

NORMA VENEZOLANA

**COVENIN
3795:2002**

**MINERALES DE HIERRO
Y PRODUCTOS SIDERÚRGICOS.
DETERMINACIÓN DE LA
REDUCIBILIDAD Y METALIZACIÓN
DE LA MATERIA PRIMA,
PARA PROCESOS DE REDUCCIÓN
DIRECTA BASADOS
EN GAS REFORMADO**



FONDONORMA

PRÓLOGO

La presente norma es una adopción de la Norma **ISO 11258:1999**, fue considerada de acuerdo a las directrices del Comité Técnico de Normalización **CT Materiales Ferrosos**, por el Subcomité Técnico **SC2 Métodos de ensayo**, a través del convenio para la elaboración de normas suscrito entre **Instituto Venezolano de Siderurgia (IVES)** y **FONDONORMA**, siendo aprobada por **FONDONORMA** en la reunión del Consejo Superior **Nº 2002-10** de fecha **30/10/2002**.

En la adopción de esta norma participaron las siguientes entidades OPCO; SIDOR; VENPRECAR; Orinoco Iron; TOPPCA; Ferrominera Orinoco; INGEOMIN; SIDETUR e IVES.

Depósito Legal:
ISBN: 980-06-3081-3
ICS: 73.060.10

**NORMA VENEZOLANA
MINERALES DE HIERRO Y PRODUCTOS
SIDERÚRGICOS. DETERMINACIÓN DE LA
REDUCIBILIDAD Y METALIZACIÓN
DE LA MATERIA PRIMA, PARA PROCESOS
DE REDUCCIÓN DIRECTA BASADOS
EN GAS REFORMADO**

**COVENIN
3795:2002
(ISO 11258:1999)**

1 OBJETO

Esta Norma Venezolana contempla el método para determinar la reducibilidad y metalización de la materia prima en los minerales de hierro, productos metalúrgicos, productos de calcinación y productos prerreducidos.

2 REFERENCIAS NORMATIVAS

Las siguientes normas contienen disposiciones que al ser citadas en este texto, constituyen requisitos de esta Norma Venezolana. Las ediciones indicadas estaban en vigencia en el momento de esta publicación. Como toda norma esta sujeta a revisión, se recomienda a aquellos que realicen acuerdos con base en ellas, que analicen la conveniencia de usar las ediciones más recientes de las normas citadas.

COVENIN 1237:2001	Minerales de hierro y productos siderúrgicos. Determinación de hierro total. Método de reducción con cloruro estannoso y titulación con dicromato de potasio.
COVENIN 1245:1997	Minerales de hierro y productos siderúrgicos. Determinación del hierro metálico. Método del cloruro férrico
COVENIN 3479:2001	Minerales de hierro y productos siderúrgicos. Determinación del contenido de hierro total. Método del cloruro de titanio.
COVENIN 3482-1:1999	Minerales de hierro y productos siderúrgicos. Vocabulario. Parte 1: Terminología para mineral de hierro y reducción directa
COVENIN 3607:2000 (ISO 565:1990)	Minerales de hierro y productos siderúrgicos. Ensayo de tamizado. Malla metálica, plato metálico perforado y lámina electroformada. Tamaño nominal de aberturas
COVENIN 3794:2002	Minerales de hierro y productos siderúrgicos. Métodos de muestreo y preparación de muestras para ensayos físicos.

Hasta tanto no se aprueben las normas COVENIN correspondiente se deben consultar las siguientes:

ISO 9035:1989 Minerales de hierro. Determinación del contenido de hierro (II) soluble en ácido. Método de titulación.

3 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta Norma Venezolana se aplican las definiciones contenidas en la norma COVENIN 3482-1 y la siguiente:

3.1 Grado de reducción

Cantidad de oxígeno removido de los óxidos de hierro, expresado como la relación de oxígeno removido al oxígeno contenido originalmente con el hierro, relacionado con el hierro en su estado trivalente (III).

4 PRINCIPIO

Se calienta la porción de muestra en una atmósfera inerte. La porción de muestra de un tamaño especificado se reduce isotérmicamente en un lecho fijo a una temperatura de 800°C, utilizando un gas reductor

COVENIN 3795:2002

compuesto de H_2 , CO , CO_2 y N_2 . Luego se pesa continuamente la muestra a intervalos definidos de tiempo para una reducción total de 90 minutos. Se enfría la muestra en una atmósfera inerte.

Luego se calcula el grado de reducción, después de 90 minutos de reducción, relativo al hierro trivalente (III) y el índice de reducibilidad para una relación oxígeno/hierro de 0,9. Asimismo, se calcula el grado de metalización a partir de los análisis químicos realizados a la muestra reducida o a partir del grado de reducción (R_{90}).

5 EQUIPOS

El equipo debe consistir de lo siguiente (En la Figura 1 y Figura 2 se muestra un ejemplo de la conformación del equipo).

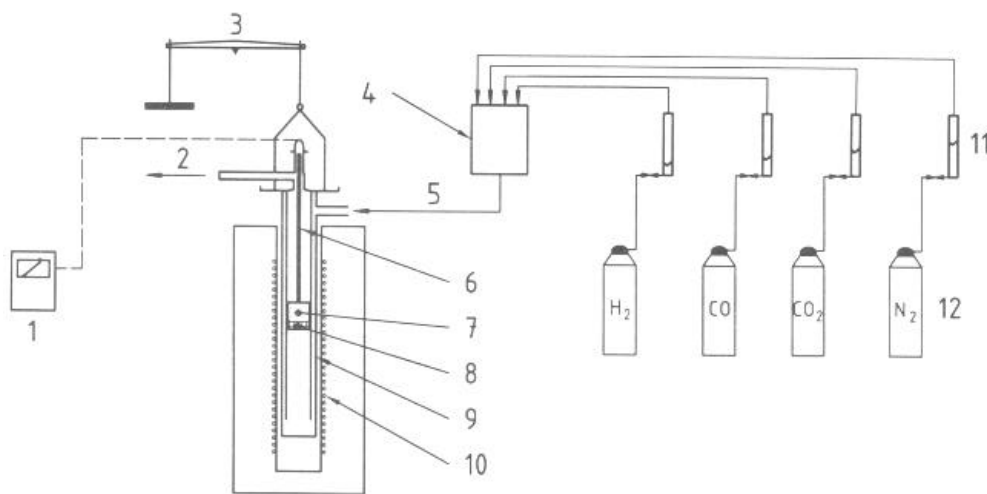
5.1 Sistema de suministro de gas, capaz de suministrar los gases y regular las velocidades de flujo. Debe estar suspendido libremente y conectado al tubo, de tal manera que el peso en el ensayo no se vea afectado.

5.2 Tubo de reducción, hecho a escala, con metal resistente al calor para soportar temperaturas superiores a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ y teniendo un diámetro interno de $75\text{ mm} \pm 1\text{ mm}$. Una placa perforada se instala dentro del tubo de reducción para sostener la muestra.

5.3 Aparato de pesaje, capaz de pesar el tubo de reducción, incluyendo la muestra, con una resolución de 1 g.

5.4 Horno de calentamiento eléctrico, que posea una capacidad de calentamiento y controles suficientes para mantener toda la muestra y el gas que entra al lecho en $800\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.5 Tamices, de acuerdo con la norma COVENIN 3607, que tenga aberturas cuadradas de los siguientes tamaños nominales: 16,0 mm, 12,5 mm y 9,5 mm.



- | | |
|--|---|
| 1. Impresora para registro de temperatura. | 8. Destilador de doble pared con placa perforada, para contener la muestra. |
| 2. Salida del gas. | 9. Horno de calentamiento eléctrico. |
| 3. Viga de soporte. | 10. Medidores de flujo de gases. |
| 4. Recipientes de mezclado. | 12. Cilindros de gas con manómetros y válvula de reducción. |
| 5. Salida del gas. | |
| 6. Termocupla. | |
| 7. Muestra. | |
| Capa de bolas de porcelana. | |

Figura 1. Arreglo de la unidad de prueba.

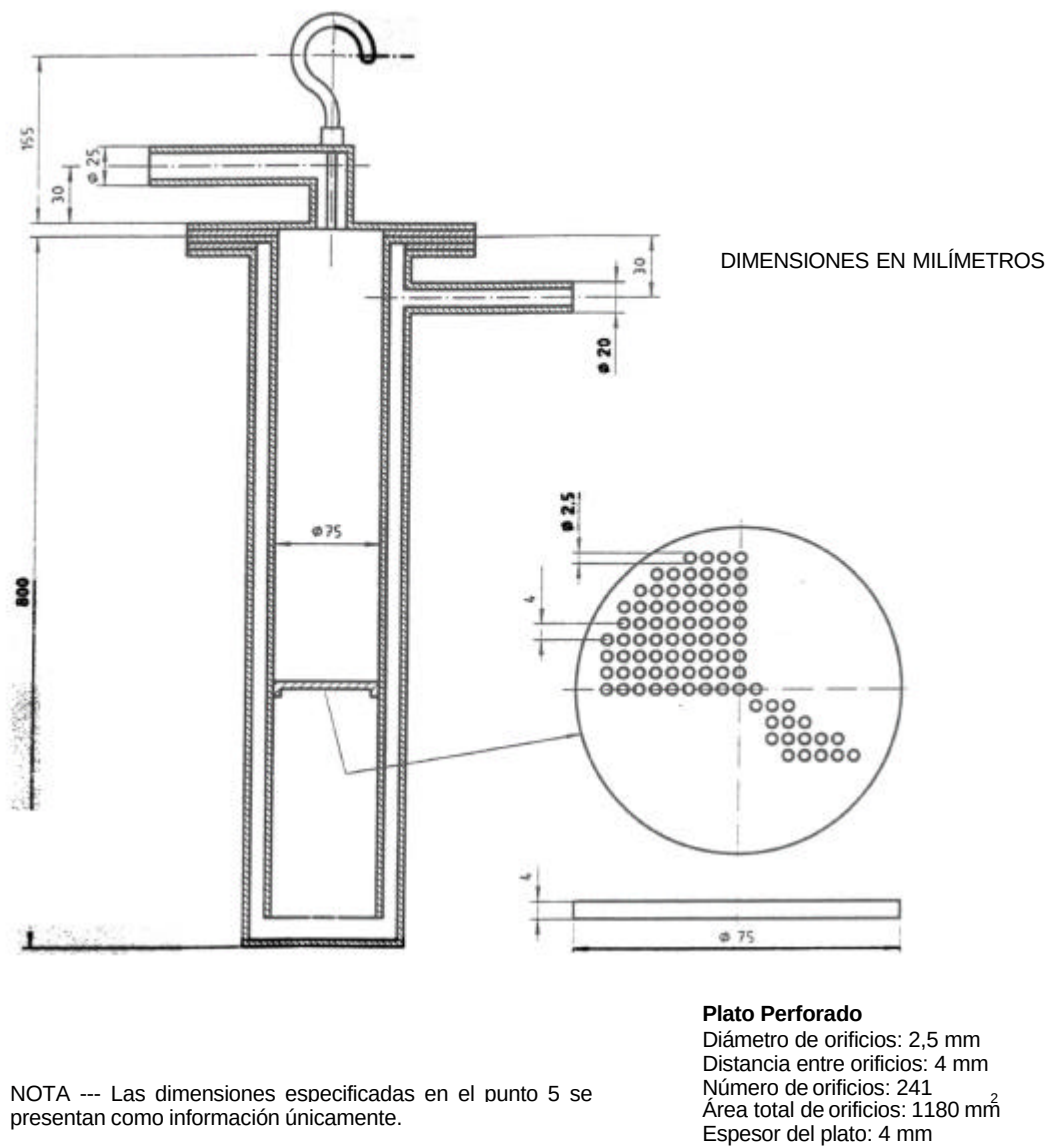


Figura 1 Ejemplo de un Tubo de Reducción

6 CONDICIONES DE ENSAYO

6.1 General

Los volúmenes y la velocidad de flujo de gases usados en esta norma son medidos a la temperatura de 0 °C y a una presión atmosférica de 101,325 kPa (1,01325 bar).

6.2 Composición del gas reductor

El gas reductor debe estar compuesto por una mezcla de:

H ₂	45%	±	1,0% (V/V)
CO	30%	±	1,0% (V/V)
CO ₂	15%	±	1,0% (V/V)
N ₂	10%	±	1,0% (V/V)

COVENIN 3795:2002**6.3 Pureza del gas reductor**

Las impurezas en el gas reductor no deberían exceder;

O ₂	0,1% (V/V)
H ₂ O	0,2% (V/V)

6.4 Velocidad de flujo del gas reductor

La velocidad total de flujo del gas reductor, durante el tiempo de la prueba, debe mantenerse en 50 l/min $\pm$ 0,5 l/min.

6.5 Pureza del gas de inerte

Las impurezas en el nitrógeno no deberían exceder 0,1 % (V/V).

6.6 Temperatura de la prueba

La muestra debe reducirse a 800 °C $\pm$ 5 °C.

El gas reductor debe precalentarse antes de entrar al tubo de reducción para mantener la temperatura dentro del tubo de reducción, así como la porción de ensayo a 800 °C $\pm$ 5 °C, durante el tiempo que dure la reducción.

7 MUESTREO Y PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

El muestreo y la preparación de las muestras de ensayo y las porciones de ensayo deben realizarse de acuerdo con la norma 3794.

La muestra debe secarse a 105°C $\pm$ 5°C y enfriarse a temperatura ambiente antes de la preparación de las muestras que se van a reducir.

Al menos cinco porciones de ensayo de aproximadamente una masa de 500 g deben prepararse.

NOTA: Si la masa de la porción de ensayo no concuerda con 500 g, se agrega o remueve partículas al azar para alcanzar una masa lo más cercana posible a 500 g.

Por ejemplo, si la masa de la porción de ensayo es 490 g y una porción adicional tiene una masa de 25 g, entonces la elección debe estar entre 490 g y 515 g, así que la última porción no debería incluirse en la porción de ensayo teniendo en consideración que la masa menor de 490 g está más cercana que la masa mayor de 515 g, a la masa establecida de 500 g.

El tamaño para los pellets debe ser desde 9,5 mm a 16,0 mm, estando el 50% entre 9,5 mm y 12,5 mm y el otro 50% entre 12,5 y 16,0 mm.

El tamaño para los gruesos debe ser de 9,5 mm a 16,0 mm, estando el 50% del porcentaje de la masa entre 9,5 mm y 16,0 mm y el otro 50% entre 16,0 mm y 19,0 mm.

8 PROCEDIMIENTO**8.1 Número de replicas**

Se efectúa el ensayo por duplicado sobre una muestra de mineral.

8.2 Otras determinaciones

Se toman al azar una de las porciones de ensayo preparadas de acuerdo con el punto 7 y se utiliza para la determinación del contenido de hierro total de acuerdo con las normas COVENIN 1237, COVENIN 3479 y el contenido de hierro (II) de acuerdo con la norma ISO 9035.

8.3 Porción de ensayo

Se toman al azar una de las porciones de ensayo preparada de acuerdo con el punto 7, pesando aproximadamente 1 g y se registra su masa (m_0).

8.4 Reducción

Se coloca la porción de ensayo dentro del tubo de reducción (punto 5.2.) y se nivela la superficie. Para llevar a acabo un flujo de gas más uniforme, se puede colocar una camada de doble capa de perlas de porcelana que tengan un rango de tamaño comprendido de 9,5 mm a 12,5 mm ubicadas entre el plato perforado y la porción de ensayo.

Luego se cierra el tope del tubo de reducción. Se inserta el tubo de reducción dentro del horno (punto 5.4) y se suspende desde el centro del equipo de pesaje (punto 5.3.), es importante asegurar que el tubo no este en contacto con el horno o los elementos calientes.

Después se debe pasar un flujo de nitrógeno a través del tubo de reducción a un flujo de velocidad aproximadamente de 25 l/min. e iniciar el calentamiento. Cuando la temperatura de la porción de ensayo alcance los 800 °C, se debe incrementar el flujo de nitrógeno hasta 50 l/min. Luego se continúa el calentamiento manteniendo el flujo de nitrógeno hasta que el peso de la porción de ensayo sea contante y la temperatura esté constante a 800 °C $\pm$ 5 °C.

PRECAUCIÓN: El monóxido de carbono y el gas reductor que contenga monóxido de carbono son tóxicos y por lo tanto peligroso. La reducción debe ser llevada a cabo en una área ventilada o bajo campana. Precauciones, de acuerdo a las normas de seguridad, deben ser tomadas por la seguridad del operador.

Se registra la masa para la porción de ensayo (m_1) y se introduce inmediatamente el gas reductor a una velocidad de flujo de 50 l/min para reemplazar el nitrógeno. Se registra la masa de la porción de ensayo (m_1) en forma continua por lo menos cada tres minutos por los primeros 15 minutos y despues a intervalos de 10 minutos. Despues de 90 minutos de reducción, se registra la masa de la porción de ensayo (m_2) y se apaga el equipo.

Se reemplaza el gas reductor por nitrógeno a una velocidad de flujo de 25 l/min. El flujo de nitrógeno debe ser continuo hasta que la porción de ensayo este por debajo de los 50 °C. Si el grado de metalización es obtenido según el punto 9.3.1. Se pulveriza la porción completa de ensayo reducida y se determina el contenido de hierro total de acuerdo con la norma COVENIN 1237, COVENIN 3479, y el contenido e hierro metálico de acuerdo con la norma COVENIN 1245.

9 EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

9.1 Grado final de reducción (R_{90})

Se calcula el grado de reducción después de 90 minutos (denominado como el grado final de reducción), R_{90}

Expresado como un porcentaje, usando la siguiente ecuación (la derivación de la fórmula esta dada en el Anexo A):

$$R_{90} = \left(\frac{0,111 w_1}{0,430 w_2} + \frac{m_1 - m_2}{m_0 \times 0,430 w_2} \times 100 \right) \times 100 \quad (1)$$

Donde,

m_0 Es la masa, en gramos, de la porción de ensayo;

m_1 Es la masa, en gramos, de la porción de ensayo inmediatamente antes de iniciar la reducción;

m_2 Es la masa, en gramos, de la porción de ensayo, después de 90 minutos de reducción;

w_1 Es el contenido oxido de hierro (II), en porcentaje en masa, de la muestra antes del ensayo calculado del contenido de hierro (II), determinado por la norma ISO 9035, al multiplicar por el factor de conversión $\text{FeO/Fe(II)} = 1,286$.

w_2 Es el contenido de hierro total, expresado en porcentaje de masa, de la porción de ensayo antes del ensayo, determinada de acuerdo con la norma COVENIN 1237, COVENIN 3479.

COVENIN 3795:2002

Se registra el grado final de reducción con un decimal.

9.2 Índice de Reducibilidad $\frac{dR}{dt} (R=40)$ y $\frac{dR}{dt} (R=90)$

9.2.1 Curva de Reducción

Prepare la curva de reducción graficando el grado de reducción R_t , en función del tiempo t , utilizando la siguiente ecuación:

$$R_t = \left(\frac{0,111 w_1}{0,430 w_2} + \frac{m_1 - m_t}{m_0 \times 0,430 w_2} \times 100 \right) \times 100 \quad (2)$$

Donde m_t es la masa, en gramos, de la porción de ensayo, después del tiempo de ensayo t .

Usando la curva de reducción, se obtiene y registra el índice de reducibilidad con dos decimales tal como sigue.

9.2.2 El índice de reducibilidad para 40% de reducción

Se toma de la curva de reducción el tiempo en minutos para obtener el grado de reducción de 30% y 60%. Se calcula el índice de reducibilidad $\frac{dR}{dt} (R=40)$ para 40% de reducción ($O/Fe = 0,9$), expresado en %/min., usando la siguiente ecuación:

$$\frac{dR}{dt} (R=40) = \frac{33,6}{t_{60} - t_{30}} \quad (3)$$

Donde:

t_{30} es el tiempo, en minutos, para obtener un grado de reducción de 30%

t_{60} es el tiempo, en minutos, para obtener un grado de reducción de 60%

33,6 es una constante.

9.2.3 Índice de reducibilidad para un 90% de reducción

Se lee de la curva de reducción el tiempo en minutos para obtener el grado de reducción de 80% y 95 %. Luego se calcula el índice de reducibilidad $\frac{dR}{dt} (R=90)$ para 90% de reducción, expresado como la velocidad de reducción, en %/min, utilizando la siguiente ecuación:

$$\frac{dR}{dt} (R=90) = \frac{13,9}{t_{95} - t_{80}}$$

donde:

t_{80} es el tiempo, en minutos, para obtener un grado de reducción de 80%

t_{95} es el tiempo, en minutos, para obtener un grado de reducción de 95%

13,9 es una constante

9.3 Grado de metalización

9.3.1 Determinación del grado de metalización del ensayo químico (M)

Se calcula el grado de metalización M, expresado en porcentaje en masa, utilizando la siguiente formula:

$$M = \frac{w_0}{w_t}$$

Donde:

w_0 es el contenido de hierro metálico, expresado en porcentaje en masa, de la porción m de ensayo reducida

w_t es el contenido de hierro total, expresado en porcentaje en masa, de la porción de ensayo reducida.

El resultado se debe expresar con un decimal.

9.3.2 Determinación del grado de metalización de R_{90} (M_R)

Durante la preparación de la porción de ensayo reducida para análisis puede suceder una reoxidación, Si el contenido de óxido de hierro (II) antes de la reducción obtenido en el punto 8.2. es inferior al 2% se debe evitar el análisis químico y el grado de metalización M_R (expresado como porcentaje en masa) calculado directamente de R_{90} utilizando la siguiente ecuación:

$$M_R = 1,43 \times R_{90} - 43$$

El resultado se debe expresar con un decimal.

9.4 Número de ensayos y tolerancia permitida para R_{90}

La tolerancia permitida r entre un par de resultados (X_1 y X_2) esta dada en la Tabla 1

Tabla 1-Tolerancia Permitida (r)

Tipo de Mineral	Aceptación de Resultados
Pellas de mineral de hierro	$r = 2,0 \%$ (abs.)
Mineral calibrado	$r = 3,5 \%$ (abs.)

Si la diferencia absoluta entre el par de resultados de R_{90} entra en la tolerancia permisible r entonces se ha terminado el ensayo y se debe reportar el valor obtenido de este resultado. De no ser así, se debe seguir lo establecido en el flujograma dado en el Anexo C.

El resultado se debe reportar con un decimal

a) Reporte del ensayo

El reporte del ensayo debe incluir como mínimo la siguiente información:

- Referencia de esta norma, es decir, COVENIN 3795 (ISO 11258)
- Identificación de la muestra
- Contenido de hierro total y hierro (II) en la muestra
- Nombre y dirección del laboratorio
- Fecha de realización del ensayo
- Grado final de reducción (R_{90})

- Índice de reducibilidad $\frac{dR}{dt(R=40)}$ y $\frac{dR}{dt(R=90)}$

COVENIN 3795:2002

- Grado de metalización (M o M_R)

10 VERIFICACIÓN

El chequeo regular del procedimiento y de los equipos es esencial para verificar los resultados del ensayo. El chequeo se debe realizar a intervalos regulares. La frecuencia de chequeo es algo que cada laboratorio debe determinar. Se deben chequear los siguientes ítem.

- a) La preparación de la muestra y evaluación del ensayo
 - 1) tamices
 - 2) instrumentos de pesada
- b) Prueba de reducción
 - 1) Condiciones del tubo de reducción
 - 2) Nivel de temperatura y distribución de la porción de ensayo
 - 3) Composición del gas
 - 4) Velocidad de flujo de gas
 - 5) Instrumentos de pesada
 - 6) Reloj
 - 7) Sistema de registro
 - 8) Se recomienda que el material de referencia interno se prepare y se utilice periódicamente para chequear la repetibilidad del ensayo
 - 9) Se deben mantener un registro apropiado de la verificación de las actividades.

ANEXO A
(INFORMATIVO)

DERIVACIÓN DE LA ECUACIÓN DE REDUCIBILIDAD

“Grado de reducción” describe la extensión a la cual el oxígeno ha sido removido del óxido de hierro, y generalmente se define tal como se muestra a continuación:

$$\text{Grado de reducción} = \frac{\text{oxígeno removido del óxido de hierro}}{\text{oxígeno original combinado con el hierro}} \quad (\text{A.1})$$

La ecuación en el punto 9.2. se deriva al asumir que el oxígeno combinado con el hierro está presente en forma de hematita (Fe_2O_3). Aunque en la mayoría de los minerales de hierro está presente, algo de magnetita (Fe_3O_4), Bustita (FeO) y hierro metálico. Por lo tanto, el grado de reducción se estimará de la pérdida de masa en la muestra durante la reducción mas la diferencia entre el contenido teórico de oxígeno basado en la cantidad real de Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y FeO en la muestra.

$$R_t = \frac{m_0 w_1 \times \frac{8}{71,85}}{m_0 w_2 \times \frac{48}{111,7}} \times 100 + \frac{m_1 - m_t}{m_0 \times \frac{w_2}{100} \times \frac{48}{111,7}} \times 100$$

ANEXO B
(INFORMATIVO)

Derivación de la ecuación del grado de metalización para R90

El grado de metalización es el ratio del contenido de hierro metálico y el contenido total de hierro expresado en porcentaje

El contenido de hierro se puede expresar como un porcentaje en masa de la porción de ensayo reducida o en términos absolutos de la siguiente forma:

$$M_R = 100 \times \frac{F_e M}{F_e T} \quad (\text{B.1})$$

Donde

M_R : es el grado de metalización de la porción de ensayo después de 90 minutos de reducción, expresado en porcentaje en masa

$F_e M$: es la masa de hierro metálico en la porción de ensayo después de 90 minutos de reducción, en gramos

$F_e T$: es la masa total de hierro en la porción de ensayo, en gramos

Considerando que la cantidad de hierro (III) en la porción de ensayo después de los 90 minutos de reducción es muy pequeña, se puede asumir lo siguiente:

$$F_e M = F_e T - F_e^{+2} \quad (\text{B.2})$$

Donde

F_e^{+2} es la masa de hierro (II) en la porción de ensayo después de los 90 minutos de reducción, en gramos;

$$F_e^{+2} = \frac{55,8}{16,8} \times O_F \quad (\text{B.3})$$

Donde

O_F : es la masa de oxígeno del $\text{FeO}_{1,05}$ en la porción de ensayo después de los 90 minutos de reducción, en gramos;

$$O_F = \left(1 - \frac{R_{90}}{100} \right) \times O_1 \quad (\text{B.4})$$

Donde

O_1 es la masa de oxígeno en la porción de ensayo antes de la reducción en gramos.

Asumiendo que la cantidad de óxido de Hierro(II) en la porción de ensayo es muy pequeña

$$O_1 = 0,43 \times F_e T \quad (\text{B.5})$$

Sustituyendo B.5 en B.4

$$O_F = \left(1 - \frac{R_{90}}{100} \right) \times 0,43 \times F_e T \quad (\text{B.6})$$

Sustituyendo B.6 en B.3

$$Fe^{+2} = 3,32 \times 0,43 \times FeT \times \left(1 - \frac{R_{90}}{100}\right) \quad (B.7)$$

Sustituyendo B.7 en B.2

$$FeM = FeT - \left[3,32 \times 0,43 \times FeT \times \left(1 - \frac{R_{90}}{100}\right) \right] \quad (B.8)$$

Sustituyendo B.8 en B.1

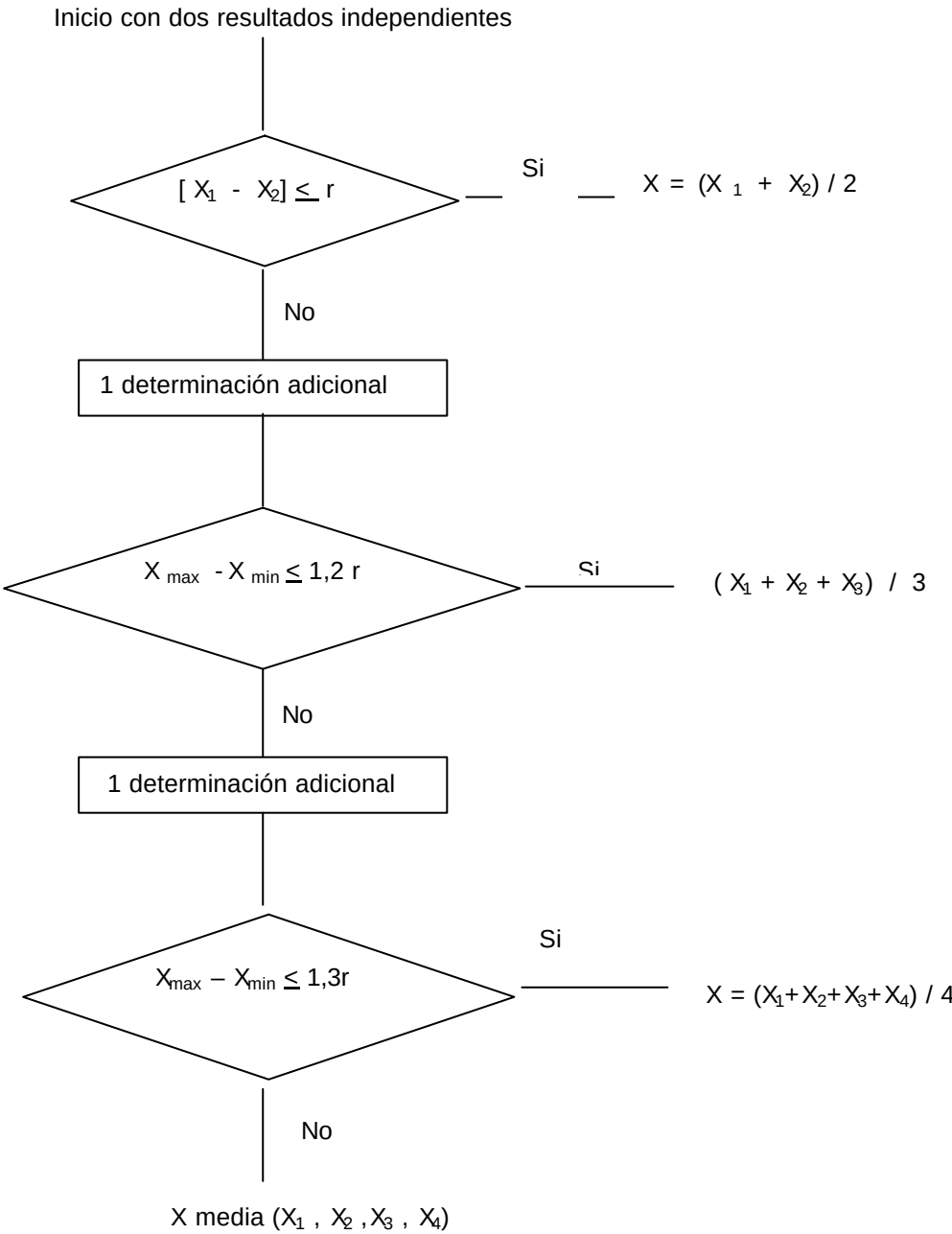
$$M_R = 100 \times \left\{ \frac{FeT - \left[3,32 \times 0,43 \times FeT \times \left(1 - \frac{R_{90}}{100}\right) \right]}{FeT} \right\} \quad (B.9)$$

$$M_R = 1,43 \times R_{90} - 43 \quad (B.10)$$

ANEXO C

FLUJOGRAMA A SEGUIR PARA LA ACEPTACIÓN DE LOS RESULTADOS DEL ENSAYO

NOTA: R_{90} se ha denominado como X



**COVENIN
3795:2002**

**CATEGORÍA
C**

FONDONORMA
Av. Andrés Bello Edif. Torre Fondo Común Pisos 11 y 12
Telf. 575.41.11 Fax: 574.13.12
CARACAS

publicación de: 
FONDONORMA

Depósito Legal:
ISBN: 980-06-3081-3
ICS: 73.060.10

RESERVADOS TODOS LOS DERECHOS
Prohibida la reproducción total o parcial, por cualquier medio.

Descriptores: Mineral de hierro, reducibilidad, metalización, reducción directa, gas reformado, método de ensayo.