



高塑性选铁尾泥改性制备球团黏结剂的试验

许继龙¹, 张祖刚¹, 张 鑫², 张 津², 韦承志², 宋 锐²

(1. 南京宝地梅山产城发展有限公司 矿业分公司 江苏 南京 210039;

2. 中南大学 资源加工与生物工程学院 湖南 长沙 410083)

摘要: 为资源化利用铁矿选矿过程中产生的大量尾矿, 本文以某高塑性选铁尾泥为主要原料, 经过改性处理开发尾泥替代膨润土作为球团黏结剂的新技术。试验结果表明: 选铁尾泥粒度极细, 且富含黏土矿物, 小于 0.038 mm 粒级质量分数为 98.79%, 高岭石质量分数为 27.6%。采用 80% 选铁尾泥与 20% F 黏结剂共反应制备改性尾泥, 可得到性能优良的黏结剂; 改性尾泥的膨胀容由 1.9 mL/g 提升至 18 mL/g。铁精矿的比表面积对生球的质量影响显著。以某弱成球性铁精矿为研究对象, 在铁精矿的比表面积为 850 cm²/g 和最优造球工艺参数下, 添加 1% 的改性尾泥进行造球, 生球的落下强度可达 11.10 次/(0.5 m)、抗压强度可达 12.60 N/P、爆裂温度 > 500 °C, 优于同条件下 3% 膨润土用量的生球质量。选铁尾泥在焙烧过程中发生高岭石脱羟基、菱铁矿和方解石分解等反应, 影响预热球团的强度, 但改性尾泥中少量有机物的燃烧可促进次生赤铁矿的生成, 提升球团矿的强度。在预热温度为 1 050 °C、预热时间为 16 min、焙烧温度为 1 220 °C、焙烧时间为 12 min 的条件下, 预热球的强度达到 466.1 N/P, 焙烧球的抗压强度达到 2 309 N/P, 可满足工业应用的要求。

关键词: 选铁尾泥; 黏结剂; 膨胀容; 球团

中图分类号: TF046.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-8764(2025)03-0059-11

doi: 10.13403/j.sjqt.2025.03.042

Experiments on the preparation of pellet binder by modification of high-plasticity tailing mud after beneficiation

XU Jilong¹, ZHANG Zugang¹, ZHANG Xin², ZHANG Jin², WEI Chengzhi², SONG Rui²

(1. Mining Branch, Nanjing Baodi Meishan Industrial City Development Co., Ltd. Nanjing 210039, Jiangsu, China;

2. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: In order to utilize a large amount of tailings generated in the process of tailing mud after beneficiation, a new technology of replacing bentonite as a pellet binder is developed by using high-plastic tailing mud after beneficiation as the main raw material. The results show that the particle size of the tailing mud after beneficiation is very fine and rich in clay minerals, with a particle fraction less than 0.038 mm of 98.79% and a mass fraction of 27.6% of kaolinite. The modified tailings are prepared by co-reaction of 80% tailing mud after beneficiation and 20% F binders, and the binders with excellent performance could be obtained. The expansion capacity of the modified tailing mud is increased from 1.9 mL/g to 18 mL/g. The specific surface area of iron ore concentrate has a significant effect on the quality of fresh pellets. Taking a weakly spheroidizing iron concentrate as the research object, under the specific surface area of the iron concentrate of 850 cm²/g and the optimal pelletizing process parameters, adding 1% modified tailing mud for pelletizing, the fresh pellet falling strength can reach 11.10 times/(0.5 m), the compressive strength can reach 12.60 N/P, and the bursting

收稿日期: 2024-12-02; 修回日期: 2025-02-22

基金项目: 中国科协青年人才托举工程项目(YESS20220533)

作者简介: 许继龙(1986—), 男, 高级工程师, 从事矿物加工工程方面的工作。

通信作者: 张 鑫(1988—), 女, 讲师, 从事铁矿造块与矿产资源清洁高效利用方面的研究。

temperature $>500\text{ }^{\circ}\text{C}$, which is better than the fresh pellet mass of 3% bentonite under the same conditions. During the roasting process, kaolinite dehydroxylation, siderite and calcite decomposition occur, which affect the strength of the preheated pellets, but the combustion of a small amount of organic matter in the modified tailings can promote the formation of secondary hematite and improve the strength of the pellets. Under the conditions of preheating temperature of $1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C}$, preheating time of 16 min, roasting temperature of $1\ 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ and roasting time of 12 min, the strength of the preheating ball reaches 466.1 N/P, and the compressive strength of the roasting ball reaches 2 309 N/P, which can meet the requirements of industrial applications.

Key words: tailing mud after beneficiation; binders; expansion capacity; pellets

我国铁矿资源具有贫、细、杂的特点,其在选矿过程中,会产生大量的选铁尾矿^[1]。目前我国每年铁矿原矿产量约为 10 亿吨,经选铁后产生的选铁尾矿可达到 5 亿吨左右。截至 2022 年底,我国尾矿资源总量大致为 310 亿~320 亿吨,其中铁矿尾矿为 180 亿吨^[2]。尾矿的大量堆存不仅占用大量土地,其含有的重金属还会对周边土地造成严重污染,且尾矿中往往蕴含着丰富的有价金属和矿物,造成极大的资源浪费。近年来我国尾矿资源绿色利用技术取得了突飞猛进的发展。随着我国选矿尾矿综合利用程度的不断提高,通过再磨再选可实现有价金属的回收利用,大幅减少尾矿的堆存量,降低土地占用和环境污染风险。复杂矿尾泥中仍含有一定量的有价元素难以提取,如钒钛矿选铁尾泥中仍残留一定量的钒、白云鄂博矿尾泥中仍残留一定量的稀土元素等。这些尾矿目前主要通过复垦、矿山回填等方式进行堆存,待未来选矿技术成熟后进一步综合利用^[3-5]。

矿物经过多次再磨再选,最终尾矿的粒度也越来越细。尾泥由于粒度极细、塑性较强,其在尾矿库堆存过程中导致库面常年处在流塑状态,带来了安全问题。实际生产中,需要对尾泥表面进行固化,并通过其他方式进一步消纳^[6]。一般的铁尾矿在综合利用后,剩余的有价金属已低于临界品位,没有太大的利用价值^[7-8]。剩余的尾泥多为黏土矿物,可以用于制备混凝土、陶瓷等建筑材料^[9-10]。梅山矿业湿尾矿包含磨选后湿尾矿和重选湿尾矿,这两种尾矿混合称为综合尾矿^[11-12]。按年入选原矿 500 万吨计,年产生重选湿尾矿 60 万~65 万吨,年产生磨选后湿尾矿 120 万~135 万吨。这两种尾矿的矿物成分类似,铁矿物主要为赤褐铁矿和菱铁矿组成,少量黄铁矿、磁铁矿,微量褐铁矿;脉石矿物主要为碳酸

盐(白云石、方解石)、石英、高岭石、长石、透辉石、石榴石和磷灰石等。磨选后湿尾矿是磨矿浮选—磁选后的尾矿,铁矿物多呈连生体形态赋存在尾矿中,TFe 质量分数为 19%~22%,塑性指数值为 10~12。重选湿尾矿由预选后洗矿产生,主要为井下原生泥,其高岭石含量较高,铁品位偏低,黏土矿物含量高,TFe 质量分数为 13%~15%,塑性指数值为 15~17。

由于选铁尾泥粒度极小,其在球团制备过程中可与铁精矿形成粒度级配,有效填充铁矿颗粒间的裂隙,提升球团强度;另一方面尾泥本身以高塑性的黏土矿物为主,在造球过程中能够起到良好的黏结效果,可有效替代膨润土;同时尾泥本身含有一定的含铁矿物,能够有效减少使用膨润土对降低球团矿铁品位的不利影响。为实现选铁尾泥的有效利用,本文以梅山高塑性选铁尾泥为研究对象,在查明尾泥基本物化性能的基础上,开发尾泥改性制备球团黏结剂的新技术,为选铁尾泥资源化应用提供新的途径。

1 原料性能与试验方法

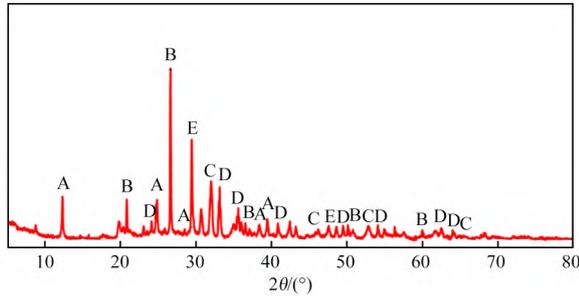
1.1 原料性能

(1) 选铁尾泥。本研究所用选铁尾泥为重选湿尾,塑性指数值为 15~17,黏性大、粒度细,是制备黏结剂的理想原料。按照相关国家标准,采用化学分析法测定选铁尾泥的化学组成。其化学成分如表 1 所示,物相组成如图 1 所示。由表 1 可知,选铁尾泥的主要化学组成为 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 CaO ,其质量分数分别为 32.20%、18.76%、14.22% 和 11.55%。相比于膨润土,选铁尾泥的硅含量较低、铁含量较高。此外,尾泥的烧损为 15.05%。由图 1 可知,选铁尾泥主要由

表1 选铁尾泥主要化学成分和烧损(质量分数)

Table 1 Main chemical composition and losses on ignition of the tailing mud after beneficiation

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P	S	烧损
32.20	14.22	18.76	11.55	2.77	1.76	0.29	0.34	0.90	15.05



A—高岭石; B—石英; C—菱铁矿;
D—赤铁矿; E—方解石。

图1 选铁尾泥的X射线衍射图

Fig. 1 XRD pattern of the tailing mud after beneficiation
高岭石 [Al₂Si₂O₅(OH)₄, 27.6%]、石英 (SiO₂, 24.0%)、菱铁矿 (FeCO₃, 20.8%)、赤铁矿 (Fe₂O₃, 14.4%)、方解石 (CaCO₃, 13.3%) 组成。因此,尾泥的烧损主要是因为含有菱铁矿、方解石等碳酸盐物相。

由于缺少采用选铁尾泥制备球团所需黏结剂的质量指标要求,本文参考膨润土的物化性能测试方法,对尾泥以及改性后尾泥的质量指标进行评价。尾泥及作为对照试验的膨润土的理化性能指标如表2所示。由表2可知,尾泥的吸蓝量为11.80 g/(100 g);蒙脱石的质量分数根据吸蓝量估算,为26.70%,该值与XRD半定量分析得到的高岭石质量分数相近。高岭石是尾泥中起黏结作用的主要成分。参考《膨润土》(GB/T 20973—2020),尾泥的膨胀容为1.90 mL/g,远低于冶金球团用膨润土的质量指标要求。此外,尾泥的胶质价为38.80%,2 h吸水率为174.20%。由于尾

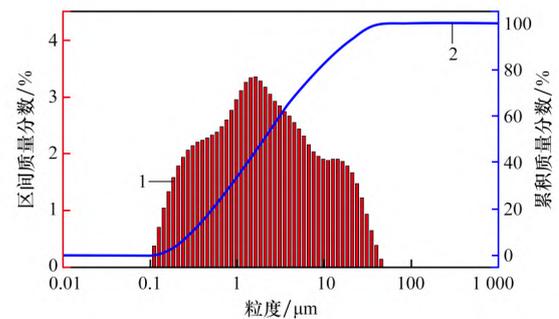
表2 选铁尾泥和膨润土的理化性能

Table 2 Physical and chemical properties of the tailing mud after beneficiation and bentonite

原料名称	吸蓝量/[g·(100 g) ⁻¹]	蒙脱石质量分数/%	膨胀容/(mL·g ⁻¹)	胶质价/%	2 h吸水率/%
选铁尾泥	11.80	26.70	1.90	38.80	174.20
膨润土	24.00	54.30	8.50	85.00	224.90

泥内可持水物相含量低,因此吸水率较低。而作为参照试验的膨润土,其各项理化性能指标均优于未改性的选铁尾泥,其膨胀容为8.50 mL/g。本文主要以膨胀容的变化值作为尾泥改性效果的主要评价依据。

进一步对选铁尾泥的粒度组成进行分析,如图2所示。由图2可见,尾泥的粒度极细,D₅₀为2.017 μm、D₉₀为16.590 μm、D₉₉为36.866 μm(D₅₀、D₉₀、D₉₉分别为样品的粒度累积质量分数分别达到50%、90%、99%时所对应的粒度),<0.038 mm 粒级质量分数为98.79%。极细的颗粒有利于梅山尾泥与改性剂充分反应,同时有利于梅山尾泥在铁精矿中分散,起到良好的黏结效果。选铁尾泥的微观形貌如图3所示。由图3可知,选铁尾泥粒度较小,颗粒呈不规则状,表面粗糙,微细颗粒黏附在较大颗粒上。



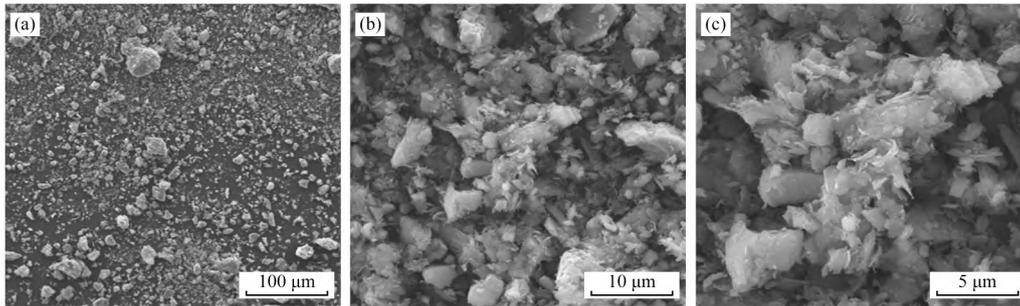
1—区间质量分数; 2—累积质量分数。

图2 选铁尾泥的激光粒度分析结果

Fig. 2 Laser particle size analysis results of the tailing mud after beneficiation

(2) 铁精矿。试验使用的铁精矿由梅山矿业提供,其化学组成如表3所示。由表3可见,铁精矿的TFe、FeO、SiO₂、CaO质量分数分别为57.40%、21.42%、6.35%、2.86%,且脉石成分含量偏高,烧损为3.24%。

进一步分析铁精矿的物相和粒度组成,结果如图4、5所示。由图4可知,该铁精矿的主要物相组成为磁铁矿、赤铁矿、石英。由图5可知,铁精矿的粒度分布较宽,D₁₀为5.240 μm,D₅₀为



放大倍数: (a) 500; (b) 5 000; (c) 10 000

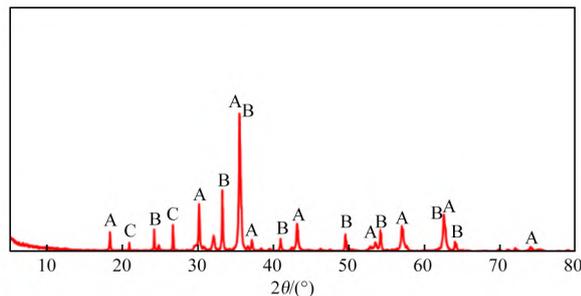
图 3 选铁尾泥的微观形貌

Fig. 3 Micro-structure of the tailing mud after beneficiation at different magnifications

表 3 铁精矿的主要化学成分和烧损(质量分数)

Table 3 Main chemical composition and losses on ignition of the iron concentrates

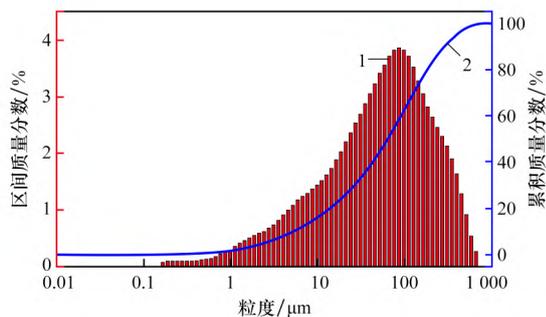
TFe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	P	S	烧损
57.40	21.42	6.35	2.86	1.06	1.19	0.15	0.11	0.14	0.06	0.03	0.40	3.24



A—磁铁矿; B—赤铁矿; C—石英。

图 4 铁精矿的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD pattern of the iron ore concentrates



1—区间质量分数; 2—累积质量分数。

图 5 铁精矿的激光粒度分析结果

Fig. 5 Laser particle size analysis results of the iron ore concentrates

6.040 μm, D_{90} 为 288.192 μm, <0.075 mm 粒级质量分数为 55.85%, 说明梅山铁精矿的粒度较粗, 需要进一步经过预处理才能用于造球。

铁精矿的静态成球性能如表 4 所示。试验所用铁精矿的比表面积仅为 555 cm²/g, 铁精矿的最

大毛细水为 1.19%, 最大分子水为 2.53%, 毛细水迁移速率为 5.58 mm/min, 静态成球指数为 0.24, 说明该铁精矿的成球性能较差。

表 4 铁精矿的比表面积和静态成球性能

Table 4 The specific surface area and static pelletizing performance of iron concentrates

比表面积/ (cm ² ·g ⁻¹)	最大毛 细水/%	最大分 子水/%	毛细水迁移速率/ (mm·min ⁻¹)	静态成 球指数
555	1.19	2.53	5.58	0.24

(3) 改性剂。试验研究所用改性剂为 F 黏结剂和聚合物。F 黏结剂是一种以低阶煤为原料、经碱氧激发制备而成的复合黏结剂; 聚合物为聚丙烯酰胺。

1.2 试验方法

选铁尾泥改性试验: 将选铁尾泥、F 黏结剂和聚合物以不同质量配比和不同改性方式进行混匀, 其中 F 黏结剂为内配, 聚合物为外配; 在室温条件下将混合物堆积发酵 24 h, 即得新型黏结剂。

造球试验: 每次取 4 kg 铁精矿, 根据试验设定比例配加一定用量的黏结剂。造球试验在圆盘造球机中进行, 其主要技术参数: 直径为 1 000 mm, 转速为 20 r/min, 边高为 250 mm, 圆盘倾角为 45°。采用人工方式进行筛分, 将 10~16 mm 的生球作为合格生球。取样测定合格生球的抗压强度、落下强度、爆裂温度和水分, 将其余生球干燥后

作为球团焙烧试验的样品。

氧化焙烧试验:在双温区卧式管状电炉中进行球团焙烧试验(炉膛直径为50 mm)。将合格生球首先置于105℃的烘箱中进行干燥,随后将干燥后的生球装入瓷舟中,按设定的预热焙烧制度进行试验,按照《高炉和直接还原用铁球团矿抗压强度的测定》(GB/T 14201—2018)测定焙烧后球团的抗压强度。

2 试验结果及讨论

2.1 选铁尾泥改性试验

2.1.1 物料配比的影响

以选铁尾泥为原料、F黏结剂或聚合物为改性剂,分别考查改性剂种类及用量对改性后尾泥理化性能的影响。试验结果如表5所示。由表5可知,在选铁尾泥中添加F黏结剂后,改性尾泥的膨胀容明显提升,但是随着F黏结剂配比的增加,膨胀容的提升幅度减小。由于F黏结剂以有机物为主体,且自身的吸水性较弱,胶质价和吸水率有所下降,最优的F黏结剂添加量为20%,此时,尾泥的膨胀容由1.9 mL/g增加至7.2 mL/g。聚合物的添加可以提升改性尾泥的胶质价,100%

的尾泥外配2%的聚合物,胶质价由38.8%提升至45%。在尾泥与F黏结剂质量配比为8:2的条件下,外配1%的聚合物,改性尾泥的胶质价由13%提升至18.5%,但是膨胀容由7.2 mL/g降低至3.5 mL/g。整体来看,改性后尾泥的2 h吸水率下降,尤其在仅添加聚合物的条件下,外配2%聚合物,尾泥的2 h吸水率由174.20%降低至95.91%。

2.1.2 改性方式的影响

固定尾泥与F黏结剂的质量配比为8:2,进一步考查改性方式对尾泥理化性能的影响。试验结果如表6所示。其中:直接加入F是指将F黏结剂与尾泥按照一定的质量配比直接混匀;共反应是指将制备F黏结剂的原料(碱和褐煤)与尾泥按照一定的质量配比混匀,在室温条件下共反应改性尾泥。由表6可知,改性方式对尾泥的膨胀容影响显著,而对其他理化性能指标的影响不大。在尾泥、褐煤与碱液混合共反应条件下,尾泥的膨胀容由未改性时的1.9 mL/g提升至18 mL/g。

2.2 选铁尾泥作用下铁精矿的造球性能

2.2.1 原料预处理方式对生球质量的影响

固定混合料水分为7.5%、膨润土用量为2%、造球时间为12 min,通过实验室高压辊磨对混合

表5 改性剂种类及用量对尾泥理化性能的影响

Table 5 Effect of modifying agent types and dosages on the properties of the tailing mud

尾泥	原料用量/%		膨胀容/ (mL·g ⁻¹)	胶质价/ %	2 h 吸水率/%	吸蓝量/ [g·(100 g) ⁻¹]	蒙脱石 (质量分数)/%
	F黏结剂	聚合物					
100	0	0	1.9	38.8	174.20	11.80	26.70
100	0	2	2.0	45.0	95.91	11.02	24.94
80	20	0	7.2	13.0	101.67	10.53	23.82
80	20	1	3.5	18.5	101.89	10.97	24.81
80	20	2	2.8	19.0	100.44	10.96	24.80
70	30	0	5.3	12.5	125.41	10.01	22.65
60	40	0	3.8	11.0	115.38	9.51	21.51

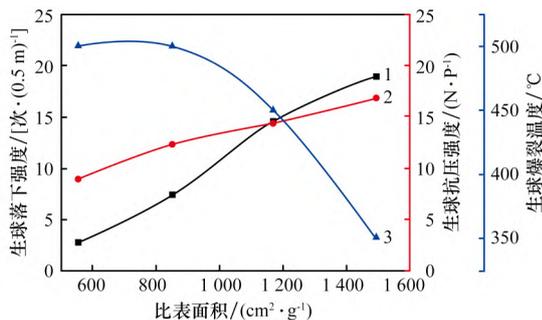
注:蒙脱石质量分数根据吸蓝量进行估算。

表6 改性方式对尾泥理化性能的影响

Table 6 Effect of modification methods on the properties of the tailing mud

尾泥	原料用量/%		改性方式	膨胀容/ (mL·g ⁻¹)	胶质价/ %	2 h 吸水率/%	吸蓝量/ [g·(100 g) ⁻¹]	蒙脱石 (质量分数)/%
	F黏结剂	聚合物						
100	0	0	—	1.9	38.8	174.2	11.80	26.70
80	20	0	直接加入F	7.2	13.0	101.67	10.53	23.82
		0	共反应	18.0	14.0	96.37	11.01	24.91

料进行预处理,考查不同辊磨次数下混合料比表面积对生球质量的影响。试验结果如图 6 所示。由图 6 可知,混合料比表面积对生球质量影响显著。当铁精矿未经高压辊磨处理时,混合料比表面积仅为 $555 \text{ cm}^2/\text{g}$,生球的落下强度仅为 2.7 次/(0.5 m)、抗压强度仅为 8.9 N/P;当经过 1 次高压辊磨后,混合料比表面积提升至 $850 \text{ cm}^2/\text{g}$,生球的落下强度提升至 7.4 次/(0.5 m)、抗压强度提升至 1.3 N/P;继续增加高压辊磨次数,混合料比表面积进一步提升至 1 170、1 492 cm^2/g ,生球的落下强度和抗压强度虽能进一步提升,但爆裂温度显著下降。因此适宜的原料预处理方式为高压辊磨 1 次,控制混合料的比表面积至 $850 \text{ cm}^2/\text{g}$ 左右。



1—落下强度; 2—抗压强度; 3—爆裂温度。

图 6 混合料比表面积对生球质量指标的影响

Fig. 6 Effect of specific surface areas on the qualities of the green pellets

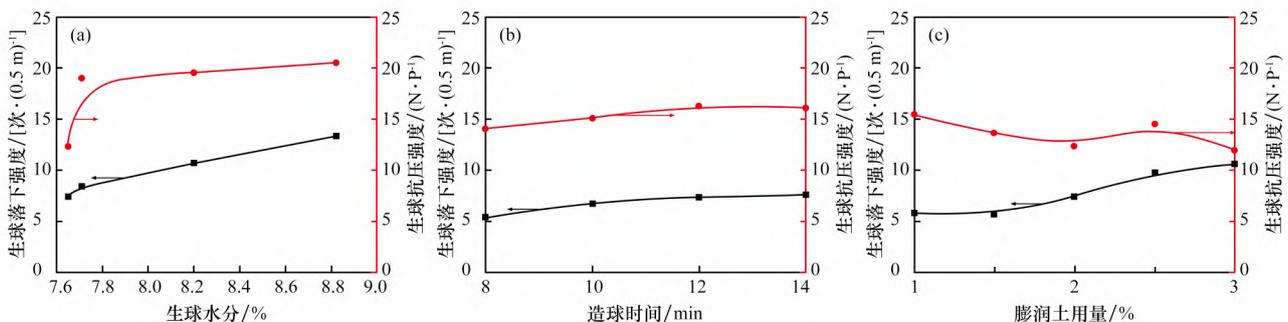
2.2.2 造球工艺参数对生球质量的影响

固定造球混合料水分为 7.5%、原料预处理方式为实验室高压辊磨 1 次,控制混合料的比表面积至 $850 \text{ cm}^2/\text{g}$ 左右,分别考查生球水分、造球时间和膨润土用量对生球质量的影响。试验结果如图 7 所示。由图 7(a) 和 7(b) 可知,适当提高生球

水分或延长造球时间均有利于生球质量的提升,且生球水分应不低于 7.7%。由图 7(c) 可知,随着膨润土用量的提升,生球的落下强度明显提高,抗压强度基本保持稳定。当膨润土用量从 1.0% 增加至 2.0%,生球的落下强度由 5.8 次/(0.5 m) 提升至 7.4 次/(0.5 m)。不同造球工艺参数下生球爆裂温度均在 500 °C 以上。综合可知,适宜的造球工艺参数为生球水分质量分数 $\geq 7.7\%$ 、造球时间 $\geq 10 \text{ min}$ 、膨润土添加量 $\geq 2\%$ 。

2.2.3 黏结剂对生球质量的影响

固定原料预处理方式为高压辊磨 1 次、造球时间为 12 min、混合料水分为 7.0%~7.5%、黏结剂添加量为 1%,进一步研究以尾泥或改性尾泥为黏结剂时黏结剂种类对生球质量的影响。试验结果如表 7 所示。由表 7 可见,当以 100% 尾泥为原料制备黏结剂(1[#]黏结剂)时,生球的落下强度为 4.20 次/(0.5 m),低于 1% 膨润土添加量条件下生球的落下强度,且此时生球的爆裂温度较低,这是因为尾泥中含有菱铁矿、方解石等物相,在加热过程中碳酸盐的分解对球团的热性能不利。当以尾泥和 F 黏结剂为原料制备黏结剂(2[#]~4[#]黏结剂)时,生球的落下强度和爆裂温度均得到提升;以 2[#]黏结剂制备的生球质量与 1.5%~2.0% 膨润土用量时制备的生球质量相当。当尾泥中仅添加聚合物(7[#]黏结剂)时,制备的生球质量指标并未得到改善;当以尾泥、F 黏结剂和聚合物为原料制备黏结剂(5[#]和 6[#]号黏结剂)时,生球的落下强度略有提升,但爆裂温度下降。由此可知,当尾泥和 F 黏结剂的质量配比为 8:2 时,生球的质量指标最优,此时对应的黏结剂的膨胀容最大。



(a) 造球水分; (b) 造球时间; (c) 膨润土用量

图 7 造球工艺参数对生球质量指标的影响

Fig. 7 Effect of pelletizing parameters on the qualities of the green pellets

表 7 黏结剂对生球质量的影响

Table 7 Effect of binders on the qualities of the green pellets

黏结剂种类	原料用量 / %			混合料水分 / %	生球水分 / %	生球落下强度 / [次 · (0.5 m) ⁻¹]	生球抗压强度 / (N · P ⁻¹)	生球爆裂温度 / °C
	尾泥	F 黏结剂	聚合物					
1 [#]	100	0	0	7.37	7.39	4.20	18.04	450
2 [#]	80	20	0	7.39	7.85	6.60	15.90	>500
3 [#]	70	30	0	7.07	7.98	6.40	15.26	>500
4 [#]	60	40	0	7.35	7.77	5.90	15.51	>500
5 [#]	80	20	1	7.31	7.90	6.90	16.07	480
6 [#]	80	20	2	7.25	7.82	6.70	15.88	480
7 [#]	100	0	2	7.23	7.59	4.40	17.86	450

进一步在 80% 尾泥 + 20% F 黏结剂的配比条件下, 考查尾泥改性方式及黏结剂添加量对生球质量的影响。试验结果如表 8 所示。由表 8 可见, 在相同黏结剂用量条件下, 共反应所得黏结剂(8[#]黏结剂)制备的生球质量明显提升; 在 1% 添加量下, 生球的落下强度达 11.10 次 / (0.5 m), 优于同条件下 3% 膨润土用量的生球质量; 继续增加黏结剂用量, 生球的质量得到进一步提升。

2.3 选铁尾泥作用下球团的氧化焙烧制度

2.3.1 预热制度对预热球团强度的影响

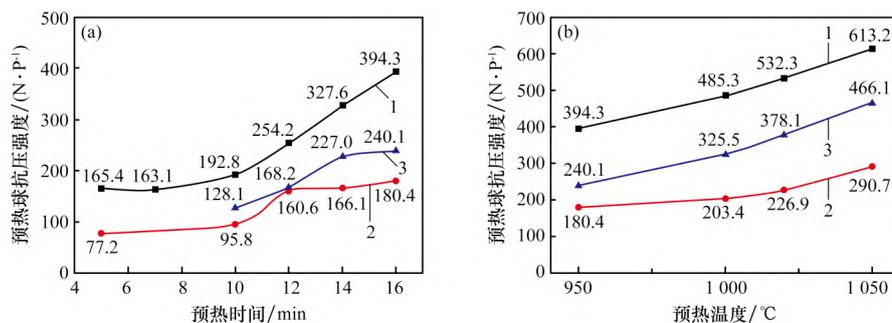
固定预热温度为 950 °C, 考查不同黏结剂

(2% 的膨润土、1% 的 1[#]黏结剂、1% 的 8[#]黏结剂) 作用下, 预热时间对预热球团抗压强度的影响。试验结果如图 8(a) 所示。由图 8(a) 可见, 当预热时间由 5 min 延长至 16 min 时, 预热球团的抗压强度不断增大。在相同预热条件下, 预热球团的抗压强度: 2% 膨润土球团 > 1% 改性尾泥球团 > 1% 选铁尾泥球团。当预热时间为 16 min 时, 膨润土球团、改性尾泥球团、尾泥球团的抗压强度最高分别达到 394.3、240.1、180.4 N/P。由于梅山精矿中含有约 10% 的赤铁矿, 预热所需要的温度比单一的磁铁精矿更高, 在当前温度下进一

表 8 黏结剂改性方式对生球质量的影响

Table 8 Effect of modification methods on the qualities of the green pellets

黏结剂种类	改性方式	黏结剂用量 / %	混合料水分 / %	生球水分 / %	生球落下强度 / [次 · (0.5 m) ⁻¹]	生球抗压强度 / (N · P ⁻¹)	生球爆裂温度 / °C
		2	7.26	8.09	25.60	15.89	>500
2 [#]	直接加入	1	7.39	7.85	6.60	15.90	>500
	F 黏结剂	2	7.21	7.81	15.70	14.45	>500



(a) 预热时间; (b) 预热温度

1—膨润土; 2—尾泥(1[#]黏结剂); 3—改性尾泥(8[#]黏结剂)。

图 8 预热制度对预热球团抗压强度的影响

Fig. 8 Effect of preheating parameters on the qualities of the preheated pellets

步延长时间, 预热球的强度也难以达标, 因此需要进一步提高预热温度。

固定预热时间为 16 min, 考查预热温度对预热球团抗压强度的影响。试验结果如图 8(b) 所示。由图 8(b) 可知, 当预热温度由 950 °C 升高至 1 050 °C 时, 预热球团的抗压强度得到显著提升。在相同预热条件下, 预热球团的抗压强度排序: 2% 膨润土球团 > 1% 改性尾泥球团 > 1% 尾泥球团。当预热温度为 1 050 °C 时, 膨润土球团、改性尾泥球团、尾泥球团的抗压强度最高分别达到 61.2、466.1、290.7 N/P。在该预热条件下, 膨润土球团和改性尾泥球团的抗压强度均已达到链算机一回转窑工业应用的标准, 未改性尾泥球团的抗压强度仍无法达标。

2.3.2 焙烧制度对焙烧球团强度的影响

固定预热温度为 1 050 °C、预热时间为 16 min, 进一步研究焙烧条件对焙烧球团抗压强度的影响。试验结果如图 9 所示。由图 9 可知, 升高焙烧温度或延长焙烧时间, 焙烧球团的抗压强度均可得到显著提升。在相同焙烧条件下, 焙烧球团的抗压强度: 2% 膨润土球团 > 1% 改性尾泥球团 > 1% 尾泥球团。当焙烧温度为 1 220 °C、焙烧时间为 12 min 时, 膨润土球团、改性尾泥球团、尾泥球团的抗压强度达到 2 996、2 309、1 589 N/P。随着焙烧温度进一步升高到 1 240 °C, 添加膨润土、改性尾泥和选铁尾泥的焙烧球团的抗压强度分别可达到 4 276、3 241、2 460 N/P。对膨润土球团和改性尾泥球团而言, 在焙烧温度为 1 220 °C、焙烧时间为 12 min 条件下焙烧球团的抗压强度已满

足工业应用要求, 在焙烧温度为 1 240 °C 条件下可进一步缩短焙烧时间。对未改性尾泥球团而言, 在焙烧温度为 1 240 °C、焙烧时间为 12 min 条件下焙烧球团的抗压强度也可满足工业应用要求。

在不同黏结剂(2%的膨润土、1%的 1[#]黏结剂、1%的 8[#]黏结剂)条件下, 进一步对比焙烧温度为 1 240 °C、焙烧时间为 14 min 时球团的矿相结构, 如图 10 所示。由图 10 可知, 膨润土球团、尾泥球团、改性尾泥球团的抗压强度分别已达 4 413、2 940.1、3 300 N/P。相对于膨润土球团, 尾泥球团中铁晶粒之间的孔隙更窄, 其尺寸明显较小; 此外, 改性尾泥球团的孔隙分布更加均匀。

为查明添加选铁尾泥后预热和焙烧球团强度相较于使用膨润土时明显下降的原因, 考虑到选铁尾泥中含有较多的高岭石、菱铁矿、方解石等物相, 采用热重分析仪对选铁尾泥在空气气氛下的热性能进行分析。其 TG-DSC 曲线如图 11 所示。由图 11 可见, 在 30 ~ 1 000 °C 的温度范围内, 选铁尾泥的总失重率为 14.86%, 这与表 1 中的烧损值相近。从 DTG 曲线可以看出, 选铁尾泥在加热过程中有 3 个较为明显的失重峰: 在 30 ~ 159.94 °C 范围内, 对应的失重率为 2.95%, 此时主要是选铁尾泥中自由水和吸附水的脱除, DSC 曲线出现吸热峰; 在 159.94 ~ 427.36 °C 范围内, 菱铁矿分解失重、新生亚铁的氧化增重同时发生, 尾泥的失重率为 1.26%, 且 DSC 曲线中有较宽的放热峰; 随着温度升高到 427.36 ~ 641.96 °C, 此时的失重以高岭石脱羟基为主; 在 641.96 ~ 802.70 °C 温度范围内, DSC 曲线有一个尖锐的吸热峰, 此时方

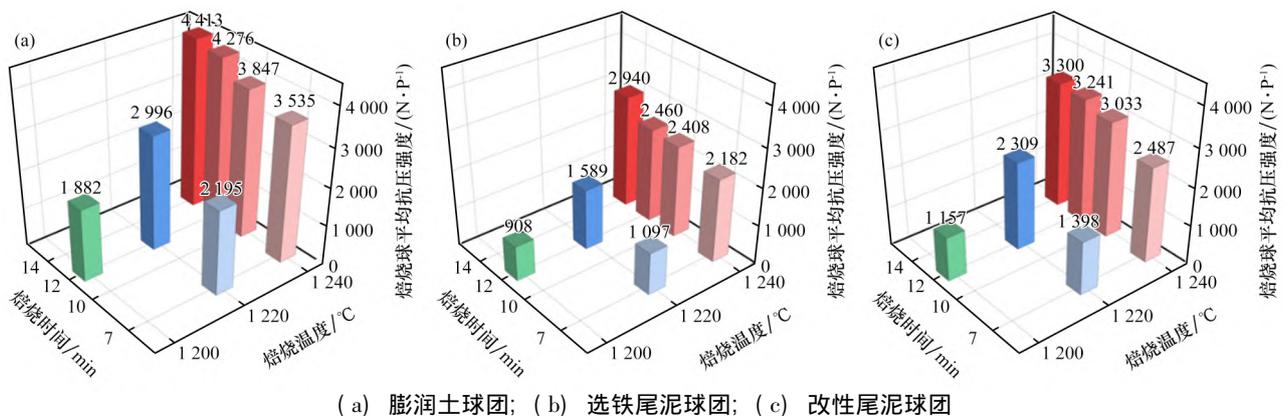
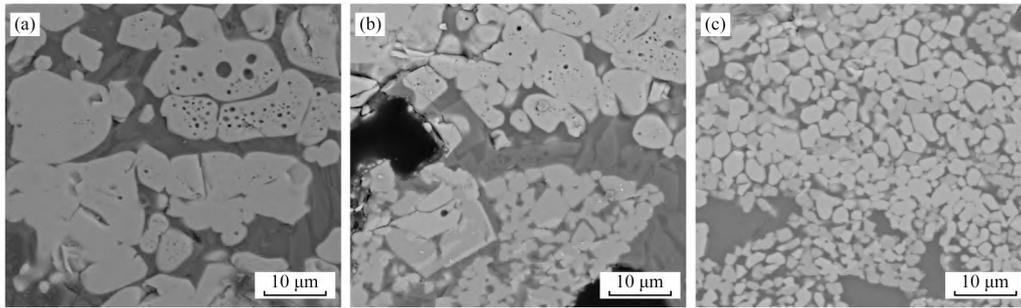


图 9 焙烧制度对焙烧球性能指标的影响

Fig. 9 Effect of roasting parameters on the qualities of the roasted pellets



(a) 膨润土; (b) 尾泥; (c) 改性尾泥

图 10 成品球团矿的微观结构

Fig. 10 Micro-structure of the roasted pellets with different binders

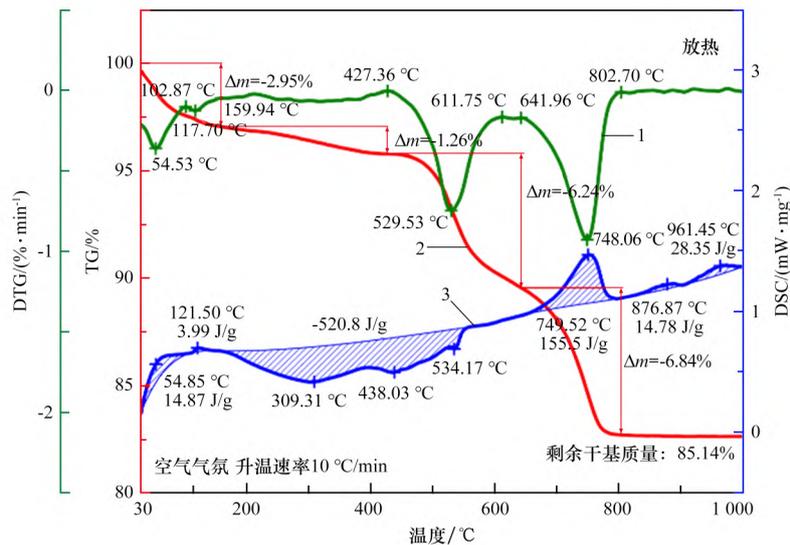
1—DTG; 2—TG; 3—DSC; Δm —质量损失。

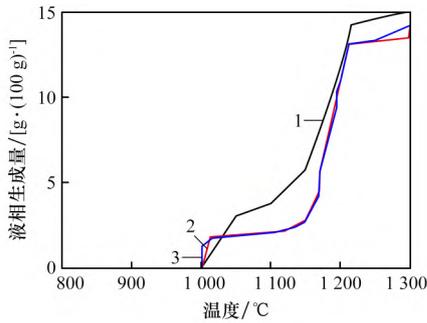
图 11 选铁尾泥的 TG-DSC 曲线

Fig. 11 TG-DSC curves of the tailing mud after beneficiation

解石发生分解, 对应的失重率为 6.84%。此外, 在 802.70 ~ 1 000 °C 范围内有两个小的放热峰, 对应的峰值温度分别为 876.87 °C 和 961.45 °C。结合图 1 铁精矿的物相分析结果可知, 这主要是由石英晶型转变引起的。铁矿球团主要通过 Fe_2O_3 再结晶的方式进行固结, 然而, 梅山铁精矿粒度整体较大, 球团中铁矿颗粒的接触面积较小, Fe_2O_3 通过固相扩散发生再结晶的传质条件较差, 菱铁矿、高岭石、方解石等物相的分解将导致球团中孔隙率增加, 铁矿颗粒之间的固相传质条件将进一步恶化。此外, 分解产生的气体产物阻碍氧气向球团内部扩散, 将对磁铁矿的氧化产生不利影响。

通过 FactSage 热力学计算软件对添加不同黏结剂时球团的液相生成量进行计算。试验结果如图 12 所示。由图 12 可见, 在不同黏结剂作用下,

梅山铁精矿球团的液相开始生成温度均约为 1 000 °C, 且在预热焙烧温度条件下, 膨润土球团的液相生成量整体略高于添加选铁尾泥和改性尾泥的球团, 而对于添加选铁尾泥和改性尾泥的球团, 其液相生成量差距不大。由于球团孔隙率较高, 液相量的增加将有利于 Fe_2O_3 再结晶的进行, 因此, 在以膨润土为黏结剂时, 球团内 Fe_2O_3 的颗粒尺寸较大, 且抗压强度均显著高于添加选铁尾泥和改性尾泥的球团。选铁尾泥在改性后, 其中的少量有机物在焙烧过程中燃烧, 导致球团中产生局部还原气氛, 球团中的原生赤铁矿先还原再氧化生成活性更高的次生赤铁矿, 从而促进 Fe_2O_3 再结晶的进行。因此, 相比尾泥球团矿, 改性尾泥球团矿的强度得到提升。



1—2% 膨润土; 2—1% 选铁尾泥; 3—1% 改性尾泥。

图 12 黏结剂种类对球团液相生成量的影响

Fig. 12 Effect of binders on the liquid amount of the pellets

3 结论

(1) 梅山选铁尾泥富含高岭石, 粒度极细。以此尾泥为原料, 通过添加 F 黏结剂或聚合物改性剂共反应制备改性尾泥。最优的配比为 80% 尾泥 + 20% F 黏结剂。将尾泥、褐煤与碱液混合共反应, 改性后黏结剂的膨胀容得到了显著提升, 可达到 18 mL/g。

(2) 混合料比表面积对生球落下强度和抗压强度的影响最为显著, 推荐造球工艺参数为生球水分质量分数 $\geq 7.7\%$ 、造球时间 ≥ 10 min、膨润土添加量 $\geq 2\%$ 、混合料比表面积为 $850 \text{ cm}^2/\text{g}$ 左右。在最优造球工艺参数下, 添加 1% 的改性尾泥作为黏结剂, 生球的落下强度可达到 11.10 次/(0.5 m), 优于同条件下 3% 膨润土用量的生球质量。

(3) 焙烧过程中选铁尾泥发生高岭石脱羟基、菱铁矿和方解石分解等反应。使用未改性的尾泥作为黏结剂时, 预热球团的强度难以达标。改性尾泥中少量有机物在燃烧过程中产生局部还原气氛, 有利于次生赤铁矿的生成, 从而提升球团矿的强度。以改性尾泥作为黏结剂时, 适宜的预热焙烧制度: 预热温度为 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ 、预热时间为 16 min; 焙烧温度为 $1220 \text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间为 12 min 或焙烧温度为 $1240 \text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间为 7 min。在该条件下, 膨润土球团和改性尾泥球团强度均可达到链磨机一回转窑工业应用的标准。相较于膨润土球团, 改性尾泥球团的热工制度需要更高的预热、焙烧温度和时间。考虑工业应用的经济性, 其可与少量优质膨润土复配使用。

参考文献:

- [1] 尹琛, 白丽梅, 李绍英, 等. 铁尾矿综合利用研究进展 [J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(6): 41-53.
YIN Chen, BAI Limei, LI Shaoying, et al. Research progress of comprehensive utilization of iron tailings [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(6): 41-53.
- [2] 杜鑫, 傅国辉, 褚会超, 等. 铁尾矿特性分析及其利用技术现状和展望 [J]. 中国矿业, 2024, 33(2): 115-124.
DU Xin, FU Guohui, CHU Huichao, et al. Characteristics analysis of iron tailings and current status and prospects of its utilization technology [J]. China Mining Magazine, 2024, 33(2): 115-124.
- [3] 罗嘉欣, 唐敏, 付嘉豪. 我国钒钛磁铁矿尾矿综合利用现状 [J/OL]. 矿产综合利用, 2024: 1-14. (2024-12-09). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20241209.1502.002.html>.
LUO Jiaxin, TANG Min, FU Jiahao. Current status and research progress of comprehensive utilization of vanadium-titanium magnetite tailings in China [J/OL]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024: 1-14. (2024-12-09). <https://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.TD.20241209.1502.002.html>.
- [4] 周延. 从白云鄂博稀土铁矿选铁尾矿中提取铁和稀土的应用基础研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2021.
ZHOU Yan. Applied fundamental study on extraction of iron and rare earth from iron tailings of Bayan Obo rare earth iron ore [D]. Shenyang: Northeastern University, 2021.
- [5] 秦玉芳, 马莹, 李娜. 白云鄂博尾矿库及其资源利用研究概况 [J]. 矿产综合利用, 2020(6): 100-109.
QIN Yufang, MA Ying, LI Na. Research overview of Bayan Obo tailings pond and its resource utilization [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(6): 100-109.
- [6] 魏江伟. 白象山铁矿超细尾泥胶结剂优化研究 [J]. 现代矿业, 2023, 39(7): 210-212; 215.
WEI Jiangwei. Optimization of ultrafine tailing mud cementing agent in Baixiangshan iron mine [J]. Modern Mining, 2023, 39(7): 210-212; 215.
- [7] 国兴伟, 王娟, 许彦会, 等. 多金属矿床开采临界品位的计算和确定 [J]. 中国矿业, 2008, 17(3): 63-64; 68.

- GUO Xingwei, WANG Juan, XU Yanhui, et al. The calculation and ascertain of critical-grade for the exploitation of polymetallic deposit[J]. China Mining Magazine 2008, 17(3): 63-64; 68.
- [8] 贾文龙, 陈甲斌. 低品位铁矿资源开发经济性分析[J]. 金属矿山 2009(3): 1-4; 83.
JIA Wenlong, CHEN Jiabin. Economic analysis of the exploitation of low-grade iron ore resources[J]. Metal Mine 2009(3): 1-4; 83.
- [9] 王英杰. 铁尾矿在建筑材料领域应用的研究进展[J]. 陶瓷 2022(9): 9-13.
WANG Yingjie. Research progress on the application of iron tailings in the field of construction materials[J]. Ceramics 2022(9): 9-13.
- [10] 路畅. 铁尾矿制备多孔材料的应用基础研究[D]. 长沙: 中南大学 2023.
LU Chang. Applied basic research of porous material derived from iron tailings[D]. Changsha: Central South University 2023.
- [11] 张祖刚, 许继龙, 欧张文. 梅山细粒湿尾特性及资源化利用研究[J]. 现代矿业 2021, 37(9): 1-4; 24.
ZHANG Zugang, XU Jilong, OU Zhangwen. Study on fine grain wet tailings characteristics of Meishan and discussion on its resource utilization[J]. Modern Mining, 2021, 37(9): 1-4; 24.
- [12] 郝淑慧. 梅山矿业: 全力推进全生命周期“无废矿山”建设[N]. 中国冶金报 2024-09-11(5).
HAO Shuhui. Meishan Mining: To promote the construction of “waste free mine” in the whole life cycle [N]. China Metallurgical News 2024-09-11(5).

(上接第19页)

- [33] YANG B, HUANG Q, CHEN M D, et al. Mn-Ce-Nb-O_x/P84 catalytic filters prepared by a novel method for simultaneous removal of particulates and NO_x[J]. Journal of Rare Earths 2019, 37(3): 273-281.
- [34] 徐慕涛, 支晓欢, 计雯钰, 等. PTFE@SMCC-8/P84-HCl 滤料的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(10): 214-219; 225.
XU Mutao, ZHI Xiaohuan, JI Wenyu, et al. Study on preparation and performance of PTFE@SMCC-8/P84-HCl filter material[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(10): 214-219; 225.
- [35] 陆胜勇. 垃圾和煤燃烧过程中二噁英的生成、排放和控制机理研究[D]. 杭州: 浙江大学 2004.
LU Shengyong. Mechanism and experimental study on PCDD/Fs formation, emission and control during Solid Waste and coal combustion processes[D]. Hangzhou: Zhejiang University 2004.
- [36] 马云峰. 铈基催化剂低温降解氯苯和二噁英机理研究[D]. 杭州: 浙江大学 2023.
MA Yunfeng. Study on the catalytic degradation mechanism of chlorobenzenes and PCDD/Fs over cerium-based catalysts at low temperature[D]. Hangzhou: Zhejiang University 2023.
- [37] DVORÁK R, CHLAPEK P, JECHA D, et al. New approach to common removal of dioxins and NO_x as a contribution to environmental protection[J]. Journal of Cleaner Production 2010, 18: 881-888.
- [38] FINO D, RUSSO N, SARACCO G, et al. A multifunctional filter for the simultaneous removal of fly-ash and NO_x from incinerator flue gases[J]. Chemical Engineering Science 2004, 59: 5329-5336.
- [39] 赵国东, 李青梅, 张玲, 等. 国产聚酰胺亚胺纤维滤料在水泥窑粉尘治理上的应用[J]. 水泥 2018(2): 56-58.
ZHAO Guodong, LI Qingmei, ZHANG Ling, et al. Application of domestic polyimide fiber filter material on dust pollution control of cement kiln[J]. Cement, 2018(2): 56-58.
- [40] 邱娟. 锰基催化剂催化降解二噁英及催化滤料性能研究[D]. 杭州: 浙江大学 2022.
QIU Juan. Catalytic destruction of PCDD/Fs over Mn-based catalysts and performance of catalytic filters[D]. Hangzhou: Zhejiang University 2022.

(上接第37页)

- [28] LI C Z, MORENO-ATANASIO R, O'DEA D, et al. Experimental study on the physical properties of iron ore granules made from Australian iron ores[J]. ISIJ International 2019, 59(2): 253-262.
- [29] WANG D, SERVIN M, BERGLUND T, et al. Parametrization and validation of a nonsmooth discrete element method for simulating flows of iron ore green pellets[J]. Powder Technology 2015, 283: 475-487.