

复合黏结剂球团的制备与固结机制

姜文政¹, 谢路奔², 项思敏¹, 文小平³, 高梓朔¹, 吴 云³, 钟 强¹, 李光辉¹

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083; 2. 湘潭瑞通球团有限公司 技术中心, 湖南 湘潭 411101; 3. 湖南华菱湘潭钢铁集团有限公司 技术中心, 湖南 湘潭 411101)

摘要: 膨润土作为球团矿生产的主要黏结剂, 主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 等脉石矿物, 其大量配入将降低球团的铁品位, 增加高炉炼铁的成本和燃料消耗。因此, 亟需开发新的黏结剂部分或完全替代膨润土, 降低球团生产中膨润土的用量。本文采用 M 黏结剂制备生球, 采用优化后的预热焙烧制度制备一种复合黏结剂球团, 同时采用 XRD、光学显微镜等检测手段分析复合黏结剂球团的矿物组成和微观机构, 阐明复合黏结剂球团的固结机制。研究表明: 采用 0.1% M 黏结剂 + 0.5% 膨润土的复合黏结剂, 在造球时间为 12 min、造球水分为 8.0%、1 010 °C 下预热 10 min 和 1 220 °C 下焙烧 10 min 的优化条件下, 经性能检测, 所制备生球的落下强度为 4.1 次/(0.5 m), 爆裂温度为 460 °C, 抗压强度为 17.43 N/P; 经过预热和焙烧后, 球团抗压强度分别显著提升至 527 N/P 与 3 077 N/P。与 1% 膨润土球团相比, 采用复合黏结剂造球后, 膨润土用量减少 50%, 球团质量明显提高, 赤铁矿含量更高, 脉石含量降低。复合黏结剂球团在预热焙烧过程中主要发生磁铁矿氧化-赤铁矿高温再结晶反应, 主要矿物为赤铁矿以及少量的硅酸盐和石英; 相较于膨润土球团, 赤铁矿再结晶作用更强, 成片的赤铁矿区域更大, 单独的赤铁矿晶粒较少。复合黏结剂球团的固结方式主要以 Fe_2O_3 的再结晶固结为主, 同时辅以硅酸盐液相黏结, 使球团形成均匀致密的微观结构。

关键词: 铁矿球团; 膨润土; 复合黏结剂; 氧化固结; Fe_2O_3 再结晶

中图分类号: TF046.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-8764(2025)04-0056-08

doi: 10.13403/j.sjqt.2025.04.058

Preparation and consolidation mechanism of composite binder pellets

JIANG Wenzheng¹, XIE Luben², XIANG Simin¹, WEN Xiaoping³, GAO Zishuo¹,

WU Yun³, ZHONG Qiang¹, LI Guanghui¹

(1. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China;

2. Technology center, Xiangtan Ruitong Pellet Co., Ltd., Xiangtan 411101, Hunan, China; 3. Technology center, Hunan Valin Xiangtan Iron and Steel Group Co., Ltd., Xiangtan 411101, Hunan, China)

Abstract: As the main binder in pellet ore production, bentonite is mainly composed of gangue minerals such as SiO_2 and Al_2O_3 , and its large amount of combination will reduce the iron grade of pellets and increase the cost and fuel consumption of blast furnace ironmaking. Therefore, there is an urgent need to develop new binders to partially or completely replace bentonite and reduce the amount of bentonite in pellet production. In this paper, a composite binder pellet is prepared by using M binder, and a composite binder pellet is prepared by optimized preheating and roasting system, and the mineral composition and microstructure of the composite binder pellets are analyzed by XRD, optical microscopy and other detection methods, and the consolidation mechanism of the composite binder pellets is elucidated. The results show that the falling

收稿日期: 2024-10-08; 修回日期: 2025-03-02

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2020YFC1909805); 中南大学研究生自主探索创新项目(2025ZZTS0093); 中国宝武低碳冶金创新基金资助项目(BWLCF202103)

作者简介: 姜文政(2000—), 男, 硕士研究生, 从事钢铁冶金、资源综合利用等方面的研究。

通信作者: 钟 强(1986—), 男, 博士, 副教授, 从事钢铁冶金、二次资源综合利用等方面的研究。

strength of the prepared fresh pellets is 4.1 times/(0.5 m), the burst temperature is 460 °C, and the compressive strength is 17.43 N/P under the optimal conditions of pelletizing time of 12 min, pelletizing moisture of 8.0%, preheating at 1 010 °C for 10 min and roasting at 1 220 °C for 10 min; After preheating and roasting, the compressive strength is significantly increased to 527 N/P and 3 077 N/P, respectively. Compared with 1% bentonite pellets, the amount of bentonite is reduced by 50%, the pellet mass is significantly improved, the hematite content is higher, and the gangue content is reduced. The preheating and roasting process of the composite binder pellets mainly undergoes magnetite oxidation-hematite high-temperature recrystallization reaction, and the main minerals are hematite and a small amount of silicate and quartz. Compared with bentonite pellets, hematite recrystallization is stronger, the hematite area is larger, and there are fewer individual hematite grains. The consolidation method of composite binder pellets is mainly based on the recrystallization consolidation of Fe_2O_3 , supplemented by silicate liquid phase bonding, to form a uniform and dense pellet microstructure.

Key words: iron ore pellets; bentonite; composite binder; oxidation consolidation; Fe_2O_3 recrystallization

球团矿是高炉不可或缺的炉料组分,具有铁品位高、杂质含量低以及优良的冶金性能等优势^[1]。因此,在炼铁过程中应用球团矿,可有效提高燃料效率、降低生产成本并减少污染物排放^[2]。球团的制备本质上是将精矿粉聚集成较大的球团,球团初始结构强度主要依赖颗粒间的毛细作用力和表面张力。为提升干燥后的生球强度,造球过程必须添加适量的黏结剂^[3]。膨润土因其优良的吸水性、成球性、成本效益以及在热处理过程中维持球团结构完整性的特点,已成为球团生产中应用最为广泛的黏结剂^[4]。

膨润土是以蒙脱石为主要矿物组分的非金属矿产,主要存在于地下。膨润土开采和加工过程会危害土壤的结构和生态系统,对地下水造成潜在的威胁^[5]。另外,膨润土中 SiO_2 等杂质不易受热分解,会继续保留在球团矿中,降低球团矿的铁品位^[6]。因此,亟需开发有害元素少、高温易分解的黏结剂来部分或全部替代膨润土,降低球团矿中脉石成分,提高球团矿铁品位^[7]。采用一种含有有机长链高分子化合物的有机黏结剂替代部分膨润土能够改善球团固结作用,利于球团氧化,使球团结构更加致密,提高球团强度^[8-9]。当前常用的有机组分包括羧甲基纤维素钠(CMC)、聚乙烯醇及淀粉等。从制备工艺的角度考虑,复合黏结剂可分为有机组分与膨润土的简单混合以及通过有机组分对膨润土进行改性两类^[10]。雷杰等^[11]阐明了一种复合黏结剂提高生球质量的作用机理及其构效关系,发现膨润土对干球强度起决定性作用,且有机黏结剂对干球强度的影响呈多

面性。LI等^[12]通过添加有机黏结剂,形成的聚合物链以及化学反应提高了膨润土的稳定性,同时改善了粒度分布和比表面积。此外,磁铁矿与 Mg^{2+} 在膨润土层中的反应形成的实体桥结构抑制了球团的膨胀,提升了加热过程中球团的热稳定性。张元波等^[13]研究了复合黏结剂提高生球强度的内在原因,研究发现,腐植酸的羟基和羧基等官能团吸附在膨润土表面,其有机组分降低了铁矿粉的接触角并增强了其亲水性,同时改善了黏结剂在颗粒间的分布,提升了生球强度。JIANG等^[14]研究了有机组分 FA 与铁矿表面的相互作用,研究发现,FA 与铁矿的作用界面上主要发生一种特殊的化学吸附(配体交换),并且这种吸附可以通过特定的配体交换和静电力来表征。

本文以劣质煤(泥炭、褐煤、风化煤等)为主要原料,通过钠化提取制备 M 黏结剂用于钒钛磁铁矿精矿球团制备^[15],并将该黏结剂与膨润土进行组合制备复合黏结剂,对复合黏结剂球团的造球工艺和热工制度进行研究,同时采用 XRD、Jade WPF、光学显微镜等测试技术分析复合黏结剂球团的固结机理。

1 原料性能与试验方法

1.1 试验原料

1.1.1 化学成分

试验所用原料来自国内某球团厂,包括 1 种混合铁精矿和 1 种膨润土。混匀铁精矿与膨润土的 X 射线荧光光谱定量分析结果如表 1 所示。由表 1 可见:混匀铁精矿的 TFe、FeO、 SiO_2 质量分

表 1 试验原料的主要化学成分和烧损(质量分数)

Table 1 Main chemical composition and losses on ignition of raw materials

%

原料名称	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	S	P	TiO ₂	V ₂ O ₅	烧损
铁精矿	64.44	15.84	5.09	0.36	0.58	0.94	0.10	0.09	0.190	0.050	0.24	0.05	-0.36
膨润土	10.22	—	41.12	0.89	1.96	15.95	0.11	2.22	0.052	0.058	—	—	19.85

数分别为 64.44%、15.84%、5.09%，其他杂质含量较低。该混匀铁精矿为赤铁矿和磁铁矿的混匀矿，硅含量较高，在球团焙烧过程中有利于液相的形成。膨润土的 SiO₂ 质量分数较高，为 41.12%，CaO、K₂O、Na₂O、MgO、Al₂O₃ 质量分数分别为 0.89%、0.11%、2.22%、1.96%、15.95%。采用《膨润土》(GB/T 20973—2020)，鉴定该膨润土为钙基膨润土。试验中所用 M 黏结剂的工业分析结果如表 2 所示。由表 2 可见，M 黏结剂的核心构成为有机组分。此外，该黏结剂的烧损为 60.23%。

表 2 M 黏结剂的工业分析

Table 2 Industrial analysis of M binder

空气干燥基水分/%	挥发分/%	灰分/%	固定碳/%	空气干燥基发热量/(MJ·kg ⁻¹)
10.23	21.65	39.77	28.35	14.12

1.1.2 粒度组成与比表面积

采用水筛法分析混匀铁精矿的粒度组成，同时利用气体渗透法测定其比表面积。铁精矿的粒度组成与比表面积结果如表 3 所示。分别采用水筛粒度分析方法、气体渗透法测定混匀铁精矿的粒度组成、比表面积，结果如表 3 所示。由表 3 可以看出：混匀铁精矿的粒度较小，<0.074 mm 粒级占比高达 86.98%，<0.038 mm 粒级占比达 67.45%；其比表面积为 1 587.83 cm²/g，表明该混匀铁精矿具有良好的成球性能。采用激光粒度

表 3 铁精矿粒度组成与比表面积

Table 3 Particle size distribution and specific surface area of iron ore concentrate

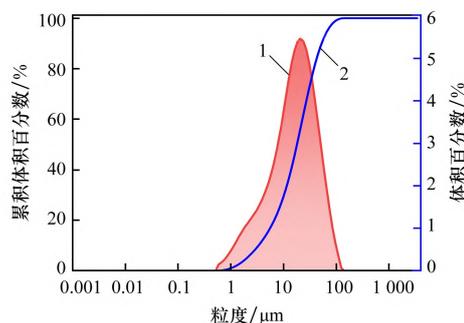
粒度组成(质量分数)/%					比表面积/(cm ² ·g ⁻¹)
>0.15 mm	(0.074,0.15]mm	(0.045,0.074]mm	(0.038,0.045]mm	≤0.038 mm	
2.64	10.38	11.30	8.23	67.45	1 587.83

表 4 铁精矿的主要物理特性

Table 4 Main physical properties of iron ore concentrate

最大毛细水/%	最大分子水/%	静态成球性指数	堆密度/(g·cm ⁻³)	真密度/(g·cm ⁻³)	孔隙率/%
19.17	6.29	0.56	2.18	4.67	53.40

分析方法测定膨润土的粒度组成，结果如图 1 所示。由图 1 可见：膨润土的 d_{0.1} 粒度(体积百分数为 10% 时所对应的粒子直径，d_{0.5}、d_{0.9} 类似)为 3.397 μm，d_{0.5} 粒度为 18.274 μm，d_{0.9} 粒度为 53.693 μm，该膨润土粒度较小且分布均匀。



1—体积百分数；2—累积体积百分数。

图 1 膨润土粒度分布

Fig. 1 Particle size distribution of bentonite

1.1.3 物理性质

对混匀铁精矿和膨润土的主要物理性质进行分析，结果如表 4、5 所示。由表 4 可知，混匀铁精矿的堆密度较小，静态成球性指数(一种表征物料静态成球性能的指标)为 0.56，表明其具有较好的静态成球性。然而，铁精矿的成球过程是一个复杂的多因素耦合过程。除了原料本身的性质外，黏结剂的选择和造球工艺参数的优化也对成球效果产生显著影响。由表 5 可知，膨润土中蒙脱石质量分数较低，为 58.82%，吸水率较高，为 448.50%。

表5 膨润土的主要物理特性

Table 5 Main physical properties of bentonite

胶质价/[mL·(3 g) ⁻¹]	膨胀容/(mL·g ⁻¹)	吸水率/%	吸蓝量/[g·(100 g) ⁻¹]	蒙脱石质量分数/%
100	50	448.50	26	58.82

1.2 试验方法

试验主要分为原料处理、生球制备与性能检测、球团高温热处理与性能表征三个阶段。对原料进行混匀处理后,利用圆盘造球机(圆盘直径为1 000 mm,转速为23 r/min,边高为150 mm,倾角为47°)制备生球。检测完生球的基础性能后,将其置于定制的串联管式炉系统中进行预热与焙烧,最后检测焙烧后的成品球团性能。串联管式炉系统由两部分构成,前端的铁铬铝丝电阻炉负责预热阶段,后端的硅碳管电阻炉用于完成高温焙烧。在进行球团预热焙烧试验前,需要将球团进行干燥处理,即在105℃的温度条件下将生球烘干,得到干球。之后选取10个干球放入瓷舟中,将瓷舟推至管炉预热段进行恒温预热,预热完成后将其推至焙烧段进行恒温焙烧。

生球落下强度以及生球、预热球和焙烧球的抗压强度分别采用落下强度、抗压强度试验进行评估。落下强度和抗压强度试验均选取粒度为10~12.5 mm的若干生球或干球,均取多次试验结果的算术平均值为最终试验值。其中,落下强度试验的落下高度为0.5 m。取50个合格生球装入不锈钢罐内,在炉膛内保温3 min后取出生球,记录导致2个生球发生破裂的最高炉膛温度,定义该温度为爆裂温度。

试验原料的体积粒度分布采用Malvern Mastersizer 2000激光粒度分析仪进行测定;采用气体渗透法,使用DBT-127型勃氏透气比表面积仪测定铁精矿的比表面积;通过光学显微镜(Leica-DM RXE)和扫描电镜表征成品球团矿的显微结构。样品物相组成通过X射线衍射分析确定,仪器为德国某公司的D8 ADVANCE型X射线衍射仪。测试条件:Cu K α 辐射源($\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$),管电压为40 kV,电流为40 mA,扫描范围为5°~80°,扫描速度为2°/min。球团矿物相组成采用MDI JADE 8.8中的S/M模块定性分析,采用全衍射图拟合(WPF)和Rietveld精修分析模块进行定量分析。

2 试验结果与讨论

2.1 黏结剂用量

(1) 膨润土。为探究膨润土用量的影响,在恒定的造球时间(12 min)与生球水分(8.0%)下进行一系列试验。结果如表6所示。由表6可见,膨润土用量的增加能够同步提升生球的落下强度与抗压强度,两者之间呈正相关性。同时,不同条件下制备的生球均表现出优异的抗热爆裂性能(爆裂温度>450℃)。这是由于蒙脱石的层状结构使膨润土在外部剪切力作用下发生滑移分离,形成纤维网状结构。矿石颗粒通过这些纤维形成相互联结的网络,从而有效提升生球强度^[16]。试验所用膨润土为进口优质膨润土,价格昂贵,其用量控制在1%即可满足生产需求。

表6 膨润土用量对造球性能的影响

Table 6 Effect of bentonite dosage on balling properties

膨润土用量/%	落下强度/[次·(0.5 m) ⁻¹]	抗压强度/(N·P ⁻¹)	爆裂温度/℃
0.5	3.10	10.31	460
0.6	3.20	10.08	480
0.8	3.90	11.92	490
1.0	5.23	12.71	490
1.2	5.50	13.23	500

(2) M黏结剂。由于主要成分为有机组分,采用M黏结剂单独制备球团的热态性能将受到影响。因此,将M黏结剂和膨润土按照不同混合配比来制备复合黏结剂。为考察M黏结剂用量对生球性能的影响,控制膨润土用量为0.5%,分析不同M黏结剂用量下生球性能的变化。结果如表7所示。由表7可知,提高M黏结剂的用量能有效提高生球强度指标。这是由于M黏结剂含有羧基和羟基等固体亲和性和亲水性基团,具有高聚合度,能够与矿物颗粒之间发生强黏附和表面相互作用^[14]。在M黏结剂添加量为0.1%时,生球的落下强度和抗压强度分别达到4.1次/(0.5 m)和

17.43 N/P, 此时的爆裂温度也维持在 460 ℃ 的较高水平; 与 1% 膨润土球团比较, 抗压强度明显提高, 落下强度和爆裂温度略有降低, 但各项指标均满足生产要求。

表 7 M 黏结剂用量对造球性能的影响

Table 7 Effect of M binder dosage in composite binder on balling properties

M 黏结剂/ %	落下强度/ [次·(0.5 m) ⁻¹]	抗压强度/ (N·P ⁻¹)	爆裂 温度/℃
0	3.1	10.30	460
0.050	3.9	15.37	450
0.075	4.0	16.35	420
0.100	4.1	17.43	460
0.150	6.3	20.88	450

当 M 黏结剂用量固定为 0.1% 时, 试验得到膨润土用量与生球性能之间的关系如表 8 所示。由表 8 可见, 随着膨润土配比的下调, 生球的爆裂温度出现小幅下降, 而其抗压强度与落下强度则显著降低, 特别是落下强度降为 4.1 次/(0.5 m), 说明当 M 黏结剂用量为 0.1% 时, 配加的膨润土用量不能低于 0.5%。这可能是由于 M 黏结剂可以吸附在膨润土的表面, 从而增强其亲水性。增加膨润土用量后, 由于复合黏结剂的亲水性较好, 生球的强度明显提升。

表 8 复合黏结剂中膨润土用量对造球性能的影响

Table 8 Effect of bentonite dosage in composite binder on balling properties

复合黏结剂中 膨润土用量/%	落下强度/ [次·(0.5 m) ⁻¹]	抗压强度/ (N·P ⁻¹)	爆裂 温度/℃
0.2	2.3	14.01	430
0.3	3.2	14.40	430
0.4	3.2	14.93	450
0.5	4.1	17.43	460

2.2 造球工艺参数

固定 M 黏结剂与膨润土用量分别为 0.1% 和 0.5% 时, 试验研究造球时间和水分对生球性能的影响, 试验结果如表 9、10 所示。由表 9、10 可知, 延长造球时间虽能显著增强生球的落下强度与抗压强度, 却也伴随着爆裂温度的小幅下降。在造球时间为 12 min 时, 落下强度为 4.1 次/(0.5 m), 抗压强度为 17.43 N/P, 爆裂温度为 460 ℃。随着

造球水分的增加, 落下强度先上升后下降, 抗压强度呈现下降趋势, 爆裂温度下降至 400 ℃ 左右。当造球水分提高至 8.0% 时, 生球性能较好, 落下强度和抗压强度分别为 4.1 次/(0.5 m) 和 17.43 N/P, 爆裂温度为 460 ℃。综合来看, 适宜的造球时间为 12 min、造球水分为 8.0%。合理的水分可以促进复合黏结剂中的胶体黏结(膨润土中蒙脱石吸水后形成具有高黏度和塑性的胶体凝胶)及化学黏结(M 黏结剂在水介质中的活性官能团与铁矿粉颗粒表面的金属离子发生络合或形成氢键), 但是过高的水分会导致造球盘发生粘料现象, 影响造球试验结果。

表 9 不同造球时间对造球性能的影响

Table 9 Effect of different balling time on balling quality

造球 时间/min	落下强度/ [次·(0.5 m) ⁻¹]	抗压强度/ (N·P ⁻¹)	爆裂 温度/℃
8	2.8	15.04	430
10	3.5	17.02	430
12	4.1	17.43	460
14	4.4	20.40	440

表 10 不同造球水分对造球性能的影响

Table 10 Effect of different balling moisture on balling quality

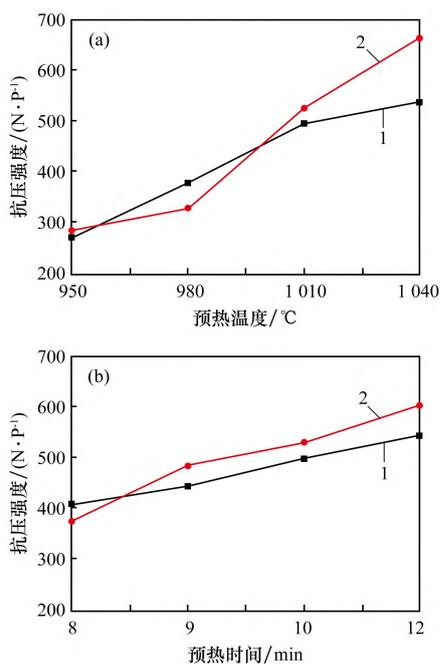
造球 水分/%	落下强度/ [次·(0.5 m) ⁻¹]	抗压强度/ (N·P ⁻¹)	爆裂 温度/℃
7.5	3.8	22.31	470
8.0	4.1	17.43	460
8.3	4.5	17.19	390
8.5	4.1	14.12	400

2.3 热工制度

2.3.1 预热制度

固定预热时间为 10 min, 试验研究膨润土球团(膨润土用量为 1%) 和复合黏结剂球团(M 黏结剂用量为 0.1%, 膨润土用量为 0.5%) 的最佳预热制度。结果如图 2 所示。由图 2 可见, 提高预热温度能够显著增强两种预热球的抗压强度。在预热过程中球团的硬化机制主要是固相扩散固结, 预热温度升高有利于球团中 Fe₂O₃ 颗粒的扩散与结合, 从而提高球团强度。分析表明, 在预热温度为 1 010 ℃ 时, 复合黏结剂球团与膨润土球团的抗压强度均满足生产要求。基于此优化温度, 进一

步延长预热时间可持续增强预热球的抗压强度,如图2(b)所示。复合黏结剂预热球的强度增加幅度大于膨润土球团,其强度由377 N/P提高到604 N/P。提高预热温度、延长预热时间对复合黏结剂球团强度的改善幅度明显大于膨润土球团,可能是由于复合黏结剂中M黏结剂通过自身的碳化形成骨架与膨润土产生协同作用,共同构建了比单一膨润土稳定的黏结体系。但预热时间过长,会降低球团的生产效率。因此,球团的预热时间采用10 min。



(a) 预热温度; (b) 预热时间

1—膨润土球团; 2—复合黏结剂球团。

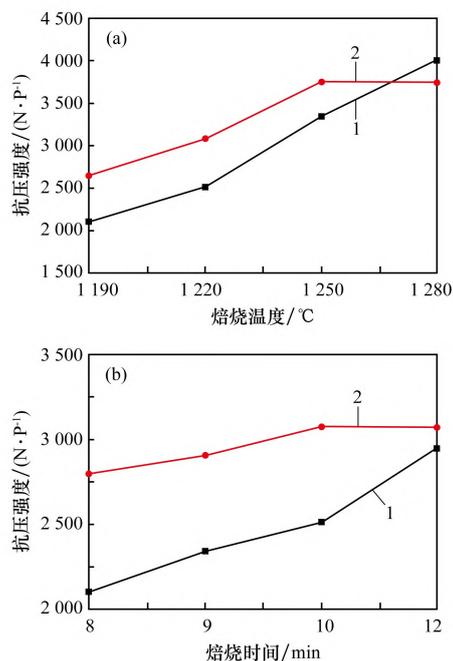
图2 预热制度对球团性能的影响

Fig. 2 Effect of preheating regime on pellet properties

2.3.2 焙烧制度

固定预热时间为10 min、预热温度为1010℃、焙烧时间为10 min,试验研究膨润土球团(膨润土用量为1%)和复合黏结剂球团(M黏结剂用量为0.1%,膨润土用量为0.5%)的最佳焙烧制度。试验结果如图3所示。由图3(a)可见,球团的抗压强度随焙烧温度的升高而显著增强,并在1220℃时达到较高水平;此时复合黏结剂球团抗压强度为3077 N/P,膨润土球团为2509 N/P,均符合生产要求。以此温度为基础,图3(b)进一步揭示,延长焙烧时间能够使球团的抗压强度获得持续性的提高。膨润土球团需焙烧10 min才能满足

球团生产要求,而复合黏结剂球团焙烧时间为8 min,获得的球团强度也大于2500 N/P,这是由于复合黏结剂中M黏结剂高温热解后在球团内部形成均匀微孔,降低了球团导热性并延缓内部温度升高,避免表层快速氧化生成致密层;球团内孔隙可以促进氧气内渗,加速 Fe_3O_4 向 Fe_2O_3 的充分转化,从而改善球团强度^[10]。上述结果说明,在相同热工条件下,复合黏结剂球团的强度明显高于膨润土球团强度,采用复合黏结剂可明显降低焙烧温度、缩短焙烧时间。



(a) 焙烧温度; (b) 焙烧时间

1—膨润土球团; 2—复合黏结剂球团。

图3 焙烧制度对球团性能的影响

Fig. 3 Effect of roasting regime on pellet properties

3 球团性能与氧化固结机理

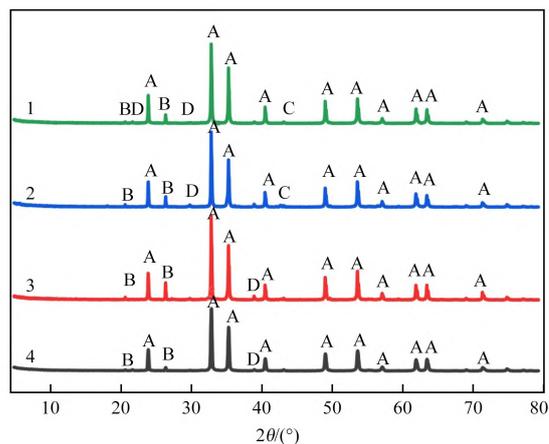
通过X射线荧光光谱法对膨润土球团和复合黏结剂球团的元素组成进行定量分析,得到两种球团的主要化学成分如表11所示。由表11可见,与膨润土球团相比,复合黏结剂球团的TFe品位提升了0.27%,FeO含量亦略有增加, SiO_2 、CaO、MgO和 Al_2O_3 含量均略低。这是因为配加0.1% M黏结剂,膨润土用量降低了50%,同时M黏结剂内大部分组分在高温下挥发脱除,大大降低了配加黏结剂带入的杂质含量,提高了球团的铁品位。

表 11 球团的主要化学成分(质量分数)

Table 11 Main chemical composition of pellets %

球团种类	TFe	FeO	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
膨润土球团	62.74	0.50	5.34	0.36	0.59	1.07
复合黏结剂球团	63.01	0.63	5.18	0.33	0.58	1.02

试验对不同条件下制备的球团进行矿物组成与微观结构表征(XRD、Jade WPF和光学显微镜),结果分别如图4、5和表12所示。由图4可知,两种黏结剂(复合黏结剂与膨润土)制备的预热球,其主要矿物均为赤铁矿,并含有少量磁铁矿、石英和硅酸盐。经焙烧后,两种球团中的磁铁矿基本消失,球团主要由赤铁矿及少量石英和硅酸盐构成。从球团矿物组成(表12)和微观结构(图5)分析可知,经过预热后,球团内大部分磁铁矿被氧化成赤铁矿;进一步焙烧球团,剩余的磁铁矿氧化成赤铁矿,且均存在少量硅酸盐液相。与膨润土焙烧球比较,复合黏结剂焙烧球的赤铁矿含量更高,脉石矿物含量更低,这有利于赤铁矿再结晶生长,使晶粒间相互连接的作用更强、结构更紧密。综合分析,采用M黏结剂替代部分膨润土的复合黏结剂制备球团,可明显降低球团中脉石含量,提高球团强度和铁品位。



A—Fe₂O₃; B—SiO₂; C—Fe₃O₄; D—CaSiO₃。

1—膨润土预热球; 2—复合黏结剂预热球;

3—膨润土焙烧球; 4—复合黏结剂焙烧球。

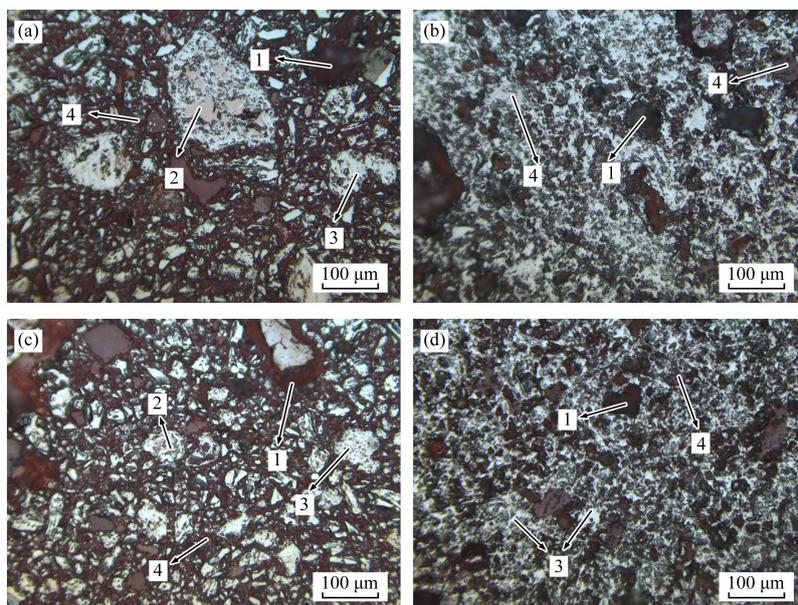
图 4 不同球团的 XRD 图谱分析

Fig. 4 XRD spectral analysis of different pellets

表 12 不同条件获得球团的主要物相组成(质量分数)

Table 12 Main phase compositions of pellets obtain with different conditions %

球团种类	磁铁矿	赤铁矿	石英	硅酸盐
复合黏结剂预热球	3.8	86.1	4.1	4.3
复合黏结剂焙烧球	0.0	92.9	3.0	4.7
膨润土预热球	2.3	89.4	2.6	5.7
膨润土焙烧球	0.0	90.2	6.6	3.2



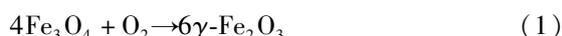
(a) 复合黏结剂预热球团; (b) 复合黏结剂焙烧球团; (c) 膨润土预热球团; (d) 膨润土焙烧球团

1—孔洞; 2—磁铁矿; 3—赤铁矿; 4—硅酸盐。

图 5 球团微观结构

Fig. 5 Microstructure of pellets

上述分析表明,球团的预热焙烧过程主要涉及磁铁矿氧化及赤铁矿的高温再结晶。磁铁矿氧化分为两个阶段进行:第一阶段发生反应(1),赤铁矿被氧化成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$;第二阶段,发生反应(2), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 转变为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在预热阶段,球团主要发生反应(1),磁铁矿表面形成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 层,离子移动能力强,外层转变为稳定的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在焙烧阶段主要发生反应(2), Fe^{2+} 在 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 O_2 界面上与氧作用形成 Fe^{3+} , O^{2-} 、 Fe^{3+} 向内扩散,全部变为结构稳定的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ^[17]。



4 结论

(1) 添加0.1%的M黏结剂,可降低50%膨润土用量,明显提高球团质量。采用0.1% M黏结剂与0.5%膨润土复配条件下,制备生球的落下强度、抗压强度和爆裂温度分别为4.1次/(0.5 m)、17.43 N/P和460℃。经过1 010℃预热和1 220℃焙烧(各10 min)处理后,球团抗压强度显著提升,预热球和焙烧球的强度分别提升至527 N/P和3 077 N/P。优化预热焙烧制度(1 010℃预热10 min, 1 220℃焙烧10 min)后,预热球的抗压强度为527 N/P,焙烧球的抗压强度为3 077 N/P。

(2) 复合黏结剂球团预热焙烧过程主要涉及磁铁矿氧化及赤铁矿的高温再结晶,产品主要矿物为赤铁矿,以及少量的硅酸盐和石英。相较于膨润土球团,复合黏结剂球团中石英等脉石含量更低、赤铁矿含量更高、赤铁矿再结晶作用更强、成片的赤铁矿区域更大,有利于 Fe_2O_3 晶体长大,并可使球团结构更均质、致密。

参考文献:

- [1] HALT J A, KAWATRA S K. Review of organic binders for iron ore concentrate agglomeration[J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2014, 31(2): 73-94.
- [2] 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 Wei, SUN Jian, et al. Application of low carbon smelting technology for feeding large percentage of pellets into super-large BF[J]. China Metallurgy, 2021, 31(9): 98-103.
- [3] SRIVASTAVA U, KAWATRA S K, EISELE T C. Study of organic and inorganic binders on strength of iron oxide pellets[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2013, 44(4): 1000-1009.
- [4] 钟强, 杨永斌, 蒙飞宇, 等. 铁矿球团用膨润土的流变特性[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2016, 47(9): 2907-2913.
ZHONG Qiang, YANG Yongbin, MENG Feiyu, et al. Rheological property of bentonite used in iron pellet[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(9): 2907-2913.
- [5] 张新兵, 朱梦伟. 膨润土对我国球团生产的影响[J]. 烧结球团, 2003, 28(6): 3-7.
ZHANG Xinbing, ZHU Mengwei. Effect of bentonite additive on pelletizing operation of our country[J]. Sintering and Pelletizing, 2003, 28(6): 3-7.
- [6] 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. Comparison and analysis on preheating roasting performance of pellets prepared from different concentrates[J]. Sintering and Pelletizing, 2021, 46(2): 50-56.
- [7] DE MORAES S L, DE LIMA J R B, NETO J B F, et al. Binding mechanism in green iron ore pellets with an organic binder[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2020, 41(4): 247-254.
- [8] 韩风光, 杨涛, 赵贺喜, 等. 复合黏结剂对球团高温固结的影响及机理[J]. 工程科学学报, 2023, 45(9): 1450-1458.
HAN Fengguang, YANG Tao, ZHAO Hexi, et al. Effects and mechanism of composite binder on high-temperature consolidation of pellets[J]. Chinese Journal of Engineering, 2023, 45(9): 1450-1458.
- [9] 李骞, 马永和, 唐银华, 等. 铁矿球团用有机黏结剂研究进展[J]. 钢铁, 2022, 57(11): 11-21.
LI Qian, MA Yonghe, TANG Yinhua, et al. Research progress of organic binder for iron ore pellets[J]. Iron and Steel, 2022, 57(11): 11-21.
- [10] 马永和. 高聚物型复合黏结剂制备球团的机理及技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2023.
MA Yonghe. Study on the mechanism and technology of preparing pellets with polymer-based composite binder [D]. Changsha: Central South University, 2023.

(下转第98页)

- zinc kiln slag by beneficiation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(4): 137 - 140; 125.
- [14] 李永华,曹明锋,曹树华,等. 锌挥发窑渣提取优质还原铁粉和碳粉的工艺研究[J]. 世界有色金属, 2019(8): 149 - 151.
LI Yonghua, CAO Mingfeng, CAO Shuhua, et al. Study on extraction of high quality reduced iron powder and carbon powder from zinc volatile kiln slag[J]. World Nonferrous Metals, 2019(8): 149 - 151.
- [15] 蒋丰祥. 锌窑渣中有价矿物资源物理分选工艺研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2017.
JIANG Fengxiang. Research on physical separation technology of valuable mineral resources in zinc kiln residue[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [16] 李静,牛皓,彭金辉,等. 锌窑渣综合利用研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2008(6): 44 - 48.
LI Jing, NIU Hao, PENG Jinhui, et al. Present situation and prospect about comprehensive utilization of zinc kiln slags[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2008(6): 44 - 48.
- [17] 马贵生,夏秋雨,张树华,等. 钢厂高炉 Zn 负荷控制与含铁尘泥利用研究[J]. 烧结球团, 2020, 45(5): 77 - 82.
MA Guisheng, XIA Qiuyu, ZHANG Shuhua, et al. Research on Zn load control and utilization of ferrous dust in blast furnace of steel plant[J]. Sintering and Pelletizing, 2020, 45(5): 77 - 82.
- [18] 潘向阳,马保良,龙跃,等. MgO 对铁矿粉烧结液相生成特性的影响[J]. 烧结球团, 2018, 43(6): 29 - 33.
PAN Xiangyang, MA Baoliang, LONG Yue, et al. Effect of MgO on formation characteristics of sintering liquid phase of iron ore fines[J]. Sintering and Pelletizing, 2018, 43(6): 29 - 33.

(上接第 63 页)

- [11] 雷杰,汪名赫,周江虹,等. 新型复合黏结剂提高生球质量的作用机理及构效关系[J]. 工程科学学报, 2023, 45(1): 91 - 97.
LEI Jie, WANG Minghe, ZHOU Jianghong, et al. Mechanism and structure-activity relationship of a new composite binder to improve the quality of green pellets[J]. Chinese Journal of Engineering, 2023, 45(1): 91 - 97.
- [12] LI C X, BAI Y, REN R C, et al. Study of the mechanism for improving green pellet performance with compound binders[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019, 55(1): 153 - 162.
- [13] 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 Xuezheng, 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.
- [14] JIANG T, HAN G H, ZHANG Y B, et al. A further study on the interaction between one of organic active fractions of the MHA binder and iron ore surface[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100(3/4): 172 - 178.
- [15] 吴玉东. MHA 黏结剂有机功能组分与铁、钛、硅天然氧化矿物表面的作用研究[D]. 长沙:中南大学, 2014.
WU Yudong. Research on the interaction of the two component[D]. Changsha: Central South University, 2014.
- [16] 冯惠敏,王勇华. 膨润土在铁矿球团中作用机理[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2009(6): 15 - 18; 30.
FENG Huimin, WANG Yonghua. Explore mechanism of benonite in iron ore pelletting[J]. China Non-Metallic Minerals Industry Herald, 2009(6): 15 - 18; 30.
- [17] 姜涛. 铁矿造块学[M]. 长沙:中南大学出版社, 2016.
JIANG Tao. Principle and technology of agglomeration of iron ores[M]. Changsha: Central South University Press, 2016.