedstawione rozumowanie jest słuszne tylko w pewnym sensie. Rzeczywiście, im większą wartość przedstawia warunek plastyczności, tym koks jest lepszej jakości, lecz również dla identycznej wartości ΔS otrzymać można koks jakościowo obejmujący nawet 2 lub 3 klasy gatunkowe. Należy zauważyć, że warunek plastyczności dążyć będzie do wartości maksymalnych, gdy suma iloczynów nierówności (5.4) dążyć będzie do zera. Technologicznie oznacza to wprowadzenie do mieszanki węglowej niewielkiej ilości węgli gazowych praktycznie nierozdrobnionych, tj. o bardzo małej powierzchni właściwej. Kompozycja złożona z ziarn drobnych i ze zbyt grubych w konsekwencji prowadzić będzie do niejednorodności własności koksowniczych mieszanki węglowej, powodując brak homogenizacji w fazie plastycznej, wpływając tym samym na wyraźne pogorszenie jakości koksu. Problem jednorodności własności koksowniczych omówiono w p. 2.1. Ponadto, jak to wynika z rozdziału 4, kompozycja złożona z dużej ilości ziarn drobnych i niewielkiej ziarn grubych (rys. 36) posiadać będzie większą gęstość nasypową niż indywidualne klasy ziarnowe, co wpływa również niekorzystnie na mechaniczne zagęszczenie wsadu [108, 109], a więc zachowanie warunku $\varrho = idem$.



Rys. 43. Wpływ warunku plastyczności ΔS na jakość koksu dla dwóch serii pomiarowych w próbach komorowych

Należy zatem uznać ze słuszną teorię E.M. Burstleina, która w swoich rozwiązaniach technologicznych zapewnia optymalne rozdrobnienie całej mieszenki węglowej, a na efekt ten wpływa rozdrobnienie poszczególnych komponentów. Matematycznym ujęciem przeciwstawnej teorii jest wyrażenie (5.5) - im większa jest powierzchnie właściwa mieszanki węglowej, tym jakość koksu powinna być wyższa. Tak więc dla systemu ubijanego forma równania liniowego (2.11), zwanego dalej kryterium jakości mieszanek węglowych, posiadać będzie postać:

$$\hat{Y} = B_0 + B_1 \Delta S + B_2 S, \quad \rho \to \rho_{max} = \text{idem} \qquad (5.8)$$

W równaniu (5.8) czynnik:

ΔS - odpowiada teorii D.W. van Krevelena,

S - odpowiada teorii przeciwstawnej, E.M. Burstleina.

Szczegółowa analiza danych przedstawionych na rys. 43 wykazała słuszność równania (5.8):

seria I, $M40 = 30{,}13 + 0{,}939\ \Delta S + 2{,}133 S$ $(100 R^2_{Y X_1 X_2} = 96{,}5\%)$

$M10 = 6{,}57 - 0{,}199\ \Delta S$ $(100 r^2_{YX} = 57{,}8\%)$

seria II, $M40 = 25{,}63 + 1{,}034\ \Delta S + 2{,}110 S$ $(100 R^2_{Y X_1 X_2} = 92{,}8\%)$

$M10 = 6{,}91 - 0{,}090\ \Delta S$ $(100 r^2_{YX} = 18{,}3\%)$

z prawdopodobieństwem kolejno: 99%, 99%, 99%, 80%, przy czym średni błąd aproksymacji dla wskaźnika M40 jest rzędu 1,2-2,8%, natomiast dla wskaźnika M10 dużo większy 5,2-10,2%, co dowodzi, zgodnie z uwagami przedstawionymi w 5.1, o "łatwiejszym" prognozowaniu wytrzymałości niż ścieralności koksu.

5.3. Wpływ składu, rozdrobnienia mieszanki węglowej w systemie ubijanym na jakość koksu z uwzględnieniem aktywności komponentów

Stwierdzenie zależności (5.8) na podstawie danych [51] nie upoważnia do jej uogólnienia ze względu na brak możliwości określenia aktywności (wg wzoru (5.2)).

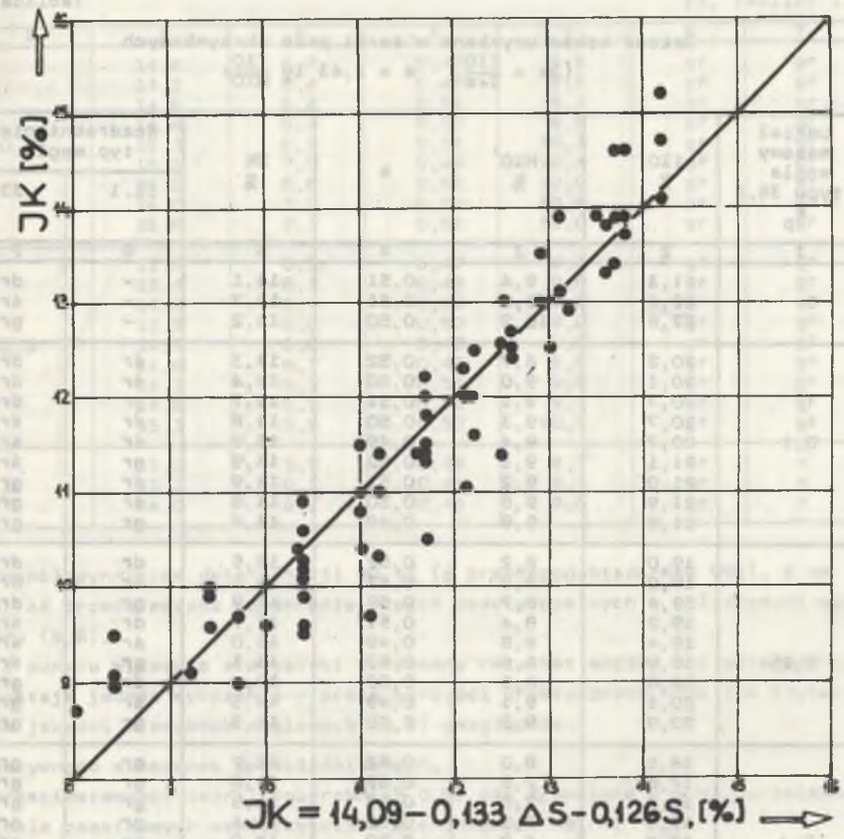
Nadal rozważając słuszność równania (5.8) przeprowadzono serię prób skrzynkowych w systemie ubijanym[x]. Sporządzono mieszankę dwuskładnikową, złożoną z węgla ortokoksowego, typu 35.1 (KWK "Borynia") oraz węgla gazowego typu 33 (KWK "Knurów"). Każdy z komponentów rozdrobniono w ten sposób, aby otrzymać trzy poziomy rozdrobnienia, określone umownie jako gruby, średni, drobny. W tym celu zastosowano kombinowaną metodę rozdrobnienia, wykorzystując techniczne możliwości młynowni zakładu koksowniczego. Odpowiedni przemiał uzyskano przez jednokrotne rozdrobnienie w młynie (przemiał gruby), natomiast średni i drobny przez zastosowanie recyrkulacji II- i III-stopniowej. Ze względu na różną naturalną podatność węgli na rozdrabnianie węgiel ortokoksowy rozdrobnił się silniej niż węgiel gazowy. Podstawowe własności węgli zestawiono w tablicy 10. Z tak przygotowanych węgli sporządzono metodą usypywania stożków mieszanki węglowe, zawierające odpowiedni udział masowy węgla ortokoksowego, z uwzględnieniem wszystkich kombinacji rozdrobnień, tj. 9 możliwości, tworząc tym samym matrycę eksperymentu złożonego z 7 x 9 + 6 = 69 węzłów (wraz z warunkami brzegowymi). Mieszanki węglowe do koksowania przygotowano w ten sposób, że do metalowych, otwartych skrzynek warstwowo - ręcznie ubijając - dozowano uśrednioną mieszankę, aby w stałej objętości zmieściła się jednakowa

[x] Próby skrzynkowe wykonano wspólnie z R. Cieślarem.

Tablica 10

Analiza techniczna węgli

	Umowny poziom rozdrobnienia	Analiza ziarnowa, %						Powierzchnia właściwa m^2/kg
		>10 mm	5-10 mm	3-5 mm	2-3 mm	1-2 mm	0,5-1 mm	<0,5 mm	
1	drobny	0	0	0,4	0,6	9,4	19,0	70,6	24,3
Typ 35.1 W_t^r = 8,0% RI = 78 A^d = 7,5% a = 30% V^{daf} = 29,1% b = 95%	średni	0	4,7	2,8	4,3	16,0	19,1	53,1	19,0
	gruby	5,1	8,6	4,4	5,1	15,6	17,8	43,4	15,8
2	drobny	0	0	0,3	1,8	16,4	25,4	56,1	20,2
Typ 33 W_t^r = 7,5% RI = 50% A^d = 9,0% a = 26% V^{daf} = 35,0% b = -28%	średni	0	1,2	3,7	7,0	27,2	22,5	38,4	14,8
	gruby	0	11,0	6,4	9,6	22,6	18,4	32,0	12,5



Rys. 44. Porównanie jakości koksu (wg wskaźnika JK) uzyskanej doświadczalnie z obliczoną wzorem (5.8') - średni błąd korelacji 3,7%

masa 100 kg. W ten sposób uzyskano stałą gęstość ładunku 1000 kg/m^3. Po zaspawaniu skrzynek wstawiano je do naboju w systemie ubijanym, każdorazowo po trzy skrzynki w tej samej warstwie. Po skończonym cyklu koksowania w ciągu 20 godzin koks z komory wraz ze skrzynkami gaszono w sposób konwencjonalny. Następnie skrzynki otwierano, zawartość pozostawiano w przewiewnym miejscu w celu odparowania nadmiaru wilgoci do poziomu 3-4%. Średni uzysk koksu wynosił U_K = 70%. Po mechanicznym odsianiu frakcji ziarnowej poniżej 20 mm do badań jakości koksu zastosowano skojarzoną próbkę Micum-Iraid (wskaźnik JK [241, 269-270]). Wyniki oznaczeń jakości koksu umieszczono w tablicy 11. Otrzymano równanie:

$$JK = 14{,}09 - 0{,}133\,\Delta S - 0{,}126\,S \qquad (5.8')$$

Tablica 11

Jakość koksu uzyskana w serii prób skrzynkowych
($JK = \frac{I10}{1+m}$, $m = 1{,}43 \lg \frac{I10}{M10'}$)

Udział masowy węgla typu 35.1 x_p	I10 %	M10' %	m	JK %	Rozdrobnienie, typ węgla	
					35.1	33
1	2	3	4	5	6	7
0	21,3	9,4	0,51	14,1	-	dr
	22,2	9,8	0,51	14,7	-	śr
	22,8	10,2	0,50	15,2	-	gr
0,1	20,2	8,7	0,52	13,3	dr	dr
	20,1	9,0	0,50	13,4	śr	dr
	20,7	9,1	0,51	13,7	gr	dr
	20,7	9,3	0,50	13,8	dr	śr
	20,7	9,4	0,49	13,9	śr	śr
	21,1	9,1	0,52	13,9	gr	śr
	21,0	9,2	0,51	13,9	dr	gr
	21,9	9,8	0,50	14,6	śr	gr
	21,8	9,9	0,49	14,8	gr	gr
0,25	19,0	8,2	0,52	12,5	dr	dr
	19,0	8,2	0,52	12,5	śr	dr
	19,4	8,7	0,50	12,9	gr	dr
	19,2	8,4	0,51	12,7	dr	śr
	19,4	8,8	0,49	13,0	śr	śr
	19,9	8,6	0,52	13,1	gr	śr
	18,6	8,3	0,50	12,4	dr	gr
	20,1	9,1	0,49	13,5	śr	gr
	20,9	9,3	0,50	13,9	gr	gr
0,4	18,5	8,0	0,52	12,2	gr	gr
	17,6	7,6	0,52	11,6	gr	gr
	18,2	7,8	0,53	11,9	gr	gr
	17,3	7,5	0,52	11,4	gr	gr
	18,0	8,0	0,50	12,0	gr	gr
	18,8	8,5	0,49	12,6	gr	gr
	17,3	7,5	0,52	11,4	gr	gr
	18,8	8,4	0,50	12,5	gr	gr
	19,4	8,8	0,49	13,0	gr	gr
0,5	17,5	7,6	0,52	11,5	gr	gr
	17,2	7,6	0,51	11,4	gr	gr
	16,8	7,4	0,51	11,1	gr	gr
	16,2	7,2	0,50	10,8	gr	gr
	17,1	7,8	0,49	11,5	gr	gr
	18,2	7,9	0,52	12,0	gr	gr
	16,2	7,2	0,50	10,8	gr	gr
	17,7	7,9	0,50	11,8	gr	gr
	18,5	8,3	0,50	12,3	gr	gr
0,6	16,7	7,1	0,53	10,9	gr	gr
	15,7	6,8	0,52	10,3	gr	gr
	15,9	7,0	0,51	10,5	gr	gr
	15,5	6,9	0,50	10,3	gr	gr
	16,4	7,5	0,49	11,0	gr	gr
	17,1	7,5	0,51	11,3	gr	gr
	15,7	6,9	0,51	10,4	gr	gr
	17,1	7,6	0,50	11,4	gr	gr
	18,0	8,0	0,50	12,0	gr	gr

cd. tablicy 11

1	2	3	4	5	6	7
0,75	14,8	6,7	0,49	9,9	gr	gr
	14,2	6,4	0,49	9,5	gr	gr
	14,6	6,4	0,51	9,7	gr	gr
	14,4	6,4	0,50	9,6	gr	gr
	15,3	6,7	0,51	10,1	gr	gr
	15,5	7,0	0,49	10,4	gr	gr
	15,2	6,6	0,52	10,0	gr	gr
	16,0	7,0	0,51	10,6	gr	gr
	16,6	7,3	0,51	11,0	gr	gr
0,9	13,4	6,3	0,47	9,1	gr	gr
	13,4	6,1	0,49	9,0	gr	gr
	14,4	6,4	0,50	9,6	gr	gr
	13,5	6,0	0,50	9,0	gr	gr
	14,5	6,6	0,49	9,7	gr	gr
	14,8	6,7	0,49	9,9	gr	gr
	14,3	6,3	0,51	9,5	gr	gr
	14,6	6,5	0,50	9,7	gr	gr
	15,3	6,8	0,50	10,2	gr	gr
1	13,0	5,9	0,49	8,7	dr	-
	13,3	6,3	0,46	9,1	śr	-
	14,0	6,7	0,46	9,6	gr	-

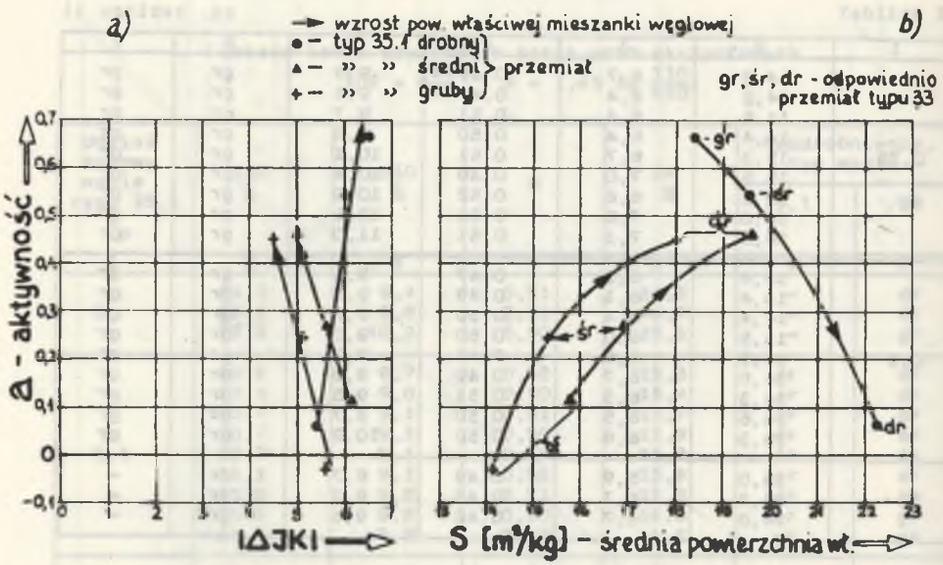
ze współczynnikiem determinacji 90,4% (z prawdopodobieństwem 99%), a na rys. 44 przedstawiono porównanie danych doświadczalnych z obliczonymi wg wzoru (5.8).

Z punktu widzenia statystyki otrzymany rezultat mógłby być ostateczny. Pozostaje jednak wykazanie - prócz korzyści praktycznych - na ile kryterium jakości mieszanek węglowych (5.8) uwzględnia:

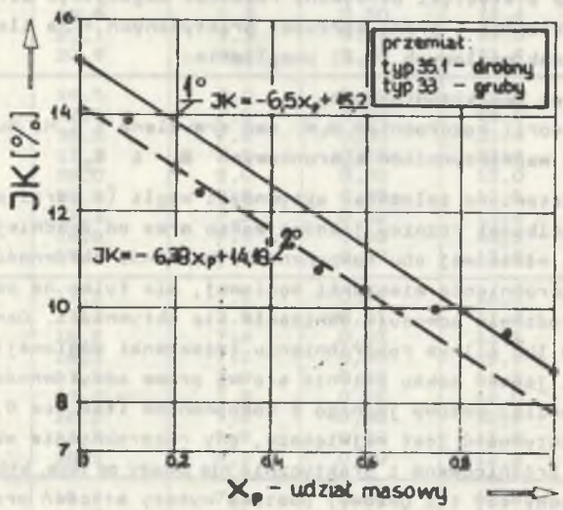
- aktywność mieszanek dwuskładnikowych,
- przeciwstawność teorii rozdrobnień D.W. van Krevelena i E.M. Burstleina (rola cząstkowych współczynników kierunkowych B_1 i B_2).

Na rys. 45 przedstawiono zależność aktywności węgli (z serii prób skrzynkowych) od wielkości różnicy jakości koksu oraz od średniej arytmetycznej powierzchni właściwej obu komponentów. Dodatnia aktywność węgli wzrasta w miarę rozdrobnienia mieszanki węglowej, ale tylko do pewnej granicy. Jej przekroczenie powoduje obniżanie się aktywności. Oznacza to, że przy zbyt słabym lub silnym rozdrobnieniu (mieszanki węglowej) aktywność węgli zanika i jakość koksu zmienia się wg prawa addytywności liniowej ze względu na udział masowy jednego z komponentów (tablice 9, lp. 1 oraz 7). Tak więc aktywność jest największa, gdy rozdrobnienie obu komponentów jest silnie zróżnicowane i praktycznie nie zależy od tego, który z komponentów (węgiel koksowy czy też gazowy) posiada wyższy stopień przemiału.

Pomimo że aktywność występuje z różną intensywnością (efekt nieliniowy), zostaje ona rozdzielona na wszystkie kombinacje rozdrobnień, co sugeruje poprawność modelu liniowego (5.8). Ponieważ nadal mogą istnieć wątpliwości, w jaki sposób liniowe kryterium jakości mieszanek węglowych powoduje linearyzację wielomianów wyższego stopnia (tablica 9), wykonano



Rys. 45. Dodatnia aktywność węgli w zależności od
a) bezwzględnej różnicy jakości koksu (analogia do rys. 41b), b) średniej powierzchni właściwej mieszanki węglowej



Rys. 46. Jakość koksu w zależności od udziału masowego węgla koksowego (próby skrzynkowe)
1° - wg prawa addytywności liniowej, 2° - wg wzoru (5.9) i współczynników (5.8)

szereg obliczeń symulujących związki pomiędzy jakością koksu a składem mieszanki węglowej z uwzględnieniem powierzchni właściwej obu komponentów, tj. węgla koksowego i gazowego. W tym celu jako kryterium jakości mieszanek węglowych złożonych z dwóch składników przyjęto funkcję jednej zmiennej wiodącej - x_p:

$$\hat{Y} = B_o + S_n(B_2 - B_1) + x_p\left[S_p(B_1 + B_2) + S_n(B_1 - B_2)\right]. \qquad (5.9)$$

Postać ta już jednoznacznie wykazuje liniowość ze względu na udział węgla koksowego i wskazuje na brak związków z równaniami umieszczonymi w tablicy 9, niewykluczone nawet, że uwaga ta dotyczy również równania prawa addytywności liniowej (rys. 46).

Cykl obliczeń symulacyjnych wykonano na maszynie cyfrowej Hewlett-Packard, tworząc kompilacyjną bazę wg danych [5, 35, 51, 98, 366-373] i własnych dla następujących założeń:

1 - wzrost stopnia rozdrobnienia indywidualnych węgli typu 35.1 i 33 wpływa korzystnie na jakość koksu, przy czym różnice są większe w przypadku węgli gazowych i praktycznie mało różnięce się w przypadku węgli koksowych [5, 35],

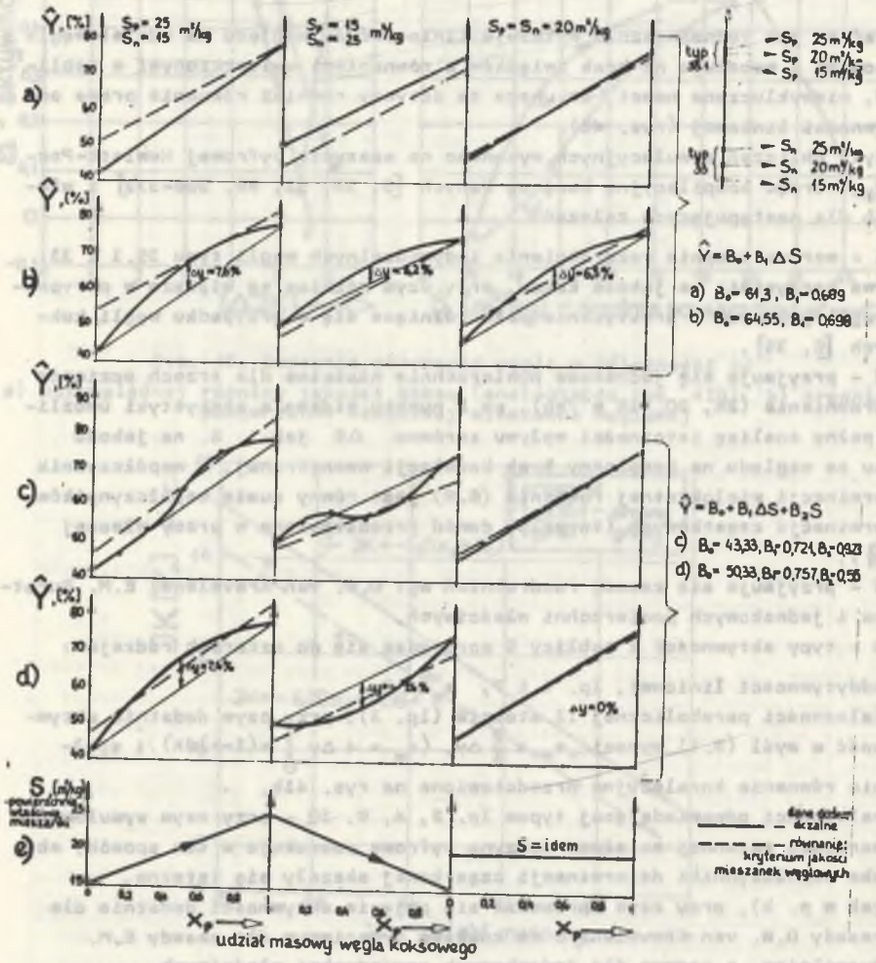
2 - przyjmuje się jednakowe powierzchnie właściwe dla trzech poziomów rozdrobnienia (25, 20, 15 m^2/kg), co z punktu widzenia statystyki umożliwia pełną analizę istotności wpływu zarówno ΔS jak i S na jakość koksu ze względu na kompletny brak korelacji wewnętrznej, a współczynnik determinacji wielokrotnej równania (5.8) jest równy sumie współczynników determinacji częstkowych (formalny dowód przedstawiono w pracy własnej [379]),

3 - przyjmuje się zasadę rozdrobnień wg: D.W. van Krevelena, E.M. Burstleina i jednakowych powierzchni właściwych,

4 - typy aktywności z tablicy 9 sprowadza się do czterech rodzajów:

a) addytywności liniowej, lp. 1 i 7, $a_w = 0$,
b) zależności parabolicznej II stopnia (lp. 3), przy czym dodatnia aktywność w myśl (5.1) wynosi $a_w = \frac{2}{3}\Delta y$, $\left(a_w = 4\,\Delta y \int_0^1 x(1-x)dx\right)$, i spełnia równanie korelacyjne przedstawione na rys. 41b,
c) zależności odpowiadającej typom lp. 2, 4, 8, 10 - przy czym symulowane wartości zmiennej zależnej maszyna cyfrowa poszukuje w ten sposób, aby oba współczynniki determinacji częstkowej okazały się istotne,
d) jak w p. b), przy czym wprowadza się pojęcie aktywności dodatnie dla zasady D.W. van Krevelena i ze znakiem przeciwnym dla zasady E.M. Burstleina, a zerowe dla jednakowych powierzchni właściwych.

Przykładowo rys. 47 jest podsumowaniem całego cyklu obliczeniowego i porównaniem przebiegów zmian jakości koksu uwzględniających poszczególne typy aktywności z wielkościami wyliczonymi z równania (5.9). Jeżeli dla trzech wariantów rozdrobnienie uzyska się dane doświadczalne (rys. 47a),



Rys. 47. Modelowa analiza typów aktywności węgli w porównaniu z prawem addytywności liniowej

podlegające prawu addytywności liniowej, wówczas w równaniu (5.8) czynnik S okazuje się nieistotny, a warunek plastyczności ΔS objaśnia zmienność jakości koksu maksymalnie w 85%. Podobnie jest w przypadku drugim (rys. 47b), w którym obserwuje się stale dodatnią aktywność, a zmienność jakości koksu wyjaśnia warunek plastyczności w ok. 81-83%. W obu przypadkach równanie (5.8) redukuje się do formy:

$$\hat{Y} = B_o + B_1 \Delta S, \quad B_2 = 0 \tag{5.10}$$

i w konsekwencji wg (5.9) do postaci:

$$\hat{Y} = B_o - B_1 S_n + x_p \cdot B_1 (S_p + S_n). \tag{5.11}$$

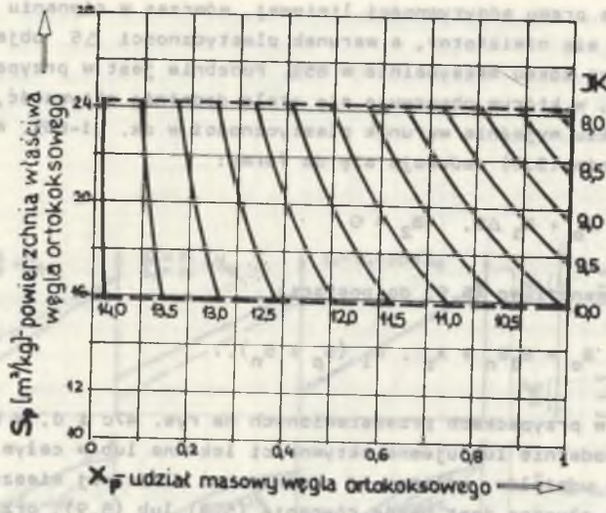
Natomiast w przypadkach przedstawionych na rys. 47c i d, w których obserwuje się dodatnie lub ujemne aktywności lokalne lub w całym zakresie zmienności udziałów, zależne od powierzchni właściwej mieszanki węglowej (rys. 47e) słuszne jest pełne równanie (5.8) lub (5.9), przy czym czynnik powierzchni właściwej mieszanki węglowej jest istotny z prawdopodobieństwem 99%, a równanie (5.8) objaśnia zmienność jakości koksu w 91-93%. Tak więc jeżeli aktywność dodatnia lub ujemna jest wywołana wzrostem lub zmianą powierzchni właściwej mieszanki węglowej w sposób konsekwentny (rys. 45, 46 i rys. 47c i d), słuszne jest kryterium jakości mieszanek węglowych (5.8), przy czym $B_2 \neq 0$. Powracając do tablicy 9, na podstawie przeprowadzonych rozważań ustalono, że nieliniowe zależności jakości koksu jako funkcje udziału węgla koksowego (lub węgla o lepszych własnościach koksowniczych) są wywołane sumaryczną powierzchnią właściwą mieszanki węglowej. W szczególności przykłady przedstawione na rys. 47c i d wyjaśniają, dlaczego stwierdzona w doświadczeniach nieliniowość omawianego związku nie deformuje liniowego kryterium (5.8).

5.4. Interpretacja teorii rozdrobnień w świetle kryterium jakości mieszanek węglowych

Kontynuując rozważania przedstawione w p. 5.3 ($B_2 = 0$ lub $B_2 \neq 0$), warto zastanowić się nad sytuacją, gdy w równaniu (5.8) okaże się, że $B_1 = B_2$. Dokładnie możliwość taka zachodzi w równaniu (5.8) z prawdopodobieństwem niższym niż 99% (wynoszącym 95%). Zatem w myśl (5.9) słuszna jest relacja:

$$JK = 14{,}09 - 0{,}26\, S_p x_p, \tag{5-8''}$$

której graficzny obraz przedstawiono na rys. 48.

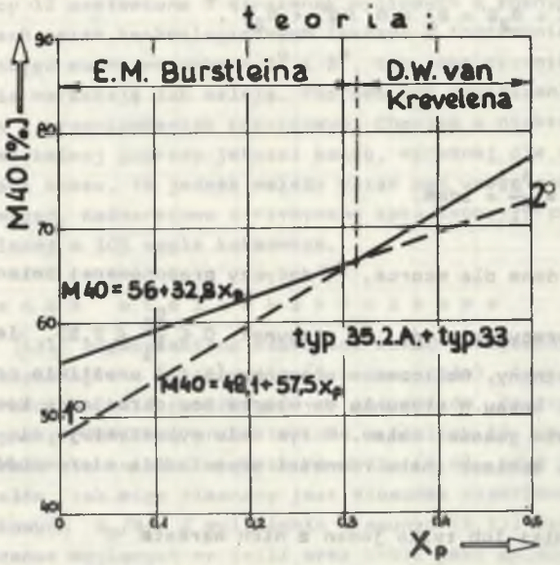


Rys. 48. Izolinie jednakowej jakości koksu w zależności od udziału masowego węgla typu 35.1 i jego powierzchni właściwej

Rys. 49. Wpływ udziału masowego węgla typu 35.1 na jakość koksu z uwzględnieniem rozdrobnienia wg

1^o - D.W. van Krevelene (S_p = 24,3 m^3/kg, S_n = 12,5 m^2/kg), 2^o - E.M. Burstleina (S_p = 15,8 m^2/kg, S_n = 20,2 m^2/kg)

W przypadku mieszanek dwuskładnikowych równość cząstkowych współczynników kierunkowych oznacza z pewnym prawdopodobieństwem słuszność zasady tylko D.W. van Krevelena, gdyż wzrost jakości koksu jest wprost proporcjonalny do wzrostu udziału masowego i powierzchni właściwej węgla koksowego, a praktycznie nie zależy od powierzchni właściwej drugiego komponentu. Rysunek 49 jest porównaniem danych doświadczalnych z serii prób skrzynkowych i wynikających z nich parametrów równania (5.8). O ile wyniki doświadczeń w pewnych zakresach udziału węgla koksowego sugerują słuszność obu teorii rozdrobnień, to kryterium jakości mieszanek węglowych jednoznacznie wykazuje zasadność poglądu D.W. van Krevelena. W przypadku gdy $B_1 \neq B_2$, występują jednocześnie obie zasady teorii rozdrobnień, przypadek taki ilustruje rys. 50. Jak sugeruje E.M. Burstlein, silniejsze rozdrab-



Rys. 50. Wytrzymałość koksu M40 w zależności od udziału masowego węgla typu 35.2A i rozdrobnienia obu komponentów

1^o - S_p = 24,6 m^2/kg, S_n = 15,1 m^2/kg, 2^o - S_p = 19,1 m^2/kg, S_n = 21,7 m^2/kg

nianie węgli gazowych jest korzystne, jednakże tylko w przypadku małych udziałów węgla koksowego (do ok. 30%), gdyż o jakości koksu decyduje tutaj całkowita powierzchnia właściwa obu komponentów. Przy wyższym niż 30% udziale węgla koksowego etwierdza się słuszność zasady D.W. van Krevelene.

5.5. Praktyczne wykorzystanie kryterium jakości mieszanek węglowych do różnicowego prognozowania jakości koksu

Kryterium jakości mieszanek węglowych (5.8) zawiera trzy parametry, które wyznacza się doświadczalnie. Czynność taka jest bardzo pracochłonna, a czasem nawet niemożliwa do wykonania ze względu na niebezpieczeństwo koksowania niektórych indywidualnych węgli typu 35, w systemie ubijanym. Bez danych doświadczalnych wykorzystać można kryterium (5.8) do prognozowania różnicowego jakości koksu w sensie formalnym ujętym zapisem (2.12) i w interpretacji przedstawionej na rys. 6. Zgodnie z równaniem (5.8) warunkiem pozostania jakości koksu bez zmiany jest relacja:

$$B_o + B_1 \Delta S' + B_2 S' = B_o + B_1 \Delta S'' + B_2 S'', \qquad (5.12)$$

ϱ = idem

z której wynika:

$$\frac{\Delta S' - \Delta S''}{S'' - S'} = \frac{B_2}{B_1} = \text{idem}, \qquad (5.13)$$

gdzie $'$ oznacza dane dla wzorca, $''$ dotyczy proponowanej zmiany technologicznej.

W niniejszej pracy ustalono, że stosunek $0 \leqslant \frac{B_2}{B_1} \leqslant 2{,}27$, lecz najczęściej jest on nieznany. Obliczenie stosunku (5.13) umożliwia prognozowanie zmian jakości koksu w stosunku do wzorca bez określania konkretnej wartości wskaźników jakości koksu. W tym celu wykorzystuje się zależność (5.12), stawiając zamiast znaku równości odpowiednią nierówność. Istnieją więc możliwości:

1^o - oba czynniki lub tylko jeden z nich wzrasta

$$\Delta S'' - \Delta S' \geqslant 0 \quad \text{oraz} \quad S'' - S' \geqslant 0,$$

wówczas nastąpi poprawa jakości koksu,

2^o - oba czynniki lub tylko jeden z nich maleje

$$\Delta S'' - \Delta S' \leqslant 0 \quad \text{oraz} \quad S'' - S' \leqslant 0,$$

wówczas nastąpi pogorszenie jakości koksu,

3^o - jeden z czynników wzrasta, a drugi maleje (przypadek najbardziej skomplikowany bez znajomości parametrów kryterium (5.8)), czyli

$$\Delta S'' - \Delta S' > 0 \quad \text{oraz} \quad S'' - S' < 0$$

lub odwrotnie $\Delta S'' - \Delta S' < 0$, $S'' - S' > 0$, wówczas

należy mieć więcej danych i porównywać wartość stosunku (5.13)

$$\frac{\Delta S' - \Delta S''}{S'' - S'} \gtrless \frac{B_2}{B_1},$$

znak równości informuje o braku zmian jakości koksu oraz gdy

$<$ następuje poprawa jakości koksu,

$>$ następuje pogorszenie jakości koksu.

Analizę tego rodzaju najdogodniej jest przeprowadzić na przykładach.

M i e s z a n k i d w u s k ł a d n i k o w e (z e w z g l ę d u n a t y p w ę g l a)

W tablicy 12 zestawiono 7 mieszanek węglowych o znanych wzorcach oraz możliwościach zmian technologicznych (składu i rozdrobnień). Wszystkie przypadki objąć można warunkami 1^o i 2^o, tzn. oba czynniki ΔS oraz S jednocześnie wzrastają lub maleją. Poprawa lub pogorszenie jakości koksu jest zgodne z prognozowaniem różnicowym. Chociaż w niektórych próbach nie uzyskano radykalnej poprawy jakości koksu, wyraźnej dla wszystkich wskaźników jakości koksu, to jednak należy wziąć pod uwagę aspekt ekonomiczny takich rozważań. Każdorazowo otrzymywano koks lepszy przy zubożeniu mieszanki węglowej o 10% węgla koksowego.

M i e s z a n k a w i e l o s k ł a d n i k o w a

W pracy [131] przedstawiono własności koksu otrzymanego z mieszanki wzorcowej złożonej z 4 typów węgli (5 komponentów). Przy stałym składzie zmieniano rozdrobnienie poszczególnych składników. Zestawienie danych wraz z prognozą różnicową przedstawiono w tablicy 13. Na podstawie danych nie udało się ustalić stałych równania (5.8), gdyż brak jest zmienności udziałów, tak więc nieznany jest stosunek cząstkowych współczynników kierunkowych B_2/B_1. Z wyliczenia stosunku (5.13) wynika, że w przypadku mieszanek węglowych nr I-III oraz V-VII jest on dodatni i obserwuje się poprawę jakości koksu. W przypadku mieszanki węglowej nr IV obie zmienne ΔS i S rosną (przypadek 1^o), poprawa jakości koksu nie budzi wątpliwości. Wyniki jednak sugerują, że nieznana wartość $B_2/B_1 > 1$, co oznacza, że istotne znaczenie ma tutaj powierzchnia właściwa mieszanki węglowej (a zakres udziału węgla koksowego odpowiada teorii rozdrobnień E.M. Burstleina).

5.6. Warunki umożliwiające stosowanie węgli gazowych w produkcji koksu wielkopiecowego w systemie ubijanym

Analiza kryterium jakości mieszanek węglowych (5.8) dla mieszanek dwuskładnikowych (5.9) określa typy oddziaływań w sposób przedstawiony w tablicy 14.

Tablica 12

Porównanie jakości koksu otrzymanego doświadczalnie z prognozą różnicową

Lp.	Typ węgla	Nazwa kopalni	Udział	S_p / S_n m^2/kg	ΔS m^2/kg	S m^2/kg	Zmiana w stosunku do wzorca ΔS : ↑0↓ / S : ↑0↓	Jakość koksu M40 %	M10 %	Jk %
1	35.1	Manifest Lipcowy	0,65	16,9	5,6	16,4	wzorzec	-	-	10,5
	33	Nowy Wirek	0,35	15,5						
	33	Nowy Wirek	0,55 0,45	16,9 15,5	2,3	16,3	ΔS↓ S↓	-	-	11,3
	33	Nowy Wirek	0,55 0,45	22,8 10,6	7,8	17,3	ΔS↑ S↑	-	-	10,3
2	35.1 33	Jastrzębie Sośnica	0,65 0,35	14,4 14,5	4,3	14,4	wzorzec	-	-	12,2
	35.1 33	Jastrzębie Sośnica	0,55 0,45	14,4 14,5	1,4	14,4	ΔS ↓ S = 0	-	-	13,6
	35.1 33	Jastrzębie Sośnica	0,55 0,45	22,3 10,5	7,5	17,0	ΔS↑ S↑	-	-	12,3
3	35.1 34	Jastrzębie Walenty-Wawel	0,65 0,35	16,5 13,8	5,9	15,6	wzorzec	-	-	10,2
	35.1 34	Jastrzębie Walenty-Wawel	0,55 0,45	16,5 13,8	2,9	15,3	ΔS↓ S↓	-	-	10,6
	35.1 34	Jastrzębie Walenty-Wawel	0,55 0,45	24,3 10,2	8,8	18,0	ΔS↑ S↑	-	-	10,3
4	35.1 33	XXX-lecie PRL Nowy Wirek	0,65 0,35	17,2 13,7	6,4	16,0	wzorzec	67,5	7,6	11,6
	35.1 33	XXX-lecie PRL Nowy Wirek	0,55 0,45	17,2 13,7	3,3	15,6	ΔS↓ S↓	64,2	8,3	12,7
	35.1 33	XXX-lecie PRL Nowy Wirek	0,55 0,45	24,7 12,2	8,1	19,1	ΔS↑ S↑	66,4	7,5	11,5
5	35.1 35.1 33	XXX-lecie PRL Jastrzębie Nowy Wirek	0,25 0,40 0,35	17,2 17,4 15,4	5,9	16,7	wzorzec	66,8	7,7	11,7
	35.1 35.1 33	XXX-lecie PRL Jastrzębie Nowy Wirek	0,25 0,30 0,45	17,2 17,4 15,4	2,8	16,5	ΔS↓ S↓	63,4	8,2	12,8
	35.1 35.1 33	XXX-lecie PRL Jastrzębie Nowy Wirek	0,25 0,30 0,45	24,7 22,3 12,2	7,4	18,4	ΔS↑ S↑	66,0	7,5	11,8
6	35.1 33	Jastrzębie Nowy Wirek	0,65 0,35	17,4 15,4	5,9	16,7	wzorzec	63,4	7,8	12,0
	35.1 33	Jastrzębie Nowy Wirek	0,55 0,45	17,4 15,4	2,6	16,5	ΔS↓ S↓	59,8	8,7	13,1
	35.1 33	Jastrzębie Nowy Wirek	0,55 0,45	22,3 12,2	6,8	17,8	ΔS↑ S↑	63,0	7,7	12,0
7	35.1 33	Średnia	0,65 0,35	17,3 15,0	4,5	16,5	wzorzec	67,0	7,7	-
	35.1 33	Średnia	0,55 0,45	23,0 12,2	7,2	18,1	ΔS↑ S↑	66,0	7,5	-

Lp. 1-3 - próby skrzynkowe
Lp. 4-7 - próby komorowe

Dane: Lp. 1-6 [55]
Lp. 7 [373]

Tablica 13

Jakość koksu otrzymanego z mieszanki 5-składnikowej przy zmiennym rozdrobnieniu komponentów

Lp.	Typ węgla	Powierzchnia właściwa m^2/kg	Udział masowy: wzorzec	I	II	III	IV	V	VI	VII	$\bar{x}$ średnia z dwóch prób
1	33 KWK "Szczygłowice"	8,9 16,3	0,25 -	0,25 -	0,25 -	- 0,25	0,25 -	0,25 -	- 0,25	0,25 -	
2	34 KWK "Knurów"	16,0 21,3	0,2 -	- 0,2	0,2 -	0,2 -	0,2 -	0,2 -	0,2 -	- 0,2	
3	34 KWK "Piast-Ziemowit"	15,8 23,6	0,2 -	0,2 -	- 0,2	0,2 -	- 0,2	0,2 -	0,2 -	- 0,2	
4	35.2.A marka K	19,2 25,2	0,2 -	0,2 -	0,2 -	0,2 -	- 0,2	0,2 -	0,2 -	- 0,2	
5	37 KWK "Chrobry"	17,1 22,7	0,15 -	0,15 -	0,15 -	0,15 -	0,15 -	- 0,15	- 0,15	0,15 -	
	M40, %		70,2	73,0	71,6	73,6	72,8	71,0	75,7[x]	72,4[x]	
	M10, %		7,7	6,9	7,3	7,2	7,1	7,5	7,3[x]	7,3[x]	
	ΔS, m^2/kg		-7,31	-8,37	-8,87	-9,16	-6,11	-8,15	-10,00	-8,73	
	S, m^2/kg		15,0	16,05	16,55	16,8	16,2	15,8	17,7	18,8	
	Stosunek: $\frac{\Delta S' - \Delta S''}{S' - S''}$		-	+1,009	+1,016	+1,028	$\Delta S'$↑ S↑ to: M40↑ M10↓	+1,05	+0,996	+0,374	

Tablica 14

Typy aktywności mieszanek dwuskładnikowych wg kryterium jakości mieszanek węglowych (5.8)

Typ aktywności	Równanie i komentarz	Interpretacja graficzna
I	$\hat{Y} = B_o + B_1 \Delta S + B_2 S =$ $= B_o + S_n(B_2 - B_1) +$ $+ x_p[S_p(B_1 + B_2) +$ $+ S_n(B_1 - B_2)]$ równanie ogólne, łączy słuszność obu teorii rozdrobnień - istotność wpływu powierzchni właściwej wynika z aktywności węgli, gdy posiada ona konsekwentny związek z tą wielkością	
II	$B_1 = B_2$ $\hat{Y} = B_o + B_1(\Delta S + S) =$ $= B_o + 2B_1 S_p x_p$ jakość koksu wzrasta wraz ze wzrostem udziału węgla koksowego i jego rozdrobnienia - nie zależy od rozdrobnienia drugiego komponentu. Zasada rozdrobnień D.W. van Krevelena w całym zakresie udziałów	
III	$B_2 = 0$ $\hat{Y} = B_o + B_1 \Delta S =$ $= B_o - B_1 S_n +$ $+ B_1(S_p + S_n)x_p$ wzrost jakości koksu jest wprost proporcjonalny do udziału węgla koksowego i rozdrobnień obu komponentów	

1^o - teoria rozdrobnień D.W. van Krevelena

2^o - teoria rozdrobnień E.M. Burstleina

3^o - powierzchnia właściwa obu węgli $S_p:S_n = 1$.

Kryterium to nie jest prawem addytywności liniowej obu komponentów, lecz jego równoległym przesunięciem z nieznacznie zmienionym współczynnikiem kierunkowym, uśredniającym aktywności węgli (rys. 46 i 47). W celu wprowadzenia do mieszanki węglowej zwiększonej ilości węgli gazowych, ponieważ nie zawsze będzie możliwość określania stałych równania (5.8), w szczególności stosunku B_2/B_1, wygodnie jest dla bezpieczeństwa przeprowadzić następującą analizę. Należy więc w stosunku do wzorca spowodować wzrost warunku plastyczności, lecz jednocześnie nie dopuścić do zmniejszenia powierzchni właściwej mieszanki węglowej. Odwrócenie tego rozumowania może być już ryzykowne ze względu na aktywność typu III (wg tablicy 14). W systemie ubijanym zapis warunków przedstawia się następująco:

(typ aktywności I):

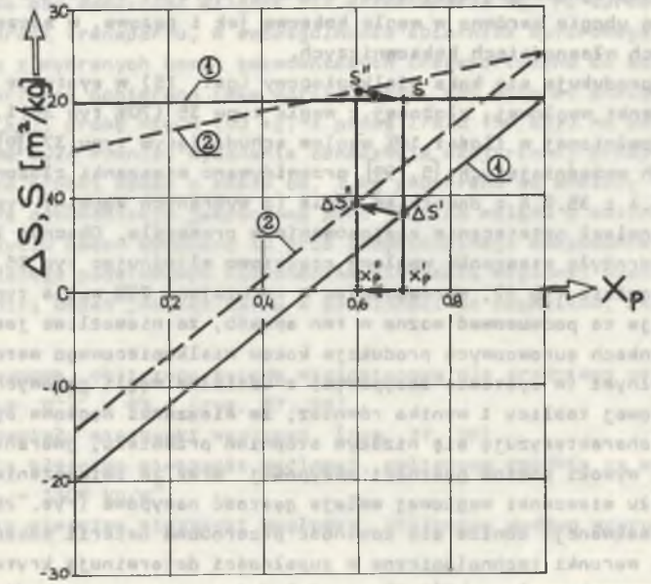
$$1.\ \varrho \rightarrow \varrho_{max} = \text{idem} < \varrho_o,\quad \varrho_o = 1300\ kg/m^3$$

$$2.\ \Delta S \longrightarrow \max \quad i \quad S \longrightarrow \max, \tag{5.14}$$

przy czym dla mieszanek dwuskładnikowych warunek 2 można zapisać:

$$(S_p + S_n)x_p - S_n \longrightarrow \max, \quad (S_p - S_n)x_p + S_n \longrightarrow \max$$
$$x_p \longrightarrow \min$$

a interpretację graficzną omawianych warunków ilustruje rys. 51.



Rys. 51. Geometryczna interpretacja możliwości obniżenia udziału masowego węgli koksowych przez zwiększenie udziału węgli gazowych w systemie ubijanym (przez zmianę rozdrobnień obu komponentów)

W przykładzie tym zależność warunku plastyczności ($\triangle S$) i powierzchni właściwej (S) od udziału węgla koksowego (x_p) reprezentowana jest przez dwie proste 1. Zmieniamy rozdrobnienie obu komponentów tak, aby zależności liniowe zostały wyrażone przez proste 2. Operacja ta umożliwia obniżenie udziału węgla koksowego o ok. 10% ($x'_p \rightarrow x''_p$). W tym przypadku obie zmienne niezależne kryterium (5.8) wzrastają. Słuszność takiego rozumowania potwierdzają dane z tablicy 12 i 13.

Ze względu jednak na to, że proponowane warunki są liniowe i zakładają zmianę wartości brzegowych (i w najbliższym otoczeniu), nie mogą służyć "pełnej" optymalizacji mieszanek węglowych.

5.7. Wpływ składu i rozdrobnienia mieszanki węglowej na jakość koksu w systemie zasypowym

Jak wynika z p. 1.1, tylko nieliczne kraje świata produkują koks wielkopiecowy w systemie zasypowym ze zwiększonym udziałem węgli gazowych. Węgle takie posiadają dobre własności koksownicze, wysoką spiekalność, dużą grubość warstwy plastycznej, mogą wykazywać dodatnią dylatację, a charakteryzuję się wyższą zawartością części lotnych od węgli koksowych. Własności tych węgli wynikają z korzystnego składu petrograficznego, wyrażającego się zwiększoną zawartością witrynitów, semiwitrynitów lub też witrynitów impregnowanych egzynitem. Jednakże warunki surowcowe większości krajów są ubogie zarówno w węgle koksowe jak i gazowe, w szczególności o tak dobrych własnościach koksowniczych.

W kraju produkuje się koks wielkopiecowy (gat. IS) w systemie zasypowym z mieszanki węglowej, złożonej z węgla typu 35 (70% typ 35.1, 20% typ 35.2.A) uzupełnionej w ilości 10% węglem schudzającym typu 37 [9].

W pracach wcześniejszych [5, 99] przewidywano mieszanki złożone z węgli typu 35.1 i 35.2.A z dodatkiem węgla (z wybranych kopalń) typu 34, który nie znalazł ostatecznie zastosowania w przemyśle. Obecnie IChPW (1985 r.) wdrożyło mieszankę węglową częściowo eliminując typ 35.2.A (do 10%) i całkowicie typ 37, wprowadzając w to miejsce 25% węgla typu 35.2.B.

Informacje te podsumować można w ten sposób, że niemożliwa jest w krajowych warunkach surowcowych produkcja koksu wielkopiecowego metodami konwencjonalnymi (w systemie zasypowym) z udziałem węgli gazowych.

Z poglądowej tablicy 1 wynika również, że mieszanki węglowe systemu zasypowego charakteryzuję się niższym stopniem przemiału, gwarantującym odpowiednio wysoki poziom gęstości nasypowej. Wraz ze zwiększeniem stopnia przemiału mieszanki węglowej maleje gęstość nasypowa (rys. 29, 38, 39) i w konsekwencji obniża się zdolność przerobowa baterii koksowniczej.

Tak więc warunki technologiczne w zupełności determinują kryterium jakości mieszanek węglowych (5.8) ze względu na stosowany skład mieszanki węglowej oraz na brak możliwości uzyskania wysokiej gęstości nasypowej. Jak wynika z rozważań przedstawionych w p. 4 oraz tablicy 1, w zakresie

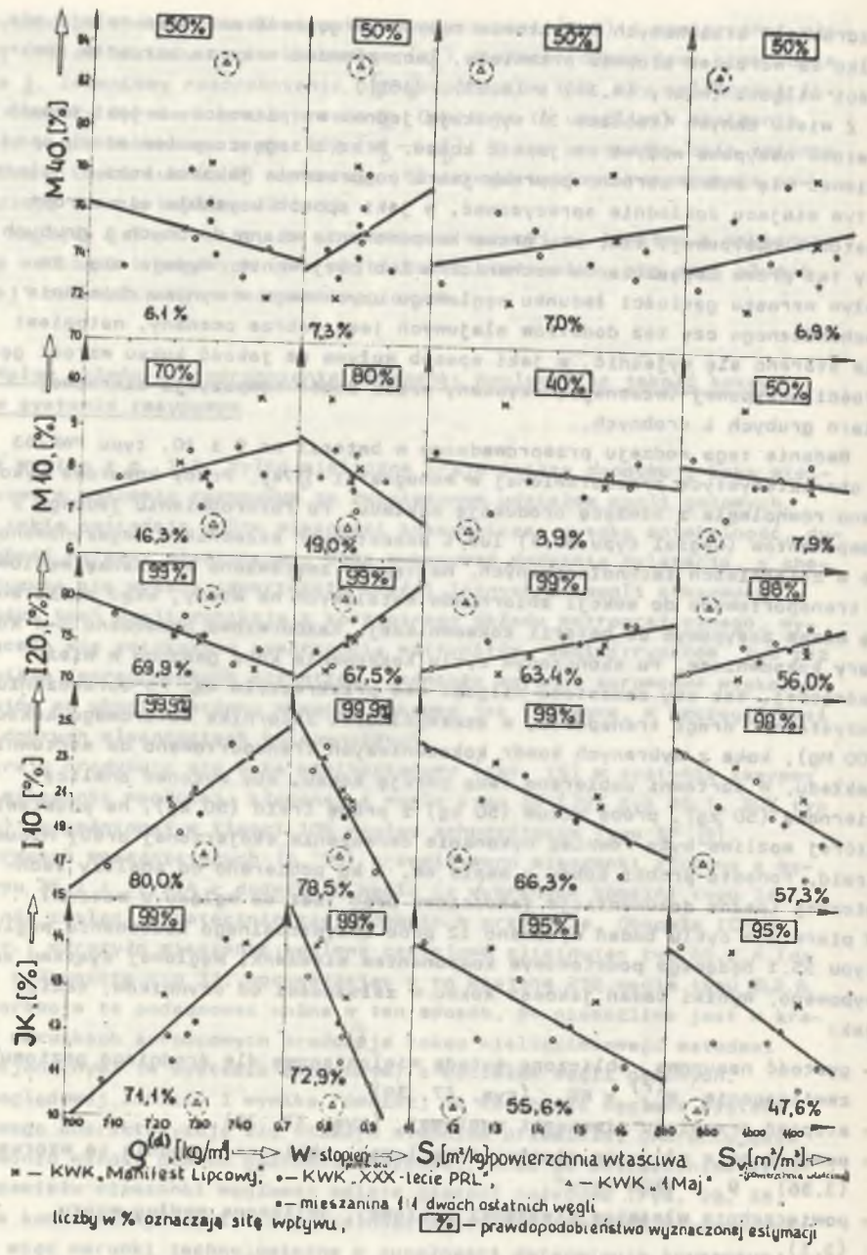
rozdrobnień stosowanych w systemie zasypowym gęstość nasypowa maleje nie tylko ze wzrostem stopnia przemiału, lecz również wraz ze wzrostem zawartości wilgoci (wzory (4.31) i (4.33), [362]).

Z wielu danych (tablica 3) wynikają jednak wątpliwości, w jaki sposób gęstość nasypowa wpływa na jakość koksu. Wraz z zagęszczeniem wsadu spodziewać się można zarówno poprawy jak i pogorszenia jakości koksu. Należy w tym miejscu dokładnie sprecyzować, w jaki sposób uzyskuje się wzrost gęstości nasypowej, tzn. czy przez komponowanie ziarn drobnych i grubych, czy też przez zagęszczanie mechaniczne lub olejowanie. Wydaje się, że wpływ wzrostu gęstości ładunku węglowego uzyskanego w wyniku działania mechanicznego czy też dodatków olejowych jest dobrze poznany, natomiast nie starano się wyjaśnić, w jaki sposób wpływa na jakość koksu wzrost gęstości nasypowej (własnej), uzyskany przez dobór kompozycji ziarnowej ziarn grubych i drobnych.

Badania tego rodzaju przeprowadzono w baterii nr 9 i 10, typu PWR-63 o charakterystyce przedstawionej w monografii [374]. Próby komorowe wykonano równolegle z bieżącą produkcją zakładu. Po rozdrobnieniu jednego z komponentów (węgiel typu 35.1) lub/i pozostałych składników magazynowano je w zbiornikach technologicznych. Następnie zestawiano mieszankę węglową i transportowano do sekcji zbiorników metalowych na wieży, skąd pobierano ją wozem zasypowym do baterii koksowniczej. Każdorazowo obsadzano 3-4 komory koksownicze. Po skończonym cyklu koksowania koks gaszono w wieży gaśniczej, tak aby zawartość wilgoci nie przekraczała 4%. Po sprawdzeniu "czystości" drogi transportu, w szczególności zbiornika buforowego koksu (100 Mg), koks z wybranych komór koksowniczych transportowano do sortowni zakładu. W sortowni pobierano taką porcję koksu, aby wykonać analizę ziarnową (50 kg), próbę Micum (50 kg) i próbę Irsid (50 kg), na podstawie której możliwe było również wykonanie oznaczenia skojarzonej próby Micum-Irsid. Ponadto próbki koksu o masie ok. 1 kg pobierano do analizy technicznej (pełna dokumentacja jakościowa prób jest do wglądu u autora).
W pierwszym cyklu badań wykonano 12 prób indywidualnego koksowania węgli typu 35.1 będącego podstawowym komponentem mieszanki węglowej systemu zasypowego. Wyniki badań jakości koksu w zależności od czynników, takich jak:

- gęstość nasypowa, obliczona metodą wielomianową dla średniego poziomu zawilgocenia $w_{ex}^{(r)} = 8\%$, (rys. 37, 38),
- stopień przemiału mieszanki węglowej, (rys. 37, 38),
- powierzchnia właściwa mieszanki węglowej, obliczona zgodnie ze wzorem (3.36), $\varrho_o = 1300\ kg/m^3$,
- powierzchnia właściwa mieszanki węglowej, obliczona według wzoru (3.1),

wraz z analizą statystyczną korelacji liniowej zilustrowano na rys. 52.



Rys. 52. Wpływ wybranych zmiennych niezależnych na jakość koksu wg Micum, Irsid, skojarzonej próby Micum-Irsid wsad: 100% węgla typu 35.1, system zasypowy (analiza statystyczna)

Wyniki badań skłaniają do jednego wniosku, a mianowicie, wraz ze wzrostem gęstości nasypowej będącej konsekwencją nierozdrabniania jakość koksu maleje, co widoczne jest w zmianach wszystkich wskaźników jakości koksu. Innymi słowy, ten sam wniosek można wyrazić, że wraz z rozdrobnieniem węgla typu 35.1 następuje poprawa jakości koksu.

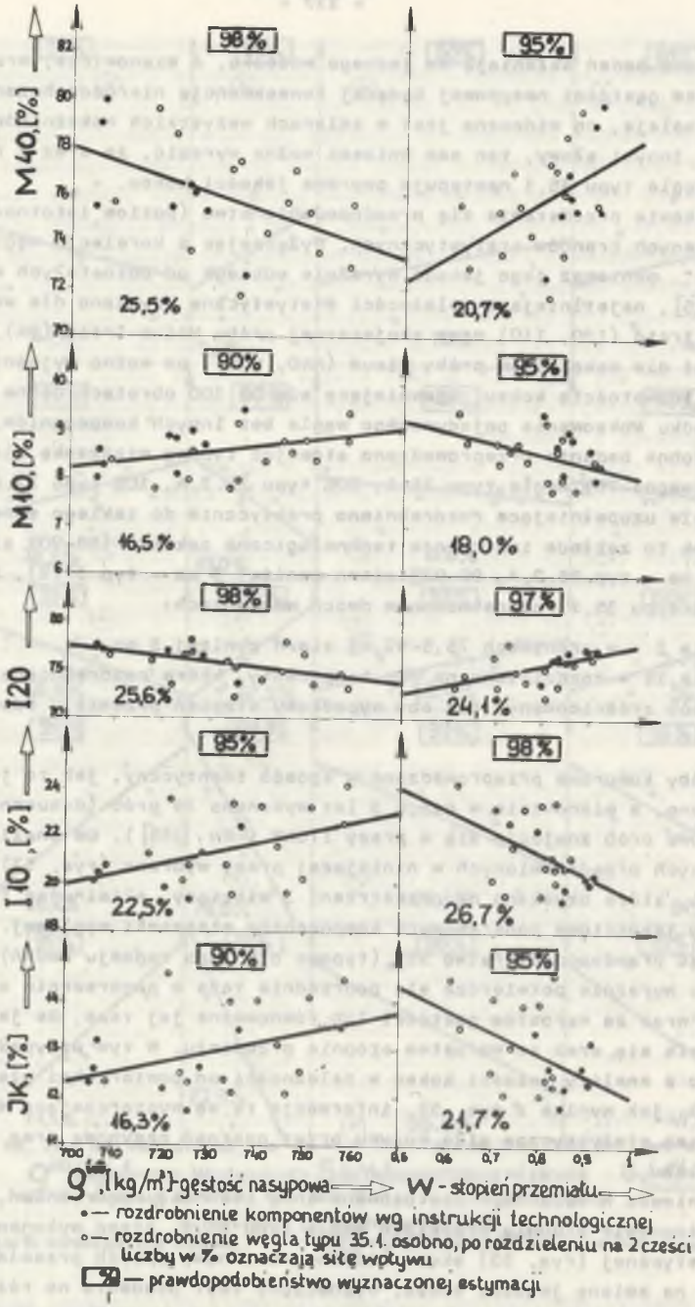
Ciekawie przedstawia się prawdopodobieństwo (poziom istotności) zaobserwowanych trendów statystycznych. Wyłączając z korelacji węgiel z KWK "1 Maj", ponieważ jego jakość wyraźnie odbiega od pozostałych węgli typu 35.1 [5], najsilniejsze zależności statystyczne uzyskano dla wskaźników próby Irsid (I20, I10) oraz skojarzonej próby Micum-Irsid (JK). Najsłabsze zaś dla wskaźników próby Micum (M40, M10), co można wyjaśnić zmienną szczelinowatością koksu, ujawniającą się po 100 obrotach bębna Micum w przypadku koksowania pojedynczego węgla bez innych komponentów.

Podobne badania przeprowadzono stosując typową mieszankę dla systemu zasypowego: 70% węgla typu 35.1, 20% typu 35.2.A, 10% typu 37.2, z tym że węgle uzupełniające rozdrabniano praktycznie do takiego samego poziomu, jak to zakłada instrukcja technologiczna zakładu (88-90% ziarn poniżej 3 mm - typ 35.2.A, 90-92% ziarn poniżej 3 mm - typ 37.2), z tym że węgiel typu 35.1 rozdrabniano w dwóch wariantach:

- seria I - w granicach 75,5-91,4% ziarn poniżej 3 mm,
- seria II - rozdzielano na dwa komponenty, które rozdrabniano osobno w sposób zróżnicowany, tak aby wypadkowy stopień przemiału odpowiadał serii I.

Próby komorowe przeprowadzono w sposób identyczny, jak to już przedstawiono, a mianowicie w ciągu 3 lat wykonano 39 prób (dokumentacja jakościowa prób znajduje się w pracy ITChW i RN [155]). Do analiz statystycznych przedstawionych w niniejszej pracy wybrano (rys. 53) tylko te wyniki, które uzyskano na przestrzeni 3 miesięcy, eliminując tym samym zmiany jakościowe podstawowych komponentów mieszanki węglowej. Gdyby przyjąć prawdopodobieństwo 95% (typowe dla tego rodzaju badań), wówczas bardzo wyraźnie potwierdza się poprzednia teza o pogorszeniu się jakości koksu wraz ze wzrostem gęstości lub równoważna jej teza, że jakość koksu poprawia się wraz ze wzrostem stopnia przemiału. W tym przypadku zrezygnowano z analizy jakości koksu w zależności od powierzchni właściwej, ponieważ, jak wynika z rys. 52, informacje te są wystarczająco wyjaśnione z wyższą statystyczną siłą wpływu przez gęstość nasypową oraz stopień przemiału.

Ponieważ w badaniach zastosowano inną technikę rozdrobnień, poprzez zróżnicowanie stopnia przemiału węgla typu 35.1, przed wykonaniem analizy statystycznej (rys. 53) skontrolowano, czy nowy sposób przemiału ma jakiś wpływ na zmianę jakości koksu. Wyznaczony test Studenta na różnicę średnich wskaźników jakości koksu (poziom istotności 0,05) potwierdził, że biorąc pod uwagę wszystkich 5 wskaźników jakości koksu, zmiany jakości koksu nie występują. Można więc wszystkie dane połączyć w jednorodny zbiór



Rys. 53. Wpływ wybranych zmiennych niezależnych na jakość koksu wg Micum, Irsid i skojarzonej próby Micum-Irsid: typowa mieszanka węglowa systemu zasypowego dla produkcji koksu w gat. IS (analiza statystyczna)

pod względem statystycznym. Z rys. 53 wynika jeszcze jedna uwaga, a mianowicie, uzupełniając węgiel typu 35.1 dodatkami uszlachetniającymi (typu 35.2.A) oraz schudzającymi (typu 37.2) powoduje się korzystne zmniejszenie szczelinowatości koksu, albowiem w tym przypadku wskaźniki próby Micum tak jak i pozostałe określają równie wyraźnie stwierdzone efekty zmian jakości.

W podsumowaniu należy więc stwierdzić, że niesłuszny jest pogląd, że należy dążyć za wszelką cenę do maksymalnego wzrostu gęstości nasypowej poprzez nierozdrabnianie lub łączenie ziarn grubych i drobnych w celu poprawy jakości, gdyż tą drogą wpływa się jedynie na wzrost zdolności produkcyjnej baterii. Tym samym niemożliwe jest wprowadzenie węgli typu 34 i 33 do mieszanki węglowej, jeżeli wzrost gęstości nasypowej uzyskuje się przez nierozdrabnianie. Wprowadzenie węgli niższych typów jest możliwe, o ile wzrost gęstości nasypowej uzyska się przez:

- obniżenie poziomu wilgoci - w wyniku podgrzewania lub podsuszania wsadu,
- mechaniczne zagęszczanie - poprzez częściowe brykietowanie wsadu.

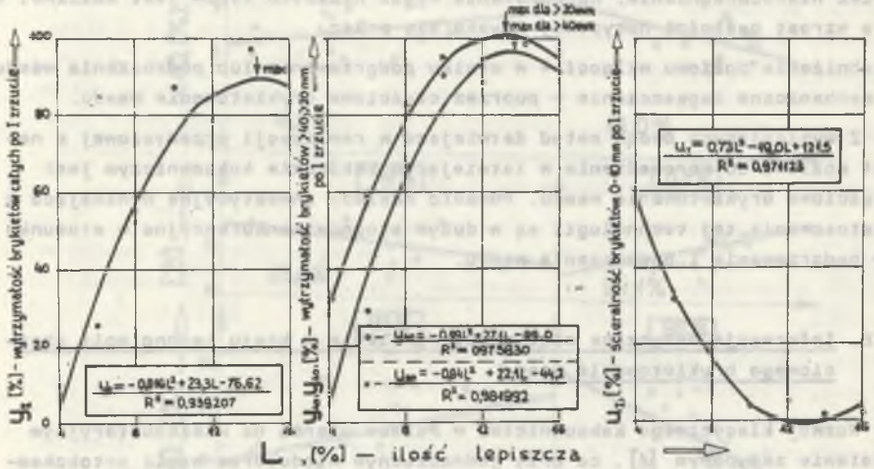
Z wymienionych dwóch metod łatwiejsze w realizacji przemysłowej a nawet możliwe do wprowadzenia w istniejącym zakładzie koksowniczym jest częściowe brykietowanie wsadu. Ponadto nakłady inwestycyjne wynikające z zastosowania tej technologii są w dużym stopniu konkurencyjne w stosunku do podgrzewania i podsuszania wsadu.

5.8. Informacje dotyczące możliwości wdrożenia w kraju technologii częściowego brykietowania wsadu

Rozwój klasycznego koksownictwa w Polsce oparto na wielkobateryjnym systemie zasypowym [4], co przy jednoczesnym niedoborze węgli ortokoksowych [10] stwarza sytuację zmuszającą do zmiany składu typowej mieszanki węglowej systemu zasypowego, przynajmniej w jednym z dwóch zakładów koksowniczych (Z.K. im. Powstańców Śl. w Zdzieszowicach, nowo budowana koksownia nr 2 Huty "Katowice"). Stan taki wytworzyć się już może na przełomie lat 1986-87. W chwili obecnej technologia uwzględniająca wsad częściowo brykietowany jest już opracowana. W opracowaniu tym brał udział autor niniejszej pracy [1, 107, 155, 202-203, 234, 364, 375-381, 385-387].

Zgodnie z założeniami tej technologii [202] zdecydowano się na wariant wytwarzania brykietów wymiarowo dużych, które w ciągu technologicznym ulegać będą kontrolowanemu kruszeniu do ziarn mniejszych, tak aby maksymalny wzrost gęstości nasypowej wynosił nie więcej niż $\bar{\varrho}$ = 10%. Degradacja brykietów zależy od jakości i ilości lepiszcza, a także od samej technologii ich wytwarzania. W odróżnieniu od innych stosowanych w świecie technologii, opracowana technika wytwarzania brykietów charakteryzuje się tak zwanym brykietowaniem "na zimno" z udziałem 5-10% smoły koksowniczej [378].

Metoda ta wykorzystuje jedynie entalpię fizyczną smoły koksowniczej o temperaturze ok. 80°C, odebranej w odbieralniku baterii koksowniczej [377]. Wilgotną mieszankę węglową przeznaczoną do brykietowania miesza się z gorącą smołą, wspólnie rozdrabnia, zagęszcza we wstępnym zagęszczaczu, a następnie brykietuje. Brykiety już po pół godzinie od wytworzenia osiągają bardzo wysokie walory jakościowe [378], przewyższające własności typowych brykietów wytwarzanych dla celów opałowych [380]. Dodatkową zaletę omawianej technologii [378] jest fakt, że mieszanka węglowa do brykietowania powinna zawierać minimum 5% wilgoci (przemijającej), przez co staje się zbędny kosztowny węzeł suszenia [379].



Rys. 54. Wpływ ilości lepiszcza - smoły koksowniczej - na własności mechaniczne brykietów wytworzonych wg technologii [378]

Stosując odpowiednią ilość lepiszcza, można uzyskać dowolną jakość brykietów (rys. 54) [379]. Na osobną wzmiankę zasługuje wpływ jakości smoły na jakość brykietów. W rozwiązaniu [377] proponuje się ciężką smołę odbieralnikową, gdyż prócz możliwości wykorzystania jej entalpii fizycznej poprawia się jakość smoły, ponieważ cały proces przebiega w zamkniętym cyklu i w rezultacie zostaje ona uszlachetniona zarówno pod względem składu i ilości frakcji olejowych, jak też dzięki eliminacji części stałych. Ostatnio wykonane prace [381] wykazały, że w procesie brykietowania najlepsza jest smoła lekka, odebrana z chłodnic wstępnych, następnie smoła o własnościach normowanych oraz smoła ciężka, pochodząca z odbieralnika baterii koksowniczej, przy czym różnice bezwzględne w wytrzymałości i ścieralności samych brykietów są niewielkie (rzędu 15%), praktycznie bez

znaczenia dla założeń technologicznych omówionych w pracy [202]. Jakość lepiszczy opartych na smole koksowniczej można korygować przez:

- dodatek modyfikatorów organicznych [380-381],
- łagodną termopreparację gorącymi gazami [386].

Z szerokiej gamy modyfikatorów organicznych najskuteczniejszy okazał się dodatek 15-20% (w stosunku do smoły) odpadu z utlenienia o-ksylenu do bezwodnika ftalowego (OBF), zawierający do 40% bezwodników kwasu ftalowego i maleinowego. Dodatek ten bardzo korzystnie wpływa na poprawę jakości brykietów [381], gdyż umożliwia brykietowanie materiałów inertnych, w stosunku do których sama smoła koksownicza nie wykazuje własności wiążących [380]. Niezaprzeczalnym efektem jest przyspieszenie czasu dojrzewania brykietów, w szczególności z odpadów bazaltowych [380-381]. Mechanizm chemicznego działania dodatku do smoły koksowniczej w temperaturze ok. 80°C bezwodników kwasu ftalowego (i maleinowego) nie jest w pełni poznany, najprawdopodobniej powoduje on dezaktywację inhibitorów utleniania, czyli związków kwaśnych (fenoli) zawartych w smole. Skuteczność jego działania (tym wyraźniejsza, im większa jest gęstość ρ_o brykietowanego materiału) ujawnia się w ciągu 24 godzin od wytworzenia brykietów. W badaniach w przedziale temperatur 20°C-80°C nad własnościami reologicznymi różnych gatunków smół, zawierających do 20% OBF, stwierdzono, że dodatek ten w przybliżeniu powoduje paraboliczny (II stopnia) wzrost współczynnika lepkości dynamicznej lepiszcza. Empiryczną relację ilościową ujęć można następująco, a mianowicie dodatek 5% OBF zwiększa współczynnik lepkości dynamicznej do wielkości odpowiadającej temu współczynnikowi w temperaturze o 20°C niższej (bez tej ilości dodatku) [387].

Smoła koksownicza jako lepiszcze do brykietowania węgli posiada pewne wady. Zawiera bowiem do 10% naftalenu, którego zwiększona ilość w lotnych produktach koksowania kumulować się będzie w całym systemie kondensacji węglopochodnych. Ponadto smoła jest substancją o charakterystycznym zapachu i określonej klasie toksyczności. W celu wyeliminowania tych wad zaproponowano technologię polegającą na łagodnej termopreparacji gorącymi gazami (o temperaturze 120°C) z jednoczesnym przeponowym ogrzewaniem smoły w temperaturze 80°C. Proces realizuje się periodycznie do uzyskania ok. 3% masowych krystalicznego destylatu, zawierającego 74-86% naftalenu. Prócz naftalenu (85,6%) metodą chromatografii gazowej zidentyfikowano metylonaftaleny (1,8%) oraz benzonitryl (8,6%). W przypadku gdy proces prowadzi się wobec gorącego powietrza, pozostałość poreakcyjna jest bezzapachowa i stanowi wartościowe lepiszcze do brykietowania węgli, natomiast frakcja naftalenowa nadaje się do dalszych procesów jej uszlachetniania [386]. Tak więc problem odpowiedniego doboru lepiszcza i technologii wytwarzania brykietów dla celów koksowniczych wydaje się być rozwiązany.

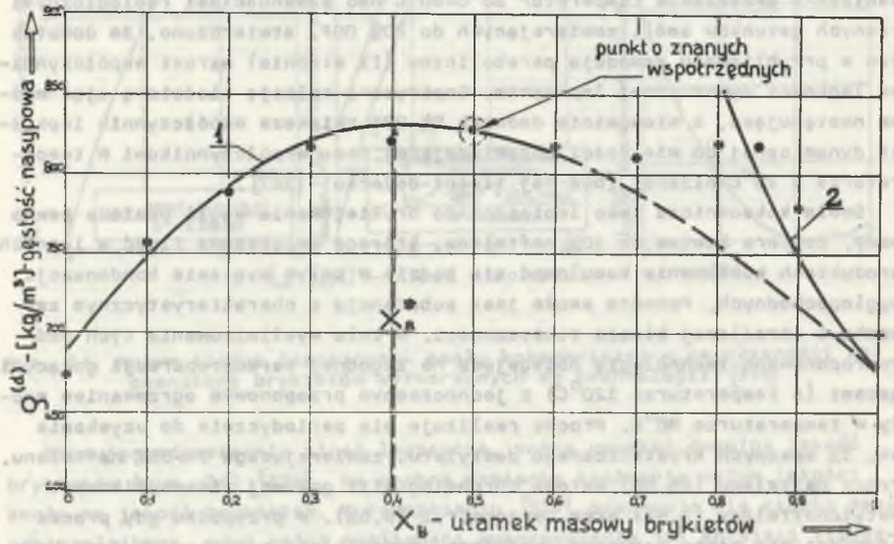
Z kolei bardzo ważnym zagadnieniem technologicznym jak i ekonomicznym jest kształtowania się gęstości nasypowej wsadu mieszanego, złożonego

z brykietów całych lub pokruszonych i mieszanki węglowej. Pod względem teoretycznym i technologicznym problem ten został przeanalizowany przez P. Dybałę [282], zestawienie danych literaturowych przedstawiono również na rys. 1. W przypadku kompozycji brykietów całych i mieszanki węglowej do ilościowego opisu można wykorzystać również model przedstawiony w niniejszej pracy (wzór (4.31)). W przypadku brykietów otrzymujemy:

$$\frac{\varrho}{\varrho_o} = \frac{\pi}{6}\,\frac{1 + Cx_B}{1 + Cx_B^2}, \tag{5.15}$$

przy czym wzór (4.33) przyjmuje formę:

$$\left.\begin{aligned} x_B^* &= \frac{\sqrt{1 + C} - 1}{C} \\ \varrho^* &= \frac{\pi}{6}\,\varrho_o\,\frac{C\sqrt{1 + C}}{2(1 + C - \sqrt{1 + C})} \end{aligned}\right\} \tag{5.16}$$



Rys. 55. Porównanie zmian gęstości nasypowej kompozycji brykiety całe - mieszanka węglowa wg wzorów

$$1 - \varrho^{(d)} = \frac{\pi}{6}\,1300\,\frac{1 + 1{,}105\,x_B}{1 + 1{,}105\,x_B^2},\quad 2 - \varrho^{(d)} = \frac{\pi}{6}\,1300\,\frac{1}{x_B}$$

oraz wyznaczonych doświadczalnie

Na rys. 55 porównano dane doświadczalne [382] z obliczonymi wg równania (5.15) dla warunku krzywej przechodzącej przez wybrany punkt o znanych współrzędnych.

Zgodność wyników z modelem (5.15) występuje w zakresie udziału masowego brykietów $0 \leqslant x_B \leqslant 0{,}6$, natomiast w otoczeniu $0{,}8 \leqslant x_B \leqslant 1$ punkty pomiarowe układają się wg równania lewej gałęzi KMZ (rys. 31). Oznacza to, że w szkielecie nośnym złożonym tylko z brykietów wolna przestrzeń międzyziarnowa jest wypełniona drobnymi ziarnami mieszanki węglowej w ilości do ok. 20%, a w miarę wzrostu udziału ziarn drobnych występują zjawiska segregacji ziarnowej.

Do rozważenia pozostaje więc jeszcze aspekt ekonomiczny, który określa się bilansowaniem zdolności produkcyjnej baterii.

Możliwość wzrostu zdolności produkcyjnej baterii (ZPB, %) poprzez zastosowanie technologii częściowego brykietowania wsadu wynika z analizy własnego wzoru modelowego [107]:

$$ZPB = \left[\frac{(\bar{\varrho} + 100)\,U_K(L)}{(\pm\bar{\tau} + 100)\,U_K} - 1\right] 100\%, \tag{5.17}$$

$$U_K = 74{,}49\,\frac{100 - V_W^{(d)}}{100 - V_K^{(d)}} + 19{,}6, \tag{5.18}$$

gdzie indeks W odnosi się do mieszanki węglowej, a K - do koksu.

W przypadku lepiszcza smołowego proponuje się następujące składowe równania (5.17) w warunkach baterii typu PWR-63:

- dla brykietów pokruszonych

$\bar{\varrho} = 15{,}2\,x_B$ [375], $\bar{\tau} = 0\%$ z powodu obniżenia $w_t^{(r)}$ o 2% [107], (wynik ten potwierdzono również doświadczalnie),

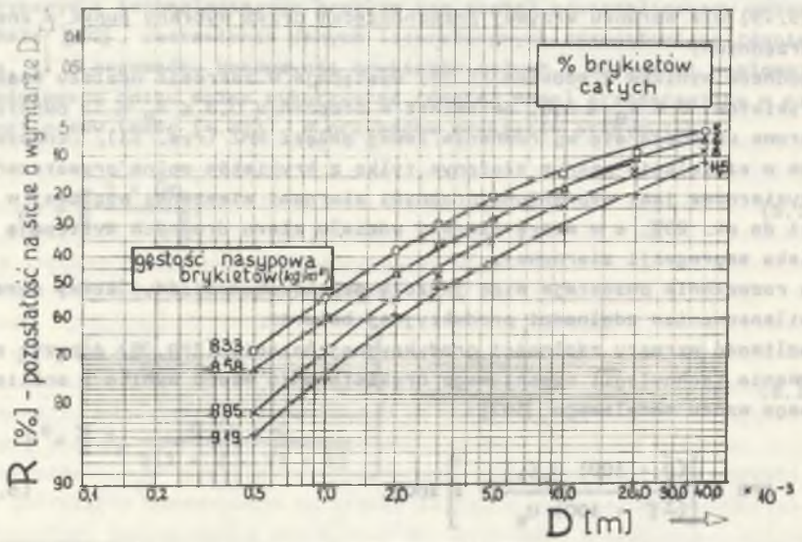
- dla brykietów całych:

$$\bar{\varrho} = \frac{Cx_B(1 - x_B)}{1 + Cx_B^2}\,100\%,\quad C = 1{,}105\ \text{(rys. 55)},\quad \bar{\tau} = 0{,}36\,\bar{\varrho},\quad w_t^{(r)} = \text{idem [107]}$$

przy czym:

$$U_K(L) = \frac{100 - Lx_B}{100}\,U_K' + 0{,}4\,Lx_B, \tag{5.19}$$

a U_K' wyznacza się ze wzoru (5.18), wprowadzając nową wartość - części lotne mieszanki węglowej [107].



Rys. 56. Rozkład ziarnowy pokruszonych brykietów przedstawiony w siatce RRSB [375]

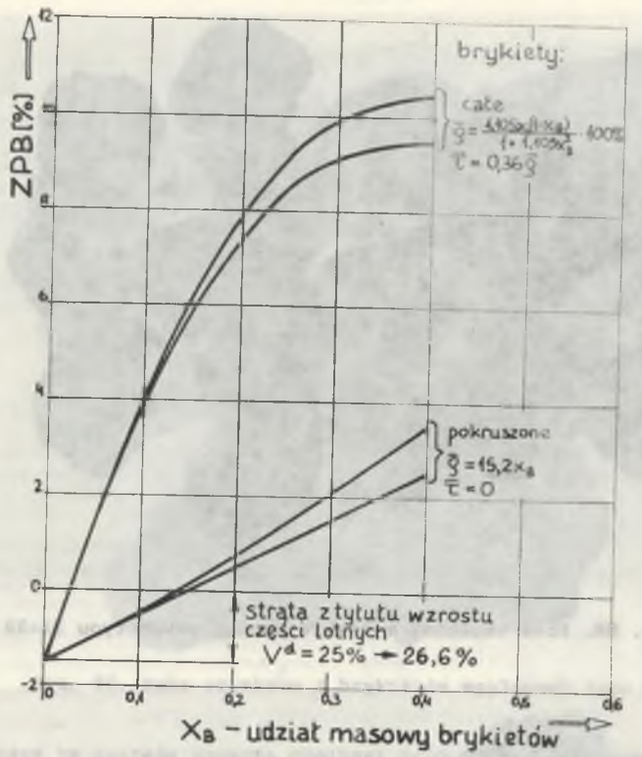
Pomimo silnej degradacji brykietów (rys. 56) począwszy od $x_B \approx 0{,}13$-0,15 nastąpi wzrost zdolności produkcyjnej baterii o wielkość rzędu 2,5-3,5% (rys. 57).

5.9. Wpływ udziału brykietów jednoskładnikowych na jakość koksu w warunkach prób przemysłowych

Mając na uwadze, że wyniki prób komorowych będą obciążone wpływem nieuniknionego, przypadkowego pokruszenia brykietów podczas ich transportu z zakładu pozakoksowniczego do baterii [202], rozpoznawczo wykonano serię koksowań wsadu mieszanego w skrzynkach, w systemie ubijanym. Sposób koksowania nie odbiegał od metodyki podanej w p. 5.3, z tym że skrzynki zapełniono brykietami całymi, wytworzonymi w typowej brykietowni z węgli typu: 31-32 (produkcja bieżąca), 33 oraz 35.1 stosując 10-12% paku węglowego jako lepiszcze.

Przestrzeń wolną brykietów wypełniono węglem schudzającym (typu 37.2), mając na uwadze:

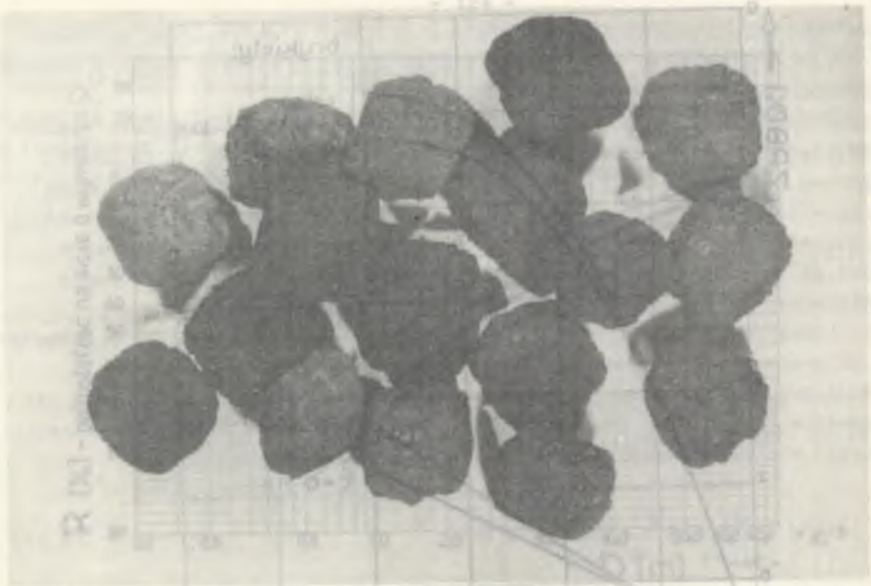
a) zwiększenie gęstości nasypowej,
b) wprowadzenie węgli koksowniczo inertnych, w celu oceny współdziałania ich z węglami zbrykietowanymi na powierzchni brykietów.



Rys. 57. Zmiana zdolności produkcyjnej baterii ZPB w przypadku stosowania brykietów całych oraz pokruszonych, wytworzonych na lepiszczu smołowym

Wygląd koksu przedstawiono na fotografiach (rys. 58-60). Zgodnie z wytycznymi [383] na rys. 58-60 przedstawiono koks pochodzący ze środka skrzynki.

Brykiety z węgla energetycznego (rys. 58) po skoksowaniu zachowały swój kształt. Słabe kawałki koksu pokryła siatka szczelin i nie stwierdzono, aby węgiel schudzający został wchłonięty. Z kolei brykiety z węgla typu 35.1 (rys. 60) w wyniku silnej ekspansji uległy daleko posuniętej deformacji, tworząc własną strukturę, złożoną również z ziarn węgla inertnego. Zgodnie z oczekiwaniem brykiety z węgla typu 33 (rys. 59) utworzyły koks, którego fragmenty uzyskały cechy koksu z brykietów węgla typu 31-32, a pozostałe koksu z brykietów z węgla typu 35.1. Można się spodziewać, że w warunkach silnej destrukcji brykietów z węgla typu 33 występować będzie silny wzrost szczelinowatości koksu, wyraźnie obniżający jakość koksu.



Rys. 58. Koks uzyskany z brykietów węglowych typu 31-32

Rys. 59. Koks uzyskany z brykietów węglowych typu 33

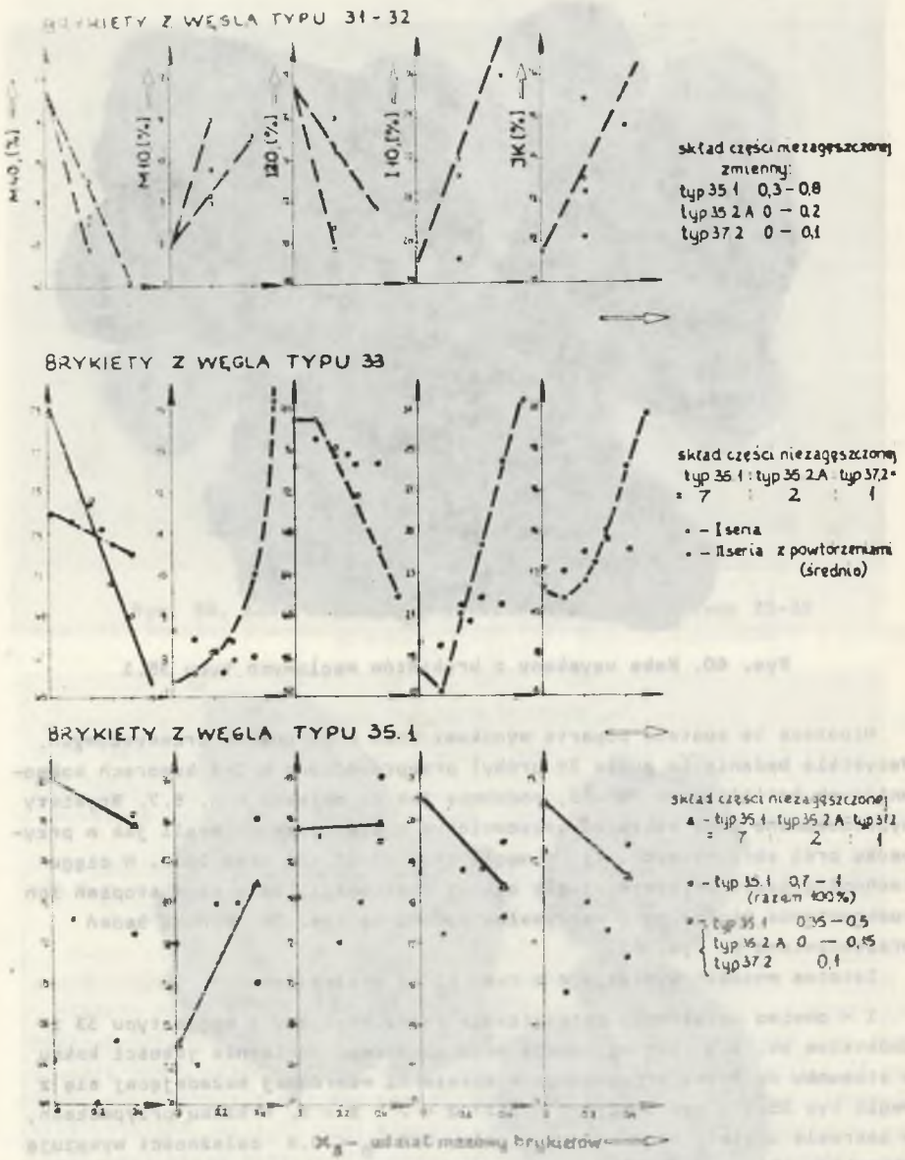
Rys. 60. Koks uzyskany z brykietów węglowych typu 35.1

Hipoteza ta została poparta wynikami prób w warunkach przemysłowych. Wszystkie badania (w sumie 32 próby) przeprowadzono w 3-4 komorach koksowniczych baterii typu PWR-63, podobnie jak to opisano w p. 5.7. Brykiety wyprodukowano poza zakładem koksowniczym z identycznych węgli jak w przypadku prób skrzynkowych, tj. z węgli typu 31-32, 33 oraz 35.1. W ciągu technologicznym brykiety uległy silnej destrukcji, przy czym stopień ich rozkruszenia minimalny i maksymalny podano na rys. 56. Wyniki badań przedstawiono na rys. 61.

Istotne wnioski wynikające z rys. 61 są następujące:

1 - pomimo uzyskanego zagęszczenia wsadu brykiety z węgla typu 33 z dodatkiem ok. 10% paku węglowego mogę powodować obniżenie jakości koksu w stosunku do koksu otrzymanego z mieszanki wzorcowej składającej się z węgli typ 35.1 : typ 35.2.A : typ 37.2 = 7 : 2 : 1. W kilku przypadkach, w zakresie udziału masowego brykietów $0 \leqslant x_B \leqslant 0{,}4$ zależności wykazują charakter zbliżony do liniowego. Podobne efekty stwierdzono w systemie zasypowym bez brykietowania, w sytuacji odwrotnej, tj. uszlachetniając węgiel typu 33 lub 34 węglem typu 35.1 [384],

2 - dodatek brykietów z węgla typu 35.1 nie powoduje radykalnej poprawy jakości koksu, a nawet może wystąpić jej pogorszenie i wynik ten jest zgodny z poglądami wyrażonymi w pracach [187, 231],



Rys. 61. Jakość koksu w zależności od udziału masowego pokruszonych brykietów węglowych z węgli typu 31-31, 33 oraz 35.1

3 - dodatek brykietów z węgla typu 31-32 już w ilości $x_B = 0,2$ powoduje znaczne obniżenie jakości koksu. Osobną kwestią jest tutaj również podwyższenie zawartości popiołu w koksie, które ilościowo zależne jest od (wysokiej) jego zawartości w brykietowanych węglach niewzbogacanych.

Próby koksowań w skali przemysłowej wsadu złożonego z pokruszonych brykietów jednoskładnikowych (o uziarnieniu mieszczącym się w zakresie podanym na rys. 56) przeprowadzono ponownie w 1984 r. We wspólnych badaniach pracowników IChPW, ITChWiRN Politechniki Śląskiej, Zakładów Koksowniczych im. Powstańców Śląskich w Zdzieszowicach [385] uzyskano wyniki co do jakości koksu otrzymanego ze wsadu zawierającego brykiety:

- 100% typ 34.1 (KWK "Marcel"),
- 100% typ 35.2.B (KWK "Moszczenica"),

starając się uwzględnić technologicznie dozwolone zmiany udziałów węgli pozostałych, tj. ortokoksowych (typu 35) i semikoksowych (typu 37) oraz typu 33 tylko w przypadku stosowania brykietów z węgla typu 35.2.B.

Konsekwentnie przyjmując model liniowy wpływu zmian udziałów komponentów na jakość koksu, autor niniejszej pracy przeprowadził analizę siły wpływu zmienności udziałów węgli we wsadzie mieszanym na jakość koksu. Dla uwzględnienia nieuchronnego skorelowania wewnętrznego (substytutyjności, np. określonej wzorem (5.6)) pomiędzy tylko udziałami komponentów utworzono ich macierz regresji częstkowych. Uwzględniając istotność regresji częstkowych końcowy wynik rozważań podano w tablicy 15, na podstawie którego można przyjąć, że:

- w przypadku wprowadzenia brykietów z węgla typu 34.1, wzrost ich udziału masowego powoduje obniżenie jakości koksu (w szczególności wskaźnika M30) i efekt ten musi być kompensowany wzrostem udziału najszlachetniejszego węgla typu 35.2.A,
- w przypadku dodatku brykietów z węgla typu 35.2.B, w zakresie zmian udziałów $0 \leqslant x_B \leqslant 1$ nie zauważa się ich wpływu na jakość koksu, ewentualne zmiany jakościowe koksu można wytłumaczyć wzrostem udziału węgla typu 33 ($< 0, 0,7 >$) w części wsadu niezagęszczonego, który to węgiel w sposób wyraźny obniża jakość koksu.

Podsumowując wyniki badań nad wpływem udziału brykietów (złożonych z jednego typu węgla):

- całych, z węgli energetycznych lub gazowych oraz ortokoksowych (typu 35.1),
- pokruszonych, z węgli energetycznych, gazowych, gazowo-koksowych (typu 34.1), ortokoksowych (typu 35.1 oraz 35.2.B),

na jakość koksu, stwierdzono, że węgiel gazowy powinien się znajdować w brykietowanej części wsadu. Nie jest to jednakże warunek wystarczający, w szczególności gdy brykiety ulegają kruszeniu do szerokiej gamy uziarnienia. Własności koksownicze zbrykietowanego węgla gazowego z określoną

Tablica 15

Analiza siły wpływu zmian udziałów komponentów wsadu mieszanego (pokruszana brykiety + węgiel typu 33, 35, 37)

Zmienność składów	Brykiety - 100% typ 34.1 (KWK "PARCEL")					Brykiety - 100% typ 35.2.B (KWK "PORZECZENICA")								
Analizowane wskaźniki jakości koksu	brykiety typ 34.1	typ 35.1 (2 kopalnie)	typ 35.2.A	typ 35.2.B	typ 37.2	równanie po uwzględnieniu subst.	brykiety typ 35.2.B	typ 33	typ 35.1	typ 35.2.A	typ 35.2.B	typ 37.2	równanie po uwzględnieniu subst.	ilość danych N = 17
	$0\leq x_1\leq 1$	$0\leq x_2\leq 0.7$	$0\leq x_3\leq 0.2$	$0\leq x_4\leq 0.4$	$0\leq x_5\leq 0.1$	ilość danych N = 21	$0\leq x_6\leq 3$	$0\leq x_7\leq 0.7$	$0\leq x_8\leq 1$	$0\leq x_9\leq 0.2$	$0\leq x_{10}\leq 0.3$	$0\leq x_{11}\leq 0.1$		
M10 - siła wpływu w %,	31,2	13,8	22,5	1,0	2,3	$M10 = 84,8 - 1,83x_6 + 13,67x_2$ $(R^2=0,5055)$	<0,1	82,5	24,4	17,7	16,5	1,4	$M10 = 95,7-10,51x_1$ $(r = -0,8006)$	
- kierunek zmian	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)		(+)	(-)	(+)	(+)	(+)	(+)		
- przedodobieństwo %		90,0	99,9	30,0	40,0	99,0	<10,0	99,9	95,0	80,0	80,0	30,0		99,9
M40 - siła wpływu %	0,8	2,8	22,5	1,3	12,0	$M10 = 7,2 - 4,39x_2$ $(r = -0,4744)$	<0,1	64,6	28,0	17,4	6,7	0,4	$M10 = 5,3+7,25x_1$ $(r=0,8035)$	
- kierunek zmian	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)		(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)		
- przedodobieństwo %	20,0	50,0	95,0	30,0	80,0	99,0	<10,0	99,9	95,0	70,0	60,0	10,0		99,9

ilością (lepiszcza) paku węglowego nie są jeszcze równocenne tym własnościom węgli ortokoksowych, nawet w przypadku gdy zasypuje się nimi komory koksownicze w sposób grawitacyjny.

Konieczne więc staje się uzupełnianie składu brykietu węglami o lepszych własnościach koksowniczych.

W świetle przedstawionego materiału doświadczalnego funkcji takiej nie spełniają również węgle gazowo-koksowe (typu 34.1). Z możliwości wyboru w obrębie węgli ortokoksowych (typu 35.1 czy też 35.2.B) do dalszych badań wybrano węgiel typu 35.1, uznając, że podobne postępowanie jest słuszne w stosunku do zasad komponowania mieszanek węglowych w systemie ubijanym.

5.10. Wpływ udziału brykietów dwuskładnikowych na jakość koksu w warunkach przemysłowych

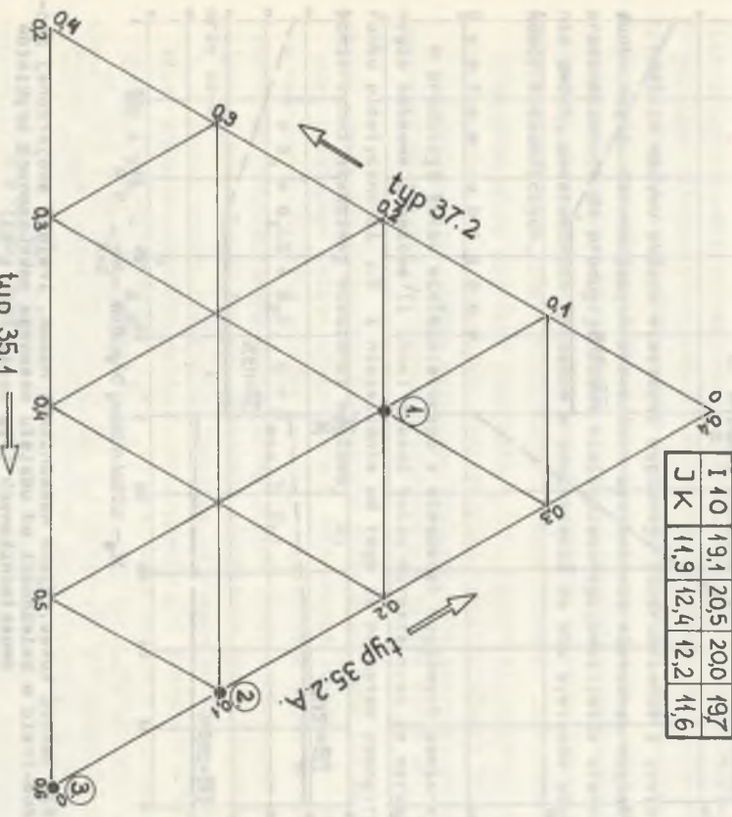
W przypadku brykietowania dwóch komponentów stwarza się warunki "przenoszące" prawa stwierdzone dla systemu ubijanego. W szczególności praktycznego znaczenia nabiera kryterium jakości mieszanek węglowych (5.8), z którego wynikają warunki ujęte symbolicznym zapisem (5.14). W sensie technologicznym żąda się, aby węgiel ortokoksowy został rozdrobniony silniej niż gazowy, gdy udział węgla ortokoksowego wynosi powyżej 30% (rys. 51). Zdecydowano się więc na przeprowadzenie prób komorowych z brykietami sporządzonymi z węgli gazowych i ortokoksowych w stosunku wagowym 1:1. Węgle te w ilości łącznej ok. 600 Mg rozdrobniono osobno w zakładzie koksowniczym, następnie przetransportowano do brykietowni, skąd drogą transportu (opisaną w pracy [202]) wprowadzono do mieszanki węglowej odpowiednią ilość pokruszonych brykietów. Skład ziarnowy brykietów podano na rys. 56 (krzywa odpowiadająca ilości 5% brykietów całych). Analiza techniczna węgli przed brykietowaniem przedstawiona jest w tablicy 16.

Jak wynika z tablicy 16, warunki techniczne młynowni nie pozwoliły na uzyskanie rozdrobnienia charakterystycznego dla systemu ubijanego (rzędu 20 m^2/kg) ze względu na nieprzystosowanie tych urządzeń do głębszego rozdrabniania węgli. W wyniku naturalnej lepszej podatności węgiel ortokoksowy został nieco silniej rozdrobniony. Próby komorowe przeprowadzono identycznie, z opisanymi w p. 5.7. W początkowej serii badań przy udziale 40% brykietów we wsadzie zmieniano skład części niezagęszczonej. Wyniki badań jakości koksu przedstawiono na rys. 62. Wyniki jakościowe potwierdziły, że w stosunku do mieszanki wzorcowej wzrasta ścieralność koksu (wg wskaźnika M10), a wraz z obniżeniem udziału węgla typu 35.2.A maleje również wytrzymałość wg wskaźnika M40. Dlatego w następnej serii badań nie zmieniano proporcji w składzie części niezagęszczonej, stosując podobnie jak we wzorcu udziały masowe w stosunku jak 7:2:1. Wyniki systematycznych badań zestawiono na rys. 63. W tym przypadku (rys. 63) nie ma wątpliwości, że jeżeli udział masowy brykietów nie przekroczy 50%

Tablica 16

Analiza techniczna i ziarnowa węgli dostarczonych do brykietowni i wytworzonych brykietów

Lp.	KWK	Typ węgla	Analiza techniczna, %				Analiza ziarnowa, %						Powierzchnia właściwa m^2/kg
			W_t^r	A^d	V^{daf}	RI	>5 mm	3-5 mm	2-3 mm	1-2 mm	0,5-1 mm	<0,5 mm	
1	XXX-lecie	35.1	7,0	6,5	31,0	75	5,0	6,0	8,3	24,0	23,0	33,7	13,3
2	Halemba	33	4,0	9,3	34,3	45	5,6	10,0	11,0	25,3	19,0	29,1	11,7
3	Brykiety	50% - typ 33 50% - typ 35.1 w tym: 7% paku węglowego o t_m=70,8°C (K.S)	6,3	7,4	35,0	78	20,3	9,2	8,4	16,7	15,0	30,4	-



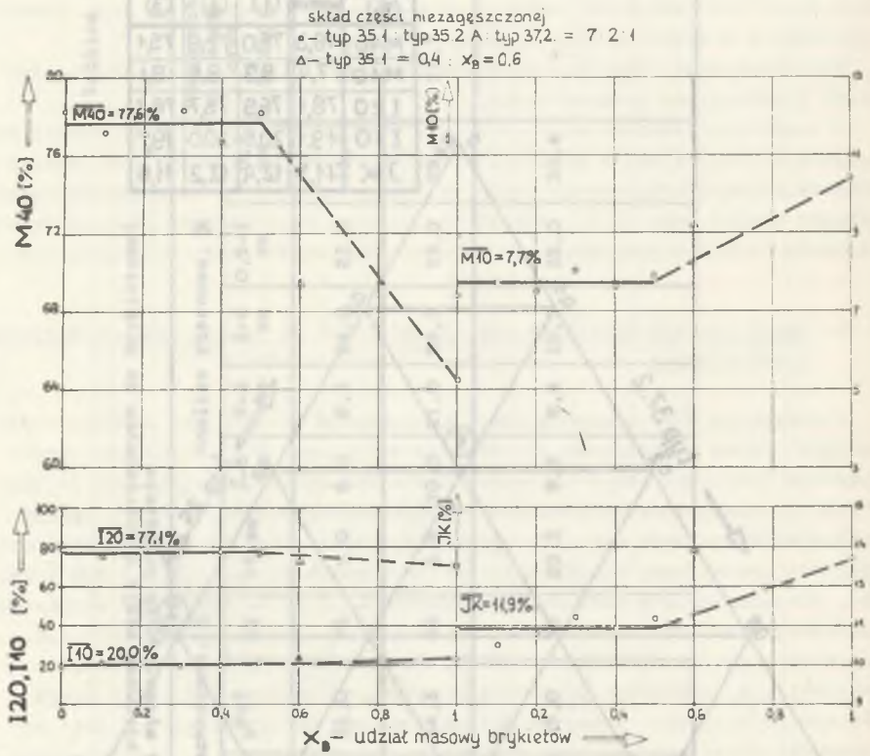
wskaźnik [%]	mieszanka	①	②	③
M 40	78,3	78,0	72,0	75,1
M 10	7,4	8,3	8,8	8,1
I 20	78,1	76,9	75,7	76,7
I 10	19,1	20,5	20,0	19,7
J K	11,9	12,4	12,2	11,6

Rys. 62. Jakość koksu otrzymanego z mieszanek węglowych o składzie zaznaczonym w układzie trójkątnym zawierających 40% pokruszonych brykietów (x_B = 0,5), jakość koksu nie ulega zmianie, a zaobserwowane różnice są statystycznie nieistotne. Oznacza to, że z mieszanki węglowej zawierającej pokruszone brykiety:

- 60% typ 35.1
- 10% typ 35.2.A
- 5% typ 37.2
- 25% typ 33

} w tym 3,5% paku węglowego

uzyskano koks wielkopiecowy tego samego gatunku co z mieszanki węglowej standardowej:



Rys. 63. Jakość koksu, ujęta wskaźnikami Micum, Irsid i skojarzonej próby Micum-Irsid w zależności od udziału masowego pokruszonych brykietów dwuskładnikowych (typ węgla 35.1 i 33)

- 70% typ 35.1
- 20% typ 35.2.A
- 10% typ 37.2.

Stosowanie więc brykietów zawierających węgiel gazowy umożliwia produkcję koksu wielkopiecowego w systemie zasypowym. Stosując najmniej korzystny wariant, a więc w warunkach bardzo silnej degradacji brykietów, nie uzyskuje się wyraźnego przyrostu gęstości nasypowej, gdyż jest on maksymalnie rzędu 8%, lecz jednocześnie w sposób naturalny minimalizuje się efekty segregacji ziarnowej [375, 376, 382]. Brykietowanie części wsadu umożliwia skojarzenie pozytywnych cech systemu ubijanego w systemie zasypowym.

6. WNIOSKI KOŃCOWE

Analiza wpływu składu mieszanki węglowej, rozdrobnienia i gęstości ładunku węgli, warunkujących prawidłowe zestawianie mieszanek węglowych przeznaczonych do produkcji koksu wielkopiecowego, umożliwiła sformułowanie dwóch, podstawowych wniosków w odniesieniu do obu systemów obsadzania komór koksowniczych.

S y s t e m u b i j a n y

W produkcji koksu wielkopiecowego z mieszanek węglowych zawierających węgle koksowe i gazowe (i inne) jakość koksu wzrasta wraz ze wzrostem warunku plastyczności ΔS i niezależnie od tego ze wzrostem zewnętrznej powierzchni właściwej mieszanki węglowej S:

$$\hat{Y} = B_o + B_1 \Delta S + B_2 S, \quad \varrho \to \varrho_{max} < \varrho_o, \tag{1}$$

przy czym:

$$\Delta S = S_p x_p - \sum_{n=2}^{n} S_n x_n \tag{2}$$

$$S = S_p x_p + \sum_{n=2}^{n} S_n x_n \tag{3}$$

z warunkiem:

$$x_p + \sum_{n=2}^{n} x_n = 1 \tag{4}$$

$\hat{Y}$ - wskaźnik jakości koksu, %

S_p, S_n - powierzchnia właściwa węgli odpowiednio: koksowych (p) oraz gazowych lub innych (n), m^2/kg.

x_p, x_n - udział masowy odpowiednio: węgli koksowych i gazowych (i innych) w skali $\langle 0,1 \rangle$.

ϱ, ϱ_{max}, ϱ_o - gęstość ładunku węglowego ϱ oraz gęstość ładunku węgli stosowanych w systemie ubijanym, $\varrho_o \cong 1300\ kg/m^3$.

B_o, B_1, B_2 - współczynniki regresji.

Wyprowadzony w niniejszej pracy warunek plastyczności (2) jest miarą własności koksowniczych mieszanki węglowej.

Ponieważ maksymalnym wartościom warunku plastyczności odpowiadać mogą mieszanki węglowe o niejednorodnych własnościach koksowniczych, złożone z niewielkiej ilości grubych ziarn węgla gazowego i w przeważającej ilości bardzo drobnych ziarn węgla koksowego, czynnikiem przeciwdziałającym takiej tendencji jest całkowita powierzchnia właściwa mieszanki węglowej (3). Dzięki takiemu ujęciu problemu istnieje możliwość zmiany składu mieszanki węglowej, polegająca na obniżeniu udziału węgli koksowych przy jednoczesnym korygowaniu rozdrobnienia komponentów. Wyprowadzone kryterium (1) wiążące jakość koksu ze składem mieszanki węglowej, przy uwzględnieniu rozdrobnienia, tłumaczy pozorną sprzeczność teorii D.W. van Krevelena i E.M. Burstleina. Im więcej jest w mieszance węglowej węgli koksowych, tym bardziej powinny być one rozdrobnione, natomiast w przypadku małych ich udziałów (poniżej 30%) decyduje całkowite rozwinięcie powierzchni właściwej, na które składa się powierzchnia właściwa wszystkich komponentów.

Równanie (1) może być w dwóch przypadkach znacznie uproszczone. Zależy to od tzw. aktywności koksowanych w mieszaninie węgli, rozumianej jako odchylenie od prawa addytywności liniowej jakości koksu otrzymywanego z mieszanek dwuskładnikowych. Jeżeli jakość koksu zbliża się do tego prawa (brak aktywności), tym mniejszego znaczenia nabiera drugi czynnik, czyli powierzchnia właściwa mieszanki węglowej ($B_2 = 0$).

Z kolei w przypadku gdy słuszna jest w całym zakresie udziałów węgli zasada przemiału D.W. van Krevelena ($B_1 = B_2$), jakość koksu jest proporcjonalna tylko do iloczynu udziału masowego węgla koksowego i jego powierzchni właściwej, a nie zależy od powierzchni właściwej węgla gazowego.

Z niniejszej pracy wynika, że istnieje możliwość obniżenia udziału w mieszankach węgla koksowego (bez pogorszenia jakości koksu) również bez konieczności wyznaczania parametrów kryterium (1).

S y s t e m z a s y p o w y

Wbrew panującym poglądom wykazano, że jakość koksu otrzymanego z węgli ortokoksowych (100% typu 35.1) lub też z typowej mieszanki węglowej przeznaczonej do produkcji koksu wielkopiecowego (90% węgli typu 35) obniża się wraz ze wzrostem własnej gęstości nasypowej, wynikającej z ułożenia się wilgotnych ($W_{ex}^{(r)} = 8\%$) ziarn węglowych o uziarnieniu powyżej 3 mm i drobnych. Maksimum gęstości występuje w przypadku, gdy udział masowy ziarn powyżej 3 mm i drobnych wynosi odpowiednio ok. 0,55 i 0,45. Ponieważ istnieje ścisła korelacja pomiędzy tak pojmowaną gęstością nasypową a stopniem przemiału (udziałem ziarn poniżej 3 mm), powyższy wniosek można wyrazić też inaczej. Począwszy od stopnia przemiału $w = 0,55$ w miarę jego wzrostu poprawia się jakość koksu. Pociąga to jednak za sobą obni-

żanie się zdolności przerobowej baterii. Mankament ten, niezmiernie ważny z punktu widzenia ekonomiki, według autora można wyeliminować przez wprowadzenie częściowego brykietowania wsadu.

Zarówno technologia wytwarzania brykietów jak i możliwość wykorzystania ustaleń słusznych dla systemu ubijanego zostały przedstawione w niniejszej pracy. Przebadano też w znacznie szerszym zakresie możliwości wprowadzenia do mieszanek bez obniżania jakości koksu (gat. IS) węgli gazowych w ilości do ok. 25%, a więc w brykietach do ok. 50%, nawet w warunkach silnego ich kruszenia.

W trakcie realizacji założeń pracy niezbędne było rozwiązanie kilku zagadnień natury teoretyczno-poznawczej. Istotne wnioski z tego zakresu są następujące:

1. Wyprowadzony wzór dla obliczenia powierzchni właściwej węgli przeznaczonych do koksowania, wynikający z ich analizy ziarnowej, pozostaje w ścisłym związku z funkcją rozkładu ziarnowego według formuły RRSB:

$$S = \frac{6}{\varrho_o}\left(\sum_{i=2}^{i=k} \frac{x_i}{D_i} + 7 \cdot 10^3 x_1\right), \qquad \varrho_o = 1300 \text{ kg/m}^3 \tag{5}$$

S - powierzchnia właściwa węgli, m^2/kg,
x_i - udział masowy frakcji ziarnowej w skali $\langle 0,1 \rangle$,
x_1 - udział masowy frakcji pyłowej (poniżej 0,5 mm), $0 \leqslant x_1 \leqslant 0,72$,
D_i - średnia arytmetyczna wymiarów frakcji, m.

We wzorze (5) przy frakcji pyłowej (x_1) występuje współczynnik proporcjonalności 1,75-krotnie większy ($\frac{7}{4}$) w stosunku do współczynnika w znanej metodzie wyznaczania powierzchni właściwej jako wielkości wprost proporcjonalnej do średniej ważonej harmonicznej. Wartość ta wynika stąd, że rzeczywiste rozkłady ziarnowe złożone są z dwóch zbiorów ziarnowych: podstawowego i wtórnego. W pracy wykazano, że wskaźnik równomierności funkcji RRSB tylko zbioru wtórnego jest bliski lub równy 3, co odpowiada zmienności średnic zgodnej z postępem geometryczno-arytmetycznym.

2. Wyprowadzona zależność gęstości nasypowej od stopnia przemiału jest funkcją jednoparametryczną:

$$\frac{\varrho(d)}{\varrho_o} = \frac{7}{6}\,\frac{1 + C(1 - w)}{1 + C(1 - w)^2}, \qquad \varrho_o = 1300 \text{ kg/m}^3 \tag{6}$$

$\varrho(d)$ - gęstość nasypowa, przeliczona na stan suchy, kg/m^3,
w - stopień przemiału, udział ziarn poniżej 3 mm, $0 \leqslant w \leqslant 1$,
C - stała podziału ziarn, $0 \leqslant C \leqslant 1,791$, dla wilgotnych węgli $0 \leqslant C < 1$.

W stosunku do znanych metod określania gęstości nasypowej (metody parametru granulometrycznego, wielomianowe i inne) zależność ta jest dużo prostsza i nadaje się do określania gęstości nasypowej nie tylko wilgotnych mieszanin węglowych, lecz również w dość szerokim zakresie udziałów masowych brykietów w przypadku mieszanin węglowo-brykietowych. Wówczas: $1 < C \leqslant 1{,}791$.

Rozważania natury teoretycznej jak i uzyskane wyniki badań przedstawione w niniejszej pracy rozszerzają dotychczasowe możliwości w zakresie określania:

- kryterium jakości mieszanek węglowych,
- struktury rozkładów ziarnowych węgli stosowanych w koksowniach oraz wyznaczania ich powierzchni właściwej (zewnętrznej),
- gęstości nasypowej na podstawie stopnia przemiału (zaproponowano własny, oryginalny model matematyczny służący temu celowi),
- zależności jakości koksu od składu kompozycyjnego mieszanki węglowej (uwzględniono brykiety pokruszone jako składnik mieszanek węglowych systemu zasypowego).

Tablica I

Przegląd stosowanych analiz statystycznych

równanie	parametry równania	współczynnik korelacji-regresji	wariancja estymacji	test istotności F	znaczenie symboli i uzupełnienie
$\hat{Y} = B_0 + B_1 X$	$B_1 = \frac{\Sigma' YX}{\Sigma' X^2}$ $B_0 = \frac{1}{N}(\Sigma Y - B_1 \Sigma X)$	$r_{YX} = \frac{\Sigma' YX}{\sqrt{\Sigma' X^2 \cdot \Sigma' Y^2}}$	$s^2(\hat{Y}) = \frac{1-r_{YX}^2}{N-2}\Sigma' Y^2$	$F = t^2$ $t = \lvert r_{YX} \rvert \sqrt{\frac{N-2}{1-r_{YX}^2}}$ $t > t_{p.istotności;\ N-2}$	$\Sigma' X^2 = \Sigma X^2 - \frac{(\Sigma X)^2}{N}$ $\Sigma' YX = \Sigma YX - \frac{\Sigma Y \Sigma X}{N}$ $\Sigma' X^3 = \Sigma X^3 - \frac{\Sigma X^2 \Sigma X}{N}$ $\Sigma' X^4 = \Sigma X^4 - \frac{(\Sigma X^2)^2}{N}$ $\Sigma' YX^2 = \Sigma YX^2 - \frac{\Sigma Y \Sigma X^2}{N}$ N – ilość danych $B, B_{0,1,2,\ldots}$ współczynniki równań r^2, R^2 (ogólnie), współczynnik determinacji przemnożony przez 100% nosi nazwę siły wpływu, inaczej: jest to miara w jakim stopniu zmienna (e) niezależna (e) objaśnia zmienność $\hat{Y}$ $s(\hat{Y})$ błąd standardowy estymacji $s^2(\hat{Y})$ wariancja estymacji Inne związki $s^2(B_1) = \frac{s^2(\hat{Y})}{\Sigma' X^2}$ $s^2(B_0) = s^2(B_1)\frac{\Sigma X^2}{N}$ $s^2(B_1)$ wariancja współczynnika kierunkowego $s^2(B_0)$ wariancja wyrazu wolnego wzór ogólny do badania istotności dowolnego wyrazu równań przedstawionych w niniejszej tablicy (prócz B_0) ma postać: $F' = \frac{R^2 - (R')^2}{1-R^2}(N-3)$ $(R')^2$ dotyczy równania po odrzuceniu badanego członu
$\hat{Y} = BX$	$B = \frac{\Sigma YX}{\Sigma X^2}$	$\varrho_{YX} = \sqrt{\frac{\Sigma' Y^2 - (\Sigma' Y^2 - B\Sigma' YX)}{\Sigma' Y^2}}$	$s^2(\hat{Y}) = \frac{1-\varrho_{YX}^2}{N-1}\Sigma' Y^2$	$F = (N-1)\frac{\varrho_{YX}^2}{1-\varrho_{YX}^2}$ $F > F_{p.istotności;\ 1;\ N-1}$ wzór może być wykorzystany w formie testu t	
$\hat{Y} = B_0 + B_1 X_1 + B_2 X_2$	$B_1 = \frac{\Sigma' YX_1 \cdot \Sigma' X_2^2 - \Sigma' YX_2 \cdot \Sigma' X_1 X_2}{\Sigma' X_1^2 \cdot \Sigma' X_2^2 - (\Sigma' X_1 X_2)^2}$ $B_2 = \frac{\Sigma' YX_2 \cdot \Sigma' X_1^2 - \Sigma' YX_1 \cdot \Sigma' X_1 X_2}{\Sigma' X_1^2 \Sigma' X_2^2 - (\Sigma' X_1 X_2)^2}$ $B_0 = \frac{1}{N}(\Sigma Y - B_1 \Sigma X_1 - B_2 \Sigma X_2)$	$R_{Y;X_1X_2} = \sqrt{\frac{B_1 \Sigma' YX_1 + B_2 \Sigma' YX_2}{\Sigma' Y^2}}$ $r_{YX_1} = \frac{\Sigma' YX_1}{\sqrt{\Sigma' X_1^2 \Sigma' Y^2}}$ $r_{YX_2} = \frac{\Sigma' YX_2}{\sqrt{\Sigma' X_2^2 \Sigma' Y^2}}$ $r_{X_1X_2} = \frac{\Sigma' X_1 X_2}{\sqrt{\Sigma' X_1^2 \Sigma' X_2^2}}$	$s^2(\hat{Y}) = \frac{1-R^2_{Y;X_1X_2}}{N-3}\Sigma' Y^2$	$F = \frac{N-3}{2}\cdot\frac{R^2_{YX_1X_2}}{1-R^2_{YX_1X_2}}$ $F > F_{p.istotności;\ 2;\ N-3}$	
$\hat{Y} = B_0 + B_1 X + B_{1,1} X^2$	$B_1 = \frac{\Sigma' YX \cdot \Sigma' X^4 - \Sigma' YX^2 \cdot \Sigma' X^3}{\Sigma' X^2 \Sigma' X^4 - (\Sigma' X^3)^2}$ $B_{1,1} = \frac{\Sigma' YX^2 \cdot \Sigma' X^2 - \Sigma' YX \cdot \Sigma' X^3}{\Sigma' X^2 \Sigma' X^4 - (\Sigma' X^3)^2}$ $B_0 = \frac{1}{N}(\Sigma Y - B_1 \Sigma X - B_{1,1} \Sigma X^2)$	$R_{YX^2} = \sqrt{\frac{B_1 \Sigma' YX + B_{1,1} \Sigma' YX^2}{\Sigma' Y^2}}$	$s^2(\hat{Y}) = \frac{1-R^2_{YX^2}}{N-3}\Sigma' Y^2$	$F = \frac{N-3}{2}\cdot\frac{R^2_{YX^2}}{1-R^2_{YX^2}}$ $F > F_{p.istotności;\ 2;\ N-3}$ istotność czynnika kwadratowego w stosunku do liniowego $F' = 2F\left[1-\left(\frac{r_{YX}}{R_{YX^2}}\right)^2\right]$ $F' > F_{p.istotności;\ 1;\ N-3}$	

ZAŁĄCZNIK

W rozważaniach przedstawionych w rozdziale 3 wykorzystano następujące monografie matematyczne: [347, 388-389]. Natomiast w analizach statystycznych (które zastosowano w pracy) w głównej mierze oparto się na monografii W. Volka [390], uzupełniając ją pracami [391-394]. Załączony w tablicy I przegląd analiz statystycznych sprowadza się do wyznaczania testu F (lub t), który został wyprowadzony na podstawie analiży wariancyjnej jako:

$$F = \frac{s^2 \text{ (rozproszenie od estymacji } \hat{Y})}{s^2 (\hat{Y})}$$

Dla równań liniowych jednej zmiennej niezależnej zastosowano test t na istotność różnic odpowiednio współczynnika kierunkowego i wyrazu wolnego:

$$t' = t\left(1 - \left|\frac{\beta_1}{B_1}\right|\right), \quad t'' = t \left|\frac{B_o - \beta_o}{B_1}\right| \sqrt{\frac{N}{\sum x^2}}$$

różnice są nieistotne, gdy: $t', t'' < t_{0,05;N-2}$,

gdzie: β_1 i β_o są wielkościami, które chcemy posiadać w równaniu.

Test t dla różnic częstkowych współczynników kierunkowych określono za pomocą mnożników Gaussa metodą podaną przez W. Volka [390]. Na podstawie pracy [390] określono również test t na istotność różnicy dowolnych średnich. W tych przypadkach przyjęto również poziom istotności: 0,05.

Natomiast zagadnienia związane z eksperymentem planowanym, wykorzystane w p. 5.3 (koksowanie prób skrzynkowych i analiza wyników) oraz w p. 5.8 (określenie wpływu wybranych czynników na jakość brykietów) zostały podane w pracy [379], przy czym model ten przygotowano już do opublikowania [395].

LITERATURA

1. Wasilewski P., Mianowski A.: Uplotnienije ugolnoj šichty po metodu brikietirowanija i granulirowanija - referat wygłoszony na 26 Posiedzeniu Sekcji Koksochemicznej RWPG, Huneodara (Rumunia), 18-21.05. 1982, (dokumentacja w ITChW i RN Pol. Śl. Gliwice).
2. Leibrock K., Petak H., Harion E.: Koks, Smoła, Gaz 27 (8), 36-44, (1983).
3. Wnęk K., Dolecki J.: Problemy Projektowe Hutnictwa i Przemysłu Maszynowego 376 (2), 34-37, (1978).
4. Cieślar R.: Koks, Smoła, Gaz 27 (1-7), 1-6, wkładka, (1982).
5. Krause W.: Współczesne problemy produkcji koksu metalurgicznego w krajowych warunkach surowcowych - Zeszyty Naukowe Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica 578, (Metalurgia i Odlewnictwo, 70), Kraków 1976.
6. Krause W.: Koks, Smoła, Gaz 13 (2), 47-50, (1968).
7. Roga B., Tomków K.: Technologia chemiczna węgla, WNT, Warszawa 1971.
8. Okada Y., Fujimura T., Murakami Y.: Iron and Steel Making 5, 11-23, (1977).
9. Zieliński H., Dybała P., Śliwa St., Łojek M., Głąb R., Kaziszyn I., Krause W.: Koks, Smoła, Gaz 23 (7-8), 215-221, (1978).
10. Zawistowski J., Cieślar R., Ulatowski R., Mianowski A.: Ocena rozwiązań techniczno-technologicznych przygotowania wsadu węglowego w koksowni Huty Katowice - Ekspertyza SITPH Nr 136, 1982, (nie publikowana).
11. Bratek K., Jasieńko S.: Koks, Smoła, Gaz 24 (1), 1-6, (1980).
12. Heilpern St., Winnicka G., Klama I.: Koks, Smoła, Gaz 25 (10-11), 292-298, (1980).
13. Jorkin L.J.: Koks, Smoła, Gaz 2 (6), 246-253, (1957).
14. Jorkin L.J., Lobanowa L.J., Biernackaja M.A.: Koks i Chimija 2, 23-28, (1958).
15. Miroščenko A.M., Semičenko S.E., Sapožnikov L.M.: Koks i Chimija 8, 10-12, (1957).
16. Kunc J., Holub J.: Paliva 2, 45-47, (1959).
17. Kunc J., Charvat W.: Paliva 6, 181-186, (1960).
18. Kunc J.: Paliva 8, 253-264, (1960).
19. Kunc J.: Uhli 19 (7), 289-292, (1971).
20. Situlin I.K.: Koks i Chimija 12, 57-61, (1960).
21. Loison R., Foch P.: Revue de l'Industrie Minérale 41 (4), 277-312, (1959), 42 (2), 169-195, (1960), (CdF N.T. 1/59 i 6/59).
22. Beck K.G., Echterhoff H., Simonis W.: Brennstoff-Chemie 46 (2), 48-51, (1965).
23. Mott R.A., Wheeler R.W.: Kačestwo koksa, Nauka, Moskwa, 1947.
24. Dobrowolski M., Gajda J., Gostkowska H.: Koks, Smoła, Gaz 1 (4), 141-143, (1956).
25. Dobrowolski M., Gostkowska H.: Koks, Smoła, Gaz 2 (6), 253-259, (1957).
26. Kalinowski B., Szpilewicz A.: Koks, Smoła, Gaz 2 (6), 244-246, (1957).
27. Szpilewicz A.: Koks i Chimija 10, 12-18, (1959).
28. Kaziszyn I.: Koks, Smoła, Gaz 4 (4), 159-166, (1959).
29. Kotlorz J.: Koks, Smoła, Gaz 10 (4), 130-140, (1965).
30. Dybała P.: Doświadczenia w zakresie ochrony środowiska na przykładzie zakładów koksowniczych w RFN - referat wygłoszony na Naradzie Branżowej Koksowników, Zdzieszowice 1979.
31. Šeptovickij M.S., Tokar A.S., Starkov A.I., Kalinina T.P., Čechovič A.F.: Koks i Chimija 6, 18-21, (1978).
32. Lobov A.A., Griečko Ju.I., Michno V.P., Ščegoliev S.V., Soloviev G.D.: Koks i Chimija 6, 12-14, (1978).
33. Zubilin I.F.: Koks i Chimija 6, 23-28, (1961).
34. Karcz A., Piotrowski A.: Koks, Smoła, Gaz 22 (5), 133-137, (1977).
35. Cieślar R.: Wpływ zróżnicowanego przemiału węgli ortokoksowych (typu 35.1) i gazowych (typu 33) na jakość koksu - praca doktorska (nie publikowana), Gliwice 1978.
36. Wasilewski P., Cieślar R.: Koks, Smoła, Gaz 24 (10), 287-291, (1979).
37. Strugała A.: Gęstość nasypowa wsadu węglowego dla koksowania w ujęciu modelowym - praca doktorska (nie publikowana), AGH, Kraków 1982.
38. Zaškvara V.G., Djukanov A.G., Popielnik B.N., Lurie M.V.: Koks i Chimija 10, 5-8, (1974).
39. Zaškvara V.G., Djukanov A.G., Lazowskij I.M., Šelkov A.K.: Koks i Chimija 2, 43-46, (1976).
40. Djukanov A.G., Zaškvara V.G., Antimonova L.F.: Koks i Chimija 10, 5-8, (1977).
41. Šrejder E.M., Tiemkin N.E., Šrejder S.A., Nazarov V.V., Partina T.V.: Koks i Chimija 3, 10-13, (1976).
42. Ivanickij V.G., Ščegoliev S.V., Soloviev G.D., Viguro V.S., Grečko Ju.I., Popielnik B.N., Torjanik E.I.: Koks i Chimija 7, 4-6, (1976).
43. Fomin A.P., Šatocha J.Z., Pikula L.J., Martyniuk I.I., Ivanickij V.G., Viguro V.S.: Koks i Chimija 4, 6-8, (1974).
44. Filonienko Ju.Ja., Seredkin A.E., Gawrilova N.A., Bachtarov L.F., Muravkov P.G., Čekmačev V.J., Leonov A.S.: Koks i Chimija 4, 11-12, (1978).
45. Smeliańskij A.Z., Stiepanov Ju.V., Bierkutov A.N., Lazovskij I.M., Suchorukov V.I.: Koks i Chimija 8, 6-7, (1977).
46. Ivanickij V.G., Ščegoliev S.V., Soloviev G.D., Vasilienko B.Ja., Greko Ju.I., Labov A.A., Torjanik E.I.: Koks i Chimija 4, 12-14, (1978).
47. Sušina I.I., Riabičenko A.D., Školler M.B., Sandalova E.M., Fomčenkov M.I.: Koks i Chimija 9, 13-17, (1978).
48. Vasiliev Ju.S.: Koks, Smoła, Gaz 22 (12), 317-320, (1977).
49. Janta F.: Wpływ ciężaru objętościowego i szerokości wsadu węglowego na parametry wytrzymałościowe koksu - praca doktorska (nie publikowana), Politechnika Śląska, Gliwice 1974.
50. Buszko R., Kurpiela F.: Wpływ uziarnienia i wilgoci na jednostkowe napełnianie komory koksowniczej - praca Studium Podyplomowego Pol.Śl. - Gliwice-Zdzieszowice 1980-81, (nie publikowana).
51. Wasilewski P.: Zeszyty Naukowe Pol. Śl. 230 (Chemia 44), Gliwice 1968.
52. Brisse A.H., Price J.G.: Blast Furnace and Steel Plant 47 (12), 1285-1290, (1959).
53. Byrtus F., Magdziarz M.: Koks, Smoła, Gaz 20 (3), 57-62, (1975).

54. Griaznov N.S.: Podstavy teorii koksowanija - Nauka, Moskwa 1976.

55. Lietova V.K., Spierańskaja G.V.: Novyje mietody obogaščenija i koksowanija uglej - Trudy IGI AN SSSR 20, 166-177, Moskwa 1963.

56. Protasenija N.A., Maksin V.D., Obuchovskij Ja.M.: Vaprosy chimii i chimičeskoj technologii 33, 93-98, Charków 1974.

57. Nadziakiewicz J., Kozłowski T.: Zastosowanie plastometrycznej metody badania węgli do sporządzania mieszanek koksowniczych - Biuletyn Instytutu Węglowego, Komunikat nr 46, 1949.

58. Nadziakiewicz J.: Koks, Smoła, Gaz 4 (3), 113-120, (1959).

59. Wasilewski P., Kobel-Najzarek E.: Chemia i technologia chemiczna węgla kamiennego - skrypt Pol. Śląskiej 821, 1980.

60. Kaziszyn I.: Koks, Smoła, Gaz 19 (3), 17-24, wskładka, (1974).

61. Kaye J.C.A., Horton A.E.: Zusammensetzung und Vorbereitung von Mischungen zur Herstallung von Hüttenkoks - referat wygłoszony na Sympozjum w Luksemburgu, 1975 (Publikacje Wybrane 97 (2), 20-25, 1976).

62. Byčev M.I., Puchov A.V.: Koks i Chimija 6, 13-16, (1982).

63. Sagajda I.M., Mielčunik A.Ju., Gluščenko I.M.: Koks i Chimija 12, 11-14, (1967).

64. Jeremin I.V., Cikariev D.A., Bronoviec T.M.: Chimija Tviердogo Topliva 3, 3-8, (1982).

65. Simonis W.: Glückauf-Forschungshefte 29 (3), 103-119, (1968).

66. Simonis W., Gnuschke G., Beck K.G.: Glückauf-Forschungshefte 27 (3), 105-113, (1966) oraz 27 (4), 181-192, (1966).

67. Miyazu T., Okuyama Y., Fukuyama T., Suzuki N., Mori T.: The evaluation and design of blends using many kinds of coal for coke making - referat wygłoszony na Sympozjum w Düsseldorfie, 1974, (Publikacje Wybrane 94 (5), 16-22, 1975).

68. Nakamura N., Togino Y., Adachi T.: Technika sporządzania mieszanek węglowych i technologia produkcji koksu w Japonii - referat wygłoszony na Międzynarodowej Konferencji w Middesbrouguht 14-17.06.1977 (wg tłumaczenia BOINTE Huta Katowice).

69. Abramski C.: Glückauf 91 (25-26), 714-727, (1955).

70. Szpilewicz A., Kalinowski B.: Koks, Smoła, Gaz 1 (4), 133-139, (1956).

71. Skliar M.G.: Intensifikacja koksowanija i kačestvo koksa - Metallurgija, Moskva 1976.

72. Mučnik D.A.: Koks i Chimija 2, 24-29, (1964).

73. Zieliński H.: Współczesne metody koksowania - Śląsk, Katowice 1967.

74. Weskamp W., Rhode W., Steven W., Orywal F.: Glückauf 118 (5), 264-267, (1982).

75. Sugasawa K., Kiritani I., Takahashi R.: New ways of producing metallurgical coke - referat wygłoszony na Sympozjum, ibid [67] (Publikacje Wybrane 94 (5), 23-31, 1975).

76. Gorovoj G.P.: Koks i Chimija 12, 11-12, (1960).

77. Krol V.L., Gorogobid G.M., Prazdnikova V.A.: Koks i Chimija, 9, 12-16, (1961).

78. Kaloć M.: Hutnické Listy 20 (9), 614-625, (1965).

79. The Technical Documents of SUMI COAL SYSTEM, Sumitomo Metal Industries, Ltd. Japonia, grudzień 1977.

80. Akamatsu K., Nire H., Miyazaki T., Niehioka K.: Wpływ węgla niekoksującego na jakość koksu metalurgicznego - ibid [68].

81. Sugasawa K., Sunami Y., Kanoh T., Tsuyuguchi H.: Zastosowanie węgli niekokaujących do produkcji koksu metalurgicznego - referat wygłoszony na międzynarodowym Sympozjum Spiekalnictwa w Atlancie, 6-10.03. 1977, (Hutnictwo Światowe 5, 8-26, 1977).

82. Patent japoński J7-4020321, (numeracja wg "Patexu", Gliwice).

83. Miroščenko A.M., Židko A.S.: Koks i Chimija 12, 4-12, (1964).

84. Frankl Z.: Koks, Smoła, Gaz 7 (6), 240-241, (1962).

85. Stumpe W.: Stahl und Eisen 62 (34), 705-713, (1942).

86. Czyżewski M., Byrtus F., Kling Z.: Prace Instytutu Metalurgii 4 (6), 405-421, 1952.

87. Butorin V.I.: Koks i Chimija 8, 13-15, (1962).

88. Turik I.A.: Trudy UChINa 16, Metallurgija, 1965.

89. Krasnodębski K., Malawski W., Dzięciołowski S.: Przegląd Górniczo-Hutniczy 31 (4), 212-220, (1939).

90. Salcewicz J., Węgiel J., Wasilewski P.: Koks, Smoła, Gaz 9 (1), 1-5, (1964).

91. Nadziakiewicz J.: Koks, Smoła, Gaz 8 (6), 200-205, (1963).

92. Golfman M.V., Kaufmann A.A.: Koks i Chimija 7, 8-14, (1962).

93. Byrtus F.: Prace Badawcze GIMO 2 (1), 1-14, (1950).

94. Byrtus F.: Prace GIMet 3 (2), 85-95, (1951).

95. Nadziakiewicz J., Kaziszyn I.: Koks-Smoła, Gaz 6 (3), 88-95, (1961).

96. Mučnik D.A.: Koks i Chimija 1, 10-16, (1964).

97. Meimarakis G., Boyer A.F.: Revue Générale de Thermique 3 (31), 937-944, (1964).

98. Karcz A.: Nowe zasady komponowania mieszanek węglowych przeznaczonych do produkcji koksu wielkopiecowego - Zeszyty Naukowe AGH 67, 1975.

99. Kaziszyn I., Łojek M., Postrzednik S.: Koks, Smoła, Gaz 22 (12), 313-316, (1977).

100. Barskij V.D., Močalov V.V., Močalova R.V., Griaznov N.S., Kogan L.A., Zabello L.A.: Chimija Tviердogo Topliva 5, 69-75, 1974.

101. Barskij V.D., Indenbaum V.I., Močalova R.V., Olšanieckij L.G.: Koks i Chimija 6, 25-30, (1978).

102. Prilepskaja L.L., Zlatin L.E., Šved V.S., Bočagov N.A.: Koks i Chimija 3, 9-11, (1983).

103. Kaziszyn I., Cieślar R., Mianowski A.: Koks, Smoła, Gaz 29 (4), 83-89, (1984).

104. Byrtus F., Foerster A.: Przegląd Górniczy 3, 213-218, (1952).

105. Kalinowski B., Grossman A., Kowalski B.: Hutnik 7-8, 247-252, (1955).

106. Beck K.G., Meckel J.: Glückauf 115 (20), 979-983, (1979).

107. Cieślar R., Zawistowski J., Wasilewski P., Mianowski A., Stompel Z., Zakrzewski Z.: Zastosowanis smoły i jej produktów do wytwarzania koksu - Ekspertyza SITPH, Nr 293, 1983.

108. Gruson G.: Koks, Smoła, Gaz 2 (6), 273-278, (1957).

109. Byrtus F., Długosz A.: Koks, Smoła, Gaz 6 (2), 43-47, (1961).

110. Wasilewski P., Krause W.: Wpływ składu ziarnowego i temperatury na ciężar objętościowy wsadu koksowniczego - Publikacje Wybrane 4, 127-134, 1970.

111. Grossman A.: Koks, Smoła, Gaz 3 (5), 168-174, (1958).

112. Salcewicz J., Węgiel J., Wasilewski P.: Koks, Smoła, Gaz 8 (4), 106-111, (1963).

113. Salcewicz J., Wasilewski P.: Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej (Chemia 24), 289-290, 1964.

114. Salcewicz J., Wasilewski P.: Koks, Smoła, Gaz 12 (7), 174-180, (1967).

115. Griaznov N.S., Lazowskij I.M., Feldbrin M.G.: Koks i Chimija 8, 2-6, (1956).

116. Jedelman A.E., Jeleńskij F.Z., Butuzov M.D.: Koks i Chimija 2, 3-6, (1961).

117. Lazovskij I.M., Korieńskij V.I., Moczalova R.V.: Koks i Chimija 11, 4-7, (1964).

118. Zaškvara V.G., Tjutjunnikov Ju.B., Senič̆enko S.E., Druj G.H., Ljaljuk V.S.: Koks i Chimija 7, 10-12, (1966).

119. Siemienienko V.D., Niedźvieckij B.B., Siemienienko D.P., Pokrovskaja F.I., Filippov B.S.: Koks i Chimija 8, 8-14, (1969).

120. Zlatin L.E., Išutina L.M., Šved V.S., Denisov A.M., Kuzievanova A.V.: Koks i Chimija 3, 8-10, (1974).

121. Strugała A.: Koks, Smoła, Gaz 26 (9-10), 199-203, (1981).

122. Karcz A., Bysiewicz S.: Koks, Smoła, Gaz 20 (9), 228-234, (1975).

123. Agroskin A.A., Grigoriev S.M., Pietrenko I.G., Pitin P.N.: Nasypnoj vies uglej dla koksovania - Akademia Nauk ZSRR, 1956.

124. Filonienko Ju.Ja., Makarov G.N., Muravkov P.G., Dorofiejev I.M., Bielińskij S.B., Bachtarov L.F., Kokoc Ju.F.: Koks i Chimija 12, 1-4, (1973).

125. Šejchet A.M., Čučminov V.M., Piterkina T.E., Kovarkina M.G.: Metallurgija i Koksochimija 42, 48-52, (1974).

126. Butorin V.I., Šelkovnikov V.A., Jegorov V.A., Ivanov M.M., Šeliakin L.Je., Kurganov I.F., Gribov A.M.: Koks i Chimija 12, 5-7, (1981).

127. Krause W.: Koks, Smoła, Gaz 10 (5), 189-193, (1965).

128. van Krevelen D.W., Huntjens F.J., Wilms A.H.: Journal of the Institute of Fuel 33 (228), 3-9, (1960).

129. Kreulen-van Selms F.G.: Chemische Technik 2 (12), 1950, loc. cit. [51], [128].

130. Szwejda F.: Koks, Smoła, Gaz 10 (5), 181-189, (1965).

131. Ciupka I., Dybała P.: Koks, Smoła, Gaz 18 (4), 104-108, (1973).

132. Kaziszyn I.: Koks, Smoła, Gaz 2 (2), 138-143, (1957).

133. Kaziszyn I., Krause W.: Koks, Smoła, Gaz 10 (5), 170-175, (1965).

134. Burstlein E.M.: Chaleur et Industrie 37 (372), 179-194, (1956).

135. Burstlein E.M.: Revue de Métallurgie 1, 39-50, (1971).

136. Burstlein E.M.: La Technique Moderne 7, 247-250, (1971).

137. Krause W., Kaziszyn I.: Koks, Smoła, Gaz 5(5), 177-180, (1960).

138. Krause W., Kaziszyn I., Grzybowski S.: Koks, Smoła, Gaz 8 (1), 7-12, (1963).

139. Krause W., Kaziszyn I., Grzybowski S.: Koks, Smoła, Gaz 10 (2), 43-48, (1965).

140. Krause W.: Analiza i ocena sposobów rozdrabniania węgla do koksowania - praca doktorska (nie publikowana), Pol. Śl., 1964.

141. Kaziszyn I., Krause W.: Możliwości progresywnego rozdrabniania wsadu w systemie zasypowym - Publikacja Wybrane 4, 135-145, (1970).

142. Borkowski W.: Koks, Smoła, Gaz 11 (4), 150-152, (1966).

143. Łoziński T., Głąb R.: Koks, Smoła, Gaz 13 (1), 24-27, (1968).

144. Stuchlik V.: Koks i Chimija 11, 11-14, (1978).

145. Morovov O.S., Suchorukov V.I., Griaznov N.S., Bielajev E.V.: Koks i Chimija 2, 12-14, (1978).

146. Feldbrin M.G., Griaznow N.S., Łazowskij I.M.: Doskonalenie technologii przygotowania węgla dla intensyfikacji klasycznej metody koksowania i poprawy jakości koksu - Publikacje Wybrane 4, 1-9, (1970).

147. Griaznow N.S., Łazowskij I.M., Suchorukow W.I., Bielajew E.W., Smeliańskij A.Z.: Koks, Smoła, Gaz 23 (2), 33-36, (1978).

148. Wasilewski P., Krause W.: Koks, Smoła, Gaz 17 (7-8, 201-206, (1972).

149. Szafranowicz J., Miłaszewicz O.: Prace GIG, Komunikat nr 100, Katowice 1951.

150. Patent japoński (Nippon Kokan NN) - J7,4045-762, 23.05.1969.

151. Patent ZSRR (Ufa Petr.Ins.-Magnitogorsk) - 429 085, 25.02.1972.

152. Cholopcev V.P., Bronstejn I.K., Mironova E.I.: Koks i Chimija 5, 32-34, (1962).

153. Maksiutov V.A., Dumajev Z.I., Olkov P.L.: Koks i Chimija 8, 3-6, (1974).

154. Šatenštein V.G., Lejtman Ja.Z., Tiemnik V.G.: Koks i Chimija 2, 11-13, (1964).

155. Wasilewski P., Mianowski A., Kobel-Najzarek E., Charchalis-Patzek H.: Niekonwencjonalne metody przygotowania mieszanek węglowych do procesu koksowania i badanie jakości otrzymanego koksu z tych mieszanek pod kątem przydatności dla wielkich pieców w Hucie "Katowice" - praca NB-25/RC/78, etap III, Gliwice 1980 (nie publikowane).

156. Wnęk K., Diering A.: Projektowanie instalacji do podgrzewania wsadu węglowego - referat wygłoszony ibid. [30].

157. Beck K.G., Weskamp W., Beckmann R.: Glückauf 98 (26), 1559-1568, (1962).

158. Meyer C., Echterhoff H., Habermehl D., Beck K.G.: Glückauf-Forschungshefte 38 (5), 197-202, (1977).

159. Barker J.E., Bruce J.McN., Kemmetmüller R.: Journal of the Institute of Fuel 6, 91-99, (1978).

160. Zaškvara V.G., Sieničenko S.E., Druj G.H.: Koks i Chimija 6, 15-19, (1964).

161. Kulakov N.K.: Koks i Chimija 3, 20-23, (1971).

162. de Miscault J., David G., Foch P., Buseo R.: Revue de l'Industrie Minérale 43 (10), 713-725, (1961).

163. Loison R., Foch P.: Revue de l'Industrie Minéral 49 (2), 99-120, (1967), (CdF N.T. 1/67).

164. Schmidt R.L.: Iron and Steel Engineering 55 (9), Ch-73-95, (1978).

165. Ann.-Bjullietień: Čornaja Metallurgija M.Cz.M.SSSR 854 (18), 59-61, (1979).

166. Rodhe W., Beck K.-G.: Glückauf 109 (6), 348-354, (1973).

167. Meckel J.F., Joseph H.G., Wagener D.: Koks, Smoła, Gaz 23 (7-8), 207-211, (1978).

168. Meckel J.F., Joseph H.G., Wagener D.: Koks, Smoła, Gaz 23 (9), 245-149, (1978).

169. Habermehl D., Rodhe W.: Glückauf-Forschungshefte 40 (6), 241-244, (1979).

170. Yoshida S., Sats H.: Journal of Fuel Society of Japan 45 (472), 563-568, (1966).

171. Griaznov N.S., Feldbrin M.G., Kuzovkov S.S.: Koks i Chimija 2, 17-20, (1959).

172. Goftman M.V., Dinelt V.M.: Koks i Chimija 4, 6-9, (1965).

173. Siemienienko V.D., Siemienienko P.D.: Koks i Chimija 9, 13-16, (1966).
174. Duchan V.N., Griaznov N.S.: Koks i Chimija 11, 11-13, (1969).
175. Zaškvara V.G., Šelkov A.K.: Koks i Chimija 9, 10-13, (1973).
176. Zubilin I.G., Kazmina V.V., Solodkaja L.T.: Koks i Chimija, 9, 23-25, (1974).
177. Orlik M.: Hutnické Listy 26 (4), 238-245, (1971).
178. Orlik M.: Hutnické Listy 28 (8), 537-544, (1973).
179. Orlik M.: Hutnické Listy 28 (9), 609-612, (1973).
180. Orlik M.: Hutnické Listy 29 (1), 3-8, (1974).
181. Frankl Z.: Koks, Smoła, Gaz 15 (6), 157-165, (1970).
182. Cieślar R., Ulatowski R.: Wstępna eksploatacja instalacji termopreparacji węgla, referat wygłoszony ibid. [30].
183. Patent RFN (Waagner Biro AG) - DT 2415-024, 15.04.1973.
184. Krause W., Kaziszyn I., Sroka E., Klue A., Stenchlik J.: Koks, Smoła, Gaz 25 (9), 252-257, (1980).
185. Uchmylova G.S.: Koks i Chimija 10, 59-62, (1979).
186. Flasche K.H., Schmauch H.: Stahl und Eisen 97 (26), 1325-1327, (1977).
187. Pokrovskaja F.I.: Novyje metody podgotovki i koksovanija uglej, 130-139, Nauka, Moskwa 1964.
188. Tajc Je.M., Ravič B.M., Andrejeva I.A.: Koks i żelazokoks na osnowie brikietirovania, 83-88, Mietallurgija, 1965.
189. Zakrzewski Z.: Badania nad zastosowaniem procesu grudkowania w produkcji koksu - praca doktorska (nie publikowana), Gliwice-Zabrze, 1977.
190. Cikariev O.A.: Koks i Chimija 10, 60-62, 1978, wg Nippon Steel Technical Report Overseas 10, 27-35, (1977).
191. Kasperczyk J.: Stahl und Eisen 97 (12), 595-598, (1977).
192. Uchmylova G.S.: Čornaja Mietallurgija 17, 43-44, (1979), wg Proceeding 36-th Ironmaking Conference 36, 500-506, (1977).
193. Uchmylova G.D.: Koks i Chimija 1, 54-57, 1983 wg Iron and Steelmaker 8, 29-35, 1981.
194. SUMITOMO METAL INDUSTRIES, Ltd.: Korzyści i dane produkcyjne systemu SUMI, część II poz. [79].
195. Suchorukov V.I., Bezdviernyj G.N., Kopeliovič L.V., Mieščichin V.G., Berkutov A.N., Stiepanov Ju.V., Abramičeva A.I., Topčij M.L.: Koks i Chimija 5, 19-24, (1982).
196. Katkov M.V., Birjukov Ju.V., Liebiediev V.A., Djukanov A.G., Kaftan Ju.S.: Metallurgija i Koksochimija 73, 30-32, (1981).
197. Tajc E.M., Olfert A.I., Loba M.Ja.: Koks i Chimija 3, 4-8, (1980).
198. Djukanov A.G., Kaftan Ju.S., Biriukov Ju.V., Katkov M.V., Liebiediev V.A., Maksimova M.I.: Koks i Chimija 1, 6-7, (1983).
199. Takuo K., Takehiko J., Josinori I., Mitio C.: patent japoński 51-112804 (wg "Patexu" Gliwice).
200. Zubilin I.G., Kuzničenko V.M., Karpov A.V., Šulc V.N.: Metallurgija i Koksochimija 61, 54-57, (1979).
201. Naomichi N.: Patent USA (Sumitomo Metal Industries Ltd), nr 3883399, (wg Referativnyj Żurnal - Chimija - 6, 7, 1976).
202. Wasilewski P., Mianowski A., Dybała P., Cieślar R., Głąb R., Zawistowski J.: Koks, Smoła, Gaz 26 (9-10), 207-213, (1981).
203. Wasilewski P., Charchalis-Patzek H., Mianowski A.: Koks, Smoła, Gaz 28 (1), 4-8, (1983).

204. Charchalis-Patzek H.: Wpływ wybranych własności lepiezcz na wytrzymałość mechaniczną brykietów węglowych dla celów koksownictwa - praca doktorska (nie publikowana), Pol. Śl., 1982.
205. Patent RFN (Sumitomo Metal Industries Ltd, Sumikin Coke Co. Ltd) nr 2643656, 26.05.1977.
206. Licznerski E.: Brykietowanie węgli - Śląsk, Katowice 1970.
207. Łoskot J.: Biuletyn Zagadnień Przeróbki Mechanicznej Kopalin SEPARATOR 4, 37-46, (1978).
208. Zawistowski J., Cieślar R., Łojek M., Dudzik M., Dybała P.: Badanie zagęszczania wsadu węglowego przed komorą koksowniczą w systemie zasypowym przy zastosowaniu różnych metod - Prace IChPW, temat 1.3.2., Zabrze 1982.
209. Rozenman Je.S., Livšic B.Ja., Zajcev N.N., Kutuzov V.N.: Koks i Chimija 8, 26-29, (1966).
210. Turenko F.P., Kuzmina N.A., Ševčenko I.D.: Chimija Tviердogo Topliva 4, 113-115, (1976).
211. Rutkowski M., Więckowska J.: Brykietowanie mułów - Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Pol. Wrocławskiej, 27, Wrocław 1976.
212. Koršunov V.I.: Brikietirovanije uglej i uglierodnistych materialov - Niedra, Moskwa 1973.
213. Więckowska J.: Badania substancji wiążących pochodzenia naftowego w procesie brykietowania węgli kamiennych i rud miedziowych - Prace Naukowe Instytutu Chemii i Technologii Nafty i Węgla Pol. Wrocławskiej 38, Wrocław 1980.
214. Eliševič A.T.: Chimija Tviердogo Topliva 1, 111-115, (1972).
215. Eliševič A.T., Levandowič A.P.: Chimija Tviердogo Topliva 6, 75-81, (1972).
216. Eliševič A.T., Płużnik I.V.: Ugol Ukrainy 2, 46-48, (1972).
217. Eliševič A.T., Płużnik I.V., Koval G.T.: Chimija Tviердogo Topliva 3, 51-56, (1973).
218. Eliševič A.T.: Chimija Tviердogo Topliva 4, 36-41, (1973).
219. Eliševič A.T.: Żurnal Prikładnoj Chimii 46 (10), 2245-2249, (1973).
220. Eliševič A.T.: Chimija Tviердogo Topliva 2, 133-137, (1974).
221. Eliševič A.T., Rybačenko V.I., Pierekriestov B.I., Żadinskaja L.V., Gončarova L.D., Angelin W.I.: Chimija Tviердogo Toplive 4, 94-99, (1974).
222. Eliševič A.T., Rybačenko V.I., Pierekriestov B.I., Żadinskaja L.V., Gončarova L.D., Angelin W.I.: Chimija Tviердogo Topliva 5, 98-104, (1974).
223. Eliševič A.T., Titov Je.V., Rybačenko V.I., Pierekriestov B.I., Żadinskaja L.V., Gončarova L.D.: Chimija Tviердogo Topliva 2, 87-92, (1975).
224. Konovalova T.F., Smirnova A.Je., Eliševič A.T.: Chimija Tviердogo Topliva 3, 135-139, (1976).
225. Eliševič A.T.: Chimija Tviердogo Topliva 6, 60-68, (1978).
226. Eliševič A.T.: Chimija Tviердogo Topliva 2, 115-119, (1983).
227. Kozakievič N.P.: Trudy IGI AN SSSR 10, 182-192, Moskwa 1959.
228. Tajc Je.M., Pokrovskaja F.I.: Trudy IGI AN SSSR 20, 189-197, Moskwa 1963.
229. Pokrovskaja F.I., Tajc Je.M.: Novyje metody podgotovki i koksovanija [illegible] - 113-121, Nauka, Moskwa 1964.

230. Tajc E.M., Pokrovskaja F.I.: Koks i Chimija 9, 15-19, (1964).

231. Pokrovskaja F.I.: Novoje v brikietirovanii i koksovanii uglej - 166-176, Moskwa 1965.

232. Ravič B.M.: Koks i Chimija 11, 21-25, (1962).

233. Tajc Je.M., Riemiensikov I.D., Leonov A.S., Davidov V.P., Nachodkin N.N., Sliezin N.M.: Koks i Chimija 8, 17-21, (1972).

234. Skliar M.G., Rudkiewicz M.I., Kaftan Ju.S., Djukanow A.G., Antimonowa L.F., Zawistowski J., Mianowski A., Butkiewicz Z., Dybała P.: Protokół i sprawozdanie z podróży służbowej za granicę do UChINa, Charków, ZSRR, 10-20.04.1983, (dokumentacja w: IChPW, Zabrze oraz IChTW i RN Pol. Śl., Gliwice).

235. Tajc E.M.: Svojstva kamiennych ugliej i proces obrazovanija koksa - Niedra, Moskwa 1961.

236. Zaškvara V.G.: Koks i Chimija 8, 3-6, (1962).

237. Leonov A.S.: Novoje v brikietirovanii i koksovanii uglej - Nauka, Moskwa 1965.

238. Šustikov V.I., Kekin N.A.: Koks i Chimija 12, 7-12, (1966).

239. Gluščenko I.M.: Prognoz kačestva koksa - Metallurgija, Moskwa 1976.

240. Didienko V.E.: Koks i Chimija 8, 1-5, (1967).

241. Wasilewski P., Kobel-Najzarek E., Mianowski A., Charchalis-Patzek H.: Ćwiczenia laboratoryjne z koksownictwa, skrypt Pol. Śl. 1083, 1983.

242. Bronnikov V.K., Jedelman E.J.: Koks i Chimija 10, 12-15, (1973).

243. Griaznov N.S., Kopeliovič L.V., Suchorukov V.I.: Koks i Chimija 5, 6-7, (1982).

244. Wystemp E.: Zeszyty Naukowe Pol. Śl. 617 (73), 85-92, Gliwice 1979.

245. Meksin V.D., Obuchovskij I.M., Protasenija L.A., Edenskij T.Z., Černyšev Ju.A., Ševčenko A.I., Iwanickij W.G., Tkačenko E.I.: Koks i Chimija 3, 1-4, (1975).

246. Fomin A.P.: Koks i Chimija 2, 7-10, (1983).

247. Stręk F.: Mieszanie i mieszalniki, WNT, wyd. II, Warszawa 1981.

248. Mučnik D.A.: Koks i Chimija 9, 11-15, (1962).

249. Šatocha I.Z., Lazovskij I.M.: Koks i Chimija 2, 1-4, (1965).

250. Zaškvara V.G.: Koks i Chimija 2, 12-15, (1966).

251. Šatocha I.Z., Fomin A.P., Pikula L.I.: Metallurgija i Koksochimija 42, 30-33, (1974).

252. Nagornyj Ju.S., Braun N.W., Pluznikov A.I., Bajrak N.V.: Metallurgija i Koksochimija 73, 59-63, (1981).

253. Leszek W.: Studia nad zagadnieniem niejednorodności składu chemicznego materiałów - Politechnika Poznańska - Rozprawy 60, Poznań 1973.

254. Wasilewski P., Mianowski A., Smyk Z., Borówka A.: Prace Studenckich Obozów Naukowo-Badawczych 2, 59-63, 1980, (wyd.: Pol. Śl., Gliwice).

255. Mianowski A., Motyka E., Róg B., Robak Z.: ibid. [254], 2, 65-72, (1980).

256. Simonis W., Beck K.-G.: Glückauf-Forschungshefte 26 (4), 201-207, (1965).

257. Simonis W., Rubrecht E.: Glückauf-Forschungshefte 26 (6), 301-308, (1965).

258. Simonis W., Gnuschke F.: Glückauf-Forschungshefte 29 (4), 205-207, (1968).

259. Falk E., Plate W., Simonis W.: Glückauf-Forschungshefte 33 (6), 234-239, (1972).

260. Hermann W.: Techniczno-ekonomiczna optymalizacja mieszanek węglowych - referat ibid. [61] (Publikacje Wybrane 97 (2), 26-33, 1976).

261. Kaziszyn I., Heilpern St., Zarembińska J., Postrzednik S.: Koks, Smoła, Gaz 22 (7-8), 193-198, (1977).

262. Borkowski W.: Koks, Smoła, Gaz 17 (7-8), 197-201, (1972).

263. Borkowski W.: Koks, Smoła, Gaz 17 (9), 251-257, (1972).

264. Miroščenko A.M., Sjeničenko S.Je., Kaftan Ju.S., Vypirachina S.S., Bezruk A.I.: Koks i Chimija 7, 10-13, (1969).

265. Kaziszyn I., Heilpern St., Zarembińska J.: Koks, Smoła, Gaz 20 (7-8), 177-182, (1975).

266. Wasilewski P., Kobel-Najzarek E.: Chemiczna przeróbka węgla kamiennego, skrypt Pol. Śl. 704, Gliwice 1977.

267. Wasilewski P., Kobel-Najzarek E., Mianowski A.: Prognozowanie jakości koksu, w: praca zbiorowa pod redakcją H. Zielińskiego - Koksownictwo, (w druku), 1985.

268. Barskij V.D., Indenbaum V.N., Moczalova R.V.: Chimija Tviердogo Topliva 4, 14-18, 1979.

269. Wasilewski P., Mianowski A.: Koks i Chimija 4, 20-24, (1980).

270. Wasilewski P., Mianowski A., Cieślar R., Zawistowski J.: Freiberger Forschungshefte A707, 82-97, 1985.

271. Wasilewski P., Kobel-Najzarek E., Mianowski A.: Niektóre wielkości związane z liczbą koksowalności G Simonisa - referat wygłoszony na Zjeździe Naukowym PTCh i SITPChem, (komunikat 4, 202), Warszawa 8-10.09.1976.

272. Wasilewski P., Kobel-Najzarek E., Mianowski A.: Koks, Smoła, Gaz 23 (1), 1-8, (1978).

273. Wasilewski P., Mianowski A., Kobel-Najzarek E.: Glückauf-Forschungshefte 40 (2), 68-75, (1979).

274. Wasilewski P., Mianowski A., Cieślar R.: Koks, Smoła, Gaz 24 (8), 208-212, (1979).

275. Tarafdar T.C., Mitra P.K., Roy K.N., Biswas B., Banerjee G.N.: Journal of Mines, Metals and Fuels 12 (2), 45-51, (1974).

276. Byrtus F., Magdziarz M.: Koks, Smoła, Gaz 20 (2), 30-34, (1975).

277. Kessler M.F.: Uhli 19 (10), 443-446, 1971.

278. Wasilewski P., Mianowski A., Kobel-Najzarek E.: Koks, Smoła, Gaz 22 (7-8), 185-193, (1977).

279. Zachavajeva N.N., Šen Dżeń-Min - Koks i Chimija 6, 13-15, (1963).

280. Šejchet A.M., Goldberg P.Ja., Gekkier L.Ja., Kardašova E.F.: Metallurgija i Koksochimija 42, 33-37, (1974).

281. Bekkier E.Ja., Šejchet A.M., Protasenija I.A., Skorobogatova L.M., Gekkier L.Ja., Kardašova E.F.: Koks i Chimija 2, 7-11, (1971).

282. Wasilewski P., Mianowski A., Cieślar R., Dybała P.: Koks, Smoła, Gaz 24 (5), 105-110, (1979).

283. Winogradow L., Kordek J.: Szkło i Ceramika 7, 206-214, (1962).

284. Kuprin A.I., Klešnin A.A.: Koks i Chimija 1, 9-10, (1977).

285. Planovskij A.N., Muštajev V.I., Ulianov V.N.: Suška dispersnych materiałov v chimičeskoj promyšlennosti - rozdz. V, Chimija, Moskwa 1979.

286. Kuprin A.I.: Koks i Chimija 3, 9-11, 1982.

287. Griffith M., Hirst W.: The Heat of Wetting of Coals in Organic Liquids, w: Proceedings of a Conference on the Ultrafine Structure of Coals and Cokes, 80-94, B.C.U.R.A., Londyn 1944.

288. Dresel E.M., Griffith M.: Fuel 28 (9), 193-199, (1949).
289. van Krevelen D.W., van Schuyer: Węgiel. Chemia węgla i jego struktura - PWN, Warszawa 1959.
290. Ettinger I.L.: Chimija Tvierdogo Topliva 2, 22-29, (1970).
291. Olpiński W., Gabryś P., Pawlikowski T., Rozmus J.: Prace GIG, 139, 3-38, 1953.
292. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.: Journal of American Chemical Society 60 (2), 309-319, (1938).
293. Dubinin M.M., Zavierina E.D., Raduškiewič L.V.: Żurnal Fizičeskoj Chimii 21 (11), 1351-1362, (1947).
294. Dubinin M.M., Timofiejev D.P.: Dokłady Akademii Nauk SSSR 60 (5), 821-824, (1948).
295. Dubinin M.M., Zavierina E.D.: Zurnał Fizičeskoj Chimii 24 (10), 1262-1272, (1950).
296. Jura G., Harkins W.D.: Journal of American Chemical Society 66 (8), 1356-1373, (1944).
297. Bangham D.H., Dryden I.G.C.: Fuel 29 (12), 291-292, (1950).
298. Bangham D.H., Franklin R.E., Hirst W., Maggs F.A.P.: Fuel 28 (10), 231-238, (1949).
299. Berkowitz N.: Brennstoff-Chemie 32 (15-16), 225-232, (1951).
300. Kini K.A., Nandi S.P., Sharma J.N., Lahiri A.: Fuel 36 (2), 154-158, (1957).
301. Skumburdis K.: Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere 55, 156-164, (1931), wg Chemical Abstracts 25: 4165.
302. Durif S.: Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 54 (poz. 62), 633-636, 1957.
303. Raduškievič L.V., Lukianovič V.M.: Żurnal Fizičeskoj Chimii 24 (1), 21-42, (1950).
304. Winogradow L., Kordek J.: Szkło i Ceramika 6, 179-185, (1962).
305. Melherbe P.le R.: Fuel 30 (4), 97-109, (1951).
306. Rudek D.: Zastosowanie zmodyfikowanej metody BET do wyznaczania powierzchni właściwych rozdrobnionych węgli - praca magisterska nie publikowana, Pol. Śl., Gliwice 1980.
307. Rumpf H., Ebert K.F.: Chemie, Ingenieur, Technik 36 (5), 523-537, (1964).
308. Ciborowski J., Roszak J.: Kalendarz Chemiczny II-1, Inżynieria Chemiczna, PWT, Warszawa 1955.
309. Graczyk Cz.: Zeszyty Naukowe Pol. Śl. 68 (Energetyka 10), Gliwice (1962).
310. Turba E., Rumpf H.: Chemie, Ingenier, Technik 36 (3), 230-240, (1964).
311. Debbas S., Rumpf H.: Chemical Engineering Science 21 (6-7), 584-607, (1966).
312. Rumpf H.: Chemie, Ingenieur, Technik 42 (8), 538-540, (1970).
313. Mianowski A.: A characterization of size distribution as the reciprocal hyperbolical function - International Journal of Mineral Processing, praca wysłana do druku.
314. Ramabhadran T.E.: Chem. Eng. Sci. 30 (9), 1027-1033, (1975).
315. Murthy D.V.S., Ananth M.S.: The Chemical Engineering Journal 23 (2), 177-183, (1982).
316. Langemann H.: Chem. Ing. Techn. 27 (1), 27-32, (1955).
317. Gebelein H.: Chem. Ing. Techn. 28 (12), 773-782, (1956).

318. Zbraniborski O.: Koks, Smoła, Gaz 11 (4), 142-150, (1966).
319. ibid. [318] 11 (5), 173-184, (1966).
320. Rumpf H., Herrmann W.: Aufbereitungs-Technik 3, 117-126, (1970).
321. Ignasiak J., Wieluński J.: Inżynieria Chemiczna 8 (2), 297-303, (1978).
322. Zbraniborski O.: Koks, Smoła, Gaz 10 (5), 166-170, (1965).
323. Voronkov V.P., Żukov P.P.: Metody prognozirovanija sitovogo i frakcionnogo sostava uglej - Niedra, Moskwa 1977.
324. Klose E., Born M., Toufar W.: Koks, Smoła, Gaz 23 (10), 269-275, (1978).
325. Jakó L.: Koks, Smoła, Gaz 3 (2), 63-68, (1958).
326. Bieloglazov H.K.: Zapiski Leninskogo ordena Lenina i ordena Trudovogo Krasnogo Znamienija Gornogo Instituta 32 (3), 229-234, Metallurgizdat, 1956.
327. Ziemliakov B.A.: Izviestija Vysšich Učebnych Zaviedenij, Gornyj Żurnal 8, 134-138, (1959).
328. Wessel J.: Aufbereitungs-Technik 1, 53-62, (1967).
329. Kapur P.C.: Chem. Eng. Sci. 27 (2), 425-431, (1972).
330. Torján G.: Powder Technology 10 (1-2), 73-77, (1974).
331. Nawrocki J.: Separator 2, 21-27, (1964).
332. Frolov A.G., Voronkov V.P., Piečenievskij P.L.: Ugol Ukrainy 3, 49-51, (1973).
333. Graczyk Cz.: Staub-Reinhaltung der Luft 27 (11), 494-500, (1967).
334. Batel W.: Chem. Ing. Techn. 26 (2), 72-74, (1954).
335. Nawrocki J., Kraus W., Stobierski A., Węglarczyk J.: Zeszyty Naukowe Pol. Śl. 313, seria: Górnictwo 48, 55-85, Gliwice 1971.
336. Černyj L.M.: Dokłady Akademii Nauk SSSR 72 (5), 929-932, (1950).
337. Kuprin A.I., Klešnin A.A.: Koks i Chimija 10, 10-11, (1980).
338. Pozin E.Z., Melamed V.Z.: Ugol 547 (10), 1-6, (1971).
339. Karuga St., Kozdrach W., Jur H., Pucka G.: Koks, Smoła, Gaz 22 (12), 329-334, (1977).
340. Unterberger O.G., Gofman M.S.: Koks i Chimija 8, 42-43, (1967).
341. Grudziński J.: Przegląd Górniczy 12, 545-553, (1979).
342. Wasilewski P., Mianowski A.: Aproksymacja rozkładów ziarnowych dopełniającą funkcją RRSB - referat wygłoszony na Zjeździe Naukowym PTCh i SITPChem., (Komunikat 4,203), Warszawa 8-10.09.1976.
343. Kalač N.I., Ivanov E.V.: Koks i Chimija 11, 9-12, (1975).
344. Rychły J., Zakrzewski Z.: Poradnik Górnika, t. V, Brykietowanie - rozdz. IX, 640-656, 1976.
345. Ciupka I., Dreszer K.: Koks, Smoła, Gaz 17 (6), 175-181, (1972).
346. Kluge W.: Glückauf 97 (1), 19-25, (1961).
347. Pagurova V.I.: Tablicy niepolnoj gamma-funkcji - AN SSSR, Moskwa 1963.
348. Norma RFN DIN 4190. Prüfsiebung. Doppeltlogaritmisches Kornungsnetz.
349. Polska Norma PN-73/G-04531. Węgiel kamienny i brunatny. Oznaczanie gęstości nasypowej.
350. Toufar W., Klose E., Born M.: Aufbereitungs-Technik 18 (11), 603-608, (1977).
351. Więckowski A., Stręk F.: Chemia Stosowana 1B, 95-128, (1966).

352. Więckowski A., Stręk F.: Chemia Stosowana 4B, 431-447, (1966).

353. Ciupka I., Sklepińska I.: Koks, Smoła, Gaz 17 (10), 283-288, (1971).

354. Kliešnin A.A., Kuprin A.I., Kliešnina G.V.: Koks i Chimija 3, 1-8, (1967).

355. Kuprin A.I., Kliešnin A.A., Kliešnina G.V.: Stroitielstvo i Architektura 6, 78-82, (1967).

356. Kuprin A.I., Kliešnin A.A. Kliešnina G.V.: Zavodskaja Laboratorija 36 (1), 52-54, (1970).

357. Kliešnin A.A., Bekkier Je.Ja., Goldberg P.Ja.: Koks i Chimija 0, 5-7, (1972).

358. Kuprin A.I., Tichoncov A.M., Kliešnin A.A., Siedych E.K.: Koks i Chimija 2, 8-10, (1973).

359. Kidybiński A., Żywirski K.: Przegląd Górniczy 10, 470-484, (1970).

360. Chatterjee D.R.: Journal of Mines, Metals and Fuels 22 (6), 169-172, (1974).

361. Dovzenko N.F., Antonovskij Je.S., Nevojsa E.G., Černyšov Ju.A.: Metallurgija i Koksochimija 54, 38-41, (1977).

362. Wasilewski P., Mianowski A.: Ustalenie wpływu suszenia mieszanki węglowej na wyniki ekonomiczne koksowni "Bolesław Chrobry" - praca NB-15/RCh-6/83, Gliwice 1983, (nie publikowana).

363. Antonovski Je.S., Dovzenko I.F., Nevojsa E.G.: Metallurgija i Koksochimija 54, 41-45, (1977).

364. Wasilewski P., Mianowski A., Dybała P., Robak Z., Wielowiński J.: Prace Studenckich Obozów Naukowo-Badawczych 3, 45-52, 1983, (wyd. Pol. Śl., Gliwice).

365. Suchorukov V.I.: Koks i Chimija 3, 12-16, (1982).

366. Krause W., Kaziszyn I., Czekała R., Krasnodębski K., Czarnecki W.: Prace IChPW - Badania nad koksowaniem w skali doświadczalnej i przemysłowej mieszanek wsadowych dla wsadu ubijanego i zasypowego dla potrzeb branży, temat: 1.2.2, część I, 1969.

367. Krause W., Kaziszyn I., Dudzik M.: Prace IChPW, temat 1.2.2/1, 1971.

368. Krause W., Kaziszyn I., Dudzik M.: Prace IChPW, temat 1.2.2/1, część III, 1971.

369. Krause W., Kaziszyn I., Dudzik M.: Prace IChPW, temat 1.2.2/1, 1972.

370. Krause W., Kaziszyn I., Łojek M., Dudzik M.: Prace IChPW, temat 1.2.2/1, 1973.

371. Krause W., Kaziszyn I., Dudzik M.: Prace IChPW, temat 1.2.2/1, 1974.

372. Krause W., Kaziszyn I., Łojek M., Dudzik M.: Prace IChPW, temat 1.2.2/1, 1975.

373. Wasilewski P., Morawski R., Cieślar R., Mianowski A., Klakla S.: Mieszanka węglowa do produkcji koksu, patent PRL nr 105027, 1977.

374. Cieślar R., Dybała P., Gadziszewski Z., Głąb R., Kapała T.: Charakterystyka techniczno-technologiczna baterii koksowniczych nr 7-10 i współpracujących wydziałów (wyd. KM Huta Katowice - Z.K. im. Powstańców Śl., Zdzieszowice), 1978.

375. Wasilewski P., Mianowski A., Dybała P., Cieślar R., Głąb R., Zawistowski J.: Važnoźnost primienienija gazovych uglej dla proizvodstva domennogo koksa putiem častičnogo brikietirovanija šichty - referat wygłoszony w Szkole-Seminarium RWPG, Bukareszt, 27-31.10.1981, (dokumentacja w ITChWiRN, Pol. Śl., Gliwice).

376. Wasilewski P., Dybała P., Głąb R., Cieślar R., Świerczek R., Kapała T., Mianowski A., Zawistowski J.: Wsad węglowy do koksowania - patent PRL, nr 118474, 1980.

377. Wasilewski P., Dybała P., Świerczek R., Wnęk K., Głąb R., Cieślar R., Dolecki J., Mianowski A., Zawistowski J.: Sposób wytwarzania smoły koksowniczej w klasycznym procesie koksowania - patent PRL, nr 118526, 1980.

378. Butkiewicz Z., Cieślar R., Dybała P., Mianowski A., Morawski R., Wanecki F., Wasilewski P., Zawistowski J., Zbrojkiewicz St., Zieliński H.: Sposób wytwarzania brykietów dla celów koksowniczych - patent PRL, nr 137378, 1983.

379. Wasilewski P., Mianowski A.: Badanie wpływu dodatku smoły i ilości wody w węglu na wytrzymałość mechaniczną brykietów - praca NB-341/RCh-6/83, Gliwice 1983, (nie publikowana).

380. Wasilewski R., Mianowski A., Cieślar R., Zawistowski J.: Ocena możliwości stosowania lepiszczy karbochemicznych do brykietowania odpadów podpiecowych przy produkcji wełny mineralnej - Ekspertyza SITPH, nr 132, 1984, (nie publikowana).

381. Wasilewski P., Mianowski A.: Badanie wpływu rozdrobnienia węgli na wytrzymałość mechaniczną brykietów z uwzględnieniem modyfikacji lepiszcza smołowego - praca NB-36/RCh-6/84, Gliwice 1984, (nie publikowana).

382. Dybała P.: Możliwość modyfikacji systemu zasypowego przez wprowadzenie technologii częściowego brykietowania wsadu - praca doktorska nie publikowana, Gliwice 1985.

383. Toshiaki Okuhara, Hiroyuki Nakamara, Yoskiaki Miura: Fuel 60 (11), 1091-1095, (1981).

384. Krause W., Kaziszyn I.: Zmiany krajowych warunków surowcowych w powiązaniu w systemie zasypowym obsadzania komór - Publikacje Wybrane 4, 79-86, 1970.

385. Zespół Autorski: IChPW, ITChWiRN, Pol. Śl., ZK im. Powstańców Śl. - Opracowanie technologii częściowego brykietowania mieszanki wsadowej do produkcji koksu dla wielkich pieców Huty "Katowice" - Prace IChPW, temat: 1.3.3/83-86, Zabrze 1984, (nie publikowana).

386. Wasilewski P., Mianowski A., Cieślar R., Zawistowski J., Dybała P.: Sposób jednoczesnego wytwarzania lepiszcza i naftalenu ze smoły koksowniczej - zgłoszenie patentowe P-257852, 1986.

387. Wasilewski P., Mianowski A., Polański J.: Some problems of the waste basalt briquetting - praca przygotowana do druku (Powder Technology), 1986.

388. Empacher A.B., Sęp Z., Zakowska A., Żakowski W.: Mały Słownik Matematyczny, (s. 231), WP, Warszawa 1967.

389. Ryżyk I.M., Gradsztejn I.S.: Tablice całek, sum szeregów i iloczynów - PWN, Warszawa 1964.

390. Volk W.: Statystyka stosowana dla inżynierów - WNT, Warszawa 1965.

391. Zieliński R.: Tablice statystyczne - PWN, Warszawa 1972.

392. Czermiński J., Iwasiewicz A., Paszek Z., Sikorski A.: Metody statystyczne w doświadczalnictwie chemicznym - wyd. II, PWN, Warszawa 1974.

393. Mańczak K.: Technika planowania eksperymentu - WNT, Warszawa 1973.

394. Wasilewski P., Mianowski A., Pruszowski Z.: Koks, Smoła, Gaz 28 (4-5), 64-67, (1983).

395. Mianowski A., Mochnacki B., Wasilewski P.: O pewnych aspektach eksperymentu planowanego - praca wysłana do druku (Inżynieria Chemiczna i Procesowa), 1986.

PROBLEMATYKA PRZYGOTOWANIA WSADU WĘGLOWEGO
W PRODUKCJI KOKSU WIELKOPIECOWEGO

S t r e s z c z e n i e

Podstawowym celem pracy było obniżenie udziału węgli koksowych w produkcji koksu wielkopiecowego dzięki racjonalnemu wykorzystaniu możliwości technologicznych w zakresie przygotowania wsadu węglowego.

Niniejsze badania są więc próbą powiązania ze sobą w dwóch podstawowych systemach obsadzania komór koksowniczych składu mieszanki węglowej, rozdrobnienia i gęstości ładunku węglowego z jakością koksu.

Z wymienionych czynników rozdrobnienie określono zewnętrzną powierzchnią właściwą węgli. Na podstawie badań rozkładów ziarnowych węgli przeznaczonych do koksowania ustalono wzór na obliczanie powierzchni właściwej wynikający z funkcji rozkładu RRSB, zaadaptowanej do rzeczywistych rozkładów ziarnowych węgli stosowanych w koksownictwie (rozdział 3).

Dla kolejnej wielkości, jaką jest gęstość ładunku węglowego, zaproponowano nowe ujęcie w zależności od rozdrobnienie (stopnia przemiału) i wykazano jego przydatność praktyczną, w tym również do wyznaczania gęstości nasypowej w komorze koksowniczej (rozdział 4).

W rozdziale 5 przedstawiono rozważania na temat określenia wpływu składu mieszanki węglowej, powierzchni właściwej i gęstości ładunku węglowego na jakość koksu w warunkach obu systemów obsadzania komór koksowniczych.

W przypadku systemu ubijanego (p. 5.1-5.6) sformułowano podstawową zależność, tj. kryterium jakości mieszanek węglowych, wiążące skład mieszanki węglowej i powierzchnię właściwą (przy stałej gęstości ładunku węglowego) z jakością koksu.

Zarówno skład mieszanki węglowej jak i powierzchnię właściwą komponentów przeznaczonych do koksowania przedstawiono w formie dwóch niezależnych wielkości: warunku plastyczności (wielkość nowo wprowadzona) i całkowitej powierzchni właściwej mieszanki węglowej. Na tej podstawie przyjmując określone zmiany składu komponentów przeanalizowano, jaka powinna być powierzchnia właściwa komponentów mieszanki węglowej. W myśl proponowanego ujęcia tego problemu ustosunkowano się do pozornie sprzecznych ze sobą teorii rozdrobnień D.W. van Krevelena i E.M. Burstleina.

Z kolei w przypadku systemu zasypowego (p. 5.7-5.10) ustalono wpływ gęstości nasypowej i stopnia przemiału mieszanki węglowej na jakość koksu. Gdy w skład mieszanki węglowej wchodzą tylko węgle koksowe i jest on praktycznie narzucony przez technologię, czynnik - powierzchnia właściwa -

jest mniej istotny i ustępuje miejsca gęstości nasypowej, która jest funkcyjnie związana ze stopniem przemiału mieszanki węglowej. Wykazano, że wzrost gęstości nasypowej wynikający z udziału grubych, wilgotnych ziarn (powyżej 3 mm) wpływa na obniżenie jakości koksu. A więc wzrost stopnia przemiału poprawia jakość koksu, lecz tym samym powoduje obniżenie gęstości nasypowej. Ze względów ekonomicznych konieczne jest wprowadzenie wsadu częściowo brykietowanego.

W pracy przedstawiono wyniki badań w skali przemysłowej koksowania wsadów częściowo brykietowanych. W doborze składu brykietów i rozdrobnienia komponentów przed brykietowaniem kierowano się ustaleniami przyjętymi w systemie ubijanym. Dalszym istotnym zagadnieniem było ustalenie warunków możliwości wprowadzania węgli gazowych do mieszanek węglowych koksowanych systemem zasypowym. Jakość koksu nie ulega zmianie po wprowadzeniu węgli gazowych, jeżeli wzrost gęstości nasypowej będzie osiągany przez zagęszczanie np. mechaniczne a nie w wyniku niedostatecznego rozdrobnienia komponentów.

ПРОБЛЕМАТИКА ПОДГОТОВКИ УГОЛЬНОЙ ШИХТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ДОМЕННОГО КОКСА

Р е з ю м е

Основной целью работы было снижение состава коксовых углей в производстве доменного кокса, благодаря рациональному использованию технологических возможностей по подготовке угольной шихты.

Настоящие исследования являются, таким образом, попыткой соединения по двум основным системам, шихтовки коксовых камер, состава угольной смеси, измельчения и плотности угольной шихты с качеством кокоса. Из приведённых факторов измельчение определяется внешней удельной поверхностью углей. На основании исследований распределния зёрен углей предназначенных для коксования, установлена формула для расчёта удельной поверхности, вытекающая из функции распределения RRSB, адаптированной для действительных зерновых распределений углей, применяемых в коксоугольной промышленности (часть 3).

Для следущей величины, какой является плотность угольной шихты, предложено новое представление в зависимости от измельчения (степени помола) и показана его практическая пригодность, в том также для определения насыпной массы в коксовой камере (часть 4).

В пятой части даны рассуждения по определению влияния состава угольной смеси, удельной поверхности и плотности угольной шихты на качество кокса в условиях двух систем шихтовки коксовых камер.

В случае утрамбовочной системы (пкт. 5.1-5.6) сформулирована основная зависимость, т.е. критерий качества угольных смесей, связывающий состав угольной смеси и удельную поверхность при постоянной плотности угольной шихты с качеством угля.

Как и состав угольной смеси так и удельную поверхность компонентов, предназначенных к коксованию, представлены в форме двух независимых величин: условия пластичности (нововведённая величина) и общий удельный поверхности угольной смеси. На этом основании, учитывая определённые изменения состава компонентов, проанализирована проблема: какая должна быть удельная поверхность компонентов угольной смеси. По предложенному представлению этой проблемы, выражено мнение по поводу мнимых противоречий в теории измельчения Д.В. ван Кревелена и Е.М. Вирттлейна.

Для насыпной системы (пкт. 5.7-5.10) устаовлено влияние насыпной массы и отепени помола угольной смеси на качество кокса. В случае когда состав угольной смеси входят только коксирующие угли и этот состав вынуждается технологией, фактор - удельная поверхност мение существен и уступает место насыпной плотности, которая функционально связана со степенью помола угольной смеси.

Показано, что рост насыпной массы, являющийся следствием наличия толстых сырых зёрен (свыше 3 mm) влияет на понижение качества кокса. И так рост степени помола исправляет качество кокса, но тем самым ведёт к снижению насыпной плотности. С экономической точки зрения необходимым является введение частично брикетированной шихты.

В работе представлены результаты исследований в промышленном масштабе коксирования частично брикетированных шихт. При выборе состава брикетов и измельчения компоненто до брикетирования применялись во внимание директивы для утрамбовочной системы. Следущей существенной проблемой было определение условий для введения газовых углей к угольным смесям, коксованных насыпной системой. Качество кокса не меняется при введении газовых углей, если рост насыпной массы получается путём уплотнения, на пример, механического а не в результате недостаточного измельчения компонентов.

PROBLEMS OF COAL BATCH PREPARATION IN FURNACE COKE PRODUCTION

S u m m a r y

The main objective is to decrease the ratio of coking coal in furnace coke production, due to rational use of technical possibilities in the coal batch preparation area. These investigations try to bound coking blend participation coal load density and granulation with coke quality in two basic settlement systems of coke ovens. The first factor granulation has been defined by the external specific factor of coal. The investigations of particles side distribution load to the computational formula for specific surface resulting from distribution function of RRSB, adapted to real distributions of coal particles size used in coking plants (section 3). The second factor density lead coal has been analised in function of grinding degree and the practical utility of this approach has been proved. It has been applied to the specification of the bulk density in a coke oven too (section 4). In the section 5 considerations of the influence of coking blend participation upon the coke quality in both systems of coke oven settlement have been presented.

In the case of stamping system (p. 5.1-5.6) the basic relation i.e. a criterion of coking blend quality has been formulated. The coal blend praticipation as well as the specific surface of components for coking have been presented in the form of two independent variables: plasticity condition (a new variable introduced by the author) and the entire specific surface of coal blend. On this base taking into account specific changes in components participation the specific surface of the components has been analized. This approach enables consideration of two apparently contradictive granulation theories: D.W. van Krevelen and E.M. Burstlein. In turn in the case of gravitiealy system (p. 5.7-5.10) the effect of bulk density and grinding degree for the coke quality has been analized. In the case of coking blend prepared from coking coal only the specific surface factor is of less influence and is substituted by the bulk density functionally related with the grinding degree of the coking blend. The increase of the bulk density resulting from the participation of thick and damp particles (over 3 mm) decreases the coke quality. Thus the increase of the grinding degree improves the coke quality but decreases the bulk density. The economic regards need introduction of the batch particulary briqueted.

The work presents the results of investigations in industrial scale of particulary briqueted coking batches. The participation of briquettes and granulation of the components have been chosen according to stamping system assignations. The next important problem has been connected with the conditions of gas coal introduction into the coking blend using loading system. The coke quality does not change if the increase of the bulk density will be achieved by a condensation (mechanical for example) and not by unsufficient components granulation.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3346/86/115

WYDAWNICTWA NAUKOWE I DYDAKTYCZNE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ MOŻNA NABYĆ W NASTĘPUJĄCYCH PLACÓWKACH:

44-100 Gliwice — Księgarnia nr 096, ul. Konstytucji 14 b
44-100 Gliwice — Spółdzielnia Studencka, ul. Wrocławska 4 a
40-950 Katowice — Księgarnia nr 015, ul. Żwirki i Wigury 33
40-096 Katowice — Księgarnia nr 005, ul. 3 Maja 12
41-900 Bytom — Księgarnia nr 048, Pl. Kościuszki 10
41-500 Chorzów — Księgarnia nr 063, ul. Wolności 22
41-300 Dąbrowa Górnicza — Księgarnia nr 081, ul. ZBoWiD-u 2
47-400 Racibórz — Księgarnia nr 148, ul. Odrzańska 1
44-200 Rybnik — Księgarnia nr 162, Rynek 1
41-200 Sosnowiec — Księgarnia nr 181, ul. Zwycięstwa 7
41-800 Zabrze — Księgarnia nr 230, ul. Wolności 288
00-901 Warszawa — Ośrodek Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych PAN — Pałac Kultury i Nauki

Wszystkie wydawnictwa naukowe i dydaktyczne zamawiać można poprzez Składnicę Księgarską w Warszawie, ul. Mazowiecka 9.