



中华人民共和国国家标准

GB/T 24530—2009/ISO 7992:2007

高炉用铁矿石 荷重还原性的测定

Iron ores for blast furnace feedstocks—Determination of reduction under load

(ISO 7992:2007, IDT)

2009-10-30 发布

2010-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准等同采用国际标准 ISO 7992:2007《高炉用铁矿石 荷重还原性的测定》(英文版)。

为了便于使用,本标准做了下列编辑性和非技术差异性的修改:

- “本国际标准”改为“本标准”;
- 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- 删除国际标准的前言;
- 将引用文件修改为对应的国家标准;
- 重新编排图片的编号和位置;
- 第 10 章试验报告变更为第 11 章,相关内容也作了非技术性变更。

本标准的附录 A 为规范性附录,附录 B 为资料性附录。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国铁矿石与直接还原铁标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:宝山钢铁股份有限公司。

本标准参加起草单位:上虞市宏兴机械仪器制造有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:孙良、韩浩、李凤芸、陆慧中、陈海岚、周星、王晗、于成峰、张关来、陈良。

高炉用铁矿石 荷重还原性的测定

警告:使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了通过模拟高炉还原带气流来测定铁矿石还原时的物理稳定性的试验方法。
本标准适合于块矿和球团矿。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法(GB/T 10322.1—2000,idt ISO 3082:1998)

GB/T 6730.5 铁矿石 全铁量的测定 三氯化钛还原法(GB/T 6730.5—2007,ISO 9507:1990,MOD)

GB/T 20565 铁矿石和直接还原铁 术语(GB/T 20565—2006,ISO 11323:2002,IDT)

ISO 2597-1 铁矿石 全铁量的测定 第1部分:二氯化锡还原滴定法

ISO 9035 铁矿石 酸溶亚铁含量的测定 滴定法

3 术语和定义

本标准中采用 GB/T 20565 中的术语和定义。

4 原理

在 1 050 ℃下,向试样床施加静荷重的同时,通入一氧化碳、氢气和氮气的混合气体对试验样进行还原,直至还原度达到 80%。

当试验样还原度达到 80%时,测量试样床气体压力和试样床高度变化。

5 取样、制样和试验样制备

5.1 取样和制样

按照 GB/T 10322.1 进行取样和试样的制备。

球团矿和块矿的粒度应在 10.0 mm~12.5 mm 之间。

上述粒度组成的干燥试样至少需要 6 kg。

试样在 105 ℃±5 ℃的烘箱中烘干至恒重,然后冷却至室温。

注:若连续两次干燥试样的质量变化不超过试样原始质量的 0.05%,则认为试样达到恒重状态。

5.2 试验样制备

试验样从试样中随机取出。

注:试验样也可以通过 GB/T 10322.1 中的二分器等手工缩分方法获得。

从试样中至少要制备 5 份 1 200 g 左右的试验样,每份试验样称重精确至 1 g。其中,4 份用于试验,1 份用于化学分析。

6 设备

6.1 通则

本试验设备由下列部分组成:

- 6.1.1 常规试验设备,包括烘箱、手工具、时间控制装置和安全装置等;
- 6.1.2 还原管组件,包括荷重装置、压力计和高度测量装置;
- 6.1.3 配备天平的加热炉,能连续测量试验过程中试验样的质量;
- 6.1.4 供气和流量控制系统;
- 6.1.5 称量装置。

试验设备的示意图如图 1 所示。

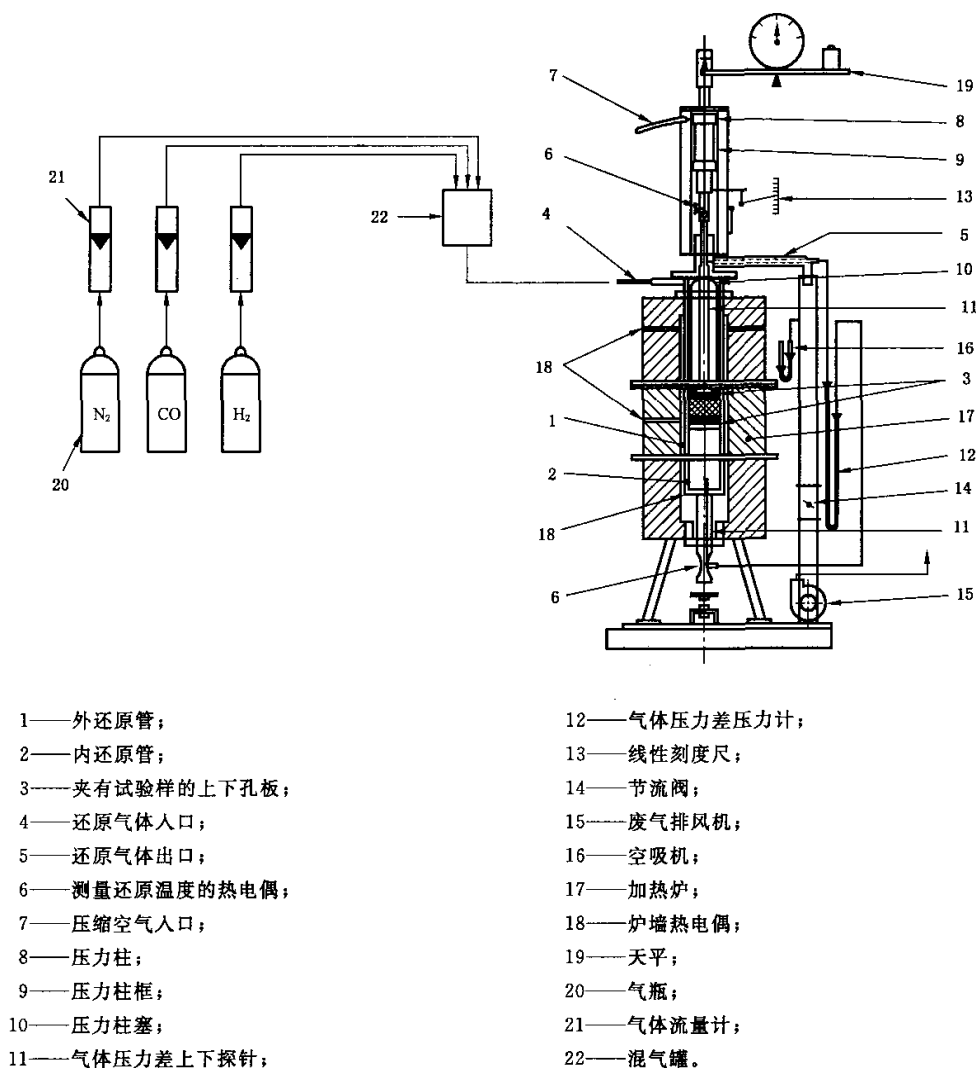


图 1 荷重还原性测定装置

- 6.2 还原管:具有双层壁结构,由抗变形、耐 1 050 ℃ 高温的无氧化层金属制成。内还原管的内径为 125 mm±1 mm。还原管内通过安装一可移动的孔板来承载试验样和均衡气体,该孔板由耐 1 050 ℃ 高

温的无氧化层金属制成。孔板板厚 10 mm,直径比内还原管的内径小 1 mm,板上小孔直径为 3 mm~4 mm,孔间距 5 mm~6 mm。外还原管内径应保证气流在流入内还原管前得到足够的预热。

还原管的示意图如图 2 所示。防止由于碳沉淀造成误测而进行的氧冲洗如图 3 所示。

6.3 荷重装置:能均匀地对试验样施加 50 kPa±2 kPa 的总静压力。负载通过一刚性多孔踏板均匀地将压力分布到位于试验样上部的瓷球的表面,踏板板厚 10 mm,直径比内还原管的内径小 1 mm,板上小孔直径为 3 mm~4 mm,孔间距 5 mm~6 mm。

6.4 气体压力差测量装置:分辨率为 0.01 kPa。

6.5 高度测量装置:分辨率为 0.1 mm。

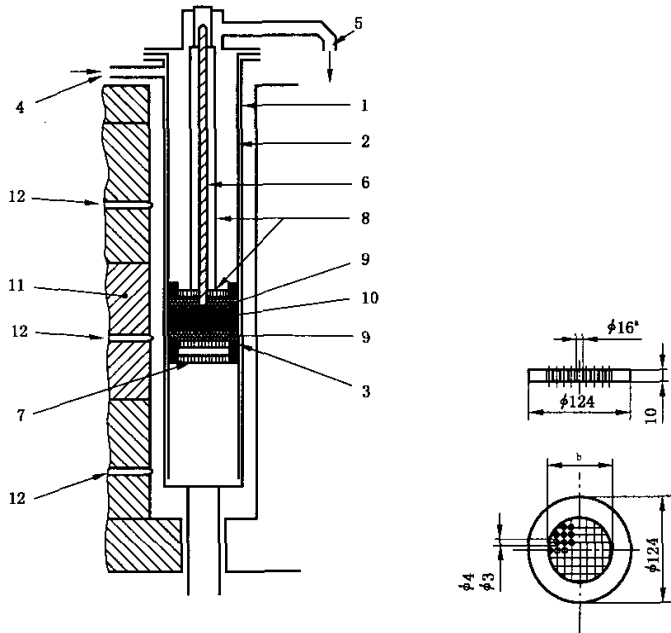
6.6 瓷球:直径在 10.0 mm~12.5 mm 之间。

6.7 加热炉:加热能力足以使整个试样床的试验样与进入试样床的气体温度保持在 1 050 ℃±10 ℃。

6.8 天平:能够将包括试验样在内的还原管组件称重精确至 1 g。配置有一个对应的装置将天平悬挂在还原管组件上。

6.9 供气系统:能够提供气体,并能调节气体流量。应确保供气系统和还原管间的无摩擦连接不影响还原期间质量的测定。

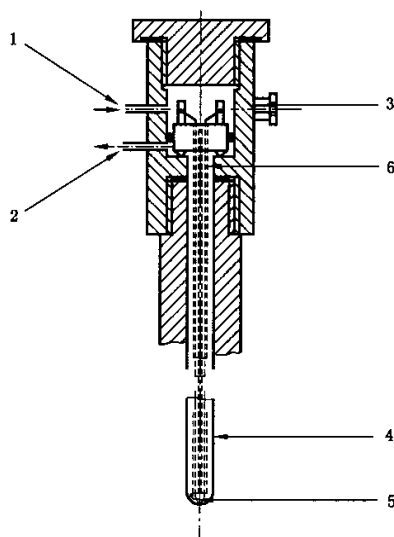
6.10 称量装置:能保证试样和试验样称重精确至 1 g。



- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1——外还原管; | 7——孔板支架; |
| 2——内还原管(φ125 mm); | 8——装有刚性多孔底板的荷重柱塞; |
| 3——可移动孔板; | 9——瓷球(2层); |
| 4——还原气体入口; | 10——试验样(1 200 g); |
| 5——还原气体出口; | 11——炉墙; |
| 6——测量还原温度的热电偶; | 12——炉壁热电偶(上、中、下)。 |

^a 热电偶插孔 φ16 mm。
^b 14 孔×(5 mm~6 mm)间距。

图 2 还原管



- 1——氧气入口；
- 2——氧气出口；
- 3——热电偶出口；
- 4——保护管；
- 5——热电偶头；
- 6——有四个孔的内管。

图 3 避免由于碳沉积造成误测而对热电偶进行氧气冲洗的原理

7 试验条件

7.1 通则

本标准中所用气体的体积和流量的测定条件为 0 °C、101.325 kPa。

7.2 还原气体

7.2.1 还原气体的成分

CO:40.0%±0.5%(体积分数)；

H₂:2.0%±0.5%(体积分数)；

N₂:58.0%±0.5%(体积分数)。

7.2.2 还原气体的纯度

还原气体中的杂质不应超过：

CO₂:0.2%(体积分数)；

O₂:0.1%(体积分数)；

H₂O:0.2%(体积分数)。

7.2.3 还原气体的流量

试验期间还原气体的流量应保持在 83 L/min±1 L/min。

7.3 加热和冷却用气体

应使用氮气作为加热和冷却用气体，其杂质含量不应超过 0.1%(体积分数)。

在试验样加热至 1 050 °C 的过程中，氮气的流量控制在 50 L/min；当试验样达到 1 050 °C 后，氮气的流量应控制在 83 L/min。如果需要，可以通氮气将试验样冷却至 100 °C。冷却过程中，氮气的流量控制在 5 L/min。

7.4 试验样的温度

还原试验期间,试验样的温度应保持在 $1\ 050\ ^\circ\text{C} \pm 10\ ^\circ\text{C}$,同时,还原气体在进入还原管前应预热。

7.5 试验样的负荷

整个加热和还原期间,试验样受到的作用于试样床表面的恒定荷重应为 $50\ \text{kPa} \pm 2\ \text{kPa}$ 。

8 试验步骤

8.1 试验测定的次数

按照附录 A 中的流程进行试验。

8.2 化学分析

从 5.2 制备的试验样中随机抽取一份进行化学分析。其中,二价铁含量(w_1)按 ISO 9035 测定,全铁含量(w_2)按 ISO 2597-1 或 GB/T 6730.5 测定。

8.3 还原

为了得到均匀的气流,需要在还原管(6.2)内的孔板上放置两层瓷球(6.6),使其表面平整。表面平整后,测量瓷球层顶面的高度。

从 5.2 制备的试验样中随机抽取另一份试验样,记录其质量(m_0)。将试验样放置在瓷球床上,并平整其表面。

在试样上再放置两层瓷球,并平整其表面。测量这两层瓷球层顶面的高度。

将带有荷重装置(6.3)的加热系统连接到还原管上,从而密闭还原管。将该组合置于加热炉(6.7)中,并悬挂在天平(6.8)的中央,确保其不与加热炉或加热元件接触。

注:由于在惰性气体下加热速率对试验结果没有影响,装有试样的还原管可以放入热的加热炉中。

连接热电偶使其顶端处于图 2 所示的中心位置;连接压力差测量装置(6.4)和试样床高度测量装置(6.5);将供气系统(6.9)、排气系统和压缩空气连接到荷重装置,并施加 $50\ \text{kPa} \pm 2\ \text{kPa}$ 的荷重。

以 $50\ \text{L/min}$ 的流量使氮气通过还原管内的试验样,与此同时,试验样开始加热。当试验样温度接近 $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 时,将氮气流量增大至 $83\ \text{L/min}$ 。继续加热并保持氮气的流量,直到试验样的温度在 $10\ \text{min}$ 内恒定在 $1\ 050\ ^\circ\text{C} \pm 10\ ^\circ\text{C}$ 。

安全提示:一氧化碳与含一氧化碳的还原气体是有毒气体,因此很危险,试验应放在通风良好或装有排风的地方进行。要根据国家的安全法规采取预防措施,确保操作人员的安全。

记录试验样的质量(m_1)和时间。用流量 $83\ \text{L/min}$ 的还原气体代替氮气。测量并记录试样床上气体压力差、试样床高度和试验样质量,开始 $30\ \text{min}$ 内至少每 $5\ \text{min}$ 测量一次,然后每隔 $10\ \text{min}$ 测量一次。

$t\ \text{min}$ 以后三价铁还原度用式(1)计算:

$$R_t = \left(\frac{0.111w_1}{0.430w_2} + \frac{m_1 - m_t}{m_0 \times 0.430w_2} \times 100 \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

m_0 ——试样量,单位为克(g);

m_1 ——即将开始还原前试验样的质量,单位为克(g);

m_t ——还原 t 时间后试验样的质量,单位为克(g);

w_1 ——根据 ISO 9035 测定的二价铁含量乘以氧化转换系数 1.286 计算出来的试验前试验样中氧化亚铁的含量,以质量分数表示;

w_2 ——根据 ISO 2597-1 或 GB/T 6730.5 测定的试验前试验样中的全铁含量,以质量分数表示。

当还原度达到 80% 时,关掉电源,停止通入还原气体并记录时间。

注:当 4 h 后还原度仍未达到 80% 时,也可以停止试验。

如果需要对还原后的试验样继续进行试验,停止还原后应继续通入氮气直至试验样冷却至室温。

9 结果表示方法

9.1 还原曲线绘制

根据不同时间下的还原度绘制还原度 R_t 对时间 t 的还原曲线。

9.2 还原度为 80% 时压力差 (ΔP_{80}) 的计算

还原度为 80% 时压力差以 kPa 为单位, 计算如下:

根据不同时间下获得的气体压力差值绘制气体压力差对还原度的曲线, 从该曲线上读出相对于 80% 还原度的气体压力差值 (ΔP_{80}), 精确至小数点后 2 位。

9.3 还原度为 80% 时试样床高度的变化 (Δh_{80}) 的计算

还原度为 80% 时试样床高度变化以百分数表示, 计算如下:

根据不同时间下获得的试样床高度变化绘制试样床高度变化对还原度的曲线, 从该曲线上读出相对于 80% 还原度的试样床高度百分比变化 (Δh_{80}), 精确至小数点后 1 位。

9.4 试验结果的重复性和可接受性

应根据附录 A 的流程计算 ΔP_{80} , 最终结果保留至小数点后 2 位, 其重复性 $r=0.30 \overline{\Delta P_{80}}$ (kPa)。

10 校验

为确保试验结果的可靠性, 有必要定期对设备进行检查。检查的频率由各个实验室自行决定。

检查过程中需要对如下项目的状况进行确认:

- 称量装置;
- 还原管;
- 温度控制和测量装置;
- 荷重装置;
- 气体流量计;
- 气体纯度;
- 气体压力差测量装置;
- 高度测量装置;
- 瓷球的清洁度;
- 天平;
- 时间控制装置。

推荐制备内部参考物质来定期检验试验的重复性。

上述检查的记录应保存。

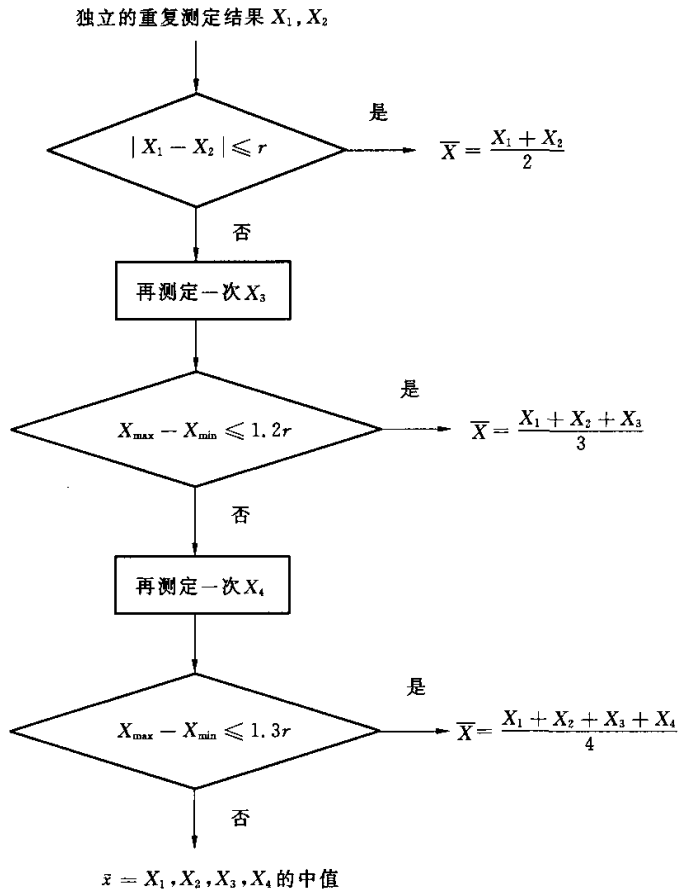
11 试验报告

试验报告应包括如下内容:

- 本标准的编号;
- 试样的详细情况;
- 实验室名称和地址;
- 试验日期;
- 试验报告日期;
- 负责试验的人员的签名;
- 本标准中未做规定的任何操作和试验条件, 或作为可选择选项的以及可能对试验结果有影响的任何操作;
- 80% 还原度下气体压力差 ΔP_{80} ;

- 80%还原度下试样床高度变化 Δh_{80} ;
- 试验样还原前全铁含量和二价铁含量;
- 到达 80%还原度的时间;
- 还原性 $dR/dt(O/Fe=0.9)$, 以 %/min 表示。

附录 A
(规范性附录)
试验结果验收程序流程图



r ——见 9.4。

附录 B
(资料性附录)
还原性公式的推导

还原度是指氧从铁的氧化物中分离的程度,其基本公式如式(B.1)所示:

$$\text{还原度} = \frac{\text{从氧化铁中去除的氧}}{\text{氧化铁中原先与铁结合的氧}} \dots\dots\dots (\text{B.1})$$

8.3 中的公式是假设所有与铁结合的氧全部是三氧化二铁的形式推导出的,但大多数铁矿石中铁与氧的存在形式除三氧化二铁外,还有四氧化三铁、氧化亚铁和金属铁。因此,还原度是通过还原过程中试验样损失的质量加上试样理论氧含量与试样中以三氧化二铁、四氧化三铁和氧化亚铁为基础的实际氧含量的差来计算的,如式(B.2)所示。

$$R_t = \frac{m_o w_1 \times \frac{8}{71.85}}{m_o w_2 \times \frac{48}{111.7}} \times 100 + \frac{m_1 - m_t}{m_o \times \frac{w_2}{100} \times \frac{48}{111.7}} \times 100 \dots\dots\dots (\text{B.2})$$