膨润土与复合黏结剂混合配加对球团性能的影响

乔 波[1]，罗果萍[2]，陶东平[1]，张国成[2]，王笑天[2]
(1. 山东理工大学 化学与化工学院，山东 淄博 255000；2. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院，内蒙古 包头 014010)

摘要：针对球团生产中单独配加膨润土会降低球团矿品位，而单独添加复合黏结剂会增加生产成本的问题，文本研究了两者混加对球团矿性能的影响，通过与单方面添加试验对比发现，配加混合黏结剂的球团矿性能明显优于配加单一黏结剂，且当膨润土(添加 1.5%)与复合黏结剂(添加 0.5%)混合添加时，球团矿综合性能最优。此时，生球落下强度为 6.1 次/(0.5 m)，抗压强度为 6.6 N/P，成品球抗压强度为 3 043 N/P，还原度为 79.51%，还原膨胀率为 1.92%，w(TFe)损失较少为 2.43%。混合黏结剂具备膨润土与复合黏结剂两者优势，可分别在造球段协同促进矿粉黏结，预热焙烧段分解产生微孔，还原段促进反应进行，其可在显著提高球团冶金性能的基础上，减少 w(TFe)的损失。

关键词：膨润土；复合黏结剂；球团矿；冶金性能
中图分类号：TF046.6 **文献标识码**：A **文章编号**：1000－8764(2023)01－0075－06
doi：10.13403/j.sjqt.2023.01.011

Effect of bentonite mixed with composite binder on performance of pellets

QIAO Bo[1], **LUO Guoping**[2], **TAO Dongping**[1], **ZHANG Guocheng**[2], **WANG Xiaotian**[2]
(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo* 255000, *Shandong, China*; 2. *School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou* 041010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: In view of the problem that the addition of bentonite alone will reduce the grade of pellets, while the addition of composite binder alone will increase the production cost, the effect of mixing the two on the performance of pellets is studied, and it is found that the performance of pellets with composite binders is significantly better than that of single binders, and when 1.5% bentonite is mixed with 0.5% composite binder, the comprehensive performance of pellets is the best. At this time, the falling strength of the fresh pellet is 6.1 times per 0.5 m, the compressive strength is 6.6 N/P, the compressive strength of the finished pellet is 3 043 N/P, the reduction degree is 79.51%, the reduction expansion rate is 1.92%, and the w(TFe) loss is less 2.43%. The composite binder has the advantages of both bentonite and composite binder, which not only can promote the bonding of mineral powder in the pelletizing section, decompose the preheating roasting section to produce micropores, but also promote the reaction in the reduction section, which can significantly improve the metallurgical properties of the pellets and reduce the loss of TFe grade.

Key words: bentonite; composite binder; pellets; metallurgical properties

我国球团用铁精矿品质差异较大，许多钢铁企业通过提高膨润土配比来稳定球团矿的生产及质量[1]，但膨润土加入量过高，会造成球团矿品位降低、高炉排渣量升高、冶炼成本增加等问题[2-3]。近年来，国内许多研究者开发出了诸多新型黏结剂，这类新型黏结剂能显著

收稿日期：2022－04－11；**修回日期**：2022－12－06
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51664045)
作者简介：乔 波(1996—)，男，博士研究生，从事球团矿及矿物加工方面的研究。
通信作者：罗果萍(1964—)，女，教授，博士生导师，从事钢铁冶金新工艺方面的研究。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

改善铁矿粉成球性能，提高球团矿 w(TFe)，但其成本较高，长期大规模的使用也会增加冶炼成本。任杰等[4]将一种 w(TFe) 为62.30%的含铁黏结剂进行造球试验后发现，在配比为6%~8%时能够完全代替膨润土，球团矿的性能最佳，落下强度大于4次/(0.5 m)，抗压强度大于10 N/P，成品球抗压强度超过2 000 N/P。韦振宁等[5]通过研究有机膨润土对球团矿生产的影响发现，有机膨润土能使球团品位提高0.20%，但会导致球团矿产量下降，能耗升高，且各项强度指标均有所降低，在实际生产过程中需调整相关的设备使用参数。侯恩俭等[6]采用纤维化复合膨润土制备球团矿，能够降低0.3%的膨润土加入量，增强赤铁矿连晶强度，改善球团的固结效果，提高球团矿的抗压强度。

上述研究对各类新型黏结剂的应用进行了详尽的阐述，但均未探究黏结剂混加的使用效果。因此，本文选取一种膨润土与一种复合黏结剂混合添加制备球团矿，探究二者混加对球团矿性能的影响，以期在改善球团矿冶金性能的同时降低 w(TFe) 的损失。

1 试验原料与方法

1.1 试验原料

试验所用铁精矿主要化学成分及烧损率、粒度组成分别如表1、2所示，黏结剂主要化学成分及烧损率如表3所示，膨润土的物理指标如表4所示。

表1 铁精矿的主要化学成分及烧损(质量分数)

Table 1 The main chemical composition and burning loss rate of iron concentrate %

TFe	FeO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	TiO_2	MgO	S	P	烧损
70.01	29.26	1.73	0.32	0.32	0.029	0.67	0.181	0.001	3.03

表2 铁精矿的粒度组成及比表面积

Table 2 Particle size composition and specific surface area of iron concentrate

粒度组成(质量分数)/%			比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)
<0.150 mm	<0.074 mm	<0.036 mm	
95.64	85.32	25.05	27.37

表3 膨润土和复合黏结剂的主要化学成分及烧损(质量分数)

Table 3 The main chemical composition and burnout loss rate of bentonite and composite binder %

黏结剂种类	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	烧损
膨润土	62.36	12.92	5.44	2.54	0.65	11.82
复合黏结剂	45.42	8.13	2.78	3.15	2.36	35.16

表4 膨润土物理指标

Table 4 Physical parameters of bentonite

胶质价/($mL \cdot g^{-1}$)	吸蓝量/[$g \cdot (100\ g)^{-1}$]	膨胀指数/[$mL \cdot (2\ g)^{-1}$]	2 h吸水率/%
5	26	6	158

由表1可知，铁精矿 w(TFe) 较高，为70.01%，FeO质量分数为29.26%，w(TFe)/w(FeO) 比值为2.39，属于原生磁铁矿。由表2可知，铁精矿的粒度组成较细，<0.074 mm的颗粒占比为85.32%，是制备球团矿的优质原料。由表3可知，膨润土中 SiO_2 与 Al_2O_3 质量分数较高，表明有效黏结物质质量分数较高，其黏结、吸附作用较强。复合黏结剂中 SiO_2 与 Al_2O_3 质量分数较低，但其含有较多的有机成分，烧损率达到35.16%。

1.2 试验方法

1.2.1 方案设计

称取铁精矿粉及对应配比的黏结剂进行造球，黏结剂配加方案如表5所示。

1.2.2 试样制备及测定

试验将铁精矿粉、膨润土、复合黏结剂放入100 ℃的电热鼓风干燥箱内，干燥时间设为2 h。分别按照1#~11#方案进行试验，首先称取铁精矿、膨润土或者复合黏结剂进行混料2 h。在直径为1 m，倾斜角为45°，转速为30 r/min的铁矿粉造球机上进行造球，整个造球过程控制在21 min以内，水分加入量控制在7%~8%，最后选取球团直径在12~13 mm的生球，通过WGL-30B型电热鼓风干燥箱、CVD-10/70/C型三段式焙烧炉、SX-8-12型箱式加热炉等

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 5　黏结剂配加方案(质量分数)

Table 5　Adding scheme of binder　　%

方案编号	铁精矿	膨润土	复合黏结剂
1#	5.0	1.5	—
2#	5.0	2.0	—
3#	5.0	2.5	—
4#	5.0	3.0	—
5#	5.0	—	1.5
6#	5.0	—	2.0
7#	5.0	—	2.5
8#	5.0	—	3.0
9#	5.0	0.5	1.5
10#	5.0	1.0	1.0
11#	5.0	1.5	0.5

试验仪器模拟链算机—回转窑生产球团矿，试验工艺参数是依据某钢铁企业球团矿生产的实际工艺参数，具体参数如表 6 所示。最后，随机选取 10 个球团矿，分别按照参考文献[7]中提及的方式测定落下、抗压强度等性能，取平均值；并参照 GB/T 13241—2017、GB/T 13240—2018 进行球团矿球团还原度与还原膨胀率测定[8-9]。

此外，球团矿孔隙率测定方法：采用 Imager. A2m 型蔡司矿相显微镜，对每组球团矿试样进行拍摄，放大 200 倍，对拍摄的图片进行灰度、二值化处理计算不同灰度下图像的面积，以此来表征球团矿不同物相所占的质量分数。

表 6　球团矿预热焙烧制度

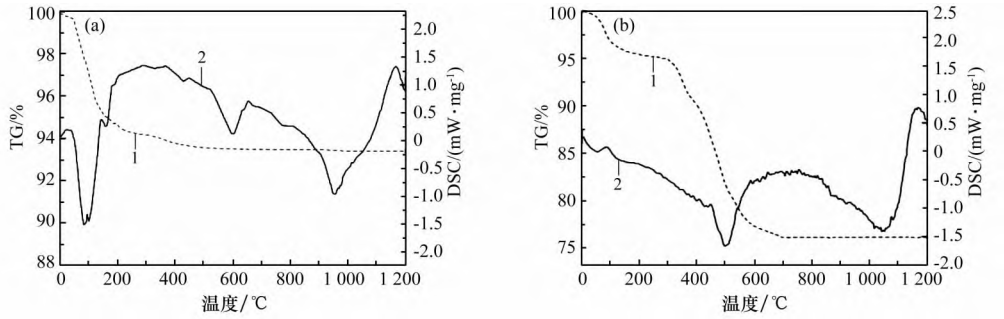
Table 6　Pellets preheating and roasting system

项目	鼓风干燥	抽风干燥	预热Ⅰ段	预热Ⅱ段	焙烧段	环冷Ⅰ段	环冷Ⅱ段
温度/℃	180	307	676	932	1 270	932	676
时间/min	4	5	5	8	21	15	9

2　结果与讨论

2.1　热重分析

通过热重分析能够反映出黏结剂在球团中的状态变化情况，从侧面验证两种黏结剂对球团矿品位、孔隙率、还原度等性能的影响，两种黏结剂热重分析结果见图 1。



(a)　膨润土；(b)　复合黏结剂

1—TG；2—DSC。

图 1　两种黏结剂热重分析

Fig. 1　Thermogravimetric analysis of two binders

由图 1 可知，膨润土在 40.2 ~ 144.6 ℃的范围出现第一个吸热峰，在该温度区间主要脱除了膨润土中的吸附水和层间水，反映了膨润土的吸水性和黏附能力。在 552.5 ~ 655.6 ℃的范围内出现了第二个吸热峰，该峰为脱羟吸热峰，主要是脱除膨润土中所含有的少量结晶水。在 910.2 ~ 1 168.5 ℃发生了非晶转变，其中的硅酸盐成分由固相转化为液相，截至 1 200 ℃共失重 6.6%。复合黏结剂在 469.8 ~ 564.9 ℃的范围内出现吸热峰，峰值为 513.8 ℃，热值为 -363.8 J/g。在 564.9 ℃左右时，有机成分完成分解和氧化燃烧，黏结剂总质量保持稳定。

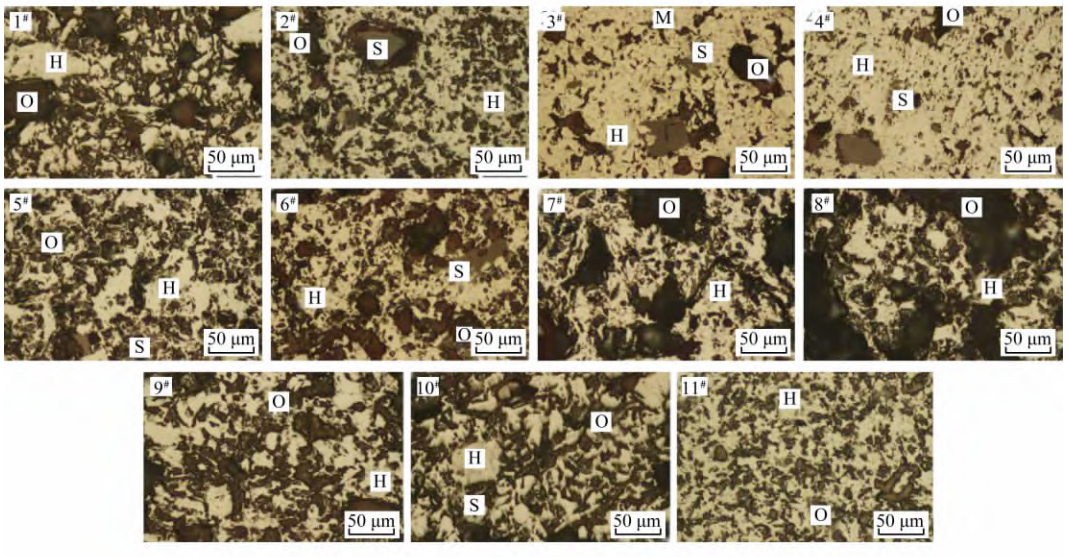
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

在 900.0 ~ 1 146.9 ℃的范围内出现吸热峰，主要是由于复合黏结剂中的硅酸盐成分转变为非晶态。复合黏结剂截至 1 200 ℃，共挥发失重 23.83%，残余质量为 76.17%。

综合以上分析可知：膨润土主要在鼓风干燥段完成水分的挥发，但脉石成分会残留在球团矿内，降低品位；复合黏结剂主要在预热Ⅰ段完成分解和氧化燃烧过程，有利于品位的提高。

2.2 矿相结构分析

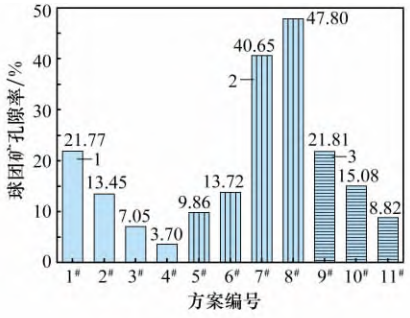
各方案球团矿的矿相结构与孔隙率分别如图 2、3 所示。



O—孔洞；S—硅酸盐；M—磁铁矿（Fe_3O_4）；H—赤铁矿（Fe_2O_3）。

图 2 各方案球团矿的矿相结构

Fig. 2 Ore phase structure of pellets of various schemes



1—膨润土；2—复合黏结剂；3—混合黏结剂。

图 3 不同黏结剂球团矿的孔隙率

Fig. 3 Porosity of pellets of different binder

由图 2 可知，球团矿矿相由大量赤铁矿、硅酸盐化合物和极少量的磁铁矿构成。赤铁矿的连晶程度和矿相结构的密实度决定了成品球抗压强度[10-12]。

此外，结合图 2、3 可知，1# ~ 4#球团矿的孔隙率由 21.77% 逐渐降低至 3.70%，赤铁矿逐渐连接成片，矿相结构变得致密。其主要原因是，随着膨润土的增加，带入的脉石成分增加，在球团矿焙烧过程中，生成的液相量增多，填充球团矿内部的孔隙，矿相结构越来越致密。5# ~ 8#球团矿的孔隙率由 9.86% 逐渐增加至 47.80%，矿相结构逐渐松散。其主要原因：随着复合黏结剂的增加，有机物在球团预热和焙烧过程中产生的 CO、CO_2、H_2、C_xH_y等物质增多，使球团矿产生的不规则孔隙变大，阻碍了赤铁矿的连晶发育，矿相结构越来越松散。9# ~ 11#球团矿孔隙率占比从 21.81% 逐渐减小至 8.82%，赤铁矿晶体发育良好。其主要原因：复合黏结剂在产生微孔的同时膨润土也提供了相应的液相，随着复合黏结剂的配比减少，孔隙由不规则大孔洞向均匀微孔转变，有利于促进赤铁矿连晶发育，球团矿的矿相结构逐渐稳定。

2.3 球团矿性能分析

各方案球团矿的性能试验结果如表 7 所示，其中各生球含水量均在 7% ~ 8%，爆裂温度均在 600 ℃以上。由表 7 可知，在强度方面，膨

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

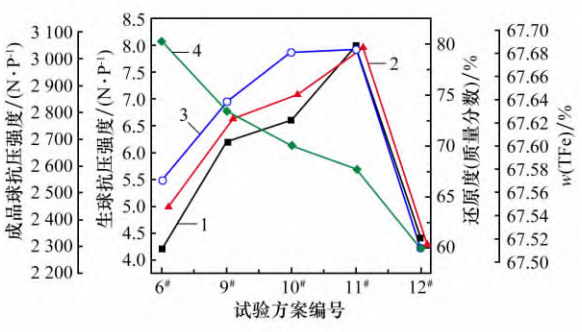
表 7　球团矿各项性能指标

Table 7　Performance index of pellets

方案编号	落下强度/[次·(0.5 m)$^{-1}$]	生球抗压/(N·P^{-1})	成品球抗压/(N·P^{-1})	还原度(质量分数)/%	还原膨胀率(体积分数)/%	w(TFe)/%
1#	4.4	4.3	2 177	58.15	5.94	67.66
2#	4.6	4.4	2 306	59.94	4.59	67.51
3#	5.5	7.0	2 549	52.87	3.12	67.23
4#	6.0	7.8	2 660	52.29	2.82	67.17
5#	4.4	4.0	2 392	62.28	6.13	67.78
6#	4.5	4.2	2 446	66.59	5.97	67.69
7#	5.1	5.8	2 321	69.70	3.81	67.56
8#	6.7	6.0	2 061	69.97	3.80	67.53
9#	4.2	6.2	2 778	74.32	3.01	67.63
10#	5.7	6.6	2 866	79.20	3.42	67.60
11#	6.1	8.0	3 043	79.51	1.92	67.58

润土球团矿优于复合黏结剂，而在还原度、w(TFe)方面，复合黏结剂球团矿效果更好。随着黏结剂的增加，二者的还原膨胀率均减小。

本文选定黏结剂配加总量为 2.0% 的试样进行对比分析，其中 6#、9#、10#、11#、2#的膨润土质量分数依次为 0%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%(复合黏结剂反之)，结果如图 4 所示。



1—生球强度；2—成品球强度；3—还原度；4—w(TFe)。

图 4　各方案球团性能对比分析

Fig. 4　Comparative analysis of pellets performance of various schemes

由图 4 可知，混合黏结剂球团矿的冶金性能均优于单一黏结剂，这主要是因为当两种黏结剂混合后，能够在制备球团矿的前、中、后期均发挥作用：在造球、生球阶段，膨润土和复合黏结剂中的有效黏结物质进行协同作用，使得不同粒径的铁矿粉颗粒结合紧密，使生球强度提高[13-14]；在预热焙烧段，少量的有机物分解后，产生了密集、均匀的小气孔，矿相结构呈网状，促进赤铁矿连晶发育，使成品球强度提高；在还原阶段，CO 气体在球团内部接触面积增大，促进气固相反应的进行，使还原度提高。在 9#～11#方案中，随着混合黏结剂中膨润土配比的增加，球团矿的强度、还原度等性能呈上升趋势，w(TFe)(均在 67.58% 以上)、还原膨胀率呈下降趋势。综合考虑球团矿的冶金性能、品位、生产成本等因素后可得出 11#黏结剂(1.5% 膨润土 + 0.5% 复合黏结剂)方案最优。

3　结　论

(1)　膨润土与复合粘结剂能够协同作用，可在提高球团矿冶金性能的同时，使膨润土的配比控制在 1.5% 以下。

(2)　混合黏结剂球团矿的综合性能明显优于单一黏结剂，且膨润土(添加 1.5%) + 复合黏结剂(添加 0.5%)混合配比下其球团性能最优，此时生球落下强度为 6.1 次/(0.5 m)，抗压强度为 6.6 N/P，成品球抗压强度为 3 043 N/P，还原度为 79.51%，还原膨胀率为 1.92%，w(TFe)为 67.58%。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

参考文献:

[1] 王新东,金永龙. 高炉使用高比例球团的战略思考与球团生产的试验研究[J]. 钢铁,2021,56(5):7-16.
WANG Xindong, JIN Yonglong. Strategic thinking of using high proportion pellets in blast furnace and experimental study of pellet production[J]. Steel,2021,56(5):7-16.

[2] 高国锋. 褐铁矿球团焙烧优化条件与还原特性研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2020.
GAO Guofeng. Study on the optimized conditions and reduction characteristics of limonite pellet roasting[D]. Kunming: Kunming University of Technology,2020.

[3] 徐萌,王伟,孙健,等. 超大型高炉高球比低碳冶炼技术应用[J]. 中国冶金,2021,31(9):98-103.
XU Meng, WANG Wwei, SUN Jian, et al. Application of high spherical ratio low carbon smelting technology in ultra-large blast furnace[J]. China Metallurgy,2021,31(9):98-103.

[4] 任杰,罗果萍,朱建国,等. 含铁添加剂代替膨润土对球团矿性能的影响[J]. 矿冶工程,2022,42(4):106-111.
REN Jie, LUO Guoping, ZHU Jianguo, et al. Effect of iron-containing additives instead of bentonite on the performance of pellet ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2022,42(4):106-111.

[5] 韦振宁,甘牧原,墙蔷,等. 有机复合膨润土对铁矿球团生产影响的研究[J]. 烧结球团,2022,47(5):33-39.
WEI Zhenning, GAN Muyuan, QIANG Qiang, et al. Study on the effect of organic composite bentonite on iron ore pellet production[J]. Sintering and Pelletizing,2022,47(5):33-39.

[6] 侯恩俭,翁兴洋,范晓慧. 纤维化复合膨润土强化氧化球团制备研究[J]. 烧结球团,2019,44(4):40-44.
HOU Enjian, WENG Xingyang, FAN Xiaohui. Study on the preparation of fibrous composite bentonite reinforced oxide pellets[J]. Sintering and Pelletizing,2019,44(4):40-44.

[7] 乔波,罗果萍,柴轶凡,等. 不同精矿制备球团矿预热焙烧性能对比分析[J]. 烧结球团,2021,46(2):50-56.
QIAO Bo, LUO Guoping, CHAI Yifan, et al. Comparative analysis of preheated roasting performance of pellet ore prepared from different concentrates[J]. Sintering and Pelletizing,2021,46(2):50-56.

[8] 全国铁矿石与直接还原铁标准化技术委员会. 铁矿石还原性的测定方法: GB/T 13241—2017[S].
National Technical Committee for Standardization of Iron Ore and Direct Reduced Iron. Determination method of iron ore reducibility: GB/T 13241—2017[S].

[9] 全国铁矿石与直接还原铁标准化技术委员会. 高炉用铁球团矿自由膨胀指数的测定: GB/T 13240—2018[S].
National Technical Committee for Standardization of Iron Ore and Direct Reduced Iron. Determination of free expansion index of iron pellet ore for blast furnace: GB/T 13240—2018[S].

[10] 夏征宇,刘自民,熊德怀. 马钢链箅机-回转窑氧化球团试验研究[J]. 钢铁研究,2008,36(6):5-9.
XIA Zhengyu, LIU Zimin, XIONG Dehuai. Experimental study on oxidation pellets in chain grate machine and rotary kiln of Masteel[J]. Steel Research,2008,36(6):5-9.

[11] 卢建光,刘小杰,吕庆. PMC矿粒度及球团预热、焙烧工艺参数的选择[J]. 钢铁,2020,55(10):21-28.
LU Jianguang, LIU Xiaojie, LV Qing. Selection of PMC ore size and pellet preheating and roasting process parameters[J]. Steel,2020,55(10):21-28.

[12] 柴轶凡,贾鹏飞,王宇,等. 碱度对白云鄂博铁精矿压团矿抗压强度的影响[J]. 中国冶金,2020,30(6):14-18.
CHAI Yifan, JIA Pengfei, WANG Yu, et al. Effect of alkalinity on the compressive strength of Baiyun Ebo iron ore concentrate pressed pellets[J]. China Metallurgy,2020,30(6):14-18.

[13] 朱德庆,徐梦杰,潘建,等. 改善超细铁精矿成球性能的实验研究[J]. 钢铁研究学报,2017,29(9):704-710.
ZHU Deqing, XU Mengjie, Pan Jian, et al. Experimental study on improving the sphere-forming performance of ultrafine iron ore concentrates[J]. Journal of Iron and Steel Research,2017,29(9):704-710.

[14] 徐晨阳,张建良,刘征建,等. 有机复合黏结剂特性表征及对球团矿性能的影响[J]. 钢铁研究学报,2021,33(11):1154-1160.
XU Chenyang, ZHANG Jianliang, LIU Zhengjian, et al. Characterization of organic composite binders and their effects on the properties of pellet ore[J]. Journal of Iron and Steel Research,2021,33(11):1154-1160.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net