

## 冶金球团用膨润土国内外研究进展

王泽平, 周隆林, 莫伟, 余畅, 任汝龙

(广西大学资源环境与材料学院, 广西 南宁 530004)

**摘要:** 为了解国内外冶金球团用膨润土粘结剂的研究进展, 本文通过查阅大量国内外文献, 首先介绍了膨润土资源背景、晶体结构、矿物组成和物化特性以及冶金球团用膨润土的性能指标和测评方法, 着重对冶金球团用膨润土的性能关系、膨润土各性能指标与球团指标间的相关关系、膨润土粘结剂的制备现状以及膨润土粘结剂的作用机理等方面的国内外研究进展进行概述, 以期对相关研究提供参考。

**关键词:** 膨润土; 冶金球团; 粘结剂; 研究进展

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.01.018

中图分类号: TD951 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 01-0133-08

球团矿是20世纪早期开发出的一种细粒铁精矿的造块方法, 具体为细精矿粉(-0.074 mm, 即粒度0.074 mm的矿粉占80%以上、比表面积在1500 cm<sup>2</sup>/g以上)加入少量添加剂混合后, 在造球盘上加水造球, 物料依靠毛细力、黏滞力和旋转运动的机械力造成直径8~16 mm的生球, 经干燥、焙烧在高温氧化性气氛下Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>再结晶的晶桥键固结成的品位高、强度好、粒度均匀的球状炼铁原料, 其中膨润土粘结剂是球团矿主要的添加组分之一<sup>[1]</sup>。据报道, 国外于1955年开始将膨润土作为粘结剂引入球团生产。目前国内98%的球团制备采用膨润土为粘结剂, 2%为有机粘结剂<sup>[2]</sup>。众所周知, 我国首钢迁安铁矿、武钢程潮铁矿、柳钢烧结厂、鞍钢弓长岭、昆钢、攀钢矿业公司、太钢等钢铁企业均有年产量百万吨级的球团工程, 而球团产品质量与球团粘结剂密切相关, 因此近年来相关领域科研工作者将注意力转移到冶金球团用膨润土的高效利用问题上来。

膨润土是以蒙脱石为主要成分的粘土矿物。蒙脱石晶体结构单元层是由两层硅氧四面体片中间夹一层铝氧八面体片构成, 其铝氧八面体中的Al<sup>3+</sup>及硅氧四面体中的Si<sup>4+</sup>可分别被Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>等

低价离子置换, 使得其晶体结构带负电荷, 需要吸附K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>等交换性阳离子于单元层之间以达到电价平衡<sup>[3]</sup>。由于膨润土的亲水性较强, 颗粒细小, 且蒙脱石晶体表面电荷的多样性及颗粒形态的不规则性, 使得带负电的粘土颗粒易将极性水分子吸附在其周围, 形成胶体水化膜, 再通过水化阳离子所起的“桥梁”作用, 使粘土颗粒与粘土颗粒之间、粘土颗粒与砂粒之间形成公共水化膜而相互粘结起来, 所以蒙脱石有较好的粘结性能和可塑性能, 具有普通粘土2~3倍的粘结力, 湿压强度也比普通粘土高, 加之膨润土来源广、价格低廉, 其与铁精粉粘结后不发生化学变化也不影响成球的化学性质, 且采用膨润土为粘结剂可显著提高生球落下强度、抗压强度、爆裂温度以及干球抗压强度, 对爆裂温度和干球抗压强度的作用尤其明显。大量生产实践表明, 膨润土至今仍是球团行业无法完全取代的粘结剂。

因此, 本文通过查阅大量国内外文献, 拟从冶金球团用膨润土的性能关系、粘结剂的制备及作用机理等方面对冶金球团用膨润土国内外研究进展进行概述, 以期对相关研究提供参考。

收稿日期: 2020-12-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51964005)铁矿球团、铸造型砂用膨润土关键性能指标的内在关系及影响机制研究

作者简介: 王泽平(1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为铁矿球团用膨润土关键性能指标的内在关系及影响机制研究。

通信作者: 莫伟(1978-), 女, 副教授, 博士, 主要从事矿物粉体材料与工程方面研究工作。

## 1 冶金球团用膨润土评价指标及测试方法国内外研究进展

已有文献报道<sup>[4-5]</sup>, 国内外对冶金球团用膨润土的评价指标及其检测方法存在一定差异。如德国侧重检测膨润土吸水膨胀性、含胶量和粘度等, 日本侧重检测吸水能力、含胶量和阳离子交换等, 我国传统的冶金球团用膨润土的性能指标主要有吸蓝量、膨胀容、胶质价、吸水率、粒度和水分等。葛方红等<sup>[6]</sup>对 18 种国产膨润土分别采用国内和国外的质量标准和检测方法进行了测定, 并对所得数据进行了逐步回归处理, 主要研究表明, 按国内膨润土测定指标所建立方程中对球团性能产生影响的因子主要有: 蒙脱石含量、胶质价、24 h 吸水率、碱性系数、阳离子交换量, 而 pH 值, 膨胀倍数为次要因子, 无显著影响。按国外膨润土测定指标的方程中对球团性能影响因子有: 膨润度、特性系数、悬浊度、流出时间、阳离子交换量, 而  $\zeta$ -电位、电泳速度、pH 值被逐步回归剔除。

2008 年 1 月我国国家标准 GB/T 20973-2007《膨润土》正式实施, 新国标中球团用膨润土的指标主要有吸水率、吸蓝量、膨胀指数、过筛率及水分, 这与冶金行业传统的指标差别甚大, 实验方法也有所区别。刘新兵<sup>[7]</sup>根据新国标对我国十七个省(自治区)膨润土地 100 多个样品进行检测和对比研究后指出, 膨润土的传统质量指标膨胀容和胶质价均可表征膨润土水化性能, 二者呈正相关; 膨胀指数用于表征膨润土吸水膨胀性能, 其与膨胀容相关性差, 但与吸水率相关性较好; 对于球团矿而言, 吸水率是冶金球团用膨润土最重要的指标, 膨润土膨胀容的高低与生球的爆裂温度相关, 而膨胀指数和吸水率不能反映生球的爆裂温度

此外, 部分相关研究表明, 用典型膨润土作为粘结剂进行造球实验后, 生球指标并未随着膨润土吸蓝量增加呈现明显的规律。侯恩俭等<sup>[8]</sup>在镁质球团粘结剂的探究中发现镁质复合粘结剂中不含蒙脱石, 但其吸蓝量和胶质价指标都超过膨润土。由此可推测除了蒙脱石具有吸蓝能力外, 膨润土中的杂质成分(高岭石、伊利石等)也具有吸蓝能力。总之, 目前国内评价蒙脱石含量的性能指标只能粗略判断膨润土优劣, 但不可直接以膨润土的吸蓝量评价膨润土造球性能。

众所周知, 胶质价是膨润土分散性、吸水性和胶体性的综合体现, 相关研究表明膨润土在生

球中正是通过形成具有凝胶结构的胶体发挥作用提高生球强度。蒙飞宇<sup>[9]</sup>在通过逐步回归研究冶金球团用膨润土的性效关系中发现, 膨润土的胶质价对生球的落下强度、抗压强度、生球水分以及干球的抗压强度均有不同程度的影响。磁铁矿生球的水分和落下强度都随着胶质价的提高而变化, 由此可以反映出膨润土的胶质价对生球的水分和落下强度都有较大影响, 但其与二者之间的线性关系并不明显。此外, 由于胶质价与膨润值只是评价膨润土胶体含量的一个静态指标, 与受力或剪切作用下的行为无关, 也不能反映凝胶结构受破坏的难易程度, 仅能粗略判断膨润土造球性能优劣。所以, 目前不能仅从膨润土胶质价数值上判断膨润土的相对优劣。

同样地膨润土膨胀容差异变大会增加生产中膨润土配比控制的难度, 配比均匀性的好坏直接影响球团质量。蒋娜娜<sup>[10]</sup>通过实验室造球盘实验、竖炉投笼实验及现场工业实验, 结合球团的各项性能指标, 分析膨润土不同膨胀容对造球的影响, 进而推测出某膨润土适用于生产造球的膨胀容大约值。实验过程中发现当膨润土膨胀容超过一定值后越大越不利于造球。韩卫涛<sup>[11]</sup>用 5 种具有代表性的膨润土进行造球实验研究发现无论是生球水分还是生球落下强度都随着膨润土膨胀容的不断提高而得到不断的改善。

还有部分学者研究了粘度对生球造球效果的影响, 研究表明生球水分和生球落下强度均随膨润土粘度的提高而增加。这可能是由于膨润土粘度增加可增加精矿颗粒之间的粘结力, 增加了铁矿颗粒之间的毛细水, 提高生球抗冲击的能力, 进而提高生球的落下强度。但整体而言, 不能仅从比粘度的数值上判断膨润土造球效果的相对优劣。国外其他膨润土评价指标中, 膨润值和比粘度能粗略判断膨润土造球效果的优劣, 但这些指标对膨润土的造球性能没有明显指导意义。

韩卫涛<sup>[11]</sup>通过对相关数据进行分析得知除钙基土外, 生球的水分和落下强度都随着膨润土阳离子交换量的增加而不断提高, 且变化规律性也比较一致。这说明膨润土阳离子交换量对生球的水分和落下强度影响较大。但在蒙飞宇<sup>[9]</sup>的研究中发现阳离子交换量与膨润土的比表面积具有较高对应关系, 阳离子交换量与生球质量没有明显对应关系, 可见阳离子交换量与球团性能的关系还有待进一步探究。

通常高炉炼铁要求铁含量达 58%, 且膨润土粘结剂的添加量应适宜。据不完全统计, 国内膨

润土配加量一般为球团总质量的1.5%~3.0%，有的甚至更高，与国外1%以下的配加量相比存在明显差距<sup>[10,12]</sup>。大量生产实践表明，膨润土加入量过高会导致生铁产量下降，增加炼铁成本及增大高炉渣量。此外，值得关注的是不同产地膨润土造球时所表现出来的性能存在差异，而且即使同一产地物化性能相近的膨润土其成球效果也存在一定差异。

综上，膨润土物化性能与球团性能指标之间没有清晰的对应关系，无法直接根据其来推测膨润土在生球中的作用机理，进一步探清膨润土与球团性能之间的相互联系，对深入理解造球过程中各种物料的行为及作用状态对实际生产中调控造球过程和提高球团质量具有重大意义。

## 2 冶金球团用膨润土粘结剂制备的国内外研究进展

### 2.1 膨润土无机粘结剂的优化制备研究进展

作为铁矿球团的粘接剂，目前对膨润土的优化制备主要有：提纯处理、改性处理和润磨处理三种方法，并且相较处理前膨润土粘接剂的添加量都有所降低且球团质量明显得到改善。

#### 2.1.1 膨润土的提纯处理

孙健宁等<sup>[13]</sup>通过对比不同含量 $\text{SiO}_2$ 对球团质量的影响，发现 $\text{SiO}_2$ 含量为3%时生球的抗压强度和球团矿的抗压强度最强，同时适宜的 $\text{SiO}_2$ 含量更有助于提高球团的冶金性能。水力旋流器因其提纯工艺流程简单、生产效率与可靠性高等优点而被广泛应用于膨润土湿法提纯中<sup>[14]</sup>，殷志祥等<sup>[15]</sup>探索了低品位膨润土在球团工业中的应用，其以辽宁朝阳某旋流器提纯膨润土与有机粘结剂CMC进行复配为复合粘结剂，考查添加复合粘结剂对磁铁矿粉制备生球质量的影响。结果表明，膨润土原土经擦洗—两段旋流器提纯后，蒙脱石含量从60.25%富集到81.04%，提纯效果明显，其中 $\phi 75$  mm溢流产品膨胀容为15 mL/g、胶质价为42 mL/(15 g)、2 h吸水率为218%，已经达到冶金球团用钙基膨润土一级品的指标。将旋流器提纯后膨润土作为粘结剂用于球团矿生产，其在球团中的添加量最低为2.2%，以提纯膨润土为原料，制备出的复合粘结剂可使球团中的粘结剂配比降低到0.8%。在此配比条件下制备的生球落下强度为5.2次，爆裂温度为475℃、生球抗压强度为12.85 N/个，满足球团性能要求。李彩霞等<sup>[16]</sup>采用小锥角旋流器对建平膨润土进行提纯处理后

蒙脱石含量由62.32%提高到94.06%，将其作为球团粘结剂，当配入量为1.5%时，球团落下强度为4.3次，爆裂温度为584℃，干球抗压强度为363 N，各项指标均达到市售人工钠化膨润土的性能。可见，膨润土提纯后其物化性能和应用性能均可得到一定程度的提高，但所用方法大都为湿法提纯，湿法提纯需要较大的容器且溢流底流产品的干燥过程均需消耗较多能量，从而增加企业的生产成本，因此现在大多企业不进行膨润土的提纯处理。

#### 2.1.2 膨润土的改性处理

刘鹏君等<sup>[17]</sup>通过对钙基膨润土不同的钠化方法进行的研究后确定了最佳钠化方法和钠化条件为钠化剂用量4%，温度70℃，反应时间1.5 h，体系的pH值为中性，用最佳钠化条件改性后膨润土进行造球实验球团性能得到大幅提高。胡攀等<sup>[18]</sup>根据8个钠基土造球试验数据对钠基土实用效果进行了综合评价，结果表明钠基土能有效降低球团膨润土用量。袁继铁等<sup>[19]</sup>将皖东低品位钙基膨润土进行干法钠化处理后进行物化性能测试，所对应指标达到冶金球团粘结剂的基本要求，并且在实验室球团实验与生产性试验中钠化土均表现稳定。任瑞晨等<sup>[20]</sup>以阜新某钙基膨润土为原料，以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为钠化剂，采用半干法对其进行钠化改性实验，钠化土添加量为1.7%所制备球团的各项指标均高于原土添加量为2.0%时球团的指标。李彩霞等<sup>[21]</sup>以朝阳钙基提纯膨润土为原料，采用半干法对其进行钠化改型研究，确定了较佳钠化改型实验条件。造球实验表明，改型后的膨润土较原土球团性能有大幅提高，钠化提纯土添加量为1.1%时相当于市售钠化土1.3%所达到的性能。谢小林等<sup>[22]</sup>用醋酸钠对膨润土进行改性，改性后添加适量的CMC制备复合粘结剂，以生球、预热球和焙烧球的强度为依据，在保证生球、预热球及焙烧球强度的前提下，将球团生产的粘结剂用量降低至1.2%，与添加1.6%的膨润土制备的球团性能相当，满足生产要求。

#### 2.1.3 膨润土的润磨处理

黄柱成等<sup>[23]</sup>在探究膨润土润磨时间对球团性能的影响实验中，得到当润磨时间为6 min时，膨润土的添加量从2.5%降至1.5%。侯恩俭等<sup>[8]</sup>在弓长岭球团厂生产实践中将钠基膨润土加水搅拌制备纤维化膨润土浆，烘干并检测发现膨润土由多层片解离成单层结构，且相互连接形成交错的纤维结构，将其应用造球造球时，生球质量明显改善，焙烧球强度明显提高。同时膨润土的添加量

从 1.1% 降至 0.8%。魏福申<sup>[24]</sup> 通过添加 15% 以下微细颗粒较少、表面较为粗糙的澳精粉以达到改善冀东磁铁精粉的粒度分布, 进而在膨润土添加量不变的情况下生产出满足生产要求的团矿。陈许玲等<sup>[25]</sup> 对润磨后的膨润土以及所生产的球团进行探究, 分析得知润磨促使膨润土晶层滑动并形成纤维结构, 优化了混合料的粒度组成, 增加了成球过程中颗粒间的作用力和接触点, 使用润磨膨润土作为添加剂不仅降低膨润土用量还提高了球团的强度。

## 2.2 膨润土复合粘结剂的研究进展

由于无机粘结剂不能在焙烧中完全去除, 将导致球团铁品位贫化, 甚至使产品冶金性能变差, 同时也会造成环境污染, 因此部分学者开展了铁矿球团用有机粘结剂相关研究。常见有机粘结剂有腐植酸、木质酸、羧甲基纤维素等, 与无机粘结剂相比, 有机粘结剂的优点是在球团焙烧过程中可能挥发或燃烧, 不仅不会造成球团贫化等不利影响, 甚至有可能加快还原速度。但有机粘结剂也有其固有的缺点, 即当其超过一定添加量后, 过高的溶液粘度会对生球的抗压强度和落下强度产生负作用。因此复合粘结剂的制备成为了新的研究方向, 复合粘结剂同时具备有机粘结剂和无机粘结剂的双重优点, 是现阶段提高球团矿品位和球团质量的有效途径。目前在生产中应用最广泛的是膨润土和有机粘结剂制备的复合粘结剂<sup>[26]</sup>。

李彩霞等<sup>[27]</sup> 对辽宁建平膨润土进行半干法纯化并添加有机药剂进行改性, 实验过程中对添加有机药剂的种类及用量进行探索; 当有机药剂选用羧甲基纤维素钠, 添加量为 0.02% 时造球所需粘结剂的用量降低到 0.8%。张元波等<sup>[28]</sup> 以腐植酸、钙基膨润土为原料, 采用半干法制备了腐植酸改性膨润土复合粘结剂, 用于磁铁矿球团可减少膨润土的用量约为 1.3%, 用于赤铁矿球团时可减少膨润土的用量约为 0.6%。Zhou Y 等认为<sup>[29]</sup>, 腐植酸类物质表面含有羟基、羧基等官能团, 这些活性含氧官能团与铁矿表面以及膨润土表面能发生吸附作用, 因此腐植酸类物质可提高生球的质量。相较于单一只用膨润土或者腐植酸, 复合粘结剂不仅降低了膨润土的用量而且所用的膨润土为我国大量存在的钙基膨润土, 由于腐植酸做有机改性剂时对钙基土的效果更为明显, 所以省去了平时膨润土钠化的过程, 这也为钙基膨润土的应用提供了新的方向。田赋等<sup>[30]</sup> 通过在铁精矿中添加 RECT 土来替代钠、钙基膨润土造球, 发现其添加量在 1% 时已满足球团的生产要求, 且可

有效防止高温炉窑的结圈现象。张伟等<sup>[31]</sup> 在实验中将印度赤铁矿和宣化赤铁矿配入造球混合料中进行造球实验, 实验结果显示球团各项指标均较好, 证明了适当添加赤铁矿对降低膨润土的配比的可行性。郑银珠等<sup>[32]</sup> 以钙基膨润土和有机粘结剂 SN 制备复合粘结剂。SN 是一种有机高分子胶体化合物, 其含氧官能团能与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等多种金属阳离子结合成络合物和螯合物, 形成牢固的网上加网状的立体结构, 吸水性很强, 易与矿物粉料粘合。将大冶钙基土按一定比例与 SN 复合制备复合粘结剂, 采用磁铁精矿造球时, 当复合粘结剂添加量为 0.2% 时, 生球落下强度达 4.7 次/个, 当添加量升至 0.8% 时, 爆裂温度由 500℃ 升至 700℃ 且生球无爆裂。周明顺等<sup>[33]</sup> 选用高分子聚合材料配制新型膨润土, 具有亲水性强、扩散快、粘度高等特点, 在生产镁基球团过程中, 显著减少了  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等有害杂质的带入, 并使球团铁品位提高 0.4 个百分点, 达到增加球团入炉品位的目的。范晓慧等<sup>[34]</sup> 利用阴离子型聚丙烯酰胺部分取代膨润土制备球团粘结剂, 当配加 0.05% 有机粘结剂时, 球团各方面指标优良, 生球和焙烧球孔隙率均有一定程度提高, 提高了细粒磁铁矿球团的爆裂温度和氧化速度。

综上, 对冶金球团用膨润土进行提纯、钠化、润磨、改性处理后, 在满足球团性能指标的前提下, 膨润土的添加量均有所降低, 膨润土复合粘结剂因优点显著将成为今后冶金球团用粘结剂的一个重要研究方向。

## 3 冶金球团用膨润土作用机理的国内外研究进展

为降低膨润土在冶金球团中的用量及其应用效果, 许多学者开展了冶金球团用膨润土作用机理的相关研究, 主要有膨润土在生球长大过程中的作用机理、膨润土对生球爆裂温度的影响机制、复合粘结剂的作用机理等。

### 3.1 成球过程中膨润土的作用机理

膨润土在生球长大过程中的作用机理主要有传统的分散机理及纤维状结构机理。前者认为膨润土的分散是其在铁矿球团造球中的主要行为。膨润土颗粒在接触水后膨胀并分散呈单晶粒, 其表层覆盖铁矿颗粒呈胶化体。钙基膨润土的分散性和粘结性较差呈片晶。后者则认为膨润土在水和外部剪切力的作用下, 各片层相对滑动形成纤维结构, 纤维把颗粒连在一起。

### 3.1.1 分散机理方面相关研究

传统分散机理认为，膨润土在与铁矿混匀的过程中膨润土迅速吸收周围水分，在水中分散膨胀，并与铁矿中的胶体粒子一起形成了胶体。在造球过程中这些胶体颗粒在机械力作用下进一步发展，形成以“边-面”和“边-边”的共同作用形成“卡房式”三维网络状凝胶结构填充于较粗的铁矿颗粒之间，在颗粒间形成液相粘桥。膨润土形成的“卡房式”凝胶结构增大了膨润土颗粒间的作用力，液相内颗粒间粘滞阻力增大，从而提高了液相粘桥的抗剪能力。故膨润土吸水性能越好越容易在生球内部毛细管内形成良好的凝胶结构，生球质量随之变好。蒙飞宇<sup>[9]</sup>通过环境扫描电镜和能谱研究发现球团添加膨润土作为粘结剂之后，铁精矿颗粒被胶状物质包覆且胶状物又继续附着在更大颗粒的表面，说明添加膨润土后生球内部形成的胶体使铁矿颗粒之间起到了良好的联结桥作用，使颗粒之间的作用更加紧密，颗粒间的相互作用得到加强。上述发现也证明了膨润土在实际的球团中是以胶体状态发挥作用的。刘国根等<sup>[35]</sup>认为生球干燥时，集中在接触点上的分散的蒙脱石片晶和剩下的水分所形成的胶体干燥并形成固态胶泥连接桥使干球强度提高。同时铁矿造球时，铁矿中微细颗粒较多并参与形成胶状物，在干燥后胶状物与其余铁矿颗粒间彼此包覆牢固，铁矿颗粒不易从膨润土胶状物中脱离出来。

### 3.1.2 纤维状结构机理相关研究

S.K.KAWATRA 和 S.J.RIPKE 等<sup>[36-38]</sup>用不同尺寸的玻璃小球作为研究样品，利用搅拌实现压力和剪切力作用来处理膨润土、玻璃小球和水的混合料，通过扫描电子显微镜观测到膨润土纤维结构的形成。根据作者的实验过程可知纤维状作用机理是通过玻璃珠模拟铁矿造球时所得出的结论，所以其理论的建立并不十分严谨，因为玻璃珠无论在颗粒形状、粒度分布还是表面性质都与铁矿颗粒存在较大的差异。尽管如此，纤维状机理的研究过程对于科学探究仍有一定借鉴作用。

总而言之，因为生球内部的复杂性目前尚无办法直观检测膨润土在湿球内的作用状态，两种观点是基于半事实状态下的推测，仍缺乏必要的实验数据和材料支撑，因此后续可开展更为深入地研究。

## 3.2 膨润土对生球影响机制研究进展

### 3.2.1 膨润土对生球爆裂温度的影响

膨润土对生球爆裂温度的影响主要存在三种

理论，分别是缓慢脱水说、热强度理论和生球孔隙理论<sup>[39-41]</sup>。其中，缓慢脱水说认为膨润土的吸水性能实现了水分在生球干燥过程中被缓慢释放，因此球团不会因快速脱水产生过大的内外蒸汽压差而爆裂；热强度理论认为膨润土使球团的干热强度提高是爆裂温度升高的主要原因；生球孔隙论认为加入膨润土后混合料造球使生球内孔隙增多，干燥过程球团水分易于逸出。因这三种理论均属于在特定条件下膨润土的作用方式，所以各有其局限性，且三种理论都不能很好地解释膨润土在添加过量时爆裂温度下降的问题。膨润土改善生球爆裂温度的理论探讨基于生球干燥的动态过程，生球干燥过程由表面气化和内部向外扩散两个过程组成<sup>[42]</sup>，这两个过程同时进行但往往速率不同，随着干燥过程的进行，球团表面逐渐干燥和收缩，此过程一方面使得球团内外因干湿不同收缩不均匀而产生拉应力，当生球受力达到极限时便会产生裂纹导致爆裂，另一方面因球团不断收缩压实造成内部水分不易逸出，由此形成较大内外压差使球团爆裂。

目前，膨润土以纤维状结构分散在颗粒表面，辊压和润磨可促进纤维结构形成的作用机理逐渐被大多数人所接受。薛正良等<sup>[40]</sup>、D. W. Fuerstenau 等<sup>[43]</sup>通过分析干球毛细孔填满率与膨润土加入量的关系判断膨润土添加量超过一定值后，膨润土晶片一部分分散在干球毛细孔内或富集在矿粒接触点上，另一部分与矿粒混杂在一起阻止矿粒间紧密接触。因此膨润土提高生球爆裂温度的原因主要分为两种情况，当添加量与铁精粉用量匹配时主要是形成了较强的固结相胶泥连接桥；当膨润土添加过量且吸水饱和并能提高球团的气孔率从而提高球团的爆裂温度。此外侯恩俭<sup>[8]</sup>、李彩霞等<sup>[21]</sup>在实验过程中发现，镁基膨润土作为粘结剂时，球团的爆裂温度较高，因此对其进行分析后得出层间的  $Mg^{2+}$  在高温作用下会以置换或填隙的形式深入到铁氧化物晶格中，但  $Mg^{2+}$  不会引起晶格畸变；同时生成的镁铁矿、尖晶石固溶物等矿物会与  $Fe_2O_3$ 、铁酸钙形成固相连接桥，使球团可承受膨胀应力进一步增大，提高球团的爆裂温度。

### 3.2.2 膨润土对生球落下强度的影响

部分学者<sup>[25]</sup>认为在铁精粉造球过程中，当添加一定的膨润土后，膨润土在铁精粉颗粒间起连接作用，使颗粒间作用力增大。此外分散到铁精粉颗粒之间的膨润土有助于生球中毛细水的增

加, 由于液体粘结相的存在进而增加了生球的塑性, 当生球落下与外力作用时, 其内部结构因剪切而发生瞬间紊乱, 此时由于液体粘结相的存在为内部结构的实质性破坏提供了缓冲余地, 并及时填补了铁矿颗粒的错位空隙。因此提高了生球抗冲击的能力, 也就提高了生球的落下强度。分散机理同样表示膨润土在生球中以“卡房式”三维网状结构填充与铁精粉颗粒之间, 这种结构可以粘结相之间的表面张力和粘度, 增大对抗外界破坏力的强度, 宏观表现为铁矿球团的落下强度和抗压强度的提高。

### 3.3 复合粘结剂的作用机理

添加有机粘结剂后, 有机物分子的活性基团中的氢原子与铁氧化物中的氧原子形成氢键, 有助于提高球团的强度, 此外, 因为氢键的作用力比另外两种化学力小得多, 所以更主要的化学作用是化学键和配位键, 化学键由粘结剂的极性基团与铁精粉表面的离子相互吸附, 粘结剂极性基团与铁精粉表面的离子通过配位键形成络合物。可见, 粘结剂的作用基础是其与铁精粉表面发生化学作用, 也是使生球、干球强度增加的重要因素。

以羧甲基纤维素钠 (CMC) 为例, 李彩霞等<sup>[44]</sup>通过氧化球团造球试验和分子模拟研究复合球团粘结剂提高生球性能的机理, 模拟结果与姜涛<sup>[42]</sup>、李宏煦<sup>[45]</sup>所研究的铁矿球团有机粘结剂的分子构型及选择判据相互印证。即 CMC 以静电吸附、氢键和化学吸附的形式作用在蒙脱石的表面和端面, 促使蒙脱石晶粒在磁铁矿颗粒中分散得更为均匀, 膨润土粒度变小, 比表面积变大, 在颗粒间的分散度提高。从而固体颗粒间的接触面积增大, 分子间作用力增强, 复合粘结剂与铁矿表面发生的化学吸附进一步增多, 有利于生球性能的提高。此外, 姜涛<sup>[42]</sup>还通过 HMO 法设计计算找到了适合于球团粘结剂的药剂。

综上, 球团用复合粘结剂的作用机理即有机物与铁矿粉表面发生化学作用, 但这一过程较为复杂, 部分学者已从从微观角度进行一定理论研究及探讨, 但如何将理论应用于实际造球过程, 进行球团的高效调控制备仍需深入探讨。

## 4 结 论

(1) 国内外对冶金球团用膨润土的评价指标及其检测方法存在一定差异, 结论也不尽不同。已有研究中, 膨润土物化性能与球团性能指标之

间的相互关系仍未理清, 导致在膨润土实际应用中仍采用“一矿一试”模式, 且各研究者采用不同产地甚至同一产地不同批次膨润土造球时所得结论亦存在一定差异, 因此亟待深入探究及明确膨润土基础物化性能与球团质量指标之间的相互联系, 运用现代数据分析软件, 从大量基础研究数据中找出影响球团性能的主要物化性能指标或建立其相关性模型, 从而可通过相对简单的物化性能检测进行其应用效果的预测。

(2) 通过对冶金球团用膨润土进行提纯、钠化、润磨等物理方法处理可改善其性能, 不仅减少造球用膨润土的添加量, 同时提高球团质量。钙基膨润土与腐殖酸、聚丙烯酰胺、SN 等有机粘结剂复配制取复合球团粘结剂后因兼具有机粘结剂和无机粘结剂的优点而极大提高球团性能, 因此复合粘结剂的研究开发将是一个重要的研究方向。

(3) 膨润土在造球过程中的作用机理主要有分散机理和纤维状结构机理。膨润土影响球团爆裂温度的理论分别为缓慢脱水说、热强度理论和权衡求孔隙理论, 三种理论均是在特定条件下膨润土的作用方式, 所以各有其局限性。复合粘结剂提高球团强度的作用基础是有机高分子的活性基团与铁精粉表面的离子作用而形成化学键与配位键, 相关理论可为复合粘结剂的组分及结构设计提供有力支撑。

## 参考文献:

- [1] 汪镜亮. 膨润土的某些加工和应用[J]. 矿产综合利用, 1991(2):18-23.
- [2] WANG J L. Some processing and application of bentonite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1991(2):18-23.
- [3] 池永沁. 酒钢粉煤灰替代膨润土探索性试验研究[J]. 酒钢科技, 2019(2):18-22.
- [4] CHI Y Q. Exploratory test study on replacing bentonite with fly ash of Jiuquan Iron and Steel Co[J]. Jiuquan Iron and Steel Science and Technology, 2019(2):18-22.
- [5] 李国青, 邱俊, 刘栋梁, 等. 蒙脱石分子模拟研究进展[J]. 矿产综合利用, 2019(4):26-32.
- [6] LI G Q, QIU J, LIU D L, et al. Research progress of montmorillonite molecular simulation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(4):26-32.
- [7] Mohamed O A. The role of normal and activated bentonite on the pelletization of barite iron ore concentrate and the quality of pellets[J]. Powder Technology, 2003, 130(3):277-282.
- [8] Ahmed Y M Z, Mohamed F M. Variation in physico-chemical properties of iron oxide pellets using bentonite with calcium hydroxide as binder[J]. Metallurgia Italiana. 2005, 11-12(97): 31-37.
- [9] 葛方红. 国内外膨润土指标对铁矿球团性能影响的探讨[J]. 烧结球团, 1996(5):17-23.

- GE F H. Discussion on the influence of bentonite indexes at home and abroad on the properties of iron ore pellets[J]. *Sintered Pellets*, 1996(5):17-23.
- [7] 刘新兵. 冶金球团用膨润土性能指标的探讨[J]. *烧结球团*, 2010, 35(4):12-16.
- LIU X B. Discussion on the performance index of bentonite for metallurgical pellets[J]. *Sintered Pellets*, 2010, 35(4):12-16.
- [8] 侯恩俭, 翁兴洋, 范晓慧. 纤维化复合膨润土强化氧化球团制备研究[J]. *烧结球团*, 2019, 44(4):40-44.
- HOU E J, WENG X Y, FAN X H. Preparation of fiberized composite bentonite reinforced oxidized pellets[J]. *Sintered Pellets*, 2019, 44(4):40-44.
- [9] 蒙飞宇. 铁矿球团用膨润土性能关系及作用机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.
- MENG F Y. Study on the property-effect relationship and mechanism of bentonite for iron ore pellets[D]. Changsha: Central South University, 2010.
- [10] 蒋娜娜. 铁球团配加不同膨胀容膨润土试验研究[J]. *福建冶金*, 2020, 49(1):11-13.
- JIANG N N. Experimental study on iron pellets with different expansion capacity of bentonite[J]. *Fujian Metallurgy*, 2020, 49(1):11-13.
- [11] 韩卫涛. 不同种类膨润土对生球强度的影响规律[J]. *矿业工程*, 2015, 13(4):41-44.
- HAN W T. The influence of different types of bentonite on the green strength[J]. *Mining Engineering*, 2015, 13(4):41-44.
- [12] 郑长文, 管俊芳, 郑佳敏, 等. 矿业领域膨润土应用的研究进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):22-27.
- ZHENG C W, GUAN J F, ZHENG J M, et al. Progress in the application of bentonite in mining industry[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):22-27.
- [13] 孙健宇, 刘小杰, 严照照, 等. 不同含量 SiO<sub>2</sub> 对球团质量的影响[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):63-70.
- SUN J N, LIU X J, YAN Z Z, et al. Effect of different contents of SiO<sub>2</sub> on the quality of pellets of Hanstell[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):63-70.
- [14] 何秋芝, 秦研, 莫伟, 等. 利用水力旋流器对广西典型钙基膨润土的湿法提纯研究[J]. *矿产综合利用*, 2017(208):(06)-63.
- HE Q Z, QIN Y, MO W, et al. Study on the wet purification of Guangxi typical calcium-based bentonite using hydrocyclones[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(208):(06)-63.
- [15] 殷志祥, 李秀晨, 白阳, 等. 提纯膨润土制备复合粘结剂用于生产球团试验[J]. *金属矿山*, 2018(4):126-130.
- YIN Z X, LI X C, BAI Y, et al. Experiments on the preparation of composite binder from purified bentonite for pellet production[J]. *Metal Mine*, 2018(4):126-130.
- [16] 李彩霞, 白阳, 赵靖雨, 等. 建平膨润土提纯及制备球团粘结剂实验研究[J]. *非金属矿*, 2017, 40(3):54-56.
- LI C X, BAI Y, ZHAO J Y, et al. Experimental study on purification of Jianping bentonite and preparation of pellet binder[J]. *Non-metallic Minerals*, 2017, 40(3):54-56.
- [17] 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.
- LIU P J, ZHANG Y Z, CAO C Z, et al. Experimental study on sodium modification of calcium-based bentonite for pellets[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2006(4):3-7.
- [18] 胡攀, 莫朝文, 闫应娇, 等. 济钢球团配加钠基膨润土试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2010(1):15-19.
- HU P, MO C W, YAN Y J, et al. Experimental study on the addition of sodium bentonite in Jinan Iron and Steel Group[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2010(1):15-19.
- [19] 袁继铁, 朱及天. 用皖东膨润土开发冶金球团粘结剂[J]. *矿产综合利用*, 2002(6):42-44.
- YUAN J T, ZHU J T. Using Bentonite in East Anhui to develop metallurgical pellet binder[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2002(6):42-44.
- [20] 任瑞晨, 张孝松, 白阳, 等. 冶金球团用膨润土半干法钠化改性试验[J]. *金属矿山*, 2016(6):90-92.
- REN R C, ZHANG X S, BAI Y, et al. Semi-dry sodium modification test of bentonite for metallurgical pellets[J]. *Metal Mine*, 2016(6):90-92.
- [21] 李彩霞, 王飞飞, 白阳, 等. 钙基膨润土提纯制备球团粘结剂试验[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(2):672-676.
- LI C X, WANG F F, BAI Y, et al. Experiment on preparation of pellet binder by purification of calcium-based bentonite[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 37(2):672-676.
- [22] 谢小林, 段婷, 郑富强, 等. 改性复合粘结剂制备磁铁矿氧化球团研究[J]. *金属矿山*, 2018(1):79-83.
- XIE X L, DUAN T, ZHENG F Q, et al. Preparation of magnetite oxidized pellets by modified composite binder[J]. *Metal Mine*, 2018(1):79-83.
- [23] 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(8):13-15,34.
- HUANG Z C, JIANG Y, HAN Z G, et al. Study on the mechanism of bentonite in pellets[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2005(8):13-15,34.
- [24] 魏福申. 澳精粉配比对氧化球团质量的影响规律[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):61-64.
- WEI F S. Influence of Australian ore powder ratio on oxidation pellets[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):61-64.
- [25] 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.
- CHEN X L, GAN M, FAN X H, et al. Consolidation characteristics and strengthening measures of organic binder oxidized pellets[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2009, 40(3):550-555.
- [26] 李金莲, 朱建伟, 宫作岩, 等. 铁矿球团复合粘结剂技术经济评价[J]. *鞍钢技术*, 2020(2):18-24.
- LI J L, ZHU J W, GONG Z Y, et al. Technical and economic evaluation of composite binder for iron ore pellets[J]. *Anshan Iron and Steel Technology*, 2020(2):18-24.
- [27] 李彩霞, 赵家林, 王飞飞, 等. 膨润土球团粘结剂中有机物的选择试验研究[J]. *非金属矿*, 2017, 40(5):36-37.
- LI C X, ZHAO J L, WANG F F, et al. Experimental study on the selection of organic matter in bentonite pellet binders[J]. *Nonmetallic Minerals*, 2017, 40(5):36-37.
- [28] 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(4):27-32.
- ZHANG Y B, OUYANG X Z, LU M M, et al. Application effect of humic acid modified bentonite in iron ore pellets[J].

*Sintered Pellets*, 2018(4):27-32.

[29] Zhou Y, Zhang Y, Li P, et al. Comparative study on the adsorption interactions of humic acid onto natural magnetite, hematite and quartz: Effect of initial HA concentration[J]. *Powder Technology*, 2014, 251(1):1-8.

[30] 田赋, 马先峰, 王一, 等. 铁矿球团膨润土添加剂替代资源的开发研究[J]. *矿产综合利用*, 2009(3):7-11.

TIAN F, MA X F, WANG Y, et al. Development of alternative resources for bentonite additives in iron ore pellets[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2009(3):7-11.

[31] 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.

ZHANG W, WANG L L, XING H W, et al. Feasibility study of adding two kinds of hematite to replace bentonite in pellet ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2008(5):16-19.

[32] 郑银珠, 彭志坚. 铁矿球团复合粘结剂的试验研究[J]. *烧结球团*, 2009(5):28-33.

ZHENG Y Z, PENG Z J. Experimental study on composite binder of iron ore pellets[J]. *Sintered Pellets*, 2009(5):28-33.

[33] 周明顺, 尚策, 赵东明, 等. 鞍钢炼铁原料准备新技术与新工艺自主创新与展望[J]. *鞍钢技术*, 2019(6):1-9.

ZHOU M S, SHANG C, ZHAO D M, et al. Independent innovation and prospects of new technologies and new processes for the preparation of iron-making raw materials in Anshan Iron and Steel[J]. *Anshan Iron and Steel Technology*, 2019(6):1-9.

[34] 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.

FAN X H, TIAN Z Y, GAN M, et al. Optimization of the pore structure of fine-grained magnetite concentrate pellets[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2018, 38(1):71-75.

[35] 刘国根, 邱冠周, 王淀佐. 直接还原炼铁中的粘结剂[J]. *矿产综合利用*, 2001(4):27-30.

LIU G G, QIU G Z, WANG D Z. Binder in direct reduction ironmaking[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2001(4):27-30.

[36] S. Jayson Ripke, S. KomarKawatra. Can fly-ash extend bentonite binder for ironore agglomeration. *Int. J. Miner. Process*, 2000, (60): 181~198

[37] S. KomarKawatra, S. JaysonRipke. Laboratory studies for improving green ball strength in bentonite-bonded magnetite concentrate pellets[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2003, (72): 429-441

[38] S. KomarKawatra, S. Jayson Ripke. Effects of bentonite fiber formation in ironore palletization[J]. *Int. J. Miner. Process*, 2002 (65): 141-149

[39] 王慕荣, 秦洪来, 姚文龙. 钠膨润土—铁矿球团抗爆机理探讨[J]. *烧结球团*, 1982(3):7-17.

WANG M R, QIN H L, YAO W L. Discussion on the anti-explosion mechanism of sodium bentonite-iron ore pellets[J]. *Sintered Pellets*, 1982(3):7-17.

[40] 薛正良, 周国凡, 阳洪. 粘结剂在生球抗爆方面的作用机理[J]. *烧结球团*, 1995(5):7-13.

XUE Z L, ZHOU G F, YANG H. The mechanism of binder in anti-knock of green ball[J]. *Sintered pellets*, 1995(5):7-13.

[41] K. 梅耶尔. 铁矿球团法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1986.

K. Meyer. Iron ore pelletization method [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1986.

[42] 姜涛, 铁矿造块学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2016.

JIANG T, Iron Ore Agglomeration[M]. Changsha: Central South University Press, 2016.

[43] D. W. Fuerstenau, S. W. Clark, 肖琪. 蒙脱石在铁精矿造球中的作用[J]. *烧结球团*, 1983(1):97-106.

D. W. Fuerstenau, S. W. Clark, XIAO Q. The role of montmorillonite in the pelletizing of iron ore concentrate[J]. *Sintered Pellets*, 1983(1):97-106.

[44] 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.

LI C X, BAI Y, ZHAO J Y, et al. Simulation test study on improving green ball performance with composite pellet binder[J]. *Non-metallic Minerals*, 2018, 41(6):59-62.

[45] 李宏熙, 姜涛, 邱冠周, 等. 铁矿球团有机粘结剂的分子构型及选择判据 [J]. 中南工业大学学报 (自然科学版), 2000(1):17-20.

LI H X, JIANG T, QIU G Z, et al. Molecular configuration and selection criterion of organic binder for iron ore pellets[J]. *Journal of Central South University of Technology (Natural Science Edition)*, 2000(1):17-20.

## Research Progress of Bentonite Used in Metallurgical Pellets in China and Abroad

Wang Zeping, Zhou Longlin, Mo wei, Yu Chang, Ren Rulong

(School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, China)

**Abstract:** In order to understand the research progress of bentonite binder used in metallurgical pellets in China and abroad, basing on a large number of literature, the resource background, crystal structure, mineral composition, physical and chemical properties of bentonite as well as the performance index and evaluation method of bentonite used in metallurgical pellets were introduced firstly. And then the relationship between bentonite properties and pellet properties, the preparation status of bentonite binder and the action mechanism of its when used in metallurgical pellets were summarized to provide reference for related researches.

**Keywords:** Bentonite; Metallurgical pellets; Binder; Research progress