

中华人民共和国国家标准

GB/T 34211—2017

铁矿石 高温荷重还原软熔 滴落性能测定方法

Iron ores—Method for determination of iron reduction
softening dripping performance under load

2017-09-07 发布

2018-06-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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(SAC/TC 317)归口。

本标准起草单位:鞍山市科翔仪器仪表有限公司、鞍钢股份有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本标准主要起草人:张大鹏、杨迪光、宰绍峰、马连壮、闻永辉、周明顺、张靖熙。

铁矿石 高温荷重还原软熔 滴落性能测定方法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作实践经验。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安全和健康措施,并保证符合国家有关法律规定的条件。

1 范围

本标准规定了铁矿石荷重还原软熔滴落性能测定方法的试验设备、试验条件、试样制备、试验步骤、结果计算和试验报告。

本标准适用于天然块矿、烧结矿、球团矿和综合炉料高温冶金性能的评定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本标准的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 1996 冶金焦炭

GB/T 1997 焦炭试样的采取和制备

GB/T 6003.1 试验筛 技术要求和检验 第1部分:金属丝编织网试验筛

GB/T 6003.2 试验筛 技术要求和检验 第2部分:金属穿孔板试验筛

GB/T 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/T 10322.1 铁矿石 取样和制样方法

GB/T 20565 铁矿石和直接还原铁 术语

3 术语和定义

GB/T 20565 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

试料收缩率 shrinkage of the sample

Δt

实验过程中试料变化高度与原始试料高度的百分比。

3.2

软化开始温度 softening start temperature

T_{10}

试料收缩率 10%时的温度。

3.3

软化终了温度 softening finishing temperature

T_{40}

试料收缩率 40%时的温度。

3.4

压差 pressure difference

ΔP

还原气体通过料层压力差。

3.5

熔化开始温度 melting start temperature

T_s

压差陡升拐点时的温度(压差到 500 Pa 时的温度)。

3.6

滴落温度 dripping temperature

T_d

第一滴铁液滴落的温度。

3.7

软化区间 softening interval

ΔT_1

软化终了温度与软化开始温度差。

3.8

软熔区间 soft melting interval

ΔT_2

滴落温度与软化开始温度差。

3.9

融滴区间 melting drop interval

ΔT_3

滴落温度与熔化开始温度差。

4 原理

将规定粒度和质量的铁矿石试料,上下各铺规定粒度和质量的焦炭,置于固定床中,加上荷重,并通入由 CO 和 N₂ 组成的还原气体,按一定升温制度升温至 1 600 °C。记录软化开始温度(T_{10})、软化终了温度(T_{40})、熔化开始温度(T_s)、滴落温度(T_d)(没有滴落时记录滴落温度 $>1\ 580\ ^\circ\text{C}$),计算软化区间(ΔT_1)、软熔区间(ΔT_2)、融滴区间(ΔT_3)。

5 试验设备

5.1 鼓风干燥箱

温度能控制在 $105\ ^\circ\text{C} \pm 5\ ^\circ\text{C}$,内胆尺寸不小于 $550\ \text{mm} \times 450\ \text{mm} \times 550\ \text{mm}$ 。

5.2 电子天平

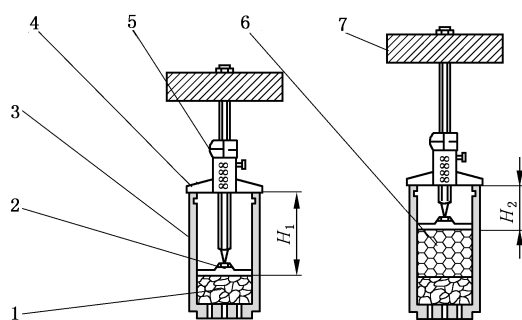
量程 $\geq 3\ \text{kg}$,精度 $\leq 0.1\ \text{g}$ 。

5.3 试验筛

方孔筛,符合 GB/T 6003.1、GB/T 6003.2 和 GB/T 6005 的规定,尺寸:16.0 mm、12.5 mm、10.0 mm。

5.4 压平测厚器

压平测厚器见图 1,能施加 $2\ \text{kg}/\text{cm}^2 \pm 0.02\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 的荷重压力。

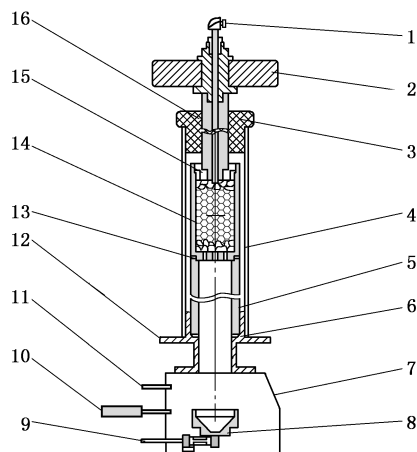


说明：

- 1——焦炭试料；
- 2——摆动压板；
- 3——石墨坩埚；
- 4——双爪游标；
- 5——测深卡尺；
- 6——铁矿石试料；
- 7——荷重砣。

图 1 压平测厚器

5.5 荷重密封结构



说明：

- 1 —— 测温电偶；
- 2 —— 荷重砣；
- 3 —— 隔热套环；
- 4 —— 刚玉护管；
- 5 —— 石墨支管；
- 6 —— 石墨垫 A；
- 7 —— 密封箱；
- 8 —— 承滴坩埚；
- 9 —— 电子天平；
- 10 —— 差压变送器；
- 11 —— 气体入口；
- 12 —— 密封套；
- 13 —— 石墨垫 B；
- 14 —— 石墨坩埚；
- 15 —— 石墨压头；
- 16 —— 石墨压杆。

图 2 荷重密封系统结构

石墨坩埚(见图 2 中 14)材料为高纯石墨,与石墨支管(见图 2 中 5)间加柔性石墨垫 B(见图 2 中 13)密封。石墨支管材料为高纯石墨,下端加柔性石墨垫 A(见图 2 中 6)与密封套(见图 2 中 12)密封。密封箱体(见图 2 中 7)含滴落物称重电子天平(见图 2 中 9),量程不小于 1 kg,感量不大于 0.1 g。

系统密封检测:在常温条件下,石墨坩埚上口密封,向密封箱内通入 5 L/min 的氮气,密封箱能产生 $\geq 20\,000$ Pa 的压差为合格,否则重新检测调整系统密封性。施荷密封检测时,石墨坩埚入炉后,对试样施加 2 kg/cm^2 的荷重,并通入 5 L/min 的氮气,试料两端压差不大于 200 Pa。

5.6 差压变送器

量程 ≥ 50 kPa,精度 $\leq 0.25\%$ F.S.

5.7 荷重砣

能对试料施加 $2\text{ kg/cm}^2 \pm 0.02\text{ kg/cm}^2$ 的压力。

5.8 测温热电偶

B 型,不低于工业 II 级。

5.9 位移传感器

量程 ≥ 100 mm,分辨率 ≤ 0.1 mm。

5.10 石墨组件

5.10.1 石墨压头:材质为高纯石墨,外径 $\phi 74.5$ mm,厚度 20 mm,开透气孔 $8-\phi 8$ mm。

5.10.2 石墨坩埚:材质为高纯石墨,坩埚内尺寸为内径 $\phi 75$ mm \times 深度 175 mm,底部开孔 $19-\phi 8$ mm。

5.10.3 石墨压头,坩埚内尺寸见图 3。

单位为毫米

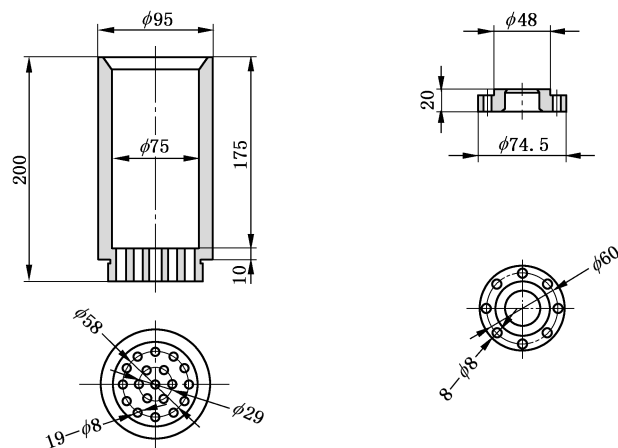
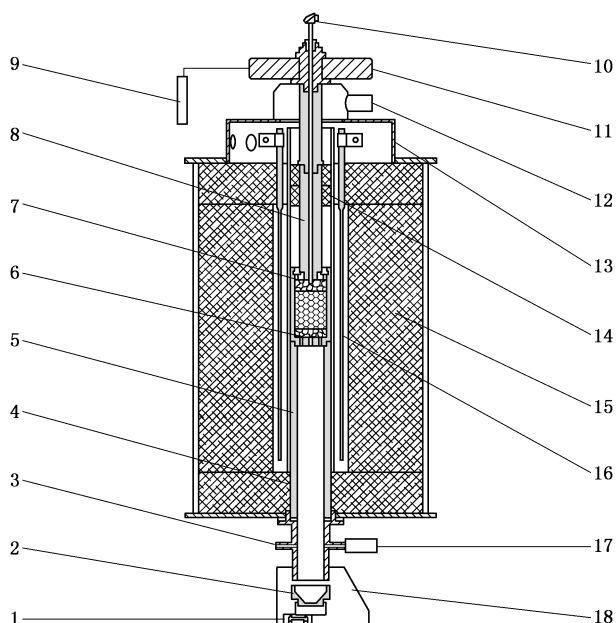


图 3 石墨坩埚与压头结构

5.11 试验用高温炉体结构

管式高温炉体结构见图 4。



说明:

- 1 —— 电子天平;
- 2 —— 石墨坩埚;
- 3 —— 气体入口;
- 4 —— 石墨支管;
- 5 —— 刚玉护管;
- 6 —— 石墨坩埚;
- 7 —— 石墨压头;
- 8 —— 石墨压杆;
- 9 —— 位移变送器;
- 10 —— 测温热电偶;
- 11 —— 荷重砣;
- 12 —— 排风罩;
- 13 —— 散热帽;
- 14 —— 隔热套环;
- 15 —— 加热炉体;
- 16 —— U型硅钼棒;
- 17 —— 差压变送器;
- 18 —— 密封箱窥孔。

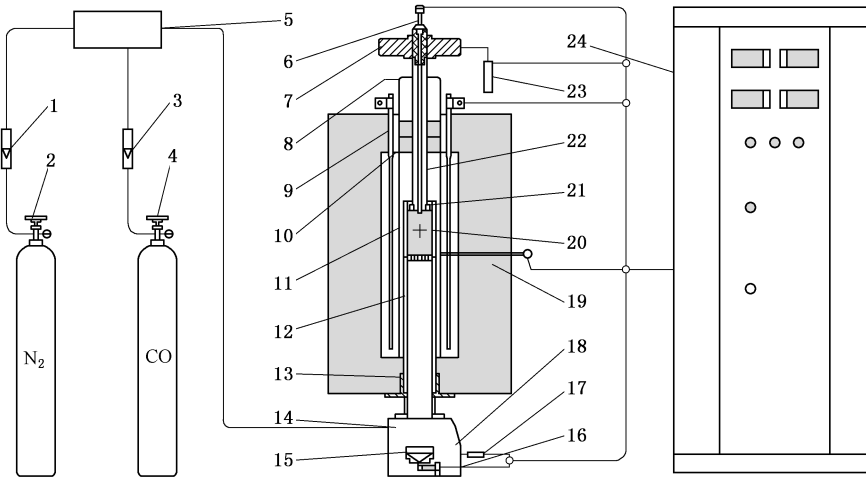
图4 管式高温炉体结构图

- 5.11.1 结构形式:立管式电阻炉。
- 5.11.2 加热材料:U型硅钼棒(加热区 >600 mm)。
- 5.11.3 炉膛容积: $\phi 100$ mm \times 650 mm。
- 5.11.4 使用温度:1 600 $^{\circ}$ C。
- 5.11.5 控温热电偶:B型,等级不低于工业II级。
- 5.11.6 控温位置:控温点设在加热体纵向热端中心。
- 5.11.7 坩埚位置:坩埚底面在控温点水平面下方40 mm处。
- 5.11.8 荷重压力:对试料施加 2 kg/cm 2 \pm 0.02 kg/cm 2 的压力。

5.11.9 控温精度:试验全程 $\pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

5.12 供气系统

铁矿石高温荷重还原软熔滴落检测系统工艺流程见图 5。



说明:

- 1 —— N₂ 质量流量控制器;
- 2 —— N₂ 钢瓶;
- 3 —— CO 质量流量控制器;
- 4 —— CO 钢瓶;
- 5 —— 混气气瓶;
- 6 —— 测温热电偶;
- 7 —— 荷重砣;
- 8 —— 气体出口;
- 9 —— U 型硅钼棒;
- 10 —— 隔热套环;
- 11 —— 刚玉护管;
- 12 —— 石墨支管;
- 13 —— 密封套;
- 14 —— 气体入口;
- 15 —— 承滴坩埚;
- 16 —— 电子天平;
- 17 —— 差压变送器;
- 18 —— 密封箱;
- 19 —— 控温热电偶;
- 20 —— 石墨坩埚;
- 21 —— 石墨压头;
- 22 —— 石墨压杆;
- 23 —— 位移变送器;
- 24 —— 主控系统。

图 5 铁矿石高温荷重还原软熔滴落检测系统工艺流程

N₂ 质量流量控制器:量程 5 L/min,精度 $\leq 1.0\%$ F.S.

CO 质量流量控制器:量程 2 L/min,精度 $\leq 1.0\%$ F.S.

在没有 CO 气瓶的地方,可以参照使用附录 A 中的 CO 发生炉及净化系统制造 CO 气体。洗气+配气室容积不大于 1 L。

6 试验条件

6.1 还原气体

本标准所用的气体体积和流量是标态(0 °C 和 101.325 kPa)。

6.2 还原气的组成及流量

CO 30%±0.5%(体积分数);

N₂ 70%±1%(体积分数);

还原气流量保持在 5 L/min±0.1 L/min。

6.3 还原气体纯度

CO≥99.9%;

N₂≥99.99%。

7 试样制备

7.1 铁矿石试料

7.1.1 取样与制样

按照 GB/T 10322.1 的规定进行取样和试样的制备。

7.1.2 铁矿试料制备

球团矿通过筛分得到粒度范围 10.0 mm~12.5 mm 的试验试料,混均、缩分取得本试验用的试料。天然块矿和烧结矿,先筛出大于 12.5 mm 的部分进行破碎,使其全部通过 16.0 mm 的筛子,然后合并 12.5 mm 以下的部分,通过筛分得到粒度范围 10.0 mm~12.5 mm 的试验试料,混均、缩分取得本试验用的试料,试样量不少于 3 000 g。

7.2 冶金焦炭试料

冶金焦炭质量符合 GB/T 1996 的规定。

按照 GB/T 1997 的规定取样和制样,通过破碎、筛分得到粒度范围 10.0 mm~12.5 mm 的试验试样,试样量不少于 600 g。

7.3 样品烘干

将 3 000 g 铁矿石试料与 600 g 焦炭试料置于 105 °C±5 °C 数显鼓风干燥箱中干燥,时间不小于 2 h,冷却至室温移入干燥器中备用。

8 试验步骤

8.1 试验次数

对同一试样,至少测定 2 次。

8.2 装样

称取烘干的试料质量为 500 g(±1 粒),精确至 1 g,焦炭试料 160 g±2 g。石墨坩埚底部先平整摆放焦炭 80 g,再将坩埚置入试料压平测厚器上(见图 1),启动荷重施压对试料施加 2 kg/cm² ± 0.02 kg/cm² 压力,并将卡尺游标下滑至双爪与石墨坩埚上口平齐,测取高度值 H_1 ,单位为 mm,精确到 0.1 mm。底层焦炭颗粒上表面摆放铁矿石试料 500 g(±1 粒),再次启动压平测厚器对试料施加 2 kg/cm² ± 0.02 kg/cm² 压力,卡尺游标双爪下滑至与石墨坩埚上口平齐,测取高度值 H_2 ,单位为 mm,精确到 0.1 mm。

矿石试样原始高度 $H = H_1 - H_2$ 。

铁矿石试料上面再摆放焦炭 40 g,启动压平测厚器将整体试料压平。

8.3 系统气密性检查

石墨坩埚放入高温炉内,对石墨坩埚上口密封。试验前向高温密封系统通入 5 L/min 的 N₂,并观测压差显示值。当压差显示值不小于 20 000 Pa 时为合格,方可开始正式试验。若压差显示值小于 20 000 Pa 时,应重新检查试验系统全部气路与相关部位,直到试验系统密封效果达到要求时方能进行试验。系统气密性检查完除去石墨坩埚上口密封方可进行升温试验。

8.4 升温程序控制

将石墨坩埚放入高温炉内,开始程序升温:室温至 900 °C,升温速率 10 °C/min;900 °C~1 100 °C,升温速率 2 °C/min;1 100 °C~1 600 °C,升温速率 5 °C/min;当试料温度达到 1 580 °C 后 30 min 试验结束。实际温度与应达到的炉温温度差不应超过 5 °C。

8.5 炉内气体控制

炉温 500 °C 前通入氮气,流量 5 L/min,到 500 °C 切换为还原气体,流量 5 L/min±0.1 L/min,试验结束后通入氮气,流量 2 L/min,料层温度低于 200 °C 后,停止通入氮气。

8.6 数据采集

记录炉温 600 °C 的位移 H_{600} ,开始自动记录位移、温度、压差、滴落物的重量-时间关系曲线,与各特征点参数。

9 结果计算

9.1 试料收缩率的计算

按式(1)计算试料收缩率(位移高度分数),其数值以 % 表示。

$$\Delta t = \frac{H_{600} - H_t}{H} \dots\dots\dots(1)$$

其中:

- Δt —— 某一温度下的试料收缩率;
- H_{600} —— 位移传感器炉温 600 °C 时的位移,单位为毫米(mm);
- H_t —— 位移传感器在某一温度下的位移,单位为毫米(mm);
- H —— 试料层的原始高度,单位为毫米(mm)。

试验结果精确到个位。

9.2 特定温度区间、阻力系数、软熔带厚度的计算

绘出位移、温度、压差，滴落物重量——时间曲线，记录 T_{10} 、 T_{40} 、 T_s 、 T_d 、 T_{pmax} （最大压差时的温度）、 ΔP_{max} （最大压差）、 H_d （滴落开始位移）、 H_s （熔融开始位移）。按式(2)~式(5)分别计算软化区间、软熔区间、融滴区间和熔落带厚度。

$$\Delta T_1 = T_{40} - T_{10} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\Delta T_2 = T_d - T_s \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta T_3 = T_d - T_{10} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$\Delta H = H_s - H_d \quad \dots\dots\dots (5)$$

式中：

ΔT_1 ——软化区间，单位为摄氏度(°C)；

ΔT_2 ——软融区间，单位为摄氏度(°C)；

ΔT_3 ——融滴区间，单位为摄氏度(°C)；

ΔH ——熔落带厚度，单位为毫米(mm)。

9.3 允许误差和试验次数

同一试样，实验结果应符合附录 B 的规定，如果同一试样两次试验结果之差值在范围之内，试验合格。不在上述范围之内，则按照附录 B 中规定的程序进行。

9.4 最终结果表示

T_{10} 、 T_{40} 、 T_s 、 T_d 应根据附录 B 的规定按照试验结果平均值报出。

ΔT_1 、 ΔT_2 、 ΔT_3 、 ΔP_{max} 、 ΔH 作为参考指标，精确到个位。

10 实验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 实验室名称和地址；
- b) 试验报告发布日期；
- c) 本标准的编号；
- d) 试料本身必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 测定过程中存在的任何异常特性和在本标准中没有规定的可能对试样分析结果产生影响的任何操作。

附 录 A
(资料性附录)
一氧化碳发生炉

警示——一氧化碳是无色、无味对人体有伤害的有毒气体。本实验使用一氧化碳发生炉时，一氧化碳要随产随用，不允许储存。使用完毕后，要用氮气或空气清扫试验设备及管路，室内应安装一氧化碳报警仪，试验在有良好通风条件的场合中进行，室内的一氧化碳浓度不允许超过 50×10^{-6} 。

A.1 原理

将木炭装入金属反应器中，加热到 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 通入氮气，通过干馏，使木炭脱水、脱氢及去除其他挥发分，然后通入 CO_2 气体，与木炭反应生成 CO 气体。

A.2 原料

N_2 、 CO_2 、木炭：

N_2 ：纯度 99.99% ；

CO_2 ：纯度 99.5% ；

木炭：灰分 $\leq 5.0\%$ ；固定碳 $\geq 70\%$ ；小于 10 mm 的颗粒 $\leq 10\%$ 。

A.3 设备

CO 发生炉工艺流程图见图A.1，包括：

- a) 反应罐：材质GH3044，带汽水分离器。
- b) 加热炉：工作温度： $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- c) 控温装置：控温范围，常温至 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- d) 净化装置：

净化气体末端安装三级过滤器。

脱水剂：变色硅胶。

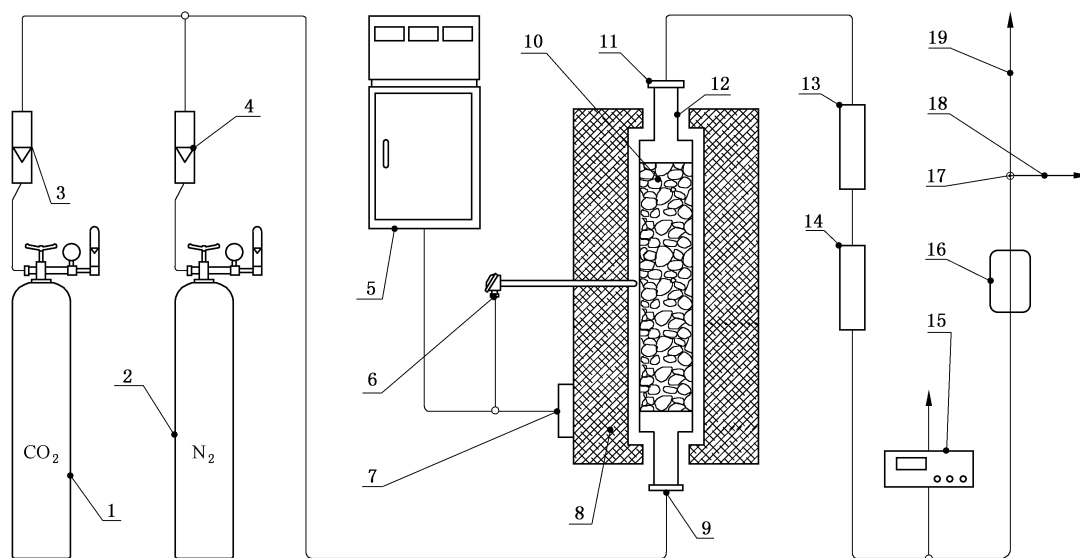
CO_2 吸附剂：碱石灰。

- e) 气体流量计：

N_2 流量控制器：量程 $0\text{ L/min} \sim 5\text{ L/min}$ ，精度 $\leq 1.0\%$ F.S；

CO_2 流量控制器：量程 $0\text{ L/min} \sim 5\text{ L/min}$ ，精度 $\leq 1.0\%$ F.S；

CO 流量检测器：量程 $0\text{ L/min} \sim 5\text{ L/min}$ ，精度 $\leq 1.0\%$ F.S。



说明：

- 1 ——CO₂ 钢瓶；
- 2 ——N₂ 钢瓶；
- 3 ——CO₂ 流量控制器；
- 4 ——N₂ 流量控制器；
- 5 ——控温仪；
- 6 ——控温热电偶；
- 7 ——加热端子；
- 8 ——加热炉体；
- 9 ——气体入口；
- 10 ——木炭；
- 11 ——气体出口；
- 12 ——反应管；
- 13 ——脱水器；
- 14 ——脱 CO₂；
- 15 ——气体分析；
- 16 ——混气罐；
- 17 ——转换阀；
- 18 ——CO 出口；
- 19 ——排空出口。

图 A.1 CO 发生炉工艺流程图

A.4 CO 发生步骤

A.4.1 木炭干馏

CO 发生炉启动,200 ℃时向炉内通入流量为 5 L/min 的氮气,加热到 950 ℃时,开始恒温干馏,以脱除木炭中的水分与挥发分。恒温 60 min 后,停止干馏过程。

A.4.2 CO 发生、洗气与配气

发生炉内通入 $0.75 \text{ L/min} \pm 0.01 \text{ L/min}$ CO_2 。CO 经过脱水,脱 CO_2 ,脱尘,进入 CO 流量检测器。通过调节 CO_2 流量,使 CO 流量达到 $1.50 \text{ L/min} \pm 0.01 \text{ L/min}$ 。CO 气体进入混合器与 N_2 ($3.5 \text{ L/min} \pm 0.01 \text{ L/min}$)混合,试验开始。

A.4.3 气路清洗

试验结束后, CO_2 切换为 N_2 ,流量为 5 L/min 。排清反应罐、管路、洗气系统中的 CO,试验结束。

附 录 B
(规范性附录)

实验结果重复精度与试验次数

两个试验结果之极差的大小,决定是否需要补充试验,极差范围的等级列于表 B.1。

表 B.1 极差范围

温度/°C	A	B	C
极差	$ x_1 - x_2 $ 极差范围		
T_{10}	10	15	20
T_{40}	10	15	20
T_S	10	15	20
T_d	20	25	30

最终试验结果数值的确定程序见 a)~d),平均指数精确到个位。

- a) 如果 $|x_1 - x_2| \leq A$,则取两次结果的平均值。
- b) 如果 $A < |x_1 - x_2| \leq B$,则进行第三次试验,得出 x_3 。包括下面四种情况:
- 1) 如果 $x_{\max} - x_{\min} \leq B$,则取三个结果的平均值。
 - 2) 如果 $x_{\max} - x_{\min} > B$,则做第四次试验,得出 x_4 。
 - 3) 如果 $x_{\max} - x_{\min} \leq C$,取四次结果的平均值。
 - 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。
- c) 如果 $B < |x_1 - x_2| \leq C$,一次就要再做两次试验,得出 x_3, x_4 。包括下面两种情况:
- 1) 如果 $x_{\max} - x_{\min} \leq C$,则取四次结果的平均值。
 - 2) 如果 $x_{\max} - x_{\min} > C$,则舍去 x_{\max} 和 x_{\min} ,取其两个中间值的平均值。
- d) 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。

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。