

提高有机粘结剂球团强度的必要性及措施

陈志远^{1,2} 周晓雷^{1,2*} 赵志豪^{1,2} 胡耀先^{1,2}

1 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650000

2 昆明理工大学复杂铁资源洁净冶金重点实验室, 云南 昆明 650000

[摘要] 长期以来, 我国采用球团矿生产钢铁的钢铁企业所采用的球团矿多使用以膨润土为粘结剂生产出的球团, 这种球团虽然有优越的强度性能, 但却含有大量有害元素, 会增加金属冶炼流程的复杂程度及能耗。有机粘结剂球团则没有这一缺点, 但相比膨润土球团, 其各方面强度要弱一些, 并不适用于我国常用的冶炼方式^[1]。因此, 寻找提高有机粘结剂球团的强度的方法便成了我国钢铁产业的必要举措。

[关键词] 膨润土; 有机粘结剂; 球团矿; 强度

DOI: 10.33142/aem.v2i6.2421

中图分类号: TF04

文献标识码: A

Necessity and Measures of Improving the Strength of Organic Binder Pellets

CHEN Zhiyuan^{1,2}, ZHOU Xiaolei^{1,2*}, ZHAO Zhihao^{1,2}, HU Yaoxian^{1,2}

1 School of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, 650000, China

2 Key Laboratory of Clean Metallurgy of Complex Iron Resources, Kunming, Yunnan, 650000, China

Abstract: For a long time, Chinese iron and steel enterprises using pellets to produce iron and steel mostly use pellets produced with bentonite as binder. Although this kind of pellet has superior strength performance, it contains a lot of harmful elements, which will increase the complexity of metal smelting process and energy consumption. However, compared with bentonite pellets, the strength of organic binder pellets is weaker than that of bentonite pellets, which is not suitable for the smelting methods commonly used in China. Therefore, it is necessary for Chinese iron and steel industry to find a way to improve the strength of organic binder pellets.

Keywords: bentonite; organic binder bond; pellets; strength

引言

在球团矿炼铁行业兴起之初, 人们便发现膨润土作为生产球团的粘结剂具有亲水性好, 分散性强, 粘结性好, 比表面积大, 成球指数高等优点, 并长期将之作为生产铁矿球的主要粘结剂。但使用膨润土作为粘结剂却会增加球团矿中的有害元素的含量, 降低球团矿的品相, 令冶炼过程更为复杂, 能耗加剧。

为了解决这一问题, 有关行业开始了对有机粘结剂的开发。如: 荷兰的恩卡公司研究出了高分子粘结剂佩利多; 俄罗斯研究了羧甲基纤维素那作为生产球团的有机粘结剂^[1]; 我国中南大学资源加工与生物工程学院的杨永斌, 黄桂香等人研究出了有机粘结剂 D 来代替膨润土作为生产球团过程中的粘结剂等^[3]。但用这些粘结剂生产出来的球团矿普遍存在强度性能不足的问题。

长期以来, 我国应用最为广泛的球团生产工艺链篦机-回转窑工艺对预热球团的强度要求较高, 有机粘结剂球团的性能大都不能满足其对球团强度的要求, 这令有害元素含量较低的有机粘结剂球团矿在我国大量钢铁企业中无法完全代替膨润土球团矿的地位。因此, 要想推广有机粘结剂球团矿, 怎样提高球团矿的强度就成了必须要首先解决的问题。

1 有机粘结剂球团矿的优势及存在的问题

1.1 有机粘结剂球团的优势及原因

1.1.1 有害元素含量少

与膨润土球团矿相比, 有机粘结剂球团中所含有的对冶炼过程无益的物质含量较少, 球团矿品相较高, 以此为原料进行冶炼, 冶炼过程中, 除去原料中的有害物质的工艺流程将得到缩减, 同时, 此过程中的能耗也因除去原料中有害元素的工艺流程的缩减而得以减少, 更有利于环境保护^[1]。

原因: 以膨润土作为粘结剂, 膨润土始终留在球团矿中, 只能在冶炼过程中将之作为有害元素除去。被用作有机粘结剂的有机物大多熔沸点较低, 在对球团矿进行干燥, 预热, 焙烧等流程时, 粘结剂便会挥发, 燃烧或发生反应从而离开球团矿, 其中含有的有害元素并不会进入冶炼的流程之中, 因而有机粘结剂球团矿中的有害元素含量相较

于膨润土球团含量较少。

表 1 粘结剂烧残率测定

试样	烧前/g	烧后/g	烧残率/%
有机粘结剂 D	2.8206	0.3476	12.32
有机粘结剂 F	5.1404	3.0217	58.78
膨润土	2.4546	2.2958	93.53

1.1.2 球团矿的气孔率高

与膨润土球团相比,有机粘结剂球团的气孔率更高。在金属冶炼过程中,进行还原这一步骤时,球团能与还原性气体接触的面积更大,有利于还原反应的进行,能够让还原过程进行的更迅速,更充分。^[5]

原因:在球团矿未进行干燥,预热,焙烧等步骤时,有机粘结剂以固态的形式存在于球团矿之中,占据了一定的空间。在对球团矿进行了加热之后,有机粘结剂由于熔沸点较低及发生其他的反应而挥发或变为其他物质离开了球团矿,原本由粘结剂占据的空间得以空出,从而在球团内生成了大量的气孔,从而提高了球团矿的气孔率。而膨润土球团中,作为粘结剂的膨润土无法挥发离开球团矿从而生成气孔,因此,以膨润土作粘结剂生产出的球团矿在气孔率方面不及有机粘结剂球团矿。^[5]

1.2 有机粘结剂球团矿存在的问题及出现原因

有机粘结剂球团的主要缺陷在于其各方面的强度与膨润土球团相比存在一定差距,限制了其应用。

有机粘结剂球团在干球,预热球等阶段,其抗压强度和爆裂温度相较于膨润土球团都比较低。

我国钢铁企业常用的生产工艺链篦机-回转窑工艺对球团矿预热球阶段的抗压强度等性能有较高的要求,而国外常用的带式机焙烧机焙烧工艺及小型竖炉焙烧工艺虽然对球团矿强度性能方面的要求较低,但小型竖炉工艺较落后,能耗大且污染严重,带式机焙烧机焙烧工艺在我国并没有推广,无法在短时间内广泛应用。因此,在我国钢铁企业并没有广泛使用有机粘结剂球团作为炼铁的原料。^{[2][13]}

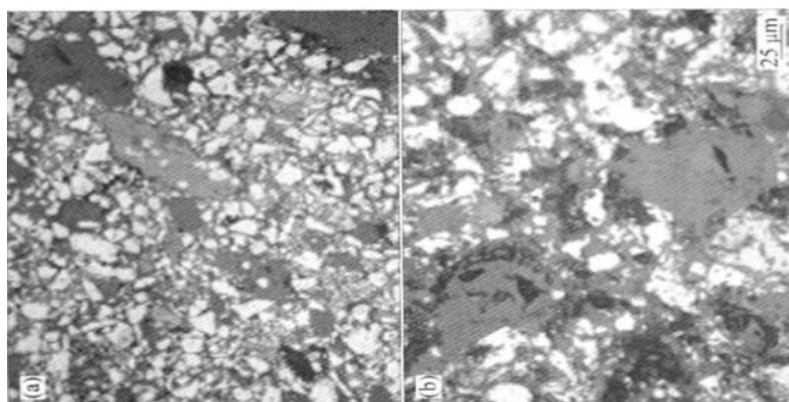
原因:

(1) 有机粘结剂球团中的低熔点物质含量较低

低熔点物质在球团中主要起到粘附和支撑的作用。生球中,低熔点物质呈颗粒状存在,在球团预热的过程中,低熔点物质熔解并相互连接形成结晶体,从而使预热球的结构更加牢固。在球团矿中主要的低熔点物质是 FeO, CaO, SiO₂。膨润土中含有一定量的 SiO₂ 颗粒,可以促进低熔点物质的形成。而有机粘结剂中并无此成分,致使有机粘结剂球团中低熔点物质相较于膨润土球团含量较少,最终导致了有机粘结剂球团矿的强度弱于膨润土球团矿。^[5]

(2) 有机粘结剂球团中的颗粒接触不够紧密

在球团矿干燥预热的过程中,球团中颗粒接触的紧密程度对球团的性能有极大的影响。



(a) 有机粘结剂预热球 (b) 膨润土预热球
 浅灰色——钙铁橄榄石,条状;白色——Fe₂O₃,粒状;黑色——孔洞,不规则

图 1 预热温度为 950°C 时预热球的微观结构

颗粒接触的越紧密,在预热过程中,球团内更容易形成生成低熔点物质,球团也就越牢固。

相比较之下,有机粘结剂球团内颗粒接触的紧密程度不及膨润土球团。^[5]

一方面,有机粘结剂球团的气孔率较高。气孔率高代表球团内气孔的数量较多,这也意味着球团内颗粒间彼此接触的总面积较小,而孔洞所占的部分极大,致使球团内颗粒接触的紧密程度不足。

另一方面,膨润土的粒度较小,因而分散性较好,在球团中能以胶体状态填充在矿物颗粒之间,从而改善了球团原料的粒度组成,从而使矿粒接触更加紧密;而有机粘结剂在加热过程中便会挥发,不但无法改善原料的粒度组成,反而增加了球团矿的孔隙率,降低了球团内颗粒接触的紧密程度。

2 提高有机粘结剂球团矿强度的方式

2.1 改良所用的有机粘结剂

2.1.1 研发新型有机粘结剂

不同的有机粘结剂具有不同的性能,面对由现有有机粘结剂性能带来的球团矿强度问题,我们可以通过不断研发新型的有机粘结剂来克服。^{[9][12][14]}

自有有机粘结剂球团矿出现并被人们发现其特有的优势以来,人们对新型有机粘结剂的研发从未停止过。

在国外,荷兰的恩卡公司研发了高分子粘结剂佩利多;俄罗斯研发了羧甲基纤维素钠;英国在研究了加工丙烯酰胺和丙烯酸单体后研发出了 Alcotac 粘结剂;澳大利亚采用丙烯酰胺和丙烯酸钠乳作为生产球团矿的有机粘结剂。各国对有机粘结剂的研究还有大量的成果存在。^[1]

而国内对有机粘结剂的研究也有众多的成果:武汉理工大学的葛英勇,季荣等人研究出了有机粘结剂 GPS^[9];萍乡市科华新材料有限公司与中南大学合作研发出了 SHN 球团矿有机粘结剂^[12];中南大学的杨永斌等人研制了有机粘结剂 D 等。^[3]这些都是我国研究有机粘结剂所取得的成果。

2.1.2 研发复合有机粘结剂

使用单一的有机粘结剂生产出的球团矿的性能无法满足冶炼工艺的要求,可以通过使用多种粘结剂调配出复合粘结剂,以生产出拥有足够强度的球团矿。^{[6][7][15]}

目前最常见的复合有机粘结剂是用膨润土和有机粘结剂搭配生成的,即在有机粘结剂完全代替膨润土无法保证球团矿的性能的情况下,则使用有机粘结剂部分代替膨润土,从而在保证球团矿强度性能达到工艺要求的前提下,令球团矿获得有机粘结剂球团矿在金属冶炼方面的优势,同时,也极大地减轻了膨润土球团矿本身具有的缺陷为金属冶炼过程带来的负面的影响。^[14]

2.1.3 向有机粘结剂中加入改性剂

向有机粘结剂中加入改性剂,令其性能符合要求也是方法之一。^{[2][10]}

改性剂是改性外加剂的简称。凡是能改善和提高有机粘结剂的各种性能的外加剂,均可称之为改性剂。改性外加剂是这一类外加剂的统称,而不是指某一个或一类外加剂

寻找合适的改性剂也是一个长期存在的课题。

攀枝花学院的侯静,吴恩辉等人的研究发现了硼砂作为改性剂拥有极好的作用,选用 0.1% 硼砂作为改性剂更好,改性有机粘结剂制备的生球团各项性能都有提高,可降低粘结剂用量,节约成本.在改性有机粘结剂添加量大于 0.25% 时,满足球团生产、运输和冶炼要求。^[10]

不止是在有机粘结剂球团中,膨润土球团也可以使用改性剂。

中南大学资源加工与生物工程学院的张元波等人就研究发现了,以腐植酸和钙基膨润土为原料采用半干法制备的腐植酸改性膨润土复合粘结剂,具有绝佳的性能,生产出的球团强度显著提高。^[11]

2.2 改变生产球团矿过程中加热时的条件及方式

2.2.1 提高预热过程中所使用的加热温度

有机粘结剂球团的强度问题主要在于预热球的强度往往不能满足金属冶炼工艺的要求,主要原因在于预热球中起到粘结作用的低熔点物质含量较低。

我们可以通过提高加工过程中的预热温度来促进预热球中低熔点物质的形成,但这种方式会对球团矿的品相造成负面影响,最终生产出的成品球的品相会相应地降低。^[5]

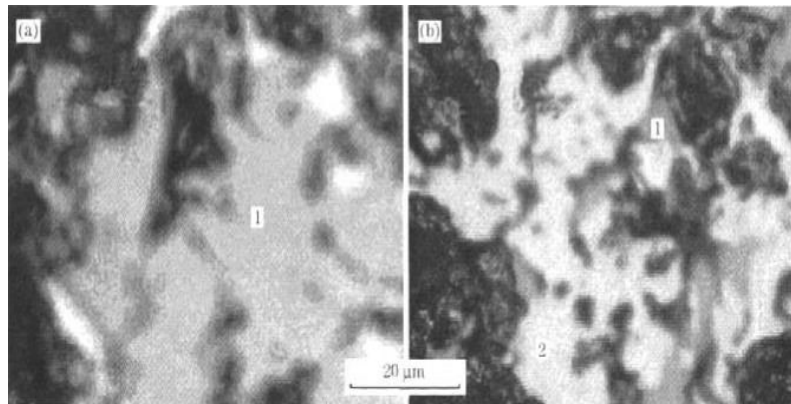
因此,这种处理方法并不推荐。

2.2.2 使用微波加热法

与常规加热方式相比,微波加热更适用于对球团的预热。^[1]

一方面，常规加热方式是从外部向球团提供能量来加热球团，球团是从外向内加热，内外温度变化不同步，无法做到令球团的每一部分都被热处理的恰到好处，对球团矿的品相有一定的影响。而微波加热是利用加热物质本身的能量进行加热，因此，在加热的过程中，球团的部分是同步升温，便于对球团热处理温度的控制。^[4]

另一方面，微波加热的效果与被加热物质的极性强弱有关，极性越强，加热效果越显著。在有机粘结剂球团中，水的极性强于有机粘结剂，因而水分的升温速度快于有机粘结剂，这样可以保证球团中的水分被尽可能蒸发的同时，尽可能保存球团中的有机粘结剂，以确保有机粘结剂球团的性能达到要求。^[4]



(a) 常规加热 900°C (b) 微波加热 900°C
 1——未氧化完全的 Fe₃O₄，灰色；2——Fe₂O₃，亮白色

图 2 常规加热与微波加热预热球的显微结构

2.3 提高球团中的颗粒接触面积

2.3.1 减小所用原料矿物的粒度

矿物的原料矿粉的粒度越小，造出的球团矿内的颗粒间的接触面积就越大，球团的结构就越紧密，强度性能就越高。

要减小矿粉的粒度，我们可以使用润磨的方式。^{[1][2][8]}

润磨是处理铁精矿，提高生球强度，降低干球粉末率的一种工艺。此外，润磨可以提高物料的表面活性，有利于球团成型时，物料之间彼此吸附连接，能够促进球团的成型以及提高球团结构上的稳定性。^[5]

表 2 润磨对有机粘结剂球团质量的影响

有机粘结剂用量/%	润磨与否	生球落下强度/[次/0.5m]	预热球抗压强度/(N/个)	焙烧球抗压强度/(N/个)
0.3	是	3.1	457	2697
	否	2.0	192	1209
0.4	是	3.7	466	2842
	否	2.8	198	1197
0.5	是	4.0	488	2534
	否	3.8	177	1256
0.6	是	8.7	571	2534
	否	4.2	175	1494
0.75	是	21.2	636	2567
	否	5.5	183	1219

2.3.2 增大成球过程中颗粒间的作用力

在球团矿生产的过程中,矿物颗粒间的作用力越大,矿粒间的间隙越小,最终生成的球团矿的矿粒之间接触越紧密,球团的强度性能越强。^[8]

在生产球团矿的过程中,我们可以增加矿料外在的压力,一次增加矿粒间的作用力,从而提升球团矿的性能。

3 总结

有机粘结剂球团矿相较于膨润土球团矿具有有害元素含量较少,气孔率较高的优点,因而被视为取代膨润土球团矿的最佳冶金原料;我国冶金生产工艺对于球团矿的强度性能要求较高,这也正是有机粘结剂球团矿与膨润土球团矿相比的最大弊端;克服有机粘结剂球团矿的弊端,现阶段我们主要可以从改良有机粘结剂,改变球团矿加热条件及方式,提高球团中颗粒的接触面积这三方面着手。

[参考文献]

- [1]王志杰.球团矿有机粘结剂应用及研究现状[J].中国化工贸易,2012,8(10):147-148.
- [2]范晓慧,王祎,甘敏等.提高有机粘结剂氧化球团矿强度的措施[J].钢铁研究学报,2008,20(5):5-8.
- [3]杨永斌,黄桂香,姜涛等.有机粘结剂替代膨润土制备氧化球团[J].中南大学学报(自然科学版),2007,38(5):850-856.
- [4]罗勇.有机粘结剂铁矿球团微波干燥和预热研究[D].湖南:中南大学,2008.
- [5]陈许玲,甘敏,范晓慧等.有机粘结剂氧化球团固结特性及强化措施[J].中南大学学报(自然科学版),2009,40(3):550-555.
- [6]魏国良,付国伟,吕志义等.包钢球团配加复合粘结剂替代膨润土研究[J].包钢科技,2020,46(3):19-22.
- [7]甘牧原,张立清,马承胜.配用复合有机粘结剂的球团矿工业试验研究[J].柳钢科技,2008,12(3):11-13.
- [8]于淑娟,张俊方,王俊山.提高有机粘结剂球团强度的试验研究[J].鞍钢技术,1998,11(2):5-8.
- [9]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.
- [10]侯静,吴恩辉,李军等.改性有机粘结剂对球团性能的影响分析[J].烧结球团,2017,42(5):35-38.
- [11]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.
- [12]SHN.球团矿有机粘结剂[J].中国发明与专利,2010,11(1):118-119.
- [13]嵇建国,杨群,谢永生.新型有机粘结剂在球团生产中的应用[J].烧结球团,2011,36(5):30-33.
- [14]黄桂香.应用新型有机粘结剂制备氧化球团的研究[D].湖南:中南大学,2007.
- [15]李博,任瑞晨,李彩霞.正交实验法制备球团矿复合粘结剂[J].辽宁工程技术大学学报(自然科学版),2008,27(1):292-293.

作者简介:陈志远(2000-),男,山东德州,本科在读,昆明市五华区昆明理工大学。