

中华人民共和国国家标准

铁矿石 还原性的测定方法

GB/T 13241-91

Iron ores—Determination of reducibility

本标准参照采用国际标准 ISO 4695—1984《铁矿石 还原性的测定》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了铁矿石（包括天然铁矿石、烧结矿、球团矿等，以下简称铁矿石）还原性能测定方法的基本原理、试验条件、试验设备、试样准备、试验程序和试验结果评定等。所规定的方法的特点是：在固定床中用 CO 和 N₂ 的混合气体进行等温还原；试样具有一定的粒度范围。

本标准适用于以还原度和还原速率表示的铁矿石的还原性的测定。

本试验的结果应与其他试验，特别是那些表示铁矿石在还原时的其他冶金性能的试验结果联系起来考虑。

2 引用标准

GB 6003 试验筛

GB 6005 试验筛 金属丝编织网、穿孔板和电成型薄板 筛孔的基本尺寸

GB 6730.4 铁矿石化学分析方法 氯化亚锡-氯化汞-重铬酸钾容量法测定全铁量

GB 6730.5 铁矿石化学分析方法 三氯化钛-重铬酸钾容量法测定全铁量

GB 6730.8 铁矿石化学分析方法 重铬酸钾容量法测定亚铁量

GB 8170 数值修约规则

GB 10122 铁矿石（烧结矿、球团矿） 物理试验用试样的取样和制样方法

3 定义

3.1 还原性 (reducibility)

用还原气体从铁矿石中排除与铁相结合的氧的难易程度的一种量度。

3.2 还原度 (the degree of reduction)

以三价铁状态为基准（即假定铁矿石中的铁全部以 Fe₂O₃ 形式存在，并把这些 Fe₂O₃ 中的氧算作 100%），还原一定时间后所达到的脱氧的程度，以质量百分数表示。

3.3 还原度指数 *RI* (the reduction index)

以三价铁状态为基准，还原 3h 后所达到的还原度，以质量百分数表示。

3.4 还原速率 (reduction velocity)

以 1 min 为时间单位，以三价铁状态为基准，铁矿石在还原过程中单位时间内还原度的变化值，以质量百分数每分钟表示。

3.5 还原速率指数 *RVI* (reduction velocity index)

以三价铁状态为基准，当原子比 O/Fe 为 0.9 时的还原速率，以质量百分数每分钟表示。

国家技术监督局 1991-11-06 批准

1992-07-01 实施

4 基本原理

将一定粒度范围的试样置于固定床中，用由 CO 和 N₂ 组成的还原气体，在 900℃ 的温度下进行等温还原。

每隔一定的时间称试样质量。

以三价铁状态为基准，计算还原 3h 后的还原度和原子比 O/Fe 等于 0.9 时的还原速率。

5 试验条件

5.1 一般条件

本标准所用的气体体积和流量采用标准状态（0℃ 和一个大气压）下的体积和流量。

注：一个大气压 = 0.101 325MPa

5.2 还原气体成分

CO 30% ± 0.5% (V/V)

N₂ 70% ± 0.5% (V/V)

5.3 还原气体的纯度

还原气体中的杂质含量不得超过：

H₂ 0.2% (V/V)

CO₂ 0.2% (V/V)

O₂ 0.1% (V/V)

H₂O 0.2% (V/V)

5.4 还原气体的流量

在整个试验期间，还原气体的标态流量保持 15 ± 1L/min。

5.5 试验温度

试样在 900℃ 的温度下还原，在整个试验期间保持在 900 ± 10℃ 之间。

6 试验设备

6.1 CO 还原气体的制备系统

包括 CO 还原气体的发生、配制、净化、分析和调节装置。

可以使用瓶装高纯 CO 配制还原气体，也可以在试验室发生 CO 配制还原气体，通过净化、分析和调节达到 5.2 和 5.3 条要求的成分和纯度。

6.2 还原管

由耐热不起皮的金属板制成，能耐 900℃ 以上的温度。为了放置试样，在还原管中装有多孔板。还原管内管的内直径为 75 ± 1mm（见图 1）。

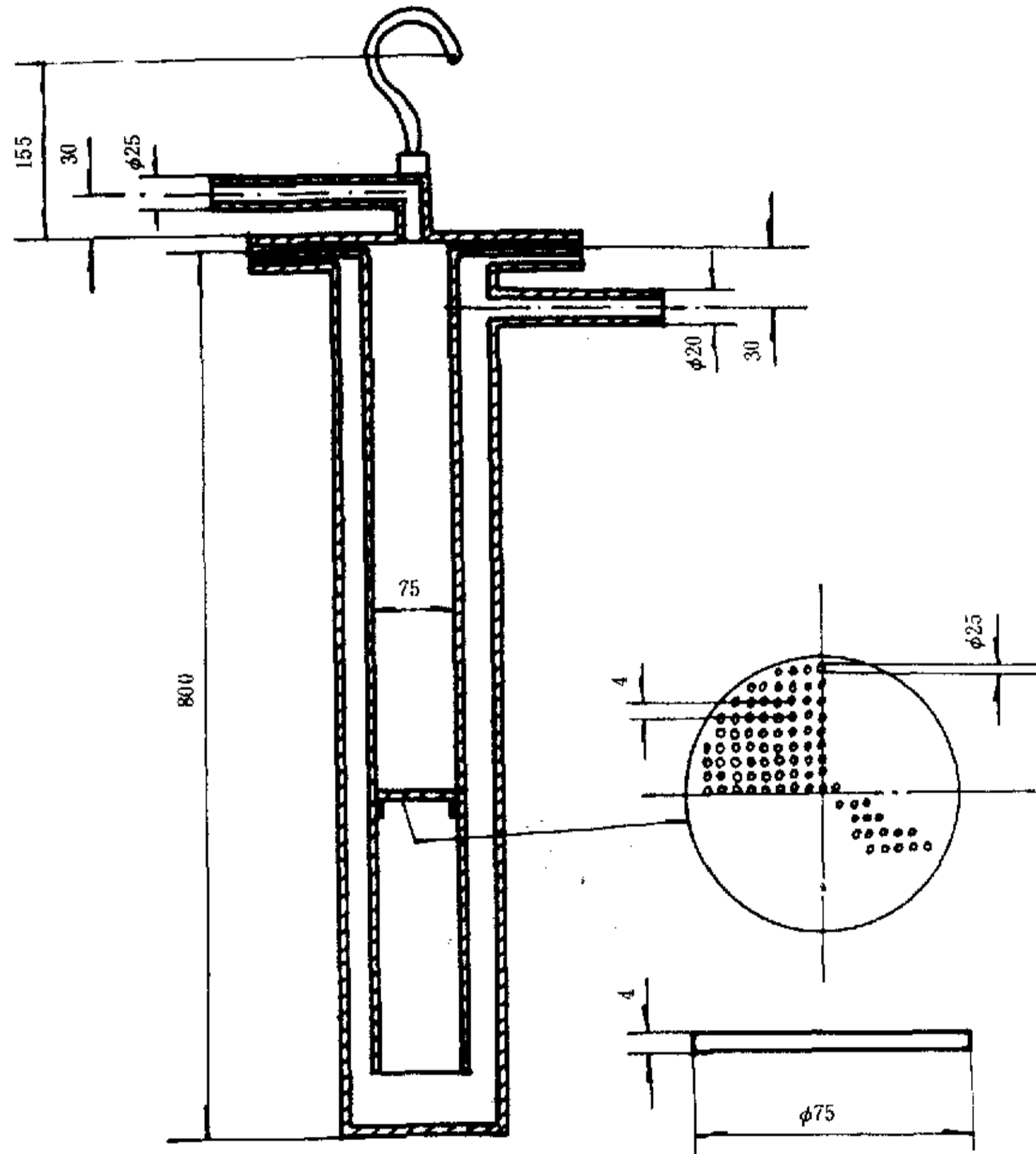


图 1 还原管示意图

注：多孔板孔直径 2.5mm，孔距 4mm，孔数 241，总孔面积 1180mm²，板厚 4mm。

6.3 还原炉

具有足够的加热能力，能保证全部试样和进入试样层的还原气体在整个试验期间保持在 900±10℃之间（见图 2）。

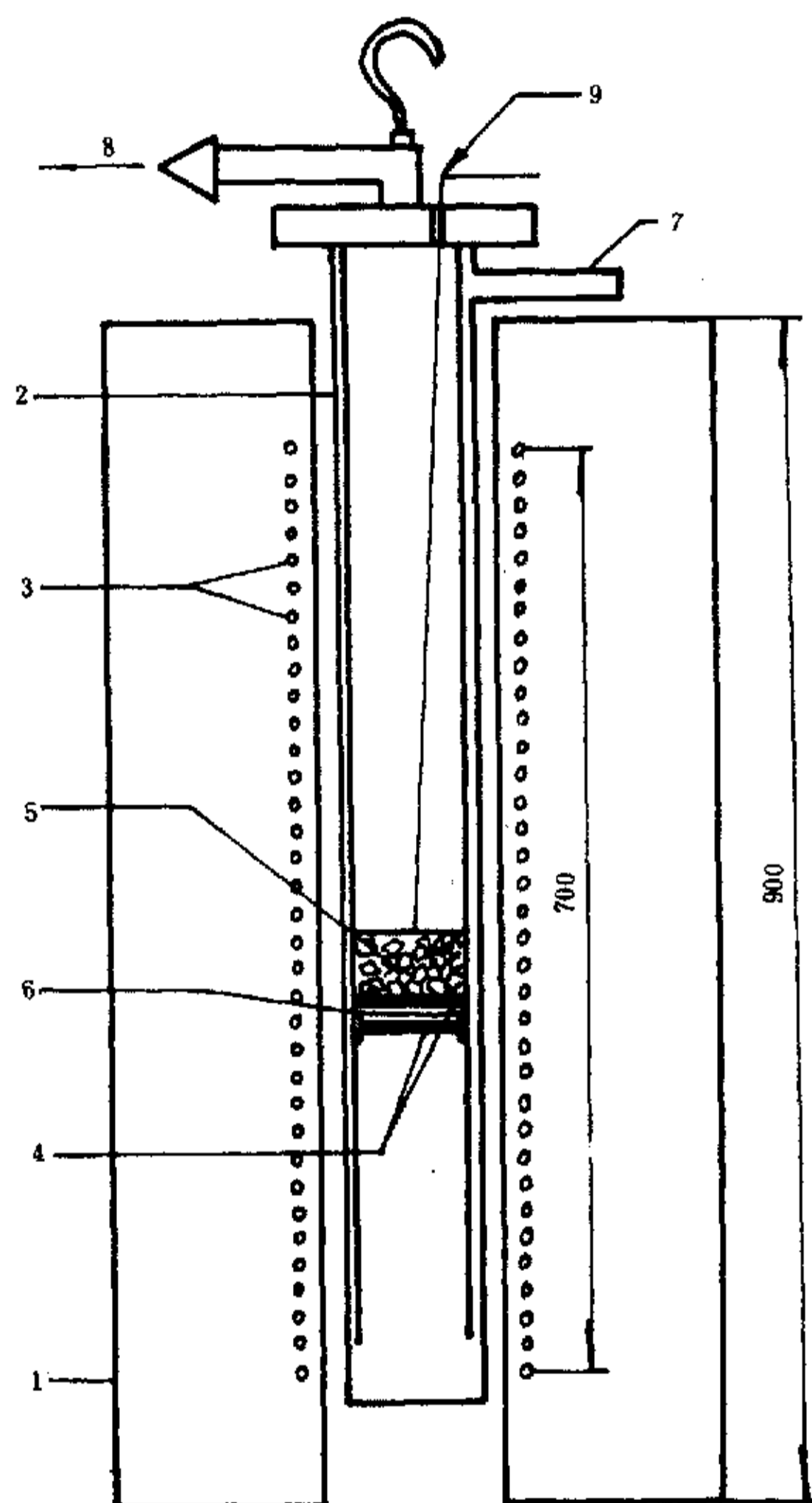


图 2 还原管和还原炉示意图

1—电炉；2—还原管；3—电热元件；4—多孔板；5—试样；
6—高氧化铝球；7—煤气入口；8—煤气出口；9—热电偶

6.4 称量装置

称量精确至 1 g，每隔一定时间检查称量装置的灵敏度。

6.5 试验筛

符合 GB 6003 和 GB 6005 的规定，并具有以下公称尺寸的正方形筛孔：16.0mm，12.5mm 和 10.0 mm。

7 试样准备

7.1 概述

试验试样应按照 GB 10122 的规定进行取样和制样。

试验前试验试样应在 $105 \pm 5^\circ\text{C}$ 的温度下烘干, 烘干时间不小于 2h, 然后冷却至室温, 并保存在干燥器中。

7.2 还原性试验的试样

每次试验应供给至少 5 份 500g 的试样, 每份试样的全称叫做试验试样部分。但在本标准中均简称为试验样或试样, 并按下列规定制备:

7.2.1 球团矿

通过筛分得到粒度范围 10.0~12.5mm 的试验试样, 然后, 用随机的方法取得本试验用的球团矿。

7.2.2 天然铁矿石和烧结矿

试验试样的粒度范围 10.0~12.5mm, 按下列方法准备:

筛出大于 12.5mm 的试样, 并小心破碎大于 12.5mm 的部分。直至全部通过 16.0mm 的筛子, 然后合并各部分进行筛分, 从试样中筛除大于 12.5mm 和小于 10.0mm 部分。然后将得到的 10.0~12.5mm 这部分试样混匀, 并使用随机的方法缩分, 制备出还原试验用的试样。

注意: 铁矿石的还原性是它的粒度的函数, 因此, 用本标准所得到的结果只限于使用范围为 10.0~12.5mm 的试样。如果需要测定不同粒度范围铁矿石的还原性, 必须分别进行还原性试验或用其他方法得到。使用本标准规定的设备, 天然铁矿石、烧结矿、球团矿试样的粒度均不得大于 16.0mm。

7.3 化学分析用的试样和化学分析

为了测定 TFe 和 FeO 的含量, 应保留一份 500g 的试样并根据 GB 6730.4 (或 GB 6730.5) 和 GB 6730.8 测定 TFe 和 FeO 的含量。

8 试验程序

8.1 测定次数

对于每一次检验, 至少要进行两次试验。

8.2 试样

试验的试样质量 m_0 为 $500\text{g} \pm 1$ 粒。称量精确至 1g。

8.3 还原

将试样放到还原管中, 试样表面要铺平。可以把试样直接放在多孔板上。但是为了使煤气流更加均匀, 也可以多孔板和试样之间放两层粒度为 10.0~12.5mm 的高氧化铝球, 但此时需要在高氧化铝球上再放一块多孔板, 试样则放在这块多孔板上。

封闭还原管的顶部, 将惰性气体 (或 N_2 , 下同) 通入还原管, 标态流量为 5L/min, 接着将还原管放到还原炉里, 并把它悬挂在称量装置的中心, 保证反应管不与炉子或加热元件接触。还原管放入炉内时, 炉内温度不得大于 200°C 。然后开始加热, 升温速度不得大于 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。当试样达到 900°C 时, 增大惰性气体标态流量到 15L/min。在 900°C 恒温 30min, 使试样的质量 m_1 达到恒量, 温度波动在 $900 \pm 10^\circ\text{C}$ 之内。

注意: 由于含一氧化碳的还原气体是有毒和危险的, 在下列试验程序中, 试验应在有良好通风环境中或在抽风罩下进行, 为了保证操作人员的安全, 应根据国家有关的安全规则, 采取防护措施。

以标态流量为 15L/min 的还原气体代替惰性气体, 还原 3h。在开始的 15min 内, 至少每 3min 记录一次试样的质量。以后每 10min 记录一次。

还原 3h 后, 试验结束。在切断还原气体后, 将还原管连同试样提出炉外进行冷却。

如果需要, 试样可在惰性气体中冷却。即在切断还原气体后, 先向还原管通入标态流量为 5L/min

的惰性气体,然后将还原管连同试样提出炉外进行冷却。冷却终点温度低于 100℃。

9 试验结果表示

9.1 还原度的计算

用式(1)计算时间 t 后的还原度 R_t ,计算 RI 时, t 为 3h。以三价铁状态为基准,用质量百分数表示¹⁾。

$$R_t(\%) = \left(\frac{0.111W_1}{0.430W_2} + \frac{m_1 - m_t}{m_0 \times 0.430W_2} \times 100 \right) \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中: m_0 ——试样的质量, g;

m_1 ——还原开始前试样的质量, g;

m_t ——还原 t min 后试样的质量, g;

W_1 ²⁾——试验前试样中 FeO 的含量, % (m/m);

W_2 ²⁾——试验前试样的全铁含量, % (m/m)。

注: 1) 公式的推导见附录 B(参考件)。

2) 商检试验时,最好采用交货批量的 W_1 和 W_2 ,而不用 7.3 中的 500g 试样的 W_1 和 W_2 。

画出还原度 R_t [% (m/m)] 对时间 t (min) 的还原度曲线。

9.2 还原速率指数的计算

从还原曲线读出还原度达到 30% 和 60% 时相对应的时间 (min)。

还原速率指数 (RVI), 用原子比 O/Fe 为 0.9¹⁾ 时的还原速率表示, 单位为质量百分数每分钟, 由式 (2) 计算²⁾:

$$RVI = \frac{dR_t}{dt} = \frac{33.6}{t_{60} - t_{30}} \dots\dots\dots (2)$$

式中: t_{30} ——还原度达到 30% 时的时间, min;

t_{60} ——还原度达到 60% 时的时间, min;

33.6——常数。

注意: 在某种情况下, 试验达不到 60% 的还原度, 此时式 (3) 适用于较低的还原度:

$$RVI = \frac{dR_t}{dt} = \frac{K}{t_y - t_{30}} \dots\dots\dots (3)$$

式中: t_y ——还原度达到 y % 时的时间, min;

K ——取决于 y % 的常数;

y ——50% 时, $K=20.0$;

y ——55% 时, $K=26.5$ 。

注: 1) 原子比 O/Fe=0.9, 相当于还原度为 40%。

2) 公式的推导见附录 B(参考件)。

9.3 允许误差和试验次数

还原度指数 RI 的允许误差, 对一对试验结果, 两个结果之差值, 烧结矿不超过 5% (绝对值), 球团矿不超过 3% (绝对值), 天然矿由供需双方商定。如果两个结果之差值在上述范围内, 试验可以结束。如果不在上述范围内, 则应按附录 A (补充件) 中规定的程序进行。

9.4 最终结果表示

还原度指数 RI 应根据附录 A 的规定按试验结果的平均数报出, 用百分数表示, 精确到小数点后一位数字, 按 GB 8170 中进舍规则修约。

还原速率指数 RVI 的试验结果的取值与还原度指数 RI 的取值相一致, 并以其平均数报出, 用百分数每分钟表示, 精确到 0.01%/min。

以 3h 的还原度指数 RI 作为考核用指标, 还原速率指数 RVI 作为参考指标。

10 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a. 试验单位；
- b. 试验报告发表日期；
- c. 参照本标准；
- d. 试样说明(包括还原前全铁和 FeO 含量)；
- e. 还原度指数 RI 和还原速率指数 RVI ；
- f. 如果需要,列出相应时间的质量损失。

附录 A
重复性和试验次数
(补充件)

还原度指数 RI 两个试验结果之极差的大小,将决定是否需要进行补充试验。极差范围的等级列于表 A1(绝对值)% (m/m) 。

表 A1 % (m/m)

极 差	$ x_1 - x_2 $		
	A	B	C
烧 结 矿	5.0	6.0	6.6
球 团 矿	3.0	3.6	3.9

注:块矿的 A、B、C 值由供需双方商定。

最终试验结果数值的确定程序如 A1~A4,平均指数精确到小数点后一位数字。

x_1, x_2, x_3 和 x_4 分别为第一次、第二次、第三次、第四次试验的结果。

x_{\max} 和 x_{\min} 分别为本次检验的 3 或 4 个结果中的最大值和最小值。

A1 如果 $|x_1 - x_2| \leq A$, 则取两次结果的平均值。

A2 如果 $|x_1 - x_2| > A, \leq B$, 则进行第三次试验, 得出 x_3 。

A2.1 如果 $x_{\max} - x_{\min} \leq B$, 则取三个结果的平均值。

A2.2 如果 $x_{\max} - x_{\min} > B$, 则做第四次试验, 得出 x_4 。

A2.3 如果 $x_{\max} - x_{\min} \leq C$, 取四次结果的平均值。

A2.4 如果 $x_{\max} - x_{\min} > C$, 则舍去 x_{\max} 和 x_{\min} , 取其余两个中间值的平均值。

A3 如果 $|x_1 - x_2| > B, \leq C$, 一次就要再做两次试验, 得出 x_3, x_4 。

A3.1 如果 $x_{\max} - x_{\min} \leq C$, 则取四次结果的平均值。

A3.2 如果 $x_{\max} - x_{\min} > C$, 则舍去 x_{\max} 和 x_{\min} , 取其余两个中间值的平均值。

A4 如果 $|x_1 - x_2| > C$, 则一次就要再做两次试验, 得出 x_3 和 x_4 , 舍去其中的 x_{\max} 和 x_{\min} , 取其中两个中间值的平均值。

附录 B
还原性公式的推导
(参考件)

还原度表示从铁氧化物中排除氧的难易程度,通常表示如下:

$$\text{还原度}(\%) = \frac{\text{从铁氧化物中排除的氧量}}{\text{原先与铁结合的氧量}} \times 100 \dots\dots\dots (B1)$$

在式(1)中,假定所有与铁结合的氧都以 Fe_2O_3 的形式存在,但实际上大部分铁矿石都存在一些 Fe_3O_4, FeO 甚至金属铁。因此,应根据还原时试样的质量损失和试样原先的理论含氧量与实际含氧量之差的和来评价还原度。而试样原先的理论含氧量是根据所有的铁都结合为 Fe_2O_3 计算的。实际含氧量是根据试样中实际存在的 Fe_2O_3, Fe_3O_4 和 FeO 的含量计算的。

$$R_t(\%) = \frac{m_0 W_1 \times \frac{8}{71.85}}{m_0 W_2 \times \frac{48}{111.7}} \times 100 + \frac{m_1 - m_t}{m_0 \times \frac{W_2}{100} \times \frac{48}{111.7}} \times 100 \dots\dots\dots (B2)$$

将公式(B2)化简后即可得出式(1)

$$R_r(\%) = \left[\frac{0.111W_1}{0.430W_2} + \frac{m_1 - m_t}{m_0 \times 0.430 \times W_2} \times 100 \right] \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

在式(2)中,假定从铁矿石中去除氧的速率对其瞬时含氧量来说(在动力学上)属于一级反应。

$$-\frac{dO}{dt} = K \times O_v \dots\dots\dots (B3)$$

$$dO = -dR_t \times \frac{O_t}{100} \dots\dots\dots (B4)$$

$$\frac{O_v}{O_t} = 1 - \frac{R_t}{100} \dots\dots\dots (B5)$$

式中: O_v ——铁矿石在还原过程中的瞬时含氧量;

O_t ——与铁结合的总氧量(按 Fe_2O_3 计算);

R_t ——时间为 t 时的还原度, % (m/m);

t ——时间, min。

从式(B3)、(B4)、(B5)推导出还原速率:

$$\frac{dR_t}{dt} = K \times \left(1 - \frac{R_t}{100} \right) \times 100 \dots\dots\dots (B6)$$

式(B6)积分后得到:

$$\log_{10} \left(1 - \frac{R_t}{100} \right) = -0.434K \times t$$

30%和60%之间的还原度为:

$$K = \frac{-\log_{10}(1-60/100) + \log_{10}(1-30/100)}{0.434(t_{60} - t_{30})} = \frac{0.56}{t_{60} - t_{30}} \dots\dots\dots (B7)$$

在 Fe_2O_3 的情况下, O/Fe 原子比 0.9 与 $R=40\%$ 有同样的意义, 把 $R=40\%$ 和式(B7)代入式(B6), 得到 $\frac{dR_t}{dt}$ 值(在 O/Fe=0.9 时), 即

$$RVI = \frac{dR_t}{dt} = \frac{33.6}{t_{60} - t_{30}} \dots\dots\dots (B8) \text{ 或 } (2)$$

附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由包头钢铁稀土公司、长沙黑色冶金矿山设计研究院等负责起草。