

HUTNICTWO ŻELAZA I STALI	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-84/0604-11
	Badania własności fizycznych rud żelaza, ich spieków i grudek.	
	Metoda oznaczania redukcyjności	Grupa kat. 0139

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda oznaczania redukcyjności kawałkowych rud żelaza, ich spieków i grudek dalej zwanych rudą.

1.2. Zakres stosowania normy. Metodę oznaczania redukcyjności stosuje się do oceny własności rud, badanych w określonych warunkach w celu ustalenia ich przydatności dla procesu wielkopiecowego. Metoda nie stosuje się do tych rud, które zawierają znaczne ilości substancji lotnych /np. limonity, getyty, syderyty surowe/ lub znaczne ilości innych tlenków podlegających redukcji.

1.3. Zasada metody. Metoda polega na oznaczaniu ubytku masy rudy /ubytku tlenu/ podczas izotermicznej redukcji tlenków żelaza mieszaniną tlenku węgla i azotu w warunkach podanych w 4.

1.4. Wskaźniki. W wyniku próby określa się:

a/ stopień redukcji - ubytek masy próbki rudy /tlenu/ po określonym czasie redukcji, wyrażony w %.

b/ wskaźnik redukcyjności - szybkość redukcji rudy przy stosunku atomowym tlenu do żelaza w próbce $O/Fe = 0,9$ ^{1/}, wyrażony w $\% \cdot \text{min}^{-1}$.

Definicje i określenia podano w informacjach dodatkowych.

2. APARATURA, SPRZĘT I MATERIAŁY

2.1. Urządzenie do oznaczania redukcyjności rud. Urządzenie do oznaczania redukcyjności składa się z następujących podzespołów:

- układu doprowadzającego, oczyszczającego gaz i regulującego natężenie jego przepływu;
- retorty do redukcji wraz z koszykiem /rusztem/ na próbkę;
- wagi;
- pieca elektrycznego.

Rys. 1 przedstawia układ retorty do redukcji wraz z piecem.

2.1.1. Retorta. Retortę do redukcji /rys. 2/ i koszyk /ruszt/ na próbkę /rys. 3/ należy wykonać ze stali żaroodpornej, nie tworzącej zgorzeliny i wytrzymałej temperaturę powyżej 950°C. Wewnątrz retorty umieszczony jest koszyk /ruszt/ o średnicy wewnętrznej 75 mm i dnie dziurkowanym z 241 otworami średnicy $\varnothing 2,5$ mm /ogólna powierzchnia otworów 11,8 cm²/.

2.1.2. Piec. Piec elektryczny o mocy co najmniej 10 kVA, zapewniający utrzymanie temperatury próbki i gazu przepływającego przez nią na poziomie $950 \pm 10^\circ\text{C}$.

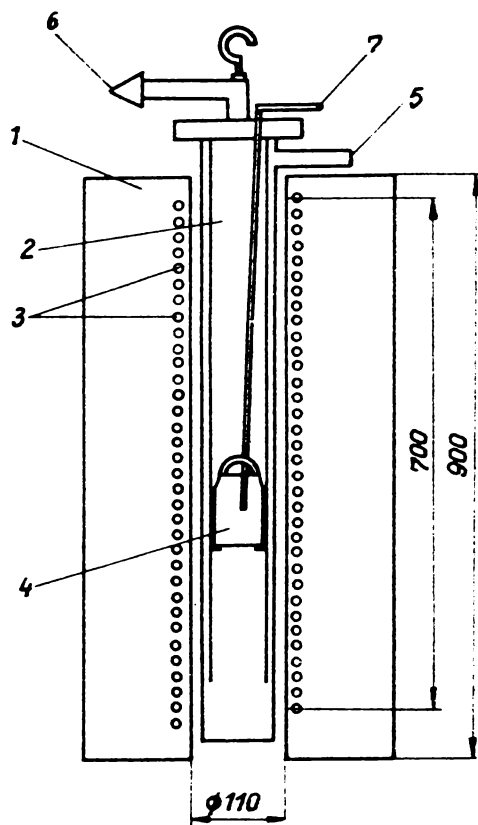
2.1.3. Waga. Waga powinna posiadać odpowiednią nośność i czułość równą ± 1 g. Zaleca się stosować elektroniczne wagi z urządzeniem do automatycznej rejestracji ubytku masy próbki w procesie redukcji.

^{1/} stosunkowi atomowemu $O/Fe = 0,9$ odpowiada stopień redukcji 40 %.

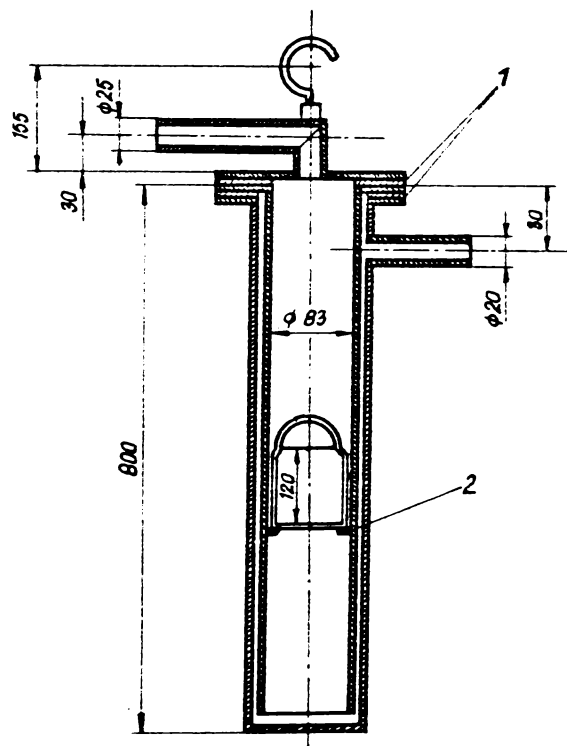
Instytut Metalurgii Żelaza

Ustanowiona przez Dyrektora Instytutu Metalurgii Żelaza zarządzeniem nr 1/84

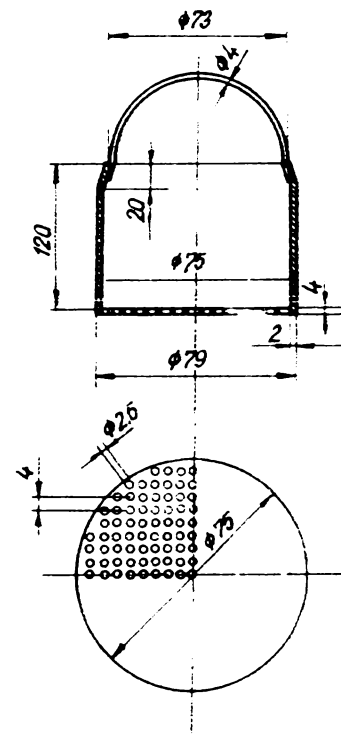
z dnia 4.01.1984 r. jako norma obowiązująca od dnia 1.10.1984 r.



Rys.1 Układ pieca i retorty do redukcji
 1 - pionowy piec oporowy, 2 - retorta do redukcji, 3- uzwojenie pieca, 4 - koszyk na próbkę /ruszt/, 5 - wlot gazu, 6-wylot gazu, 7 - termopara



Rys.2 Schemat retorty do redukcji
 1 - uszczelnienie, 2 - pierścień uszczelniający /podstawka/



Rys.3 Schemat koszyka na próbkę

2.1.4. Sita. Sita o oczkach kwadratowych o wielkości boku oczka sita 10 mm i 12,5 mm.

2.1.5. Suszarka elektryczna z termoregulatorem zapewniająca uzyskanie temperatury suszenia próbki $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$.

2.1.6. Waga techniczna o dokładności ważenia 0,1 g.

2.1.7. Wyposażenie pomocnicze. Przepływomierze, termometry termoelektryczne, regulatory temperatury, przyrządy rejestrujące.

2.1.8. Wyposażenie dodatkowe. Pojemniki na próbki, łopatkę, tacki metalowe, skaykatory, pędzelki.

2.1.9. Gazy używane w badaniach. Do badań należy zapewnić tlenek węgla /CO/ w butlach lub z wytwornicy i azot techniczny /N₂/ w butlach.

3. PRZYGOTOWANIE PRÓBKII

3.1. Ogólne zasady. Z pobranej zgodnie z normą PN-81/H-04000 próbki ogólnej należy przygotować do badań próbkę rudy, wysuszoną w temperaturze $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$ o masie 2000 g i uziarnieniu 10 do 12,5 mm.

Z wydzielonej do badań próbki rudy, część /ok. 200 g/ przeznaczyć do wykonania analizy chemicznej - oznaczenia zawartości żelaza całkowitego /Fe_{całk.}/ tlenku żelazawego /FeO^{1/} i żelaza metalicznego /Fe_{met.}/.

Masa próbki do oznaczenia redukcyjności wynosi 500 g /±1 ziarno/ o uziarnieniu 10 do 12,5 mm.

Uwaga: Redukcyjność rud zależy od wielkości ziarn. Otrzymane wyniki odnoszą się do rud o przyjętym w normie uziarnieniu, tj. 10 do 12,5 mm. Jeżeli zachodzi potrzeba badania rud o innym uziarnieniu, wówczas należy przeprowadzić oddzielne próby. Urządzeniem opisanym w 2. nie można badać rud o uziarnieniu powyżej 16 mm.

3.2. Rudy żelaza i spieki. Przygotowanie próbki rudy lub spieku polega na dokruszeniu próbki ogólnej do uziarnienia poniżej 12,5 mm i odsianiu do badań klasy ziarnowej 10 do 12,5 mm.

3.3. Grudki. Przygotowanie próbki grudek polega na wydzieleniu przez odsianie z próbki ogólnej grudek o uziarnieniu 10 do 12,5 mm; po odsianiu grudki do badań należy wybrać losowo.

4. WARUNKI BADANIA

4.1. Gaz redukcyjny. Gaz użyty do redukcji powinien składać się z $40 \pm 0,5\%$ CO i $60 \pm 0,5\%$ N₂.

Dopuszczalna zawartość zanieczyszczeń w gazie redukcyjnym wynosi: 0,5 % H₂; 0,2 % CO₂; 0,1 % O₂ i 0,2 % H₂O.

W czasie wykonywania próby należy utrzymać natężenie przepływu gazu redukcyjnego równe $50 \pm 0,5$ dcm³/min w warunkach normalnych /temperatura 0°C, ciśnienie 101,325 kPa/.

4.2. Temperatura. Podczas trwania próby należy utrzymywać temperaturę gazu redukcyjnego i zredukowanej próbki na całej jej wysokości równą $950 \pm 10^{\circ}\text{C}$.

5. PRZEPROWADZENIE OZNACZANIA

5.1. Sposób postępowanie. Próbkę rudy o masie 500 g /± 1 ziarno/ włożyć do koszyka /na ruszt/ i wyrównać powierzchnię.

Koszyk z próbką rudy /lub próbkę w przypadku rusztu/ umieścić w retorcie do redukcji na pierścieniu uszczelniającym /podstawce/, tak aby cała ilość gazu przepływała przez warstwę rudy.

Górna część retorty powinna być szczelnie zamknięta. Retortę wprowadzić do pieca i centrycznie zawiesić na wadze tak, aby wewnętrzne ścianki pieca lub elementy grzewcze nie stykały się z retortą. Podłączyć do retorty przewody doprowadzające gaz redukcyjny i obojętny. Próbkę podgrzewać wraz z piecem w strumieniu gazu obojętnego o natężeniu przepływu około 25 dcm³/min.

^{1/} FeO = oznaczona ilość Fe⁺⁺ x współczynnik przeliczeniowy 1,286

Gdy temperatura próbki zbliży się do 950°C, należy zwiększyć natężenie przepływu gazu obojętnego do 50 dcm³/min.

Ogrzewanie próbki w atmosferze gazu obojętnego kontynuować do osiągnięcia stałej masy próbki przy stałej temperaturze 950 ± 10°C, mierzonej wewnątrz próbki, po czym odłączyć gaz obojętny i wprowadzić gaz redukcyjny o natężeniu przepływu 50 ± 0,5 dcm³/min.

W ciągu pierwszych 15 min. od początku procesu redukcji ubytek masy próbki należy rejestrować co 3 min., a następnie każdorazowo po upływie 10 min.

W przypadku automatycznej ciągłej rejestracji zmian masy próbki należy przed rozpoczęciem redukcji wycechować skalę przyrządu rejestrującego ubytek masy próbki, przy natężeniu przepływu gazu obojętnego równym 50 dcm³/min.

Proces redukcji należy zakończyć, gdy ubytek tlenu wyniesie 65 %, a jeśli nie osiągnie się tej wartości, to po upływie czterech h. Próbkę następnie ochłodzić w strumieniu gazu obojętnego do temperatury otoczenia i w razie potrzeby wykorzystać do dalszych badań.

Uwaga: Uwzględnić toksyczność tlenku węgla, w miejscu zainstalowania aparatury przedsięwziąć odpowiednie środki bezpieczeństwa.

5.2. Liczba prób. Oznaczenie przeprowadza się dwukrotnie. Za wynik przyjmuje się średnią arytmetyczną dwóch równoległych oznaczeń, jeżeli różnica pomiędzy tymi wynikami nie przekracza 5,0 % wartości średniej arytmetycznej wyników. Jeżeli różnica pomiędzy wynikami z dwóch równoległych oznaczeń przewyższa wartość dopuszczalną, należy wykonać dodatkowe oznaczenie. Jako wynik podaje się oddzielnie wartości z trzech oznaczeń oraz wartość średnią arytmetyczną tych wyników.

6. WYNIKI

6.1. Obliczanie wyników

a/ Stopień redukcji /w odniesieniu do maksymalnego wyjściowego stopnia utlenienia żelaza w rudzie/ R_t w procentach w ciągu t_{min} oblicza się na podstawie wzoru:

$$R_t = \left(\frac{0,111 \text{ FeO} + 0,430 \text{ Fe}_{met}}{0,430 \text{ Fe}_{og}} + 100 \frac{m_o - m_t}{m_1 \cdot 0,430 \text{ Fe}_{og}} \right) \cdot 100 /1$$

gdzie: m_1 - masa wyjściowa próbki, g.

m_o - masa próbki bezpośrednio przed rozpoczęciem redukcji, g.

m_t - masa próbki po t_{min} redukcji, g.

Fe_{og} - ogólna zawartość żelaza w próbce przed redukcją, %.

FeO - zawartość tlenku żelazawego w próbce przed redukcją, %.

Fe_{met} - zawartość metalicznego żelaza w próbce przed redukcją, %.

0,111 - współczynnik przeliczania tlenku żelazawego zawartego w próbce na równoważną ilość tlenu związanego z żelazem w postaci Fe_2O_3 .

0,430 - współczynnik przeliczania ogólnej zawartości żelaza w próbce na równoważną ilość tlenu niezbędną dla jego utlenienia do Fe_2O_3 .

Sporządzić wykres zależności stopnia redukcji od czasu

b/ Wskaźnik redukcyjności dR/dt wyraża się jako szybkość redukcji przy stosunku atomowym $\text{O/Fe} = 0,9 \text{ w } \% \cdot \text{min}^{-1}$ i oblicza się na podstawie wzoru:

$$\frac{dR}{dt} (\text{O/Fe}=0,9) = \frac{33,6}{t_{60} - t_{30}} \quad /2/$$

gdzie: t_{30} - czas potrzebny dla osiągnięcia stopnia redukcji rudy $R_t/ 30 \%$, min.,

t_{60} - czas potrzebny dla osiągnięcia stopnia redukcji rudy $R_t/ 60 \%$, min.,

33,6 - stała.

Jeżeli podczas oznaczenia redukcyjności nie udało się osiągnąć 65 %-wego stopnia redukcji, to wtedy wskaźnik redukcyjności dR/dt w $\% \cdot \text{min}^{-1}$ oblicza się na podstawie wzoru:

$$\frac{dR}{dt} (\text{O/Fe}=0,9) = \frac{K}{t_y - t_{30}} \quad /3/$$

gdzie: K - stała
 t_y - czas potrzebny do osiągnięcia y -procentowego stopnia redukcji żelaza $/R_t/$, min.

Uwaga: Przy $R_t = 50\%$ $K = 20,2$
 Przy $R_t = 55\%$ $K = 26,5$

Wyprowadzenie wzorów do obliczenia wskaźnika redukcyjności przedstawiono w informacjach dodatkowych.

Uzyskane wyniki zaokrągla się do drugiego miejsca po przecinku.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-84/0604-11

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Metalurgii Żelaza, Gliwice

2. Normy związane

PN-81/H-04000 Analiza chemiczna rud żelaza i manganu oraz ich koncentratów, spieków i grudek. Pobieranie i przygotowanie próbek do analizy chemicznej i oznaczanie wilgotności.

PN-76/M-02053 Sita i siatki. Podstawowe nazwy, określenia i podział.

3. Zalecenia międzynarodowe i normy zagraniczne

RWPG ST СЭВ 2843 81 Руды железные, агломераты и окатыши. Метод определения восстановимости.

RWPG ST СЭВ 1196 78 Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши.
 Метод отбора и подготовки проб для химического анализа и определения содержания влаги.

4. Autorzy projektu normy: Doc. dr inż. Maciej Kowalewski, inż. Krystyna Bogdaszewska

5. Definicje i określenia:

Redukcyjność - zdolność rudy do oddawania tlenu związanego z żelazem pod działaniem czynnika redukującego.

Stopień redukcji - stosunek ubytku masy tlenu w procesie redukcji do ogólnej masy tlenu związanego z żelazem w rudzie /pod warunkiem maksymalnie możliwego stopnia utlenienia żelaza w rudzie/, w %

b. Wyprowadzenie wzoru dla obliczenia wskaźnika redukcyjności:

Wzór /2/ w 6.1. otrzymuje się przy założeniu, że szybkość usuwania tlenu z rud żelaza jest reakcją pierwszego rzędu z uwzględnieniem ogólnego stężenia tlenu:

$$- \frac{dO}{dt} = k \cdot O_r \quad /1/$$

Z podstawowego określenia stopnia redukcji:

$$R = \left(1 - \frac{O_r}{O_c^h} \right) \cdot 100 \quad /2/$$

można wyprowadzić równania:

$$\frac{O_r}{O_c^h} = 1 - \frac{R}{100} \quad /3/$$

$$dO = - dR \cdot \frac{O_c^h}{100} \quad /4/$$

gdzie: O_r - pozostała w próbce zawartość tlenu po redukcji, g.

O_c^h - ogólna zawartość tlenu związana z żelazem /w postaci Fe_2O_3 / w próbce przed redukcją, g.

R - stopień redukcji %.

Przekształcając równanie /1/, podstawiając wskaźnik z równania /3/ i całkując, otrzymujemy wzór:

$$\log \left(1 - \frac{R}{100} \right) = - 0,434 kt \quad /5/$$

równania /5/ można obliczyć k , np. dla R w granicach od 30 do 60 %

$$k = \frac{\log\left(1 - \frac{60}{100}\right) + \log\left(1 - \frac{30}{100}\right)}{0.434 (t_{60} - t_{30})} = \frac{0.56}{t_{60} - t_{30}} \quad /6/$$

Z równań /1/ i /3/ i /4/ można wyprowadzić wzór, wyrażający szybkość redukcji w % $\cdot \text{min}^{-1}$

$$\frac{dR}{dt} = k \cdot \left(1 - \frac{R}{100}\right) \cdot 100 \quad /7/$$

Ponieważ atomowemu stosunkowi $O/Fe = 0,9$ odpowiada zgodnie z określeniem stopnia redukcji - wartość $R = 40$ %, przeto, podstawiając tę wartość i wyrażenie wielkości k z równania /6/ do równania /7/, otrzymujemy wzór do obliczania wskaźnika redukcyjności:

$$\left(\frac{dR}{dt}\right)_{O/Fe=0,9} = \frac{33,6}{t_{60} - t_{30}} \quad /8/$$