

# 细粒磁铁精矿球团孔隙结构的优化研究<sup>①</sup>

范晓慧, 田志远, 甘敏, 陈许玲, 周训伟, 汪国靖

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083)

**摘要:** 针对-10 μm 粒级含量 32.63%、比表面积 2 980 cm<sup>2</sup>/g 的细粒磁铁精矿, 通过有机粘结剂取代部分膨润土优化细粒磁铁精矿球团的孔隙结构, 从而改善了生球及成品球质量。相比单独添加 1.75% 的膨润土球团, 配加 0.05% 的有机粘结剂使膨润土用量降低至 0.8%, 由于有机粘结剂使小颗粒团聚成较大的颗粒, 使得生球的孔隙率从 16.68% 提高到 23.15%, 球团爆裂温度从 370 °C 提高到 500 °C; 且预热过程球团的氧化率从 67.48% 提高到 79.08%, 球团均匀氧化避免了球团焙烧时形成双层结构; 同时焙烧球孔隙率从 12.33% 提高到 16.83%, 使得球团还原度从 56.8% 提高到 69.7%。有机粘结剂部分取代膨润土成功解决了细粒磁铁精矿球团孔隙率低导致的爆裂温度低、氧化速度慢、还原性能差等问题。

**关键词:** 磁铁精矿; 球团; 孔隙结构; 膨润土; 粘结剂; 孔隙率; 爆裂温度

中图分类号: TF046

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2018.01.016

文章编号: 0253-6099(2018)01-0071-05

## Optimization of Pore Structure of Fine-grained Magnetite Concentrate Pellets

FAN Xiao-hui, TIAN Zhi-yuan, GAN Min, CHEN Xu-ling, ZHOU Xun-wei, WANG Guo-jing

(School of Minerals Processing & Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China)

**Abstract:** For preparing pellet with a kind of fine-grained magnetite concentrate with sizing of -10 μm 32.63%, specific surface area of 2 980 cm<sup>2</sup>/g, an organic binder was taken to replace some part of bentonite for optimizing the pore structure, resulting in an improved quality for both the green pellet and roasted pellet. Compared with the preparation with only addition of 1.75% bentonite, an addition of 0.05% of the organic binder to reduce the amount of bentonite to 0.8% resulted in the obtained green pellet with the porosity increased from 16.68% to 23.15% and the cracking temperature from 370 °C up to 500 °C, because fine particles were agglomerated into larger particles due to the action of organic binder. The oxidative rate of the pellets was also up from 67.48% to 79.08% during preheating and the uniform oxidization prevented from the formation of double-layer structure. It is shown that the roasted pellets was obtained with the porosity up from 12.33% to 16.83%, thus the reduction degree increased from 56.8% to 69.7%. It is concluded that problems of low cracking temperature, slow oxidative rate and low reduction degree resulting from low porosity of pellets can be solved by replacing part of bentonite with organic binder.

**Key words:** magnetite concentrate; pellet; pore structure; bentonite; binder; porosity; cracking temperature

随着近年来铁矿石的不断开采, 高品位铁矿资源日益减少, 越来越多的低品位、嵌布粒度微细的铁矿资源得到开发利用<sup>[1]</sup>。选矿过程中为获得高品位的铁精矿, 需要将铁矿石磨到微细粒级, 从而导致铁精矿粒度变得越来越细。研究表明, 磁铁精矿粒度在一定范围内变细, 有利于改善球团质量<sup>[2-3]</sup>。但磁铁矿粒度过细会导致铁矿颗粒间作用力增强, 使得颗粒接触紧密、球团结构致密, 给球团质量带来负面影响, 主要体

现在: 在干燥过程中, 由于孔隙率低, 生球内部产生的过剩蒸汽压大, 使得爆裂温度降低, 严重影响球团生产<sup>[4-8]</sup>; 在预热焙烧阶段, 磁铁精矿球团预热初期易生成致密的氧化层, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶粒连成整体, 内部孔隙变小, 导致气体扩散困难, 阻碍球团矿的进一步氧化<sup>[9-13]</sup>; 此外, 成品球团矿的孔隙率低还会导致球团还原性降低, 对高炉冶炼产生不利影响<sup>[3]</sup>。因此, 球团孔隙率和孔隙结构是球团的重要性质, 是影响球团干

① 收稿日期: 2017-08-15

基金项目: 国家自然科学基金钢铁联合研究基金重点项目(U1660206); 中南大学“创新驱动计划”(2015CX005); 湖南省战略金属矿产资源清洁高效利用协同创新中心资助

作者简介: 范晓慧(1969-), 女, 河北昌黎人, 教授, 主要研究方向为铁矿造块新工艺新技术。

通讯作者: 甘敏(1983-), 男, 江西萍乡人, 副教授, 主要研究方向为烧结球团新技术与节能环保。

燥、氧化、焙烧和还原等的重要因素。改善细粒磁铁精矿球团的孔隙结构,是提高生球爆裂温度、预热氧化速度及改善球团还原性能的关键。本文通过有机粘结剂部分取代膨润土,使得球团具有合适的孔隙孔径结构,从而提高细粒磁铁精矿球团的质量。

## 1 原料性能及研究方法

### 1.1 原料物化性质

原料化学成分见表1。细粒磁铁精矿铁品位较高,主要脉石成分是 $\text{SiO}_2$ ,S、P含量低。膨润土为钙基膨润土,其物理性能如下:胶质价为 $37.2 \text{ mL}/(15 \text{ g})$ 、膨胀容为 $7.0 \text{ mL}/\text{g}$ 、2 h吸水率为238.3%、蒙脱石含量为80.7%。有机粘结剂为阴离子型聚丙烯酰胺。

表1 原料化学成分(质量分数)/%

原料种类	TFe	FeO	$\text{SiO}_2$	CaO	MgO
细粒磁铁精矿	67.00	26.24	5.83	0.20	0.31
膨润土	3.42	—	57.23	1.97	1.93
原料种类	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	NaO	S	P
细粒磁铁精矿	0.32	0.093	0.12	0.005	0.014
膨润土	14.57	1.09	0.11	—	—

细粒磁铁精矿粒度组成见表2。该铁精矿粒度极细, $-10 \mu\text{m}$ 含量达到32.63%,其中50%的颗粒粒径在 $16.6 \mu\text{m}$ 以下,比表面积也很高,达到了 $2980 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

表2 细粒磁铁精矿粒度组成及比表面积

粒度组成/%						比表面积 $/(\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
$-1 \mu\text{m}$	$-5 \mu\text{m}$	$-10 \mu\text{m}$	$-45 \mu\text{m}$	$-74 \mu\text{m}$	$-100 \mu\text{m}$	
1.45	17.22	32.63	98.37	99.62	100	2980

采用扫描电镜对细粒磁铁精矿颗粒形貌进行了分析,结果见图1。可知细粒磁铁精矿中存在数量较多的针状和不规则状颗粒,这些颗粒接触面积大,嵌布较紧密,颗粒之间的摩擦力大,使得制备的生球结构致密,孔隙率低<sup>[14]</sup>。

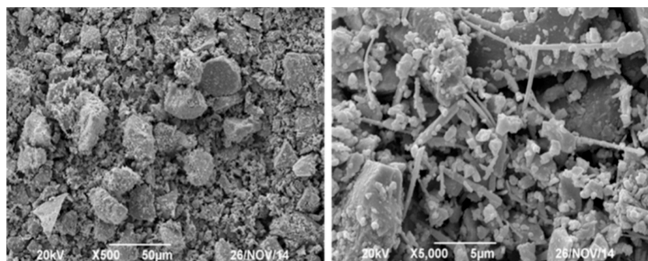


图1 细粒磁铁精矿颗粒形貌

### 1.2 试验方法

1) 造球试验在圆盘造球机中进行,其主要技术参

数为:造球圆盘直径 $1000 \text{ mm}$ ,边高 $150 \text{ mm}$ ,转速 $25 \text{ r}/\text{min}$ ,倾角 $45^\circ$ 。取样测定生球的抗压强度、落下强度及爆裂温度。

2) 预热焙烧试验是将装有10个干球的刚玉瓷舟置于双节卧式管炉中进行的。在空气气氛下分别对球团进行预热、焙烧和冷却试验。然后在智能球团抗压机上测定抗压强度。通过检测预热球的FeO含量来衡量预热球的氧化程度<sup>[15]</sup>。

3) 球团还原度测定是将一定粒度范围( $10 \sim 12.5 \text{ mm}$ )的试样置于可调节气氛的还原杯中,用由CO和 $\text{N}_2$ 组成的还原气体、在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行等温还原,每隔一段时间测定试样质量,计算其还原度<sup>[16]</sup>。

4) 球团经镶样、磨片、抛光后,在光学显微镜下拍摄其光面的显微结构图片。微观结构图片通过ImageJ软件处理,并计算球团的孔洞平均面积和孔隙率。

## 2 结果与分析

### 2.1 有机粘结剂优化细粒磁铁精矿球团质量

#### 2.1.1 生球质量

研究了有机粘结剂取代膨润土对生球质量的影响,结果见表3。单独采用膨润土时,满足生球落下强度大于4.0次/个所需的膨润土用量为1.75%,此时生球爆裂温度仅为 $375 \text{ }^\circ\text{C}$ 。随着有机粘结剂取代膨润土比例提高,生球落下强度均大于4.0次/个,抗压强度有所降低,但都远大于 $10 \text{ N}/\text{个}$ 的要求;爆裂温度先升高后降低,但都大于单独使用膨润土时的爆裂温度,这表明球团的爆裂性能得到了改善。当有机粘结剂取代54.3%的膨润土,即0.8%膨润土配加0.05%有机粘结剂时,球团各方面指标优良,此时生球爆裂温度为 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,比单独配加膨润土时提高了 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

表3 粘结剂种类及用量对生球质量的影响

有机粘结剂 取代膨润土 比例/%	膨润土 用量 /%	有机粘结剂 用量 /%	生球 水分 /%	落下 强度 $/(\text{次} \cdot \text{个}^{-1})$	抗压 强度 $/(\text{N} \cdot \text{个}^{-1})$	爆裂 温度 $/^\circ\text{C}$
0	1.75	0	8.18	4.3	20.6	375
54.3	0.8	0.05	8.31	4.2	18.7	500
71.4	0.5	0.06	8.34	4.1	18.4	465
100	0	0.08	8.55	4.5	17.8	445

#### 2.1.2 预热过程球团氧化率

研究了有机粘结剂取代部分膨润土对预热球团氧化率的影响,结果见图2。单独配加膨润土时,在预热温度为 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,随着预热时间延长,球团氧化率逐渐提高;在预热时间为 $10 \text{ min}$ 时,预热温度从 $890 \text{ }^\circ\text{C}$ 提高到 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,球团氧化率提高,继续提高预热温度球团氧化率有所降低。配加0.05%有机粘结剂后, $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 预热时,

球团氧化率随预热时间延长明显提高。当在 950 °C 下预热 10 min 时, 膨润土球团氧化率仅为 67.48%, 配加有机粘结剂的球团氧化率提高到 79.08%。

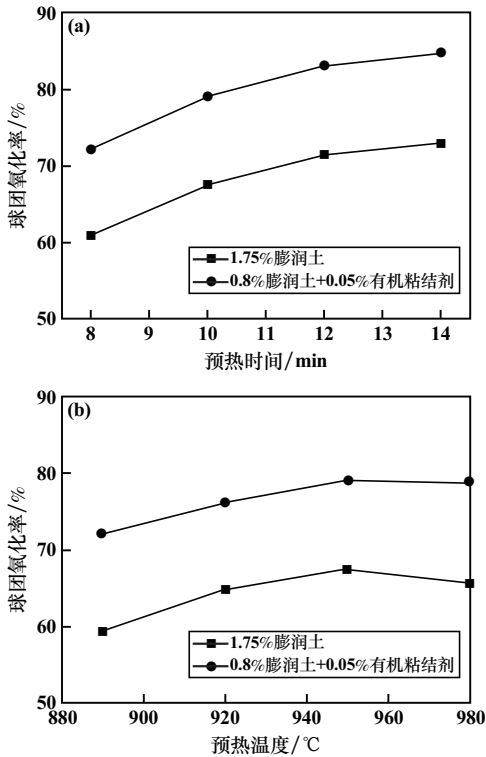


图 2 有机粘结剂取代膨润土对球团氧化率的影响  
(a) 预热温度 950 °C; (b) 预热时间 10 min

### 2.1.3 成品球团矿质量

在预热温度 950 °C、预热时间 10 min、焙烧温度 1 250 °C、焙烧时间 10 min 条件下, 单独采用膨润土时, 焙烧球抗压强度为 2 644 N/个, 铁品位为 64.51%; 而采用 0.8% 膨润土配加 0.05% 有机粘结剂的焙烧球抗压强度为 2 685 N/个, 铁品位为 65.19%, 其抗压强度相当, 铁品位提高了 0.68 个百分点。

2 种类型的球团在 0~180 min 内的还原度见图 3。可见球团在配加有机粘结剂后的 3 h 还原度达到了 69.7%, 比单独采用膨润土的球团提高了 12.9 个百分点。

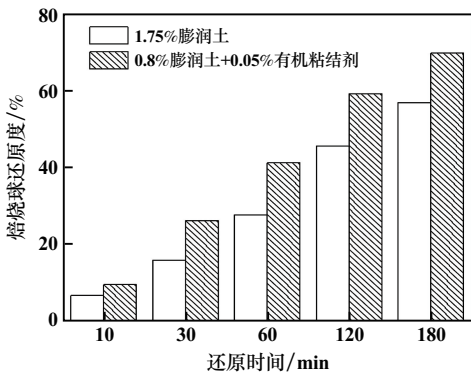


图 3 有机粘结剂取代膨润土对成品球还原度的影响

## 2.2 有机粘结剂对细粒磁铁精矿球团结构的影响

### 2.2.1 生球孔隙结构

将生球在 60 °C 下烘干, 经镶样、磨片、抛光后用电子显微镜观察球团截面, 分析添加有机粘结剂后生球孔隙结构的变化, 结果见图 4。可以看出, 膨润土球团内颗粒与颗粒之间大多以单体形式堆积, 粒度小的矿石颗粒填充在大颗粒之间, 铁矿颗粒间形成紧密堆积, 使得球团孔隙率低。而配加有机粘结剂后, 因有机粘结剂为高分子聚合物, 其活性官能团可以吸附多个铁矿颗粒, 通过架桥作用把它们连接在一起, 构成大的团聚体。因此, 在有机粘结剂的作用下, 细粒磁铁矿相互聚集长大为团聚体, 在成球过程中, 由添加膨润土时的单体颗粒接触转换为团聚体接触, 使得球团孔径增大, 大孔变多, 孔隙率得到提高。

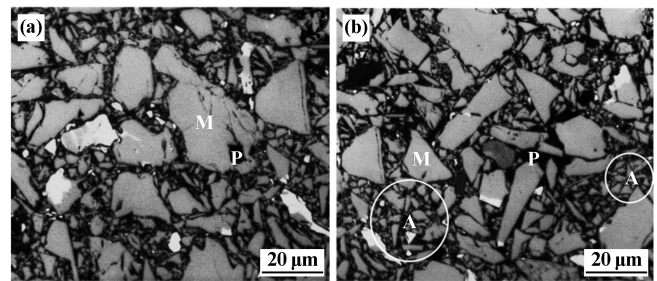


图 4 有机粘结剂取代膨润土对生球结构的影响  
(a) 1.75% 膨润土; (b) 0.8% 膨润土配加 0.05% 有机粘结剂  
M——磁铁矿; P——孔洞; A——团聚颗粒

采用 ImageJ 软件计算生球的孔洞平均面积和孔隙率, 结果见表 4。配加有机粘结剂后球团内部孔洞平均面积从 1.27  $\mu\text{m}^2$  提高到 1.72  $\mu\text{m}^2$ , 孔隙率也由 16.68% 提高到 23.15%。孔隙率的提高降低了水分蒸发时干燥前缘的内压力, 使得生球爆裂温度大幅提高。

表 4 有机粘结剂取代膨润土对生球孔隙率的影响

粘结剂种类和用量	孔洞平均面积/ $\mu\text{m}^2$	孔隙率/%
1.75% 膨润土	1.27	16.68
0.8% 膨润土+0.05% 有机粘结剂	1.72	23.15

### 2.2.2 焙烧球孔隙结构

膨润土球团焙烧时会形成双层结构, 其球壳结构见图 5。这是由于预热时球团外层形成致密的氧化层, 氧气难以扩散到球团内部, 内部磁铁矿无法充分氧化, 在焙烧时内部磁铁矿再结晶, 使内外层收缩不均匀导致形成同心裂纹<sup>[17]</sup>。这种孔隙结构会影响焙烧球强度和还原性, 球团冶炼时还原气体难以扩散到球团内部, 导致球团还原性差。

研究了有机粘结剂对焙烧球孔隙结构的影响, 结果见表 5, 球团截面孔洞形貌见图 6 和图 7。膨润土球



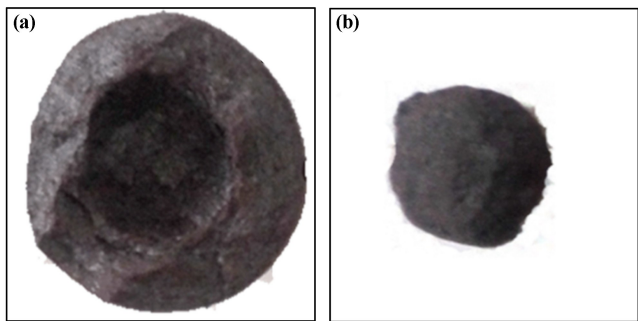


图5 膨润土焙烧球团的球壳结构

(a) 外层; (b) 内核

团孔洞平均面积为  $3.02 \mu\text{m}^2$ , 孔隙率为 12.33%, 球团外层致密, 内核疏松多孔, 并且形成圆环状孔隙结构, 内层和外层的孔隙率相差很大, 分别为 9.36% 和 21.25%。配加有机粘结剂后球团孔洞平均面积为  $3.76 \mu\text{m}^2$ , 孔隙率为 16.83%, 孔洞平均面积和孔隙率都比膨润土球团大, 且焙烧球内外层孔隙结构均匀, 无明显分层现象。由于添加有机粘结剂的球团整体孔洞较多, 孔面积大, 有利于还原气体扩散, 因此球团还原性能得到改善。

表5 有机粘结剂对球团截面孔隙结构的影响

粘结剂种类和用量	截面位置	孔洞平均面积/ $\mu\text{m}^2$	孔隙率/%
1.75%膨润土	外层	2.55	9.36
	内核	4.83	21.25
	整体	3.02	12.33
0.8%膨润土+0.05%有机粘结剂	外层	3.69	16.73
	内核	3.34	17.14
	整体	3.76	16.83

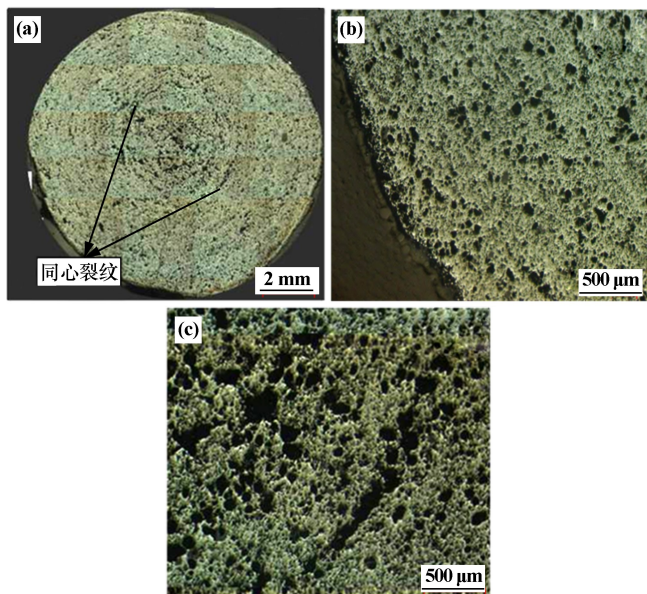


图6 膨润土球团截面形貌

(a) 整体; (b) 外层; (c) 内核

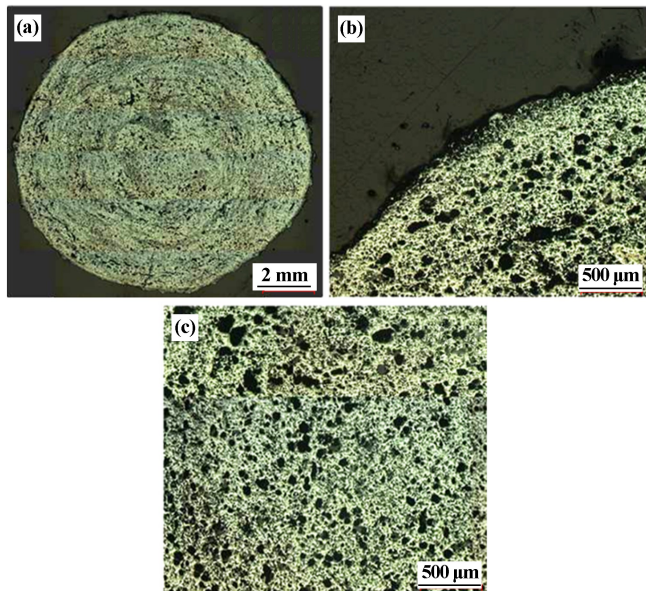


图7 有机粘结剂部分取代膨润土球团截面形貌

(a) 整体; (b) 外层; (c) 内核

### 2.2.3 球团孔隙结构的演变规律

针对细粒磁铁精矿, 2 种类型粘结剂制备的球团结构演变如图 8 所示。

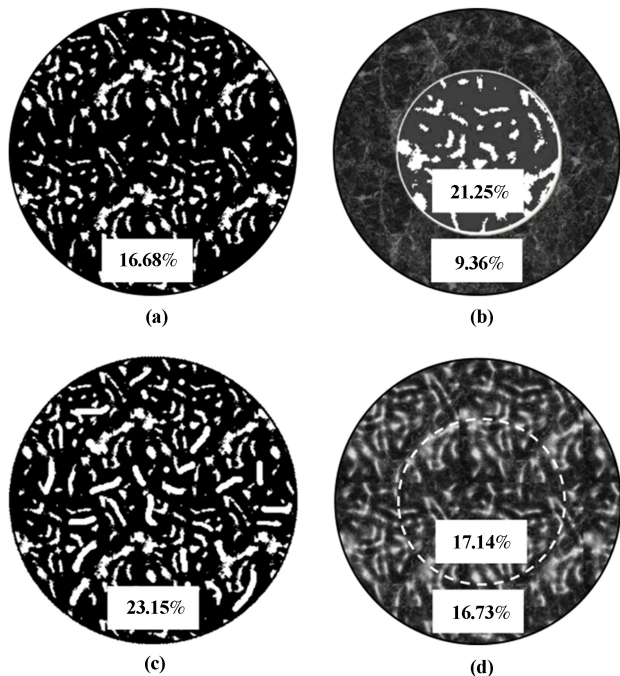


图8 球团结构演变示意

(a) 1.75%膨润土球团生球; (b) 1.75%膨润土焙烧球; (c) 有机粘结剂部分取代膨润土球团生球; (d) 有机粘结剂部分取代膨润土焙烧球

1) 膨润土球团生球结构致密, 内部孔隙孔径小, 孔隙率低; 配加有机粘结剂后生球孔径变大, 孔隙率提高。

2) 生球经过预热焙烧后, 球团孔隙率降低; 膨润

土球团焙烧后形成不均匀的双层结构,外层充分氧化形成致密的氧化层,内核处氧化不完全并且孔隙孔径大,致使在球团外层与内核间形成同心裂纹。

3) 配加有机粘结剂后,焙烧球整体氧化更为充分,并且孔隙结构均匀,孔隙率高,无明显分层现象。

### 2.3 有机粘结剂取代膨润土球团经济效益评价

铁精矿成本为 600 元/t,膨润土成本为 300 元/t,有机粘结剂成本为 6 000 元/t。当采用 1.75%膨润土生产球团时,生产 1 t 球团矿的原料成本为 594.8 元/t;当采用 0.8%膨润土和 0.05%有机粘结剂生产球团时,生产 1 t 球团矿的原料成本为 600.6 元/t。

球团矿品位每提高 1%,球团矿增值 3%<sup>[18]</sup>,球团价格为 800 元/t。有机粘结剂取代膨润土后球团铁品位提高 0.68%,每吨球团矿可增加效益 16.3 元。

因此当添加 0.05%有机粘结剂将膨润土降低至 0.8%时,相比采用 1.75%膨润土时,生产 1 t 球团矿可提高效益 10.5 元。

## 3 结 论

1) 细粒磁铁精矿由于粒度细、颗粒多为针状和不规则状,使得球团结构致密。生球干燥阶段水蒸汽难以扩散,爆裂温度只有 375 ℃。球团在预热阶段形成致密氧化外层,氧气向球团内部扩散速度慢,球团难以充分氧化,使得球团在高温焙烧时形成外层致密、内核疏松的双层结构。

2) 使用有机粘结剂部分取代膨润土作为细粒磁铁精矿球团粘结剂后,生球孔隙率从 16.68% 提高到 23.15%,生球爆裂温度大幅提高到 500 ℃;焙烧球孔隙率从 12.33% 提高到 16.83%,且球团孔隙结构均匀,球团结构的改善也使成品球还原度由 56.8% 提高到 69.7%。

### 参考文献:

[1] Moraes S L D, Lima J R B D, Neto J B F. Influence of dispersants on the rheological and colloidal properties of iron ore ultrafine particles and their effect on the pelletizing process—A review[J]. Journal of

Materials Research & Technology, 2013, 2(4):386-391.

- [2] 范晓慧,袁晓丽,姜涛,等. 铁精矿粒度对球团强度的影响[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(11):1965-1970.
- [3] 姜涛. 铁矿造块学[M]. 长沙:中南大学出版社, 2016.
- [4] Forsmo B, Seija. Influence of green pellet properties on pelletizing of magnetite iron ore[D]. Sweden:Luleå tekniska Universitet, 2007.
- [5] 陈慧艳,王介超,高景栋,等. 转炉污泥对球团爆裂温度的影响[J]. 矿产综合利用, 2011(3):44-46.
- [6] Tsukerman T, Duchesne C, Hodouin D. On the drying rates of individual iron oxide pellets[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, 83(3-4):99-115.
- [7] 薛正良. 生球爆裂机理及适宜粘结剂的研究[J]. 武汉科技大学学报, 1992(3):249-255.
- [8] Maskar A, Smith D M. Agglomeration during the drying of finesilica-powders.part ii: the role of particle solubility[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(7):1715-1722.
- [9] 范建军,张文平,刘慈光,等. 磁铁矿粉粒度对球团矿预热焙烧性能的影响[J]. 钢铁, 2014, 49(11):20-24.
- [10] 赵国栋. 超细粒度磁铁矿粉球团焙烧参数研究[J]. 山西冶金, 2013, 36(5):11-12.
- [11] 范建军,张文平,刘慈光,等. 预热焙烧参数对超细粒度磁铁矿粉球团性能的影响[J]. 钢铁, 2013, 48(12):20-24.
- [12] Forsmo S P E, Forsmo S E, Samskog P O, et al. Mechanisms in oxidation and sintering of magnetite iron ore green pellets[J]. Powder Technology, 2008, 183(2):247-259.
- [13] GAO Qiang-jian. Characteristics of Calcined Magnesite and Its Application in Oxidized Pellet Production[J]. Journal of Iron and Steel Research (English Edition), 2014, 21(4):408-412.
- [14] 周文涛. 复杂磁铁精矿球团制备的基础研究[D]. 长沙:中南大学资源加工与生物工程学院, 2013.
- [15] 吕庆,亢立明,孙丽芬,等. 冀东磁铁矿球团的氧化机理[J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(8):7-10.
- [16] Samanta S, Mukherjee S, Dey R. Oxidation behaviour and phase characterization of titaniferous magnetite ore of eastern India[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2014, 24(9):2976-2985.
- [17] 黄艳芳. 复合粘结剂铁矿球团氧化焙烧与还原行为研究[D]. 长沙:中南大学资源加工与生物工程学院, 2012.
- [18] 王腊琴,裴号乾. 浅谈球团矿品位影响因素[J]. 现代矿业, 2010(7):114-115.

引用本文: 范晓慧,田志远,甘敏,等. 细粒磁铁精矿球团孔隙结构的优化研究[J]. 矿冶工程, 2018, 38(1):71-75.