

铁矿球团膨润土的作用机理和发展方向

胡耀先, 周晓雷*

昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明

Email: zhouxiaolei81@163.com

收稿日期: 2020年8月19日; 录用日期: 2020年9月1日; 发布日期: 2020年9月8日

摘要

膨润土作为球团工艺中首要的粘结剂, 具有优异的性能, 在农业、化工业等许多领域都得到了很好的开发和利用。本文介绍了膨润土的基本理化性质和在铁矿球团中的作用机理, 以及前人关于铁矿球团膨润土的研究进展, 并对其进行总结, 分析铁矿球团膨润土的发展方向。

关键词

膨润土, 球团, 发展方向

Action Mechanism and Development Direction of Iron Ore Pellet Bentonite

Yaoxian Hu, Xiaolei Zhou*

Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan

Email: zhouxiaolei81@163.com

Received: Aug. 19th, 2020; accepted: Sep. 1st, 2020; published: Sep. 8th, 2020

Abstract

As the most important binder in pelletizing process, bentonite has been well developed and utilized in many fields such as agriculture, chemical industry, etc. because of its excellent performance. This article introduces the basic physical and chemical properties of bentonite and its mechanism in iron ore pellet, as well as the previous research progress, and summarizes it in order to analyze the development direction of iron ore pellet bentonite.

*通讯作者。

Keywords

Bentonite, Pellet, Development Direction

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

膨润土是以蒙脱石为主要矿物成分的非金属矿产, 经勘探, 我国的膨润土储量世界第一, 同时膨润土也是国内外开发最早、应用最广泛的非金属矿产[1]。粘结剂用膨润土的主要化学成分及其理化性质见表 1、表 2。

Table 1. Main chemical composition of bentonite for binder [4]

表 1. 粘结剂用膨润土主要化学成分(%) [4]

粘结剂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P	LOI
膨润土	73.26	9.64	3.19	2.23	1.83	1.39	0.70	0.03	7.25

Table 2. Physical and chemical properties of bentonite for binder [4]

表 2. 粘结剂用膨润土理化性质[4]

蒙脱石含量/%	吸蓝量/g·(100g) ⁻¹	膨胀容/ml·g ⁻¹	胶质价/%	吸水率(2 h)/%	-0.074 mm/%
76.24	33.70	8.75	48.0	158.85	86.98

继 1978 年 8 月, 杭州钢铁厂率先采用膨润土作为粘结剂, 膨润土就开始在我国的球团生产过程中扮演着难以替代的角色。但是相较于国外小于 1% 的膨润土配比, 我国的平均配入量达到了 1.5%~3.5% [2], 而这带来的一系列后果就是: 球团铁品味降低, 球团生产成本升高, 将这种球团运用于高炉时还会使生铁产量下降, 焦比增加, 严重影响钢铁企业的经济效益[3]。因此透彻研究膨润土的理化性质和作为铁矿球团粘结剂的作用机理, 找出膨润土的发展方向具有十分重要的现实意义。

2. 铁矿球团膨润土的作用机理

自膨润土被广泛用作铁矿球团粘结剂之后, 球团的爆裂温度、抗压强度等一系列性能都得到了提升。为了更好地将膨润土运用于钢铁企业, 提高球团的铁品味, 降低成本, 许多科研工作者都开始研究铁矿球团膨润土的作用机理, 并根据其机理对膨润土进行改进。

S. K. KAWATRA 和 S. J. RIPKE [5]通过观察电镜图(见图 1), 发现有纤维状结构出现在被膨润土缠绕的石英颗粒边缘, 提出了现阶段较流行的纤维粘结机理。图 2 表明, 膨润土在遇水后膨胀, 层间距因膨胀而增大使得层间的分子力减小, 在压力和机械剪切力的作用下, 膨润土颗粒层间产生相对滑动分散为纤维结构。纤维结构缠绕颗粒, 使膨润土的粘结性能得到显著提高, 进而提高了铁矿球团的抗压和落下强度。

黄柱成等人[6]通过研究磨润对铁矿球团质量的影响, 发现磨润可以提高球团的生球、预热球的强度以及成品球的抗压强度, 并且通过显微鉴定磨润和不磨润的干球, 发现与未磨润的干球相比, 磨润过的

干球内部结构更加致密, 铁矿物呈颗粒集团分布, 膨润土被颗粒集团包裹在中间, 粘附效果更好。证明了磨润可以促进纤维结构的形成并进一步验证了纤维粘结机理。

冯慧敏等人[7]通过分析造球阶段球团中自由移动水在不饱和度下颗粒之间里的变化而引起球团强度的变化的现象(见图 3, 图 4), 发现膨润土通过将自由移动水转化为层间水来调控自由水的含量而使生球自由水液体达到饱和, 进而提高球团的毛细粘接力, 达到提高球团强度的目的。

钟强等人[8]用 NDJ-1 型旋转黏度计测定膨润土吸水后形成的高浓度膨润土悬浮液的流变特性, 证明了其是非牛顿流体的一种——宾汉塑性流体。之后又通过测定 10 种不同成分的膨润土塑性黏度与生球强度的关系得出膨润土塑性黏度越大, 生球的落下强度越大, 膨润土塑性黏度越小, 生球的落下强度越小的结论, 从而可将膨润土的塑性黏度作为其造球能力强弱的判断指标。

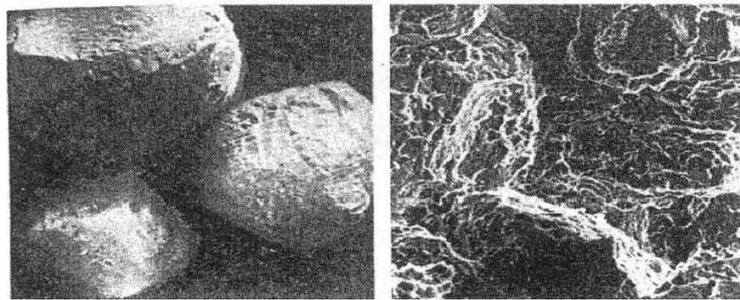


Figure 1. Picture of bentonite as filament wound quartz sand particles [7]
图 1. 膨润土呈纤维缠绕石英砂颗粒照片[7]

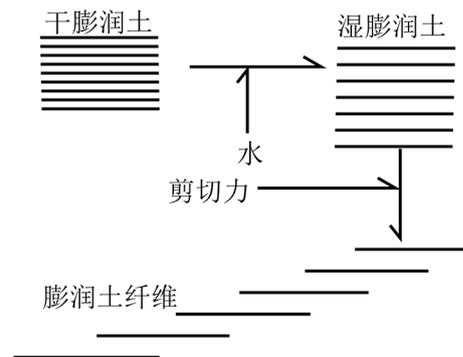


Figure 2. Montmorillonite is dispersed under the action of water and force [7]
图 2. 蒙脱石在水和力的作用下分散[7]

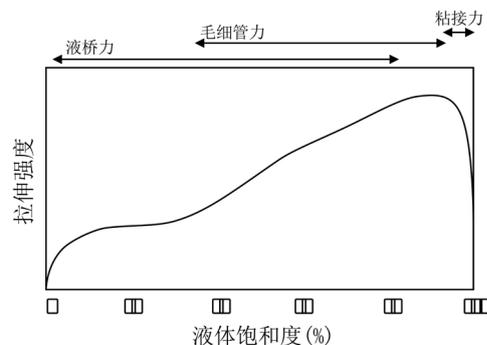


Figure 3. Strength of pellets with different liquid saturation [9]
图 3. 不同液体饱和度球团的强度[9]

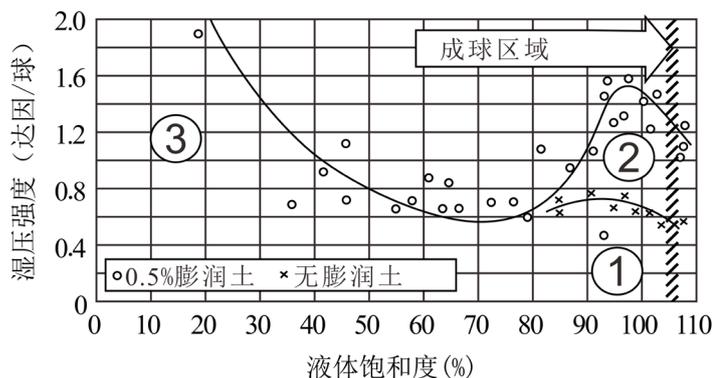


Figure 4. Mechanism of bentonite in pellet bonding [9]
 图 4. 膨润土在球团粘结的作用机理[9]

3. 铁矿球团膨润土的发展方向

我国的膨润土储量虽高, 但优质的膨润土却比较稀缺, 因此寻找适合我国的膨润土发展方向具有很高的经济价值。

根据笔者对文献的查阅以及对前人对铁矿球团膨润土的改进方向的总结可得出, 除了寻找新型粘结剂来取代或部分取代膨润土, 铁矿球团膨润土大致还有两个发展方向: 1) 将低品位钙基膨润土提纯并钠化为性能更优越的钠基膨润土。2) 通过添加其他无机或有机物制备复合粘结剂以减少膨润土的用量或提高其性能。

3.1. 钙基膨润土钠化

粘结剂用膨润土可根据吸附离子的不同大致分为两类: 以吸附 Na^+ 为主的钠基膨润土和以吸附 Ca^{2+} 为主的钙基膨润土。我国的膨润土资源有大约 90% 的都是钙基膨润土, 但钙基膨润土的水化性能的各项指标都远不如钠基膨润土[10], 因此找到钙基膨润土钠化的最优方案具有巨大的经济价值。

张颖心等人[11]通过对河北承德所产的低品位钙基膨润土进行钠化实验, 从钠化剂的种类、钠化时的反应温度、钠化的反应时间、钠化剂的用量、反应 PH 值这五个方面分别进行单因素实验, 之后又进行正交实验, 发现用 NaCl 作钠化剂、反应温度在 70℃ 左右、钠化时间 2 h 左右、3.5 g NaCl 的用量、弱碱环境是钠化反应的最佳条件。通过比较原矿粉和成品的膨胀倍和胶质价(见表 3)可看出该实验可制出优质膨润土。

Table 3. Comparison of products and native soil [11]

表 3. 产品与原土的比较[11]

名称	膨胀倍/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	胶质价/($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
原矿粉	10.0	2.7
产品	36.0	33.2

吴祚银等人[12]认为不同成分的膨润土, 通过不同方法制得的钠化膨润土所具备的粘结性能也是不同得, 而高效的钠化膨润土不仅造球效果优于钠基膨润土用量也相较之有所减小。于是对通过湿法钠化和烘干后钠化产生的钠化膨润土进行球团实验, 通过对其生球强度、落下强度、爆裂温度等指标进行比较, 得出不同的钠化方法对不同膨润土的强化效果不同, 采用合适的钙基膨润土并用适宜的方法进行钠化得到的高效钠化膨润土的性能远好于强制钠化膨润土。

刘鹏君等人[13]通过比较分别用原土、通过陈化法钠化产出的膨润土、通过挤压法钠化产出的膨润土与通过悬浮液法钠化产出的膨润土造球后球团的性能(见表4), 得出陈华法钠化对膨润土的粘结性能增强有限, 对球团性能的提升十分微弱, 挤压法钠化对膨润土的粘接性能有一定的增强, 球团的性能有一定提升, 通过悬浮液法钠化可以显著提高膨润土的粘结性能, 球团的性能也有明显的提升, 悬浮液钠化法是钙基膨润土改性为钠基膨润土的最优方案, 对造球球团的性能提升最为显著。

Table 4. Comparison of pellet performance after pelletizing [13]

表 4. 对比造球后球团性能[13]

编号	名称	配加量/%	生球落下强度/(次/0.5m)	生球抗压强度/($\times 9.8$ N/个)	成品球抗压强度/(N/个)
1#	陈化钠化后土	2	4.5	0.92	1590
2#	挤压钠化后土	2	5.6	1.02	1650
3#	悬浮液钠化后土	2	8.3	1.37	2250
4#	原土	2	4.3	0.86	1560

3.2. 复合粘结剂

在铁矿球团的生产过程中, 人们总是想要采取一系列的方法来减少膨润土的用量以提高球团的铁品味, 可随着人们的不断研究发现单一的通过用其他无机或有机粘结剂来完全替代膨润土这一条道路很难走通, 于是就开始向膨润土中添加无机或有机物来制备复合粘结剂以减少膨润土的用量, 同时更好的提升铁矿球团的性能。

张伟等人[14]想要探究向膨润土中添加赤铁矿以替代膨润土的可行性, 以降低膨润土的用量, 于是通过向一定量膨润土中分别添加印度“红粉”和宣化当地“红粉”, 分别观察其造球的性能, 发现印度“红粉”配比为15%, 膨润土配入量为1.2%时造球性能出现最大值, 宣化当地“红粉”配比小于10%时也可降低膨润土的用量对铁品味的降低程度也不大。通过实验可得出在适宜温度下通过添加适量“红粉”可降低膨润土用量同时明显提升球团的各项性能。

葛英勇等人[15]在探究新型粘结剂GPS运用于铁矿球团的作用效果时, 发现0.2%的GSP用量在生球强度、热稳定性等各项指标都已经达到了1.5%膨润土配比量时的效果, 但随着GSP用量的继续增加, 生球强度随继续增加, 但爆裂温度却由于其副作用而明显的下降。因此单纯地提升GSP含量并不能继续提升球团的性能, 于是他们通过将有机粘结剂GSP与一定量膨润土进行配比得到0.1%GSP和0.5%膨润土的较优配比, 不仅球团性能可以很好地满足生产需求, 铁品味也比用量为2.0%的膨润土高1.19%。

李彩霞等人[16]以添加了羧甲基纤维素钠(CMC)的人工钠化镁基膨润土为粘结剂进行造球实验和分子模拟。发现CMC在静电吸附、氢键和化学吸附的作用下, 吸附于膨润土的外表面, 与只添加钠化膨润土的生球中细颗粒铁矿大多以单体形式存在相比, 使用复合粘结剂的生球磁铁矿颗粒中分散得更为均匀, 在颗粒间的分散度提高。从而增大了固体颗粒间的接触面积, 分子间作用力和复合粘结剂与铁矿表面发生的化学吸附也进一步增强, 生球的抗压强度, 落下强度等性能也因此得到提升。

4. 结语

从1978年膨润土取代生石灰作为铁矿球团粘结剂已有四十多年历史, 我们也一步步从使用膨润土到研究膨润土到改进膨润土的进程中走来。虽然现阶段的膨润土已经大体能够满足钢铁企业的需求, 但其仍然还存在降低铁品味、使高炉焦比增加等许多问题, 我们只有透彻地研究其作用机理, 才能找到合适的改进方向, 进而找到膨润土真正的发展方向。

基金项目

云南省教育部资助的 KKJB201752017 项目; 云南省教育部科研基金 2016CYH07 产业发展项目; 云南省科技计划项目 2017ZE033。

参考文献

- [1] 朱学忠, 李彬, 单洪仁. 浅析膨润土矿的应用[J]. 西部探矿工程, 2015, 27(1): 1-3, 6.
- [2] 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.
- [3] 朱德庆, 李慧敏, 余为, 等. 铁矿球团中有机复合膨润土的强化机理[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2009, 32(5): 582-588.
- [4] 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.
- [5] Kawatra, S.K. and Ripke, S.J. (2001) Developing and Understanding the Bentonite Fiber Bonding Mechanism. *Minerals Engineering*, **14**, 647-659. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00056-5](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00056-5)
- [6] 黄柱成, 江源, 韩志国, 等. 球团矿中膨润土的作用机理研究[J]. 化工矿物与加工, 2005, 34(8): 13-15, 34.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Samskog, P.O., Apelqvist, A.J., Bjorkman, B.M.T., et al. (2006) Binding Mechanisms in Wet Iron Ore Green Pellets with a Bentonite Binder. *Powder Technology: An International Journal on the Science and Technology of Wet and Dry Particulate Systems*, **169**, 147-158. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.08.008>
- [10] 高熙英, 任飞, 宫葵. 优质钠基膨润土制备新工艺[J]. 化学工程师, 2005, 19(4): 67-68.
- [11] 张颖心, 钟大勇, 张天胜. 低品位钙基膨润土矿粉的直接钠化研究[J]. 化工矿物与加工, 2002, 31(10): 10-13.
- [12] 吴祚银, 王富生, 冯淑玲, 等. 高效钠化膨润土的球团试验与生产[J]. 烧结球团, 2004, 29(3): 12-16.
- [13] 刘鹏君, 张玉柱, 曹朝真, 等. 球团用钙基膨润土钠化改性试验研究[J]. 矿产综合利用, 2006(4): 3-7.
- [14] 张伟, 王丽丽, 邢宏伟, 等. 球团矿配加两种赤铁矿取代膨润土的可行性研究[J]. 矿产综合利用, 2008(5): 16-19.
- [15] 葛英勇, 季荣, 袁武谱, 等. 新型有机粘结剂 GPS 用于铁矿球团的研究[J]. 烧结球团, 2008, 33(5): 10-14.
- [16] 李彩霞, 白阳, 赵靖雨, 等. 复合球团黏结剂提高生球性能的模拟试验研究[J]. 非金属矿, 2018, 41(6): 59-62.