黏结剂对含碳球团强度影响的试验研究及机理分析

卢昊鹏[1]，袁朝新[1,2]，孙贯永[2]
(1. 北京矿冶研究总院，北京 100160；2. 矿冶科技集团有限公司，北京 100160)

摘要： 含碳球团的强度是制约含碳球团在低碳炼铁领域应用的主要原因之一。文章针对含碳球团强度难以满足装备要求的问题，研究了膨润土、硅酸钠、HPMC 等 3 种黏结剂对冷压含碳球团落下强度和抗压强度的影响，并对黏结剂成球机理及生球微观结构进行分析。研究结果表明：球团强度随着铁矿颗粒粒径降低而降低，随着煤粉颗粒粒径降低而升高；随着膨润土、硅酸钠、HPMC 用量的增加，含碳球团的抗压强度及落下强度均表现为升高趋势。对球团的微观结构形貌用 SEM 分析发现，膨润土在铁矿颗粒表面附着并呈聚集状，而 HPMC 可浸入铁矿周围或内部，可显著提高含碳球团的落下强度与抗压强度。

关键词： 含碳球团；黏结剂；膨润土、硅酸钠、羟丙基甲基纤维素；成球机理
中图分类号： TF046.6 **文献标识码：** A **文章编号：** 1000－8764(2023)05－0079－07
doi： 10.13403/j.sjqt.2023.05.074

Experimental research and mechanism analysis on effect of adhesive for strength of carbon-containing pellets

LU Haopeng[1], YUAN Chaoxin[1,2], SUN Guanyong[2]
(1. Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, Beijing 100160, China;
2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: The strength of carbon-containing pellet is one of the main reasons restricting the application of carbon-containing pellet in the field of low-carbon ironmaking. In view of the problem that the strength of carbon-containing pellet is difficult to meet the equipment requirements, the effects of bentonite, sodium metasilicate and HPMC on the falling strength and compressive strength of cold-pressed carbon-containing pellet are studied, and the pelletizing mechanism of adhesive and microstructure of the fresh pellet are analyzed. The results show that the pellet strength decreases with the decrease of iron ore particles and increases with the decrease of pulverized coal particles. With the increase of bentonite, sodium metasilicate and HPMC, the compressive strength and falling strength of carbon-containing pellet show an increasing trend. SEM analysis of the microstructure and morphology of the pellet show that bentonite is attached to the surface of iron ore particles in an aggregation state, while HPMC could be immersed around or inside iron ore, which can significantly improve the falling strength and compressive strength of carbon-containing pellet.

Key words: carbon-containing pellet; adhesive; bentonite, sodium metasilicate, hydroxy propyl methyl cellulose; pelletizing mechanism

含碳球团具有良好的自还原性能，在直接还原炼铁方面具有很好的应用前景，但由于自身强度较低，含碳球团在运输和喂料过程中容易破碎。膨润土可以作为含碳球团的黏结剂，但由于膨润土中硅铝酸盐的质量分数较高，配入过多膨润土会降低球团铁品位，也会影响球团的冶金性能[1]。庞建明等[2]研究发现，有机黏结剂主要以 C、H、O 元素构成，大量活性官能团可以有效结合金属

收稿日期： 2022－10－29；**修回日期：** 2023－02－30
作者简介： 卢昊鹏(1998—)，男，硕士研究生，从事低碳还原炼铁方向的研究。
通信作者： 袁朝新(1971—)，男，正高级工程师，从事直接还原铁方面的研究。

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

阳离子进而形成网状结构，且有机黏结剂在高温条件下受热分解，不会残留在球团矿中，进而不会使球团矿的品位降低。李海普等[3]研究了水解聚丙烯腈、聚丙烯酸钠、水解聚丙烯酰胺和酚醛树脂等4种有机聚合物，有效提高了磁铁矿球团的抗压强度。张振慧等[4]通过研究发现，使用水性高分子化合物可以使生球的抗压强度得到提高。国内外对氧化球团黏结剂研究较多，但目前对含碳球团黏结剂的相关研究相对较少。

文章采用冷压含碳球团法制备含碳球团，研究膨润土、硅酸钠(Na_2SiO_3)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)等3种黏结剂对含碳球团强度影响，探究黏结剂的作用机理，以制备符合链箅机—回转窑要求的含碳球团，为改善含碳球团冶金性能提供理论依据。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

试验所用铁精粉主要化学成分、粒度组成以及XRD分析分别如表1、表2与图1所示。由表1可知，此铁精粉中$w(TFe)/w(FeO)=2.30$，为纯磁铁精粉。由图1可知，此铁精粉主要的含铁物相为磁铁矿(Fe_3O_4)，脉石的主要成分为石英(SiO_2)。对于滚动成球来说，原料粒度越细，粒度组成越合适，颗粒在生球团中的排列越紧密，其形成的毛细管力越大，生球团的强度就越高；对于压球来说，粉末颗粒的外表面通常是凹凸不平的，通过挤压成球，颗粒之间可以通过位移或者变形而相互啮合，使得强度增强。由表2可知，此铁精粉的平均粒度较小，其粒度≤45 μm的质量分数为35.54%，粒度≤75 μm的质量分数为54.64%。

表1 铁精粉主要化学成分(质量分数)

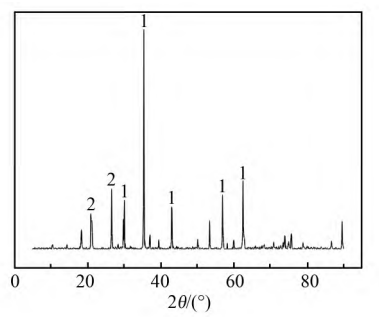
Table 1 Main chemical composition of iron concentrate powder %

TFe	Fe_2O_3	FeO	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	MnO	其他
66.39	62.77	28.86	6.36	0.66	0.25	0.52	0.13	0.45

表2 铁精粉的粒度组成(体积分数)

Table 2 Particle size composition of iron concentrate powder %

[0,45]	(45,75]	(75,150]	(150,600]
35.54	19.10	30.71	14.65



1—Fe_3O_4；2—SiO_2。

图1 铁精粉的XRD分析

Fig. 1 XRD analysis of iron concentrate powder

试验所用无烟煤主要成分如表3所示。由表3可知，无烟煤中固定碳质量分数为76.02%，灰分质量分数为12.91%，挥发分质量分数为11.07%。无烟煤中的固定碳质量分数比较高，可以作为配煤还原剂用于还原铁矿粉。

表3 煤粉的工业分析(质量分数)

Table 3 Industrial analysis of pulverized coal %

固定碳	挥发分	灰分
76.02	11.07	12.91

对试验所用的3种黏结剂(膨润土、Na_2SiO_3、HPMC)测定燃烧质量损失率，结果如表4所示。

表4 黏结剂燃烧质量损失率

Table 4 Combustion mass loss rate of binder

种类	燃烧质量损失率/%
膨润土	26.36
Na_2SiO_3	1.69
HPMC	99.15

从表4可以看出，研究使用的HPMC黏结剂的燃烧质量损失率为99.15%，而膨润土和Na_2SiO_3的燃烧质量损失率仅为26.36%和1.69%。利用膨润土和Na_2SiO_3作为黏结剂制备的铁矿球团在高温下还原后，会残留很多SiO_2和Al_2O_3杂质，降低球团品位，且使球团容易黏结在回转窑壁上，而HPMC作为有机物经高温还原后，几乎无残留杂质，可以保证球团品位。这3种黏结剂燃烧质量损失率：HPMC > 膨润土 > Na_2SiO_3，因此，黏结剂用量对球团铁品位有很大影响。

1.2 试验方法与仪器

首先将试验原料放入烘干箱中，在105 ℃下

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

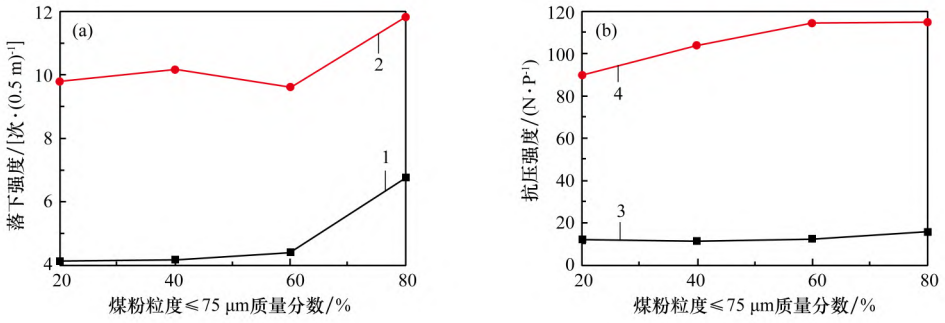
烘干 2 h，直至其质量不再变化后取出，使用筛分机进行筛分，得到不同粒径分布的试验原料。然后将煤粉、铁矿粉以碳氧摩尔比为 1∶1 分别称取铁精粉 500 g，无烟煤 124.79 g，按比例添加黏结剂混匀配加水，混合均匀后静止 3 ~ 5 min，使用对辊压球机进行球团制备，生球团的含水质量分数约为 8%，单球压球时间为 1.25 s，球团尺寸为 ∅20 mm × 13 mm。球团制备好后，随机选取 10 个球进行含碳球团落下强度测试试验(0.5 m 高)，另外选取 10 个球进行含碳球团抗压强度测试试验，并取 10 个含碳球团的平均值作为测量结果，之后将剩余的含碳球团放入通风式控温干燥箱中，在 105 ℃下烘干 4 h，再用同样的方法测其落下强度和抗压强度。

试验所用设备包括：650 mm × 500 mm × 450 mm 对辊压球机，其转速为 13 r/min，压力为 80 kPa；SBT961M 压力传感器(测含碳球团的抗压强度)，最大测量范围为 10 kN，精度 0.1 N；落下强度试验装置；通风式控温干燥箱(用于进行球团矿的干燥)，干燥的最高温度为 300 ℃。

2　结果与讨论

2.1　粒度对含碳球团的影响

在 HPMC 有机黏结剂添加量为 0.3% 的条件下，≤75 μm 粒度质量分数为粒度组成变化量，分别考察了煤粉粒度和铁精粉粒度对含碳球团的落下强度以及抗压强度的影响，试验结果分别如图 2、3 所示。

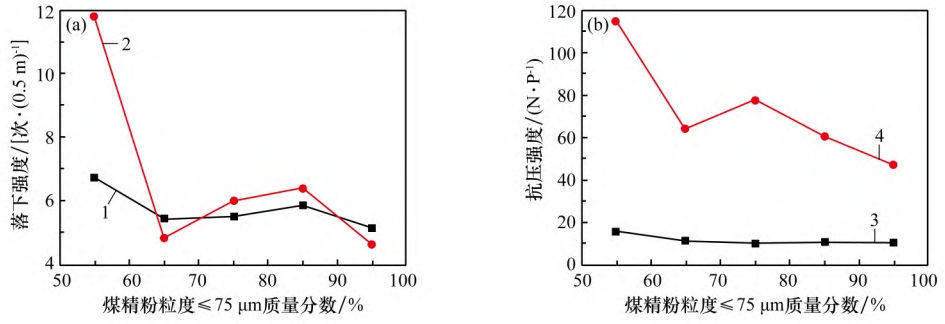


(a)　落下强度；(b)　抗压强度

1、3—湿球；2、4—干球。

图 2　煤粉粒度(≤75 μm)与落下强度和抗压强度关系

Fig. 2　Relationship between pulverized coal particle size (≤75 μm) and falling strength and compressive strength



(a)　落下强度；(b)　抗压强度

1、3—湿球；2、4—干球。

图 3　铁精粉粒度(≤75 μm)与落下强度和抗压强度关系

Fig. 3　Relationship between iron concentrate powder size (≤75 μm) and falling strength and compressive strength

从图 2 可以看出，在 HPMC 有机黏结剂添加量为 0.3% 的条件下，煤粉越细，球团的落下强度以及抗压强度越好。当≤75 μm 煤粉质量分数从 20% 增加至 80% 时，湿球落下强度从 4.13 次/(0.5 m) 增加至 6.75 次/(0.5 m)，抗压强度从 12 N/P 增加至 15.6 N/P，干球落下强度由 9.8 次/(0.5 m)

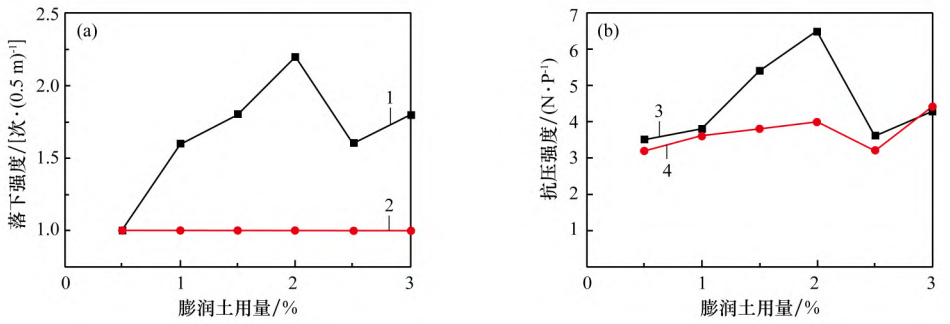
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

增加至11.8次/(0.5 m)，抗压强度由90 N/P增加至114.87 N/P。在球团压制成型过程中，细小煤粉颗粒会发生位移，填充孔隙，孔隙度缩小，致使压坯密度增加，含碳球团抗压强度增加。

矿粉预制坯具有一定强度的原因是矿粉颗粒之间的联结力作用的结果。一般来说，矿粉颗粒的外表面通常是不均匀的，凹凸不平的，通过压制，矿粉颗粒之间会因为位移或者变形而相互啮合。矿粉颗粒的形貌越复杂多样，颗粒表面越粗糙，矿粉颗粒之间的啮合就会越紧密，啮合力就会越大，压制出来的预制坯强度就越高。此外，由图3可知，当原矿粉粒度≤75 μm质量分数达95%时，湿球落下强度由6.75次/(0.5 m)降低到5.14次/(0.5 m)，抗压强度由15.6 N/P降低到10.6 N/P，干球落下强度由11.8次/(0.5 m)降低为4.6次/(0.5 m)，抗压强度由114.87 N/P降为47.2 N/P，铁矿粉越细，球团的落下强度以及抗压强度均有所降低。

2.2 膨润土用量对含碳球团的影响

当铁精粉与煤粉粒度≤75 μm质量分数分别为55%、80%时，考察了膨润土用量对含碳球团落下强度以及抗压强度的影响，试验结果如图4所示。



(a) 落下强度；(b) 抗压强度

1、3—湿球；2、4—干球。

图4 膨润土用量与落下强度和抗压强度关系

Fig. 4 Relationship between bentonite dosage and falling strength and compressive strength

膨润土是一种以蒙脱石为主要矿物成分的高分散性非金属矿物，由于蒙脱石的晶体结构特征，膨润土具有良好的吸湿性能、膨胀性能、分散性能、吸附性能、阳离子交换性能和胶体性能等。从图4可以得知，随着膨润土用量的增加，球团的湿球落下强度以及抗压强度均有所提高，干球落下强度均为1.0次/(0.5 m)，抗压强度逐渐提高。当膨润土用量由0.5%增加至2.0%时，湿球落下强度由1.0次/(0.5 m)增加至2.2次/(0.5 m)，抗压强度由3.5 N/P增加至6.5 N/P；干球落下强度为1.0次/(0.5 m)，抗压强度由3.2 N/P增加至4 N/P。

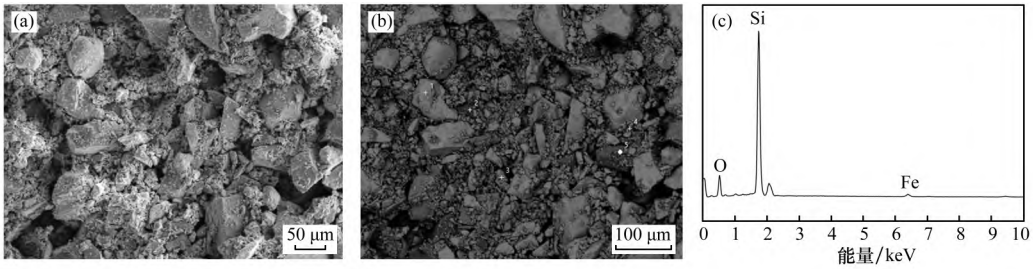
关于冶金球团用膨润土的作用机理的相关研究一直在进行中。传统的分散机理[5]认为膨润土颗粒与水接触以后会发生膨胀行为并分散呈单晶粒，与铁矿中的胶体粒子结合呈胶化体。而KAWATRA[6]则提出了膨润土纤维状结构黏结机理。膨润土在水和外部剪切力的作用下，层与层之间产生相对滑动从而形成纤维结构，纤维把颗粒连在一起，纤维结构的出现使膨润土的黏结效果得到增强。为了探究膨润土对含碳球团强度的作用机理，特选用膨润土添加量为2.0%的含碳球团进行了SEM分析，结果如图5所示。从图5(a)可明显地看到有物质缠绕在铁矿颗粒边缘，结合图5(b)、图5(c)可以得知，谱图5的Si质量分数为66.80%，所以可以判定缠绕在铁矿颗粒边缘以及周围的物质是膨润土，聚集在一起，显示出纤维网状结构，纤维结构把铁矿颗粒紧紧地黏结在一起，促使含碳球团的抗压和落下强度得到提高。

2.3 Na_2SiO_3用量对含碳球团的影响

当铁精粉与煤粉粒度≤75 μm质量分数分别为55%、80%时，考察了Na_2SiO_3用量对含碳球团落下强度以及抗压强度的影响，结果如图6所示。

从图6可以得知，当Na_2SiO_3使用量不断提升时，含碳球团的落下强度以及抗压强度均有所

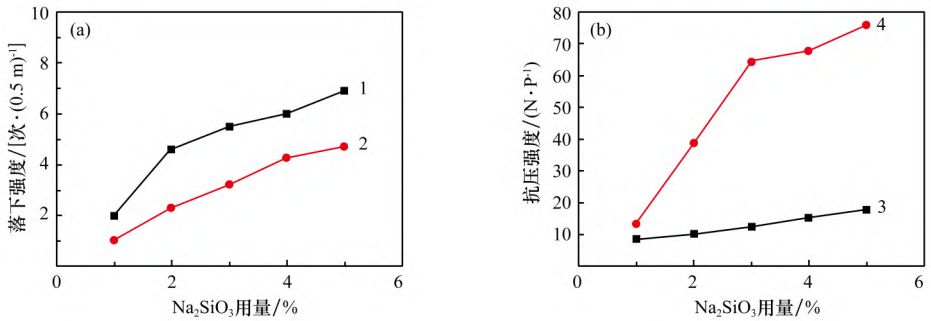
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 二次电子图像；(b) 背散射图像；(c) 谱图 5 成分

图 5　膨润土制备铁矿球团表面的 SEM

Fig. 5　SEM of iron ore pellet surface prepared by bentonite



(a) 落下强度；(b) 抗压强度

1、3—湿球；2、4—干球。

图 6　Na_2SiO_3 用量与落下强度和抗压强度关系

Fig. 6　Relationship between Na_2SiO_3 dosage and falling strength and compressive strength

提高。当 Na_2SiO_3 用量由 1.0% 增加至 2.0% 时，湿球落下强度由 2.0 次/(0.5 m) 增加至 4.6 次/(0.5 m)，抗压强度由 8.5 N/P 增加至 10.23 N/P；干球落下强度由 1 次/(0.5 m) 增加至 2.3 次/(0.5 m)，抗压强度由 13 N/P 增加至 38.67 N/P；当黏结剂用量大于 3.0% 时，含碳球团的抗压强度和落下强度提高幅度变小。

Na_2SiO_3 是一种水溶性碱金属硅酸盐，与水可发生如下反应[7]：

$$Na_2O{\cdot}nSiO_2 + mH_2O \rightarrow Na_2O{\cdot}nSiO_2{\cdot}mH_2O \quad (1)$$

$$Na_2O{\cdot}nSiO_2{\cdot}mH_2O \rightarrow 2NaOH + nSiO_2\cdot(m-1)H_2O \quad (2)$$

$$Na_2O{\cdot}nSiO_2 + CO_2 + mH_2O \rightarrow Na_2CO_3 + nSiO_2{\cdot}mH_2O \quad (3)$$

水解产物 SiO_2 与 NaOH 可以形成溶胶，与此同时，Na_2SiO_3 还可以与空气中的 CO_2 进行酸碱置换反应，沉淀 SiO_2，形成溶胶。这些以 SiO_2 凝结成核的胶体颗粒具有良好的分散性和黏附性，能够充分浸没在含碳球团的空隙中进行填充，作为中间介质，铁精矿颗粒与含碳球团中的还原剂颗粒结合在一起，形成固体膜结构，可提高含碳球团的强度。在生球阶段，Na_2SiO_3 提升含碳球团强度主要通过水解和酸碱置换反应形成溶胶，强化球团颗粒间的啮合作用和毛细作用。干燥阶段，溶胶脱水凝聚和再结晶加快 Na_2SiO_3 的硬化进程，胶结能力得到迅速提升。

2.4　HPMC 用量对含碳球团的影响

HPMC 是一种以 C、H、O 等元素组成的半人工合成的聚合化合物，由于其分子量较大、亲水性好，溶水后具有较高黏度可被用于含碳球团生产。化学结构式如图 7 所示。

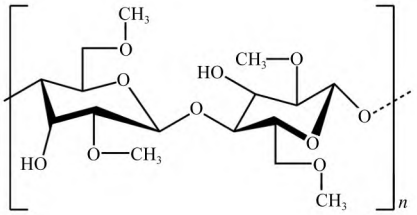


图 7　HPMC 分子结构式

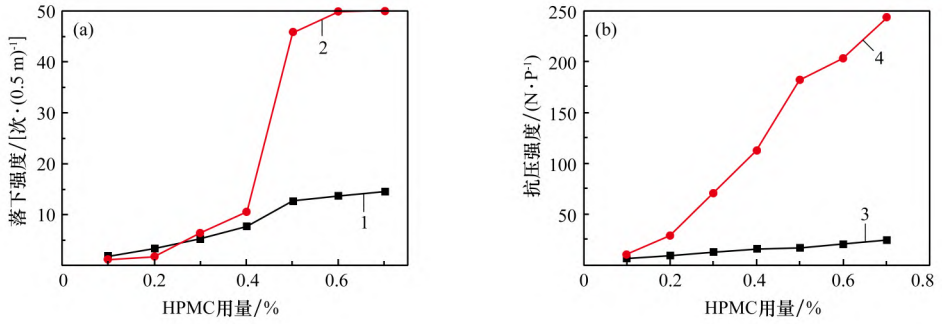
Fig. 7　HPMC molecular structure formula

当铁精粉与煤粉粒度≤75 μm 质量分数分别为 55%、80% 时，考察了 HPMC 用量对含碳球团

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

落下强度以及抗压强度的影响，结果如图8所示。

从图8可以得出，增加有机黏结剂的添加量，含碳球团的落下强度以及抗压强度均有所提高。在HPMC添加量由0.1%增加至0.5%时，湿球落下强度由1.75次/(0.5 m)增加至12.67次/(0.5 m)，抗压强度由6.8 N/P增加至17.2 N/P；干球落下强度由1.17次/(0.5 m)增加至46次/(0.5 m)，抗压强度由11.2 N/P增加至182 N/P；当HPMC添加量大于等于0.5%时，球团的抗压强度和落下强度均有大幅提高。



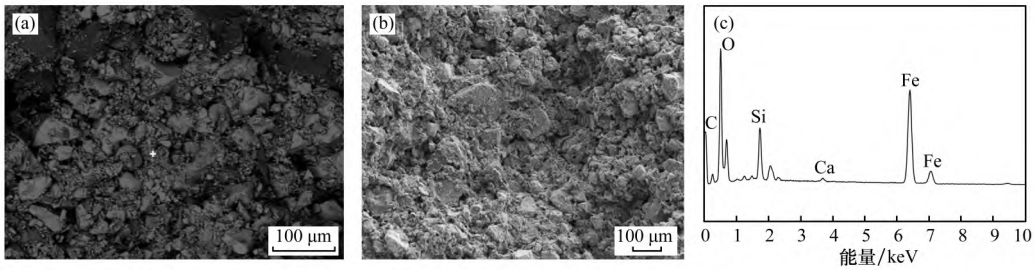
(a) 落下强度；(b) 抗压强度

1、3—湿球；2、4—干球。

图8 HPMC用量与落下强度和抗压强度关系

Fig. 8 Relationship between HPMC dosage and falling strength and compressive strength

图9是使用HPMC作为黏结剂制备的铁矿球团，其HPMC用量为0.3%，因为含碳球团含碳量比较高，难以分辨黏结剂的位置。由图9可知，中间部分C元素质量分数为7.35%，为只含C、H、O的HPMC。从图9(a)可以看出，有些HPMC附着在铁矿石颗粒的表面，有些是完全浸没在铁矿石颗粒附近，甚至可以看到有HPMC机黏结剂已经到达铁矿石颗粒的边缘。比较HPMC制备的铁矿砂颗粒和膨润土制备的铁矿砂颗粒的表面结构，可以发现这两种黏结剂在铁矿颗粒中的分布与排列是不同的。如图9(b)所示，HPMC黏附在一些细小的颗粒上，可以清楚地看到HPMC渗入到铁矿颗粒的内部，HPMC和水分子形成了一种黏稠状薄膜分布于铁精粉颗粒间，提高矿粉颗粒黏结强度。HPMC分子中含有大量的羟基、甲氧基等活性基团，并能与铁精粉表面形成离子键合，同时羟基具有亲水性，能与水分子形成氢键，提高生球强度。从HPMC的化学结构可以看出，它是一种线状长链分子，能形成发达而且连续的网状结构，使铁矿颗粒紧密地连接和包覆在一起，起到更加牢固的桥联作用，这种效用使铁矿颗粒紧密地结合在一起，进一步提高生球强度。



(a) 背散射图像；(b) 二次电子图像；(c) 谱图成分

图9 HPMC制备铁矿球团表面的SEM

Fig. 9 SEM of the surface of iron ore pellets prepared by HPMC

3 结 论

(1) 对于压球法来讲，球团强度与铁矿颗粒大小以及煤粉颗粒大小有关，球团强度随着铁矿颗粒粒度的降低而降低，随着煤粉颗粒粒度的降低而升高。

(2) 膨润土主要是通过形成纤维结构把铁矿颗粒紧密结合在一起，提高了含碳球团的抗压强

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

度和落下强度；Na_2SiO_3 主要是通过水解和酸碱置换反应形成溶胶，强化球团颗粒间的啮合作用和毛细作用，然后溶胶脱水凝聚和再结晶加快硅酸钠硬化进程，胶结能力迅速提升。

(3) HPMC 比膨润土更容易嵌入到铁矿颗粒内部，通过键合作用和胶结作用提高原料颗粒间作用力，使含碳球团具有较好的生球强度和干燥强度。

参考文献:

[1] 张元波，欧阳学臻，路漫漫，等. 腐植酸改性膨润土在铁矿球团中的应用效果[J]. 烧结球团，2018，43(4)：27－32.
ZHANG Yuanbo，OUYANG Xuezhen，LU Manman，et al. Application effect of humic acid modified bentonite binder in iron ore pellets[J]. Sintering and Pelletizing，2018，43(4)：27－32.

[2] 庞建明，潘聪超，马永宁，等. 锰矿粉冷压含碳复合球团强度影响因素的试验研究[J]. 铁合金，2020，51(2)：25－30.
PANG Jianming，PAN Congchao，MA Yongning，et al. Experimental study on influencing factors of strength of carbon-containing composite pellets in cold pressing of manganese ore powder[J]. Ferro-Alloys，2020，51(2)：25－30.

[3] 李海普，钟宏. 磁铁精矿粉造块中合成有机高分子黏结剂的研究[J]. 金属矿山，2001(11)：27－30.
LI Haipu，ZHONG Hong. Study on the synthesized organic high molecular binders in agglomeration of magnetite concentrate powder[J]. Metal Mine，2001(11)：27－30.

[4] 张振慧. 高效环保型煤及其制造方法[J]. 中外技术情报，1996(9)：17－18.
ZHANG Zhenhui. Highly efficient environment-friendly coal and its manufacturing method[J]. Chinese and Foreign Technical Information，1996(9)：17－18.

[5] 栾文楼，李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京：地质工业出版社，1998.
LUAN Wenlou，LI Minglu. Development and application of bentonite[M]. Beijing：Geological Industry Press，1998.

[6] KAWATRA S K，RIPKE S J. Laboratory studies for improving green ball strength in bentonite-bonded magnetite concentrate pellets[J]. International Journal of Mineral Processing，2003(72)：429－441.

[7] HAN H，DUAN D，YUAN P. Binders and bonding mechanism for RHF briquette made from blast furnace dust[J]. ISIJ International，2014，54(8)：1781－1789.

本刊编辑部版权许可声明

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社、万方数据电子出版社、重庆维普资讯有限公司、超星学术期刊“域出版”等第三方平台在其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊编辑出版的文章。本刊不收取版面费、专家审稿费(相关著作权许可使用费与审稿费相抵，不再另行支付)，对优质稿件支付稿酬。作者向本刊提交文章发表的行为视为同意上述许可声明，如有异议请来稿说明，本刊将作适当处理。

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