

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 12520:2018
ISO 7215:2015**

Xuất bản lần 1

**QUẶNG SẮT DÙNG CHO NGUYÊN LIỆU Lò CAO –
XÁC ĐỊNH KHẢ NĂNG HOÀN NGUYÊN THEO CHỈ SỐ
HOÀN NGUYÊN CUỐI CÙNG**

*Iron ores for blast furnace feedstocks –
Determination of the reducibility by the final degree of reduction index*

HÀ NỘI – 2018

Lời nói đầu

TCVN 12520:2018 hoàn toàn tương đương với ISO 7215:2015.

TCVN 12520:2018 do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC102 *Quặng sắt* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Tiêu chuẩn này đề cập đến một trong số các phương pháp thử vật lý được xây dựng để đo các thông số và các thông số vật lý khác nhau và để đánh giá tình trạng các loại quặng sắt, kể cả khả năng hoàn nguyên, phân hủy, cường độ nghiền, khối lượng riêng biểu kiến, v.v.... Phương pháp này xây dựng nhằm cung cấp một qui trình thống nhất, được đánh giá xác nhận bởi chương trình thử nghiệm hợp tác, nhằm tạo điều kiện dễ dàng so sánh các phép thử do các phòng thử nghiệm khác nhau thực hiện.

Các kết quả của phép thử này được xem xét cùng các phép thử khác để đánh giá chất lượng quặng sắt làm nguyên liệu cho các quá trình lò cao.

Có thể sử dụng tiêu chuẩn này để cung cấp các kết quả như một phần của hệ thống kiểm soát chất lượng trong sản xuất, làm cơ sở cho một hợp đồng, hoặc là một phần của dự án nghiên cứu.

Quặng sắt dùng cho nguyên liệu lò cao – Xác định khả năng hoàn nguyên theo chỉ số hoàn nguyên cuối cùng

Iron ores for blast furnace feedstocks –

Determination of the reducibility by the final degree of reduction index

CẢNH BÁO: Tiêu chuẩn này có thể liên quan đến các vật liệu, thao tác và thiết bị có tính nguy hại. Tiêu chuẩn này không đề cập đến các vấn đề về an toàn liên quan đến việc sử dụng chúng. Trách nhiệm của người sử dụng tiêu chuẩn này là phải thiết lập các quy tắc phù hợp để đảm bảo sức khoẻ, an toàn và xác định các giới hạn cho phép trước khi sử dụng.

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp để đánh giá mức oxy có thể bị loại khỏi quặng sắt khi hoàn nguyên dưới các điều kiện tương tự như thường xảy ra trong khu vực hoàn nguyên của lò cao.

Tiêu chuẩn này có thể áp dụng cho các quặng dạng cục, thiêu kết, và các viên đóng bánh nóng.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết cho việc áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm công bố thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm công bố thì áp dụng bản mới nhất, bao gồm cả các sửa đổi, bổ sung (nếu có).

TCVN 4653-1 (ISO 2597-1), *Quặng sắt – Xác định tổng hàm lượng sắt – Phần 1: Phương pháp chuẩn độ sau khi khử thiếc(II) clorua.*

TCVN 4653-2 (ISO 2597-2), *Quặng sắt – Xác định tổng hàm lượng sắt – Phần 2: Phương pháp chuẩn độ sau khi khử titan(III) clorua.*

TCVN 8625 (ISO 3082), *Quặng sắt – Quy trình lấy mẫu và chuẩn bị mẫu.*

ISO 9035, *Iron ore – Determination of acid-soluble iron content – Titrimetric method* (Quặng sắt – Xác định hàm lượng sắt hòa tan trong axit – Phương pháp chuẩn độ).

ISO 11323, *Iron ore and direct reduced iron – Vocabulary* (Quặng sắt và sắt hoàn nguyên trực tiếp – Từ vựng).

3 Thuật ngữ và định nghĩa

Tiêu chuẩn này áp dụng các thuật ngữ và định nghĩa nêu tại ISO 11323.

4 Nguyên tắc

Phần mẫu thử được hoàn nguyên theo phương pháp đẳng nhiệt tại một tầng cố định, tại 900 °C, sử dụng khí hoàn nguyên gồm CO và N₂ trong 180 min. Tính chỉ số hoàn nguyên cuối cùng từ lượng oxy mất đi sau 180 min (R_{180}).

5 Lấy mẫu, chuẩn bị mẫu và chuẩn bị các phần mẫu thử

5.1 Lấy mẫu và chuẩn bị mẫu

Tiến hành lấy mẫu của một lô quặng và chuẩn bị mẫu thử phù hợp theo TCVN 8625 (ISO 3082).

Dài kích cỡ các viên quặng là từ 10,0 mm đến 12,5 mm.

Dài kích cỡ các cục quặng và thiêu kết là từ 18,0 mm đến 20,0 mm.

Mẫu thử có khối lượng ít nhất là 2,5 kg, ở trạng thái khô, gồm các hạt quặng có kích cỡ qui định.

Sấy mẫu thử trong tủ sấy đến khối lượng không đổi tại 105 °C ± 5 °C và để nguội mẫu đến nhiệt độ phòng trước khi thử.

CHÚ THÍCH: Khối lượng không đổi đạt được khi sự chênh lệch về khối lượng giữa hai lần xác định liên tiếp nhỏ hơn 0,05 % so với khối lượng ban đầu của mẫu thử.

5.2 Chuẩn bị các phần mẫu thử

Lấy từng phần mẫu thử bằng cách lấy ngẫu nhiên các hạt quặng.

CHÚ THÍCH: Các phương pháp chia mẫu thủ công được khuyến nghị trong TCVN 8625 (ISO 3082), như chia dạng vách ngăn có thể áp dụng để có các phần mẫu thử.

Lấy ít nhất năm phần mẫu thử, mỗi mẫu khoảng 500 g (± khối lượng của một hạt quặng) được chuẩn bị từ mẫu thử: bốn phần mẫu để thử nghiệm và một mẫu dùng để phân tích hóa.

Cân các phần mẫu thử chính xác đến 1 g, và ghi khối lượng từng mẫu thử trên giấy nhận mẫu.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Qui định chung

Thiết bị, dụng cụ thử bao gồm:

- các thiết bị, dụng cụ thông thường của phòng thử nghiệm, như tủ sấy, các dụng cụ cầm tay và thiết bị an toàn;
- cụm ống-hoàn nguyên;
- lò được trang bị một cái cân cho phép đọc được khối lượng mất đi của phần mẫu thử tại bất kỳ thời điểm nào trong quá trình thử;

- d) hệ thống cấp khí và điều chỉnh lưu lượng;
- e) cân khối lượng.

Hình 1 đưa ra một ví dụ về thiết bị thử.

6.2 Ống hoàn nguyên, làm bằng kim loại chịu nhiệt, không-co giãn, chịu được nhiệt độ cao hơn 900 °C và có khả năng chống biến dạng.

Ống có đường kính trong bằng 75 mm ± 1 mm. Tấm đục lỗ di động, làm bằng kim loại chịu nhiệt, không-co giãn, chịu được nhiệt độ cao hơn 900 °C được gắn trong ống hoàn nguyên để đỡ phần mẫu thử và đảm bảo dòng khí đồng nhất chạy qua mẫu. Tấm đục lỗ dày 4 mm, có đường kính nhỏ hơn đường kính trong của ống 1 mm. Các lỗ trong tấm với đường kính bằng từ 2 mm đến 3 mm khoảng cách bước lỗ tính từ tâm 4 mm đến 5 mm.

Hình 2 đưa ra một ví dụ về ống hoàn nguyên.

6.3 Lò, có khả năng nung và kiểm soát nhiệt độ có thể duy trì toàn bộ phần mẫu thử cũng như khí vào tầng hoàn nguyên, tại 900 °C ± 10 °C.

6.4 Cân, có khả năng cân toàn bộ cụm ống hoàn nguyên, kể cả phần mẫu thử, chính xác đến 0,5 g. Cân có thiết bị phù hợp để treo cả cụm ống hoàn nguyên.

6.5 Hệ thống cấp khí, có khả năng cấp và điều chỉnh lưu lượng khí. Hệ thống này đảm bảo đầu nối không ma sát giữa hệ thống cấp khí và ống hoàn nguyên không ảnh hưởng đến phép đo khối lượng hao hụt trong quá trình hoàn nguyên.

6.6 Cân khối lượng, có khả năng cân mẫu thử và các phần mẫu thử chính xác đến 1 g.

7 Các điều kiện của phép thử

7.1 Qui định chung

Thể tích và tốc độ dòng khí sử dụng như đo được tại nhiệt độ chuẩn 0 °C và tại áp suất khí quyển chuẩn 101,325 kPa (1,013 25 bar).

7.2 Khí hoàn nguyên

7.2.1 Thành phần

Khí hoàn nguyên bao gồm:

CO 30 % ± 1,0 % (phần trăm thể tích)

N₂ 70 % ± 1,0 % (phần trăm thể tích)

7.2.2 Độ tinh khiết

Tạp chất của khí hoàn nguyên không được vượt các giá trị sau:

H₂ 0,2 % (phần trăm thể tích)

CO₂ 0,2 % (phần trăm thể tích)

O₂ 0,1 % (phần trăm thể tích)

H₂O 0,2 % (phần trăm thể tích)

7.2.3 Tốc độ dòng khí

Trong suốt quá trình hoàn nguyên, tốc độ dòng khí hoàn nguyên được duy trì tại 15 l/min ± 0,5 l/min.

7.3 Khí nung và khí làm mát

Sử dụng nitơ (N₂) làm khí nung và làm mát. Tạp chất không quá 0,1 % (phần trăm thể tích).

Trong thời gian nhiệt độ đạt cân bằng, tốc độ của N₂ được duy trì tại 5 l/min cho đến khi phần mẫu thử đạt đến 900 °C và tại 15 l/min. Trong quá trình làm mát, khí được duy trì tại 5 l/min.

7.4 Nhiệt độ của phần mẫu thử

Trong suốt thời gian hoàn nguyên, nhiệt độ của toàn bộ phần mẫu thử phải được duy trì tại 900 °C ± 10 °C, như vậy trước khi vào phần mẫu thử khí hoàn nguyên phải được gia nhiệt trước.

8 Cách tiến hành

8.1 Số lượng các phép xác định

Thực hiện số lần thử theo yêu cầu của qui trình nêu tại Phụ lục A .

8.2 Phân tích hóa

Lấy ngẫu nhiên một trong số các phần mẫu thử đã chuẩn bị tại 5.2 và sử dụng để xác định hàm lượng oxit sắt(II) (w₁) theo ISO 9035 và hàm lượng sắt (w₂) theo TCVN 4653-1 (ISO 2597-1) hoặc TCVN 4653-2 (ISO 2597-2).

8.3 Hoàn nguyên

Lấy ngẫu nhiên một phần mẫu thử khác đã chuẩn bị tại 5.2 và ghi lại khối lượng của nó (m₀). Cho phần mẫu vào ống hoàn nguyên (6.2) và gạt phẳng bề mặt mẫu.

CHÚ THÍCH: Để có được lưu lượng khí đồng đều hơn, có thể đặt một tấm gồm hai lớp bìa cứng có kích thước từ 10,0 mm đến 12,5 mm giữa tấm đục lỗ và phần mẫu thử.

Đóng nắp trên ống hoàn nguyên. Nối/lắp cáp nhiệt điện sao cho đầu của nó nằm giữa phần mẫu thử, như thể hiện trên Hình 1.

Cho ống hoàn nguyên vào lò (6.3) và treo ở vị trí trung tâm kể từ cân (6.4), chú ý đảm bảo ống không chạm vào thành lò hoặc các bộ phận gia nhiệt/nung.

Kết nối hệ thống cấp khí (6.5).

Thổi nitơ N₂ qua phần mẫu thử với tốc độ 5 l/min và bắt đầu gia nhiệt. Khi nhiệt độ phần mẫu thử đạt 900 °C, tăng lưu lượng dòng lên đến 15 l/min. Tiếp tục gia nhiệt khi vẫn duy trì dòng N₂, cho đến khi số đọc trên cân không đổi và nhiệt độ không đổi tại 900 °C ± 10 °C trong 30 min.

NGUY HIỂM – Oxit cacbon và khí hoàn nguyên có chứa oxit cacbon, rất độc và vì thế rất nguy hiểm. Phải thực hiện phép thử trong khu vực được thông gió tốt hoặc có tủ hút. Cần thực hiện các biện pháp phòng ngừa vì sự an toàn của người vận hành, tuân thủ theo quy chuẩn về an toàn của từng quốc gia.

Cân bì, bấm đồng hồ đo thời gian và đưa ngay khí hoàn nguyên vào với tốc độ 15 l/min ± 0,5 l/min để đuổi N₂. Sau 180 min hoàn nguyên, ghi lại khối lượng hao hụt của phần mẫu thử (Δm), ngắt điện, cắt dòng cấp khí hoàn nguyên. Cấp dòng N₂ với tốc độ 5 l/min trong 5 min hoặc lâu hơn để đẩy khí hoàn nguyên ra khỏi ống.

CHÚ THÍCH: Nếu yêu cầu hoàn nguyên theo đường cong thời gian, thì ghi liên tục khối lượng hao hụt của phần mẫu thử, hoặc cứ 10 min ghi một lần trong giờ đầu tiên và cứ 15 min ghi một lần trong hai giờ cuối.

Trong trường hợp thử các dạng cục, nhiệt độ của phần mẫu thử phải tăng lên đến 900 °C trong thời gian hơn 60 min, để giảm sự nung vỡ của chúng.

9 Biểu thị kết quả

9.1 Tính độ hoàn nguyên (R_{180})

Độ hoàn nguyên cuối cùng, R_{180} , tính theo phần trăm khối lượng, được tính theo Công thức sau¹:

$$R_{180} = \left[\frac{\Delta m}{m_0 (0,430w_2 - 0,111w_1)} \times 100 \right] \times 100$$

trong đó:

m_0 là khối lượng phần mẫu thử, tính bằng gam;

Δm là khối lượng hao hụt của phần mẫu thử sau quá trình hoàn nguyên 180 min, tính bằng gam;

w_1 là hàm lượng oxit sắt(II) của phần mẫu thử trước khi tiến hành thử, được xác định theo ISO 9035, tính từ hàm lượng sắt(I) bằng cách nhân với hệ số chuyển đổi FeO/Fe(II) = 1,286, tính bằng phần trăm khối lượng;

w_2 là tổng hàm lượng sắt của phần mẫu thử trước khi tiến hành thử, được xác định theo TCVN 4653-1 (ISO 2597-1) hoặc TCVN 4653-2 (ISO 2597-2), tính bằng phần trăm khối lượng.

Ghi lại các kết quả chính xác đến một chữ số sau dấu phẩy.

¹ Nguồn gốc Công thức (1) được nêu tại Phụ lục B.

9.2 Độ lặp lại đối với R_{180} và sự chấp nhận các kết quả thử

Thực hiện theo qui trình nêu tại Phụ lục A bằng cách sử dụng các giá trị độ lặp lại đối với R_{180} như qui định tại Bảng 1. Báo cáo các kết quả chính xác đến một chữ số sau dấu phẩy.

Bảng 1– Độ lặp lại (r) đối với R_{180}

Loại quặng sắt	r %, tuyệt đối
Viên	3,0
Thiếu kết	5,0
Quặng cục	5,0

10 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử nghiệm bao gồm các thông tin sau:

- viện dẫn tiêu chuẩn này, nghĩa là TCVN 12520 (ISO 7215);
- tất cả các chi tiết cần thiết để nhận dạng mẫu thử;
- tên và địa chỉ của phòng thử nghiệm;
- ngày tháng thực hiện phép thử;
- ngày báo cáo thử nghiệm;
- chữ ký của người chịu trách nhiệm phép thử;
- các chi tiết về các thao tác và các điều kiện thử không qui định trong tiêu chuẩn này hoặc được coi là tùy chọn, cũng như các sự cố xảy ra có thể gây ảnh hưởng đến các kết quả thử;
- chỉ số hoàn nguyên cuối cùng, R_{180} ;
- Tổng các hàm lượng sắt và sắt(II) của phần mẫu thử trước khi hoàn nguyên.

11 Kiểm tra xác nhận

Điều quan trọng là thường xuyên kiểm tra thiết bị để đảm bảo độ tin cậy của các kết quả thử. Từng phòng thử nghiệm có trách nhiệm xác định tần suất kiểm tra.

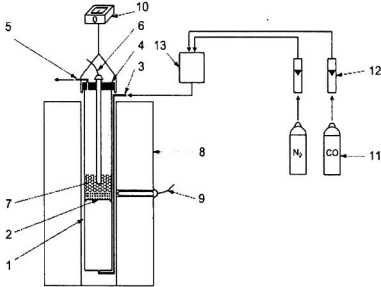
Phải kiểm tra các điều kiện sau:

- thiết bị cân khối lượng;
- ống hoàn nguyên;
- thiết bị đo và kiểm soát nhiệt độ;
- cân;
- các đồng hồ đo lưu lượng khí;

- độ tinh khiết của các loại khí;
- hệ thống ghi;
- thiết bị kiểm soát thời gian.

Khuyến cáo, định kỳ chuẩn bị và sử dụng chất chuẩn nội bộ để kiểm tra độ lặp lại.

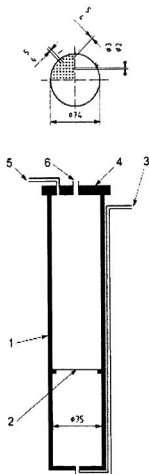
Phải lưu các hồ sơ thích hợp về các hoạt động kiểm tra xác nhận.



CHÚ DẪN

Ống hoàn nguyên		Lò	Hệ thống cấp khí		
1	thành ống	8	lò chạy bằng điện	11	các chai khí
2	tấm đục lỗ	9	cặp nhiệt để điều chỉnh nhiệt độ lò	12	các đồng hồ đo khí
3	đầu vào của khí	10	cân	13	bình trộn khí
4	nắp ống				
5	đầu ra của khí				
6	cặp đo nhiệt độ hoàn nguyên				
7	phần mẫu thử				

Hình 1 – Ví dụ về thiết bị thử (sơ đồ)

**CHÚ DẪN**

- 1 thành ống hoàn nguyên
- 2 tấm đục lỗ
- 3 miệng đầu vào của khí
- 4 nắp
- 5 miệng đầu ra của khí
- 6 vị trí cắm cặp nhiệt điện

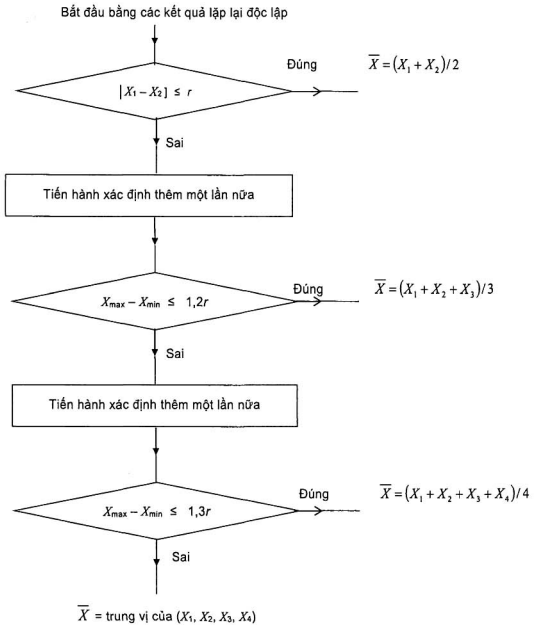
CHÚ THÍCH: Các kích thước không được nêu trong điều về thiết bị thử, chỉ để tham khảo.

Hình 2 – Ví dụ về ống hoàn nguyên (sơ đồ)

Phụ lục A

(quy định)

Lưu đồ quy trình chấp nhận các kết quả thử



r: xem Bảng 1.

Phụ lục B

(tham khảo)

Nguồn gốc của các công thức đối với chỉ số cuối cùng

B.1 Công thức cơ bản

Công thức tính R_f nêu tại 9.1 được rút ra từ công thức cơ bản sau:

$$R_f = \frac{m_f}{m_3} \times 100 \quad (\text{B.1})$$

trong đó:

m_f là khối lượng hao hụt của ôxy trong quá trình hoàn nguyên 180 min;

m_3 là khối lượng của ôxy kết hợp với sắt trước khi hoàn nguyên.

B.2 Nguồn gốc của công thức làm việc

Các oxit sắt có trong mẫu thử được coi là hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4), và oxit sắt(II) (FeO). Tổng khối lượng ôxy, m_3 , trong Công thức (B.1) có thể nhận được từ các khối lượng của Fe_2O_3 và FeO có trong mẫu thử trước khi hoàn nguyên. Vì vậy, m_3 cho trước trong Công thức (B.2), sau đó tổng hàm lượng sắt, w_2 , và hàm lượng oxit sắt(II), w_1 , của mẫu thử được xác định theo các tiêu chuẩn tương ứng thích hợp.

$$\begin{aligned} m_3 &= m_4 + m_5 \\ &= m_0 \left(w_2 \frac{3A_o}{2A_{Fe}} + w_1 \frac{A_o}{M} \right) \times \frac{1}{100} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

trong đó:

m_4 là khối lượng của ôxy trong Fe_2O_3 , tính bằng gam;

m_5 là khối lượng của ôxy trong FeO , tính bằng gam;

m_0 và w_1 có cùng ý nghĩa như nêu tại 9.1;

w_2 là hàm lượng sắt trong Fe_2O_3 , tính bằng phần trăm khối lượng;

A_o là nguyên tử lượng tương đối của ôxy, 16,00;

A_{Fe} là nguyên tử lượng tương đối của sắt, 55,85

M là phân tử lượng tương đối của oxit sắt (II), 71,85.

Chú ý là:

$$\Delta_f = m_1 - m_2$$

$$w = w_2 - \frac{A_{Fe}}{M} w_1$$

trong đó

m_1 là khối lượng của phần mẫu thử ngay trước khi bắt đầu hoàn nguyên, tính bằng gam;

m_2 là khối lượng của phần mẫu thử sau 180 min hoàn nguyên, tính bằng gam;

w_1 và w_2 có cùng ý nghĩa như nêu tại 9.1.

Thay m_3 từ Công thức (B.2) vào Công thức (B.1), chỉ số hoàn nguyên cuối cùng, R_t , tính theo phần trăm theo Công thức (B.3):

$$R_f = \frac{(m_1 - m_2) \times 100}{m_0 \left[\left(w_2 - \frac{A_{Fe}}{M} w_1 \right) \frac{3A_0}{2A_{Fe}} + \frac{A_0}{M} w_1 \right] \times \frac{1}{100}} \quad (\text{B.3})$$

$$R_f = \left\{ \frac{m_1 - m_2}{m_0 \left[\left(w_2 - \frac{55,85}{71,85} w_1 \right) \frac{48,00}{111,70} + \frac{16,00}{71,85} w_1 \right]} \times 100 \right\} \times 100$$

$$R_{180} = \left[\frac{\Delta m}{m_0 (0,430 w_2 - 0,111 w_1)} \times 100 \right] \times 100$$