

# 有机黏结剂强化铁精矿的成球性能

陆帅帅<sup>1</sup>, 袁致涛<sup>1</sup>, 刘炯天<sup>1,2</sup>, 李丽匣<sup>1</sup>

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:** 通过造球试验、红外光谱分析、动电位测定、接触角测量和黏度测定研究了有机黏结剂提高磁铁精矿球团强度的效果及作用机理。结果表明,以瓜尔胶(Guar)为黏结剂时湿球强度最大,羧甲基纤维素(CMC)次之,羧甲基淀粉(CMS)最小;干球强度则与黏结剂用量成显著正相关。红外分析表明,CMS和CMC主要通过羧基和羟基吸附在铁精矿表面,Guar主要通过羟基吸附在铁精矿表面。CMS和CMC使铁精矿表面电负性增强,Guar使其电负性减弱;三种有机黏结剂吸附在磁铁精矿表面,皆使其表面接触角减小,亲水性增强。黏结剂浓度相同时,溶液黏度越大,湿球强度越大。

**关 键 词:** 有机黏结剂;铁精矿球团;羧甲基淀粉;羧甲基纤维素;瓜尔胶

中图分类号: TF 046

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2017)06-0849-05

## Binding and Strengthening Mechanisms of Organic Binders on the Magnetite Concentrate in Pelletization

LU Shuai-shuai<sup>1</sup>, YUAN Zhi-tao<sup>1</sup>, LIU Jiong-tian<sup>1,2</sup>, LI Li-xia<sup>1</sup>

(1. School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. School of Chemical Engineering & Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China. Corresponding author: YUAN Zhi-tao, E-mail: yuanzhitao@mail.neu.edu.cn)

**Abstract:** Binding effects and mechanisms of organic binders on the magnetite concentrate have been investigated by pelletizing test, FTIR analysis, measurements of zeta potential, contact angle, and binder solution viscosity. Results indicate that wet strengths of pellets with guar gum are the largest, followed by CMC and CMS. Furthermore, it presents a significant positive correlation between the dosage of organic binders and dry pellet strengths. FTIR analysis illustrates that CMS and CMC can adsorb onto the magnetite concentrate by carboxyl methyl and hydroxyl, while the adsorption of guar gum onto the magnetite concentrate is mainly through hydroxyl. Meanwhile, CMS and CMC can increase the negative charge of the magnetite concentrate surface, while guar gum reduces that of the magnetite concentrate. Besides, the adsorption of organic binders on the magnetite concentrate decreases the contact angle and increases the wettability of the magnetite concentrate with water. Results also show that the bigger the viscosity of the binder solution is, the higher the wet strengths of the magnetite concentrate pellets are under the same binder concentration.

**Key words:** organic binder; iron ore pellet; carboxyl methyl starch; carboxyl methyl cellulose; guar gum

黏结剂是制备铁矿球团不可缺少的辅助原料,而膨润土能改善铁精矿成球性、提高铁精矿球团的强度和冶金性能、价格低廉,是球团工业广泛使用的球团黏结剂<sup>[1-2]</sup>。然而,膨润土的加入会增

大球团中脉石含量、降低铁品位,增大炼铁高炉焦比和熔剂消耗<sup>[3]</sup>。因此,开发低成本、低脉石含量、高效的新型黏结剂,对我国球团工业的发展是十分迫切的。相比膨润土而言,有机黏结剂因具有

高温低残留、生球强度好、用量少等优点而越来越受到重视<sup>[4]</sup>.

近年来,以有机高分子化合物为黏结剂,相关学者开展了大量的铁精矿造球试验研究<sup>[5-6]</sup>. 但有机黏结剂与铁精矿表面作用的机理研究仍较少,不同类型有机黏结剂强化磁铁矿成球的差异性 & 机理尚缺乏全面的研究. 本文选用了羧甲基淀粉 (CMS)、羧甲基纤维素 (CMC)、瓜尔胶 (Guar) 三种高分子有机物进行铁精矿造球试验,从红外光谱、动电位、黏度和接触角等方面分析有机黏结剂与铁精矿的表面作用机理.

## 1 原料及试验方法

### 1.1 原料与试剂

磁铁矿精矿取自本溪钢铁集团有限公司南芬选矿厂,其化学成分见表 1,粒度组成见表 2. 试验所用有机黏结剂羧甲基淀粉 (CMS)、羧甲基纤维素 (CMC)、瓜尔胶均为工业纯 (>95%); 盐酸、氢氧化钠、氯化钾均为分析纯; 溴化钾为光谱纯 (99.9%).

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 造球试验设备及方法

造球设备为直径 400 mm 的圆盘造球机,倾角设定为 45°,转速设定为 30 r/min,每批次铁精矿用量为 1.5 kg,加水 8.0%. 造完球后,取 12 ~ 14 mm 粒级的湿球 40 个,用以测定湿球的抗压强度和落下强度,剩余湿球送入恒温干燥箱中 100 ℃ 烘干,烘干的球团测定干球强度. 抗压强度采用 YAW-100C 型试验机测定,落下强度测定

为:将球团自 0.5 m 高处落至 10 mm 厚钢板,记录不破裂次数.

#### 1.2.2 红外光谱分析

将上述铁精矿磨至 -2 μm 后加药搅拌 30 min,清洗、干燥. 采用溴化钾压片法,在 Nicolet 380FT-IR 红外光谱仪上检测磁铁矿与药剂作用前后的红外光谱.

#### 1.2.3 动电位测定

调节黏结剂溶液 pH 值,溶液以 KCl 作为电解质,浓度为  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 称取 50 mg 的 -2 μm 的磁铁矿加入 50 mL 黏结剂溶液中,黏结剂溶液质量浓度为  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,于 XFGC II 挂槽式浮选机中搅拌 10 min,采用马尔文公司的 Nano-ZS90 电位分析仪测量磁铁矿表面动电位,每个条件测量 3 次取平均值.

#### 1.2.4 接触角测量

移取一定浓度的黏结剂溶液 40 mL 于 XFGC II 挂槽式浮选机中,称取 4 g 铁精矿加入浮选机并在 2 000 r/min 转速下搅拌 30 min,将矿浆抽滤,在真空干燥箱中 40 ℃ 烘干,最后将所得试样进行压片,采用 XG-CAMB 接触角测量仪测量.

#### 1.2.5 黏度测定

配制一定浓度的黏结剂溶液,采用 Brookfield-DV2T 黏度计测定黏结剂溶液的黏度.

| 表 1 磁铁矿精矿化学成分 (质量分数)  |       |                  |                                |       |      |       |      |
|---|-------|------------------|--------------------------------|-------|------|-------|------|
| Table 1 Chemical composition of the magnetite concentrate (mass fraction) |       |                  |                                |       |      |       | %    |
| TFe   | FeO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | P     | S    |
| 67.42   | 29.33 | 5.13             | 0.14                           | 0.047 | 0.16 | 0.009 | 0.04 |

表 2 磁铁矿精矿粒度组成  
Table 2 Particle size distribution of the magnetite concentrate

| 粒级/mm | +0.150 | -0.150 +0.105 | -0.105 +0.074 | -0.074 +0.045 | -0.045 |
|-------|--------|---------------|---------------|---------------|--------|
| 产率/%  | 2.03   | 3.28          | 6.79          | 24.22         | 63.68  |

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机黏结剂对铁精矿湿球和干球强度的影响

为了考察羧甲基淀粉 (CMS)、羧甲基纤维素 (CMC) 和瓜尔胶 (Guar) 对铁精矿球团强度的影响,进行了黏结剂种类及用量造球试验,试验结果见图 1. 由图 1a 可知,0.10% (质量分数) 的黏结剂用量条件下,Guar 为黏结剂的铁矿球团湿球强度比 CMC 大;0.16% Guar 用量的铁矿球团强度与 0.20% CMC 用量的基本相当,说明 Guar 的湿

球黏结性能强于 CMC. CMC 与 CMS 相比,CMC 在 0.10% 用量下的湿球强度与 0.30% CMS 用量的湿球强度基本相当,CMC 在 0.20% 用量下的湿球强度比 0.55% CMS 用量的大,说明 CMC 的湿球黏结性能高于 CMS. 此外,除了 0.30% 用量的 CMS 和 0.10% 用量的 CMC 外,其他黏结剂用量下的磁铁矿球团湿球落下次数和抗压强度分别大于 4 次/(0.5 m) 和 10 N/个的工业要求.

由图 1b 可知,0.30% 和 0.55% CMS 用量的球团干球强度比 CMC 和 Guar 高,对比黏结剂种类和用量两个因素,黏结剂用量对磁铁矿球团干球强度影响较大. 综合分析图 1a 和图 1b 可知,随

着黏结剂用量的增大,磁铁矿湿球和干球的落下次数及抗压强度呈增大趋势。

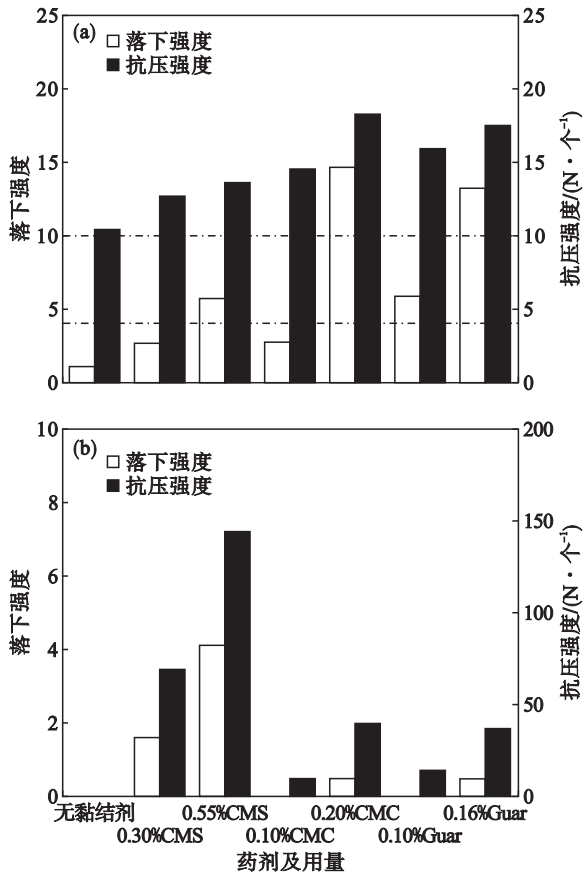


图1 不同有机黏结剂及其用量对磁铁矿球团强度的影响  
Fig. 1 Effects of organic binders and dosages on strength of magnetite concentrate pellets  
(a)—湿球; (b)—干球。

## 2.2 有机黏结剂与磁铁矿作用的红外光谱分析

吸附有机黏结剂前后的磁铁矿红外光谱分析结果见图2。磁铁矿的红外光谱中 $579\text{ cm}^{-1}$ 为Fe—O键伸缩振动峰。CMS红外光谱中, $3\,425\text{ cm}^{-1}$ 为—OH伸缩振动峰, $2\,927\text{ cm}^{-1}$ 为C—H键伸缩振动峰, $1\,616\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,428\text{ cm}^{-1}$ 为—COO<sup>-</sup>的伸缩振动峰, $1\,161$ 和 $1\,080\text{ cm}^{-1}$ 为C—OH键的伸缩振动峰<sup>[7]</sup>。CMC红外光谱中, $3\,433\text{ cm}^{-1}$ 为—OH伸缩振动峰, $2\,923\text{ cm}^{-1}$ 为C—H键伸缩振动峰, $1\,607$ 和 $1\,420\text{ cm}^{-1}$ 为—COO<sup>-</sup>伸缩振动峰, $1\,326$ , $1\,115$ 和 $1\,062\text{ cm}^{-1}$ 为C—OH键的伸缩振动峰。Guar红外光谱中, $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 为—OH伸缩振动峰, $2\,925\text{ cm}^{-1}$ 为C—H键伸缩振动峰, $1\,417$ , $1\,152\sim 1\,027\text{ cm}^{-1}$ 为C—OH键的伸缩振动峰。

CMS与磁铁矿作用后,磁铁矿在 $2\,922$ , $1\,425$ , $1\,160$ 和 $1\,043\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新吸收峰, $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处振动峰移动到 $1\,623$ , $579\text{ cm}^{-1}$ 处Fe—O振动峰移动到 $571\text{ cm}^{-1}$ 处,说明CMS通

过—COO<sup>-</sup>和—OH在磁铁矿表面发生吸附。CMC与磁铁矿作用后,磁铁矿在 $1\,418$ , $1\,327$ 和 $1\,111\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新吸收峰, $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 处振动峰移动到 $1\,627$ , $579\text{ cm}^{-1}$ 处Fe—O振动峰移动到 $576\text{ cm}^{-1}$ 处,说明CMC通过—COO<sup>-</sup>和—OH在磁铁矿表面发生作用。Guar与磁铁矿作用后,磁铁矿在 $1\,419$ 和 $1\,147\text{ cm}^{-1}$ 处产生了较为明显的新吸收峰, $1\,085$ 振动峰偏移至 $1\,091$ , $579\text{ cm}^{-1}$ 处Fe—O振动峰移动到 $574\text{ cm}^{-1}$ ,说明Guar在磁铁矿表面通过—OH吸附。

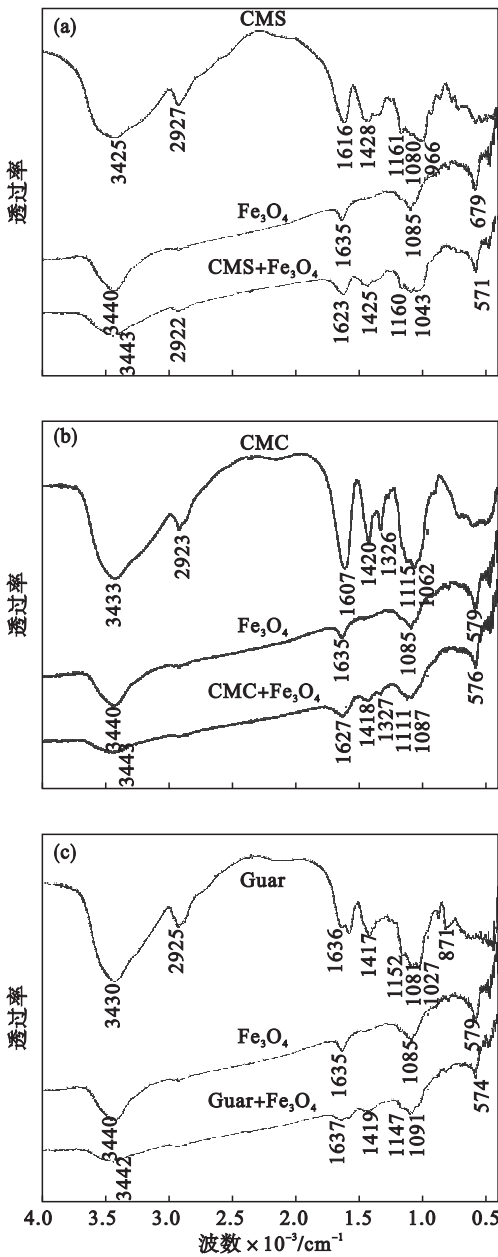


图2 有机黏结剂与磁铁矿作用的红外光谱  
Fig. 2 FTIR spectra of the magnetite concentrate adsorbing with different organic binders  
(a)—CMS; (b)—CMC; (c)—Guar.

2.3 有机黏结剂对磁铁矿表面电性的影响

动电位可表征矿物表面与药剂作用后表面性质的变化,图3是三种有机黏结剂对磁铁矿动电位的影响。在水溶液中,磁铁矿的零电点为3.2左右,且随着pH的增大,矿物表面负电性增强<sup>[8]</sup>。

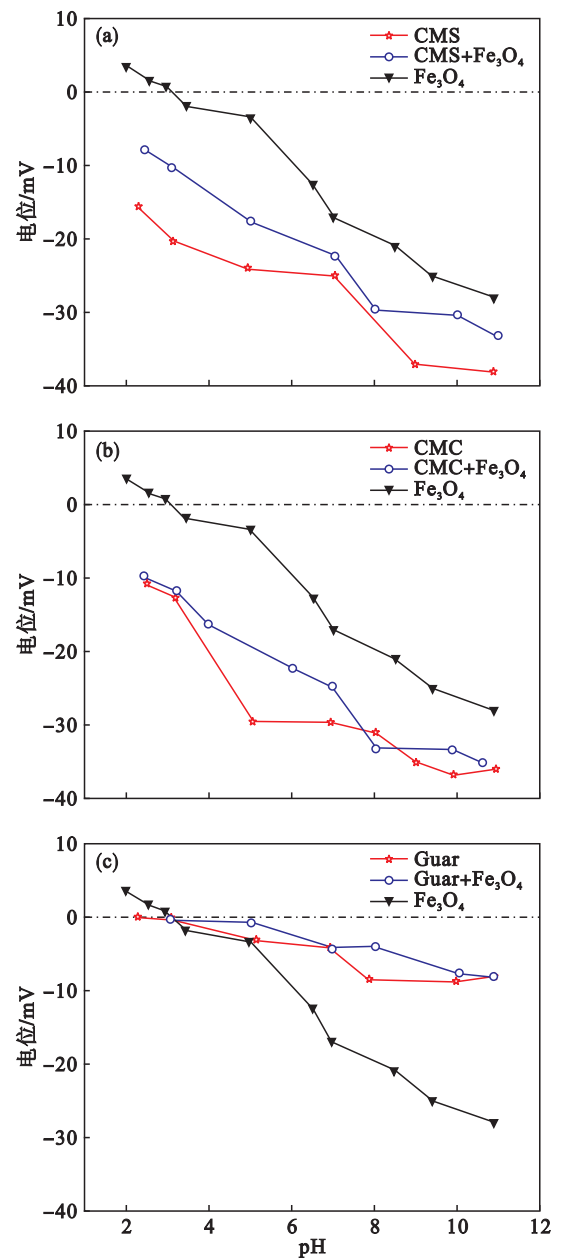


图3 有机黏结剂对磁铁矿动电位的影响  
Fig. 3 Effect of organic binders on the zeta potential of the magnetite concentrate  
(a)—CMS; (b)—CMC; (c)—Guar.

图3a表明,荷负电的CMS吸附在磁铁矿表面,增加了磁铁矿表面的负电性;在测定的pH范围内,吸附了CMS的磁铁矿表面呈负电性。图3b表明,含有大量羧基的CMC吸附在磁铁矿表面,使磁铁矿表面电负性增大,在测定的pH范围内,吸附了大量CMC的磁铁矿表面呈现与药剂相近

的电性。图3c表明,含羟基的Guar在测定的pH范围内基本呈电中性,吸附了Guar的磁铁矿表面电性与Guar电性相近。从CMS,CMC和Guar对磁铁矿表面电性改变结果来看,静电吸附不是它们在磁铁矿表面吸附的主要作用,这正与红外光谱分析结果一致,CMS和CMC通过羧基与羟基磁铁矿表面发生化学及氢键吸附作用,Guar通过羟基与矿物表面发生氢键吸附作用。

2.4 有机黏结剂对磁铁矿表面润湿性的影响

图4所示为添加有机黏结剂对磁铁矿精矿表面润湿性的影响。添加有机黏结剂能降低水对磁铁矿的接触角,提高磁铁矿表面的亲水性。有机物的亲水性与所含极性基团种类、多少密切相关,CMS和CMC含有大量羧基和羟基两种强亲水性基团,Guar含有大量亲水的羟基,有机黏结剂的加入增大了矿物表面的亲水能力,促进了造球过程的进行。

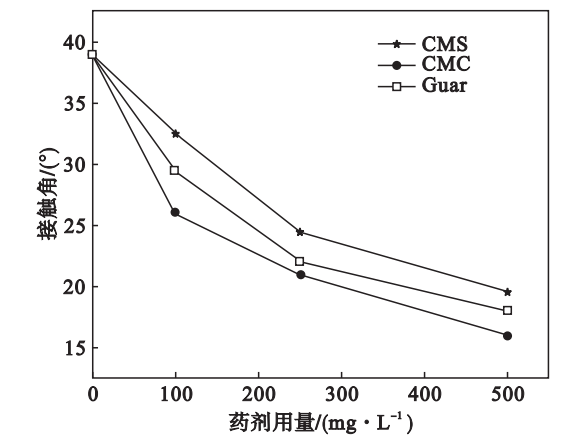


图4 有机黏结剂对磁铁矿表面润湿性的影响  
Fig. 4 Effects of organic binders on the surface wettability of the magnetite concentrate

2.5 有机黏结剂溶液黏度与球团强度的关系

为了查明不同有机黏结剂溶液黏度与球团强度的关系,测定了不同浓度黏结剂溶液的黏度,如图5所示。由图5可知,随着黏结剂浓度的增大,三种有机黏结剂溶液的黏度都有剧烈的增加。同一黏结剂浓度下,Guar黏度最大,CMC次之,CMS最小。Iveson等<sup>[9]</sup>总结了液体存在下两个颗粒间的液桥黏滞力,如式(1)所示:

$$F_v = \frac{3\pi\mu r_p^2}{2h} \frac{dh}{dt} \tag{1}$$

其中: $F_v$ 是黏滞力; $\mu$ 是液体的黏度; $r_p$ 是颗粒直径; $2h$ 是颗粒之间间隙距离; $dh/dt$ 为颗粒分离速度。

由式(1)可知,黏滞力与颗粒之间液体的黏度和颗粒直径以及分离速度成正比。由图5可知,



当 CMS 黏结剂溶液质量分数为 1.5% , CMC 和 Guar 溶液质量分数为 0.5% 时, CMS, CMC 和 Guar 黏度分别为 0.61, 1.05 和 3.81 Pa·s, 而去离子水的黏度约为 0.001 Pa·s, 添加黏结剂之后, 颗粒间溶液的黏度得到 2 ~ 3 个数量级的增大. 此外, 对于同一种矿物颗粒, 式(1)中的其他参数一般情况下变化不大. 因此, 增大颗粒间液体的黏度, 从而增大颗粒间黏滞力, 是添加有机黏结剂后磁铁矿球团湿球抗压强度和落下次数得到显著提高的重要因素. 结合图 1 和图 5 可知, 有机黏结剂的黏度和球团的湿球强度呈显著的正相关性, 同一黏结剂溶液浓度下, Guar 黏度最高, 湿球强度最好.

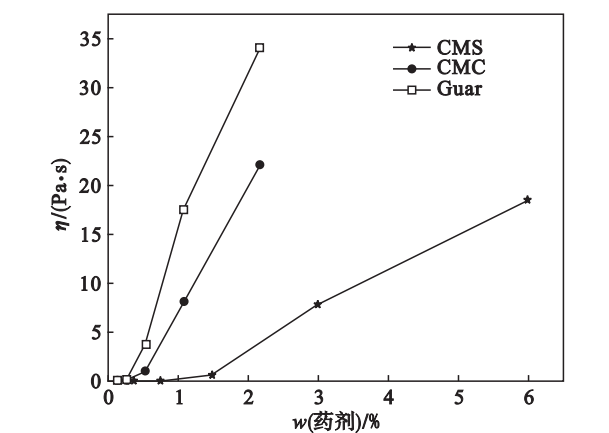


图 5 有机黏结剂溶液黏度与浓度的关系  
Fig. 5 Relations between the viscosity of organic binder solution and its concentration

烘干过程中, 随着球团中水分的蒸发, 颗粒间液体桥的黏度越来越大, 颗粒间距离变小, 黏滞力增大, 黏结剂在矿物表面间的化学吸附更牢固, 这使得干球抗压强度比湿球抗压强度显著增大的原因<sup>[10]</sup>. 球团烘干后, 有机黏结剂会在磁铁矿颗粒间形成固体桥, 将颗粒牢固黏在一起, 从而提高球团强度<sup>[11]</sup>. 因此, 黏结剂用量越大, 颗粒间固体桥越多, 磁铁矿精矿球团干球抗压强度越大.

### 3 结 论

- 1) 对于磁铁矿湿球, Guar 黏结性能最好, CMC 次之, CMS 最小; 对于磁铁矿干球, 黏结剂用量越大, 干球强度越大.
- 2) 含有大量负电性—COO<sup>-</sup> 的 CMS 和 CMC 吸附在磁铁矿表面后, 增大了磁铁矿表面的电负性; 官能团为—OH 的 Guar 吸附在磁铁矿表面后, 降低了磁铁矿表面的电负性.

3) 有机黏结剂的溶液黏度和球团湿球强度呈正相关, 同一药剂浓度, Guar 黏度最高, 湿球强度最好; 黏结剂用量越大, 溶液黏度越高, 磁铁矿干球强度越高.

4) 三种有机黏结剂能强化磁铁矿造球的机理为: 具有较高溶液黏度的有机黏结剂通过亲水基团化学或氢键吸附在矿物表面, 吸附了药剂的矿物表面亲水性增强并促进铁精矿成球, 磁铁矿湿球和干球强度因而得到提高.

### 参考文献:

- [1] Kawatra S K, Ripke S J. Developing and understanding the bentonite fiber bonding mechanism [J]. *Minerals Engineering*, 2001, 14(6): 647–659.
- [2] Forsmo S P E, Apelqvist A J, Bjorkman B M T, et al. Binding mechanisms in wet iron ore green pellets with a bentonite binder [J]. *Powder Technology*, 2006, 169(3): 147–158.
- [3] Halt J A, Kawatra S K. Review of organic binders for iron ore concentrate agglomeration [J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2014, 31(2): 73–94.
- [4] Shapovalov A N, Zavodyanyi A V. The use of bentonite clays from the Voskresensk deposit to make iron-ore pellets [J]. *Metallurgis*, 2014, 58(5/6): 367–371.
- [5] Sivrikaya O, Arol A I. The bonding/strengthening mechanism of colemanite added organic binders in iron ore pelletization [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2012, 110/111: 90–100.
- [6] Jiang T, Han G, Zhang Y, 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.
- [7] Bellamy L J. The infra-red spectra of complex molecules [M]. London: Chapman and Hall, 1975: 184–199.
- [8] Yang G, Fan X, Chen X, et al. Interaction mechanism between carboxyl methyl cellulose and iron ore concentrates in iron ore agglomeration [J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(4): 1241–1246.
- [9] Iveson S M, Litster J D, Hapgood K, et al. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes; a review [J]. *Powder Technology*, 2001, 117(1): 3–39.
- [10] Wei R F, Li J X, Tang G W, et al. Strength and consolidation mechanism of iron ore and coal pellets [J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2014, 41(7): 514–520.
- [11] Kaliyan N, Morey R V. Natural binders and solid bridge type binding mechanisms in briquettes and pellets made from corn stover and switchgrass [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(3): 1082–1090.