

DOI: 10.13228/j.boyuan.issn0449-749x.20180251

冷固结球团用地聚合物黏结剂制备参数优化

刘征建¹, 王榕榕¹, 刘依然², 李占国¹, 郑安阳¹, 张建良^{1,3}

(1. 北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083; 2. 新南威尔士大学化学工程学院, 悉尼 2052;
3. 昆士兰大学化学工程学院, 布里斯班 4072)

摘要: 针对目前广泛使用的冷固结球团黏结剂高温下失效的缺点, 提出使用地聚合物体系材料作为黏结剂, 以保证球团的高温性能。首先使用化学分析、X射线衍射分析、红外光谱等方法对地聚合物黏结剂原料性能进行分析; 随后制备偏高岭土-水玻璃地聚合物体系黏结剂并进行冷固结压块, 分别研究黏结剂制备过程中参数养护温度、养护时间、 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 、 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 和 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 对球团冷态抗压强度的影响, 得出此黏结剂制备最佳参数; 最后探讨了地聚合物黏结剂球团高温强度演变规律。结果表明, 将最优条件下制备的黏结剂应用于冷固结球团, 强度可达 402.3 N/个, 满足生产要求; 在惰性气氛下, 地聚合物黏结剂压块强度随温度升高而升高, 且高温下强度增加幅度变大, 这表明地聚合物黏结剂在高温下不会失效, 且高温有利于黏结剂抗压强度增加。

关键词: 地聚合物黏结剂; 制备参数优化; 抗压强度; 高温强度

文献标志码: A 文章编号: 0449-749X(2019)02-0015-05

Preparation parameters optimization of geopolymers binder for cold-bonded pellets

LIU Zheng-jian¹, WANG Rong-rong¹, LIU Yi-ran², LI Zhan-guo¹,
ZHENG An-yang¹, ZHANG Jian-liang^{1,3}

(1. School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. School of Chemical Engineering, University of New South Wales, Sydney 2052, Australia;
3. School of Chemical Engineering, University of Queensland, Brisbane 4072, Australia)

Abstract: To avoid the defect of traditional binders, which would lose strength under high temperatures, the geopolymers system material was used as the binder to ensure the high temperature performance of cold-bonded pellets. Chemical analysis, XRD and FR-IR were used to analyze the raw materials performance of the metakaolin-water glass geopolymers system binder. The effect of preparation parameters, such as the curing temperature, the curing time, the $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$, the $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ and the $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ on the strength of pellets were studied to obtain optimized parameters. Then the strength variations of pellets under high temperatures were also discussed. The results showed that, the strength of pellets prepared under the optimal conditions was 402.4 N/P, which could meet the requirement of the actual production. Moreover, when pellets were roasted under the inert atmosphere, the strength of pellets increased with the increasing of the temperature, and the strength increased more significantly under higher temperatures. The results indicated that geopolymers binder would not lose its strength under high temperatures, and increase temperature was conducive to the strength promotion.

Key words: geopolymers binder; preparation parameters optimization; compressive strength; high temperature strength

冷固结球团中, 黏结剂的使用决定着冷固结球团的过程强度和最终强度, 因此冷固结球团对黏结剂的使用要求较高。目前广泛使用的冷固结球团黏结剂主要有水玻璃、水泥、沥青、羧甲基纤维素(CMC)和淀粉等^[1-9]。

其中, 水玻璃具有成本低和对环境影响小的优势。钠水玻璃化学通式为 $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, m 代表其模数, 模数 m 越大, 水玻璃黏性越大, 黏结效果

越好, 但是容易分解硬化, 进而失效^[10]; 波兰特水泥是目前应用广泛的冷固结球团黏结剂, 可与水作用生成凝胶, 促进铁矿粉颗粒互相靠近并粘连, 进而使球团具有一定强度。然而, 随着温度升高, 凝胶物质会剧烈脱水并产生晶格转变, 产生较大内应力, 削弱其黏结作用, 直至 750 °C 左右, 水泥完全失效; CMC 为有机黏结剂, 其溶于水可形成黏稠的溶胶, 增加铁矿粉颗粒间的毛细引力, 提高球团生球强度, 但其随温

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51874025); 国家重点研发计划专项资助项目(2017YFB0304300, 2017YFB0304302)

作者简介: 刘征建(1982—), 男, 博士, 副教授; E-mail: liuzhengjian@126.com; 收稿日期: 2018-06-20

度升高会逐渐分解,在 200 ℃ 左右时完全失去黏结作用。黏结剂失效会导致冷固结球团在高温强度严重劣化,产生大量粉末,降低球团入炉比^[11]。

针对以上黏结剂在高温下失效的缺点,本研究提出将地聚合物材料作为黏结剂应用于冷固结球团,希望能保持球团高温强度。地聚合物具有特殊的无机缩聚三维氧化物网络结构,在很多方面具有比高分子材料、水泥、陶瓷和金属更高的高温性能和力学性能;另一方面,地聚合物材料制造过程中的能耗和“三废”排放量较低,是一种可持续发展的“绿色环保材料”^[12-13]。

因此,本文制备体系组成相对简单、反应物和产物种类相对较少的偏高岭土-水玻璃地聚合物体系黏结剂并将其应用于冷固结球团。文章首先采用 X 射线衍射分析(XRD)、红外光谱(FT-IR)等方法对黏结剂原料性能进行分析;随后研究了黏结剂制备参数养护制度和氧化物摩尔比对冷固结球团抗压强度的影响,旨在得到地聚合物黏结剂制备过程中各条件的最佳参数;最后在高温下对冷固结球团进行焙烧并测试其强度,以得到此种黏结剂高温性能,综合以上研究希望能够为地聚合物黏结剂在冷固结球团中的应用提供理论基础。

1 试验方法与设备

1.1 试验方法

试验包括球团制备试验及高温焙烧试验,主要考察黏结剂制备参数和球团养护制度对冷固结球团冷态抗压强度及惰性气氛下冷固结球团高温抗压强度的变化规律,黏结剂制备参数是指试验所用地聚合物黏结剂配合比中氧化物之间的摩尔配比。

球团制备试验流程如图 1 所示,首先将黏结剂原料按比例均匀混合制备地聚合物黏结剂浆体,再将其按一定比例与铁矿粉混合;取适量试样于闭合钢压模进行压制,得到圆柱体试样;将试样放在养护箱进行密闭养护后放在干燥箱中进行干燥;最后测量试样侧表面抗压强度,将压块置于抗压强度测试仪上,缓慢对圆柱侧表面进行加压,记录压块破裂时的最大压力值,分别测定 5 个压块,取其破裂时压力的平均值作为压块的抗压强度。

高温焙烧试验中,炉内全程通入 4 L/min 的氮气作为保护气,待炉温升至设定温度后,将压块装入内有刚玉坩埚衬底的铁铬铝合金丝吊篮中,并由铁铬铝吊丝悬挂在天平上,在炉口预热 2 min 后放入炉内恒温区。压块焙烧结束后,将试样迅速取出并

在室温下迅速冷却至室温后,测量记录冷却后球团抗压强度。

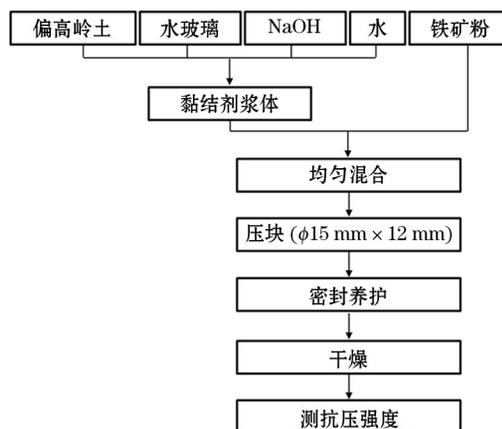


图 1 试验流程

Fig. 1 Experiment process

1.2 试验设备

本试验中,采用化学分析、X 射线衍射分析(日本理学 Ulitma IV 3 KW)对黏结剂原料进行成分及物相分析,采用傅里叶红外光谱分析(NEXUS 傅里叶红外光谱仪)对原料进行物质链结构分析。冷固结球团干燥设备为 DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱,球团高温试验所采用的设备是高温可控硅竖式电阻炉。

2 试验结果与讨论

2.1 地聚合物黏结剂原料物性分析

试验所用地聚合物黏结剂制备原料为偏高岭土、NaOH 分析纯试剂、水玻璃和水。其中,偏高岭土为黏结剂基体,其化学成分见表 1,其 X 射线衍射图谱和红外光谱图如图 2 所示。从表 1 可以看出,偏高岭土中的 SiO₂ 质量分数为 54.4%, Al₂O₃ 质量分数为 41.6%, 结合两者相对分子质量可计算两者摩尔比 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 2.2, 可将偏高岭土以其主要成分写为化学分子式 Al₂O₃·2.2SiO₂。

表 1 偏高岭土的化学组成(质量分数)

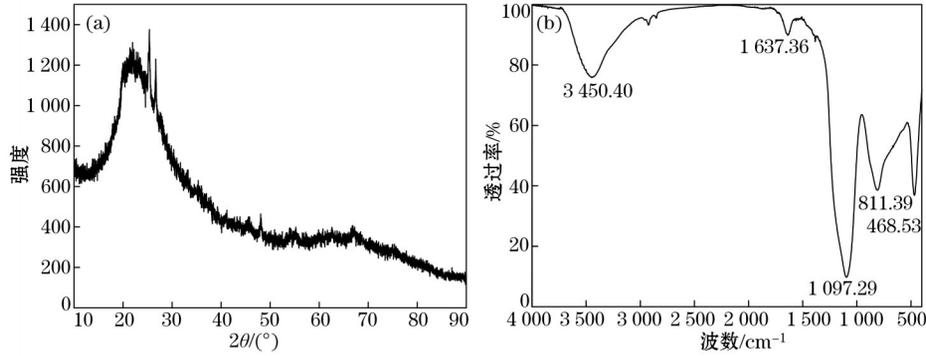
Table 1 Chemical composition of metakaolin %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO
54.4	41.6	1.3	1.2	0.31	0.39	0.35	0.45

从图 2(a) 的 XRD 图谱中可以看出,偏高岭土衍射图中没有尖锐的结晶峰,因此不存在结晶物质,为无定形结构。XRD 图谱中 2θ 在 20°~24° 区域呈现弥散的馒头状的衍射峰,为 SiO₂ 的三维网络结构

(二聚体)。分析图2(b)可知,试验所用偏高岭土中红外特征谱带分别对应于Si—O键的伸缩振动、Al(IV)—O键的弯曲振动及Si—O键的面内弯曲振

动。红外图谱主峰呈弥散状,这表明偏高岭土呈无定形状。因而,试验所用偏高岭土的结构主要为Si—O四面体和Al—O四面体的链状无定形结构。



(a) X射线衍射图谱; (b) 红外光谱图。

图2 偏高岭土X射线衍射图谱和红外光谱图

Fig. 2 XRD pattern and infrared spectrogram of metakaolin

试验中NaOH纯试剂主要用于对偏高岭土进行碱激发,以使铝硅质材料网络结构发生解体、缩聚,最终形成地聚合物结构,以具备一定黏结性能;试验中水玻璃主要用于调整地聚合物黏结剂制备参数,其化学分子式为Na₂O·1.82SiO₂·2.684H₂O;试验中水用于促进地聚合物黏结剂形成,并调节地聚合物黏结剂强度性能。

2.2 地聚合物黏结剂制备参数优化

2.2.1 养护制度对球团冷态抗压强度的影响

通过改变黏结剂制备过程中的养护制度进行试验,分析养护温度及养护时间对球团抗压强度的影响以优化参数,选取养护温度5个水平分别为55、65、75、85和95℃,选取养护时间5个水平分别为0.5、1.5、4、20和24h,强度结果如图3所示。

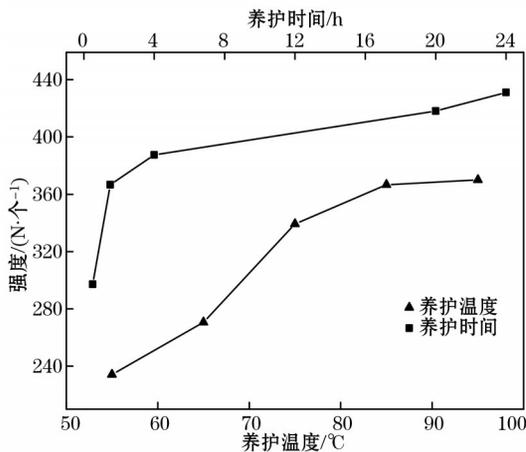


图3 养护制度对生球抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of curing system on compressive strength of pellets

分析图3可知,提高养护温度可以增加生球抗压强度。当养护温度从55增加到85℃时,生球抗压强度从234.2迅速增加到366.6 N/个,这说明升高温度对抗压强度的提高有利。这主要是因为,温度升高加速了偏高岭土的溶解和缩聚反应,使得地聚合物反应更为充分,得到更高的抗压强度。并且较高的养护温度有利于促进黏结剂浆体在压块内的扩散。然而,当养护温度超过85℃时,生球抗压强度从366.6增加到370.2 N/个,提高幅度并不明显。考虑到养护经济成本问题,选取最优养护温度为85℃。

由图3可知,生球抗压强度随养护时间的增加先迅速增加后略有增加。当养护时间从0.5增加到1.5 h时,生球抗压强度从297.2显著增加到366.6 N/个,这说明延长养护时间有利于提高生球的抗压强度。生球养护4 h时的抗压强度为387.4 N/个,这说明当继续增加养护时间,生球抗压强度仍然继续增加,但增加幅度不大,其原因是地聚合物反应过程是一个快速的反应过程,在较短时间内即已接近完成,继续增加养护时间会提高经济成本并降低生产效率,因此,最优养护时间为1.5 h。

2.2.2 氧化物摩尔比对球团冷态抗压强度的影响

通过改变黏结剂制备过程中的氧化物摩尔比参数进行试验,分析其对球团抗压强度的影响以优化参数。氧化物摩尔比包括3个参数,分别为n(H₂O)/n(Na₂O)、n(Na₂O)/n(SiO₂)和n(SiO₂)/n(Al₂O₃),其中选取n(H₂O)/n(Na₂O)5个水平分别为15.0、15.5、16.0、16.5和17.0,选取n(Na₂O)/n(SiO₂)5个水平分别为0.250、0.275、0.300、0.325和0.350,选取n(SiO₂)/

$n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 5 个水平分别为 3.50、3.75、4.00、4.25 和 4.50, 强度结果如图 4 所示。

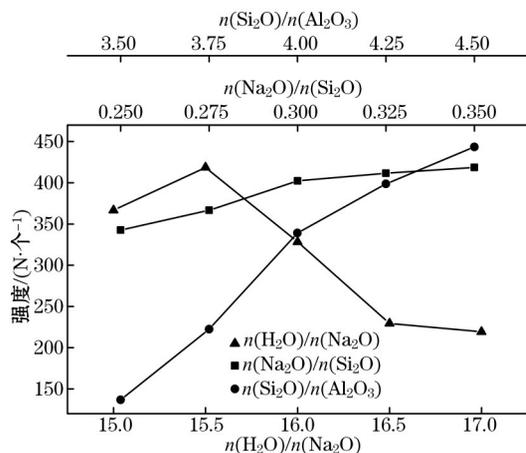


图 4 氧化物摩尔比对生球抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of oxides mole ratio on compressive strength of pellets

由图 4 可知, 随着 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 的增加, 生球抗压强度先增加后降低。当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 为 15.5 时, 压块抗压强度最高, 为 418.6 N/个。这时水分会在颗粒的表面形成液体层, 能消除颗粒表面粗糙程度, 起到润滑作用, 在外力作用下减少颗粒之间的摩擦力, 使物料堆积密实, 增加颗粒间接触面积或减小颗粒间距, 从而增加颗粒间的分子力。当 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 较低时, 水无法形成足够的分子力。然而, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 超过 15.5 时形成的水膜增多, 阻碍了颗粒之间的直接接触, 形成的孔隙率增大, 降低了颗粒间的分子黏结力, 从而影响压块的强度。因此, 最优 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 为 15.5。

生球抗压强度随 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 的增加而增加。当 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 增加至 0.300 时, 生球抗压强度超过 400 N/个。这是因为在强碱作用下, 偏高岭土中的 Si—O、Al—O 键发生了断裂, 生成了硅酸和氢氧化铝的混合溶胶, 溶胶颗粒之间部分脱水缩合生成正铝硅酸, 其中负电荷由 Na^+ 等阳离子来平衡铝。Murayama N 等^[14]指出, Na^+ 不仅是硅铝酸钠凝胶的构成前提, Na^+ 还影响凝胶的生成速率。因此在一定范围内, 适当增加 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 将增加铝硅质材料的溶出量, 使得地聚合物反应更充分, 形成更为致密的地聚合物结构, 因此产生更高的抗压强度。但是当继续增加 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 时, 生球抗压强度仅稍有增加, Jaarsveld J G S 等^[15]认为, 碱量过大, 不仅增加成本, 而且过量的碱与空气中的二氧化碳反应生成碳酸盐, 从而导致了地聚合

物强度的降低, 考虑到生产经济成本问题, 适宜的 $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 值选为 0.300。

分析图 4 可知, 生球抗压强度随 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 的增加而明显增加。当 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 4.25 时, 抗压强度上升至为 402.3 N/个。由于偏高岭土-水玻璃溶液的聚合物合成体系黏结剂进行键合反应的必要条件之一是反应体系中存在低聚合度的硅氧四面体基团, 同时该种基团的数量也直接影响到反应进行的程度。因此, SiO_2 的增加可以对提高生球抗压强度具有促进作用。但 SiO_2 的增加使得黏结剂中碱激发剂的加入量变多, 若碱激发剂吸收空气中 CO_2 会降低其作用效果, 且增加黏结剂生产成本, 所以 $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 最优值选为 4.25。

综合以上分析, 得出黏结剂制备的最佳参数如下: 养护温度为 85 °C; 养护时间为 1.5 h; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 为 15.5; $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 0.300; $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 4.25, 将此条件下制备的黏结剂应用于冷固结球团, 球团强度可达 402.3 N/个, 满足强度要求。

2.3 地聚合物黏结剂高温性能研究

根据 2.2 节的试验结果, 在最优条件下制备黏结剂并进行压块, 随后在惰性气氛对压块进行高温焙烧, 待压块冷却到室温后测试其抗压强度, 结果如图 5 所示。

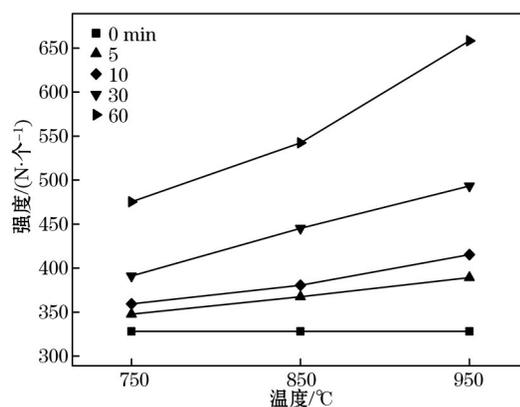


图 5 惰性气氛中压块高温强度变化

Fig. 5 High temperature strength change of pellets under an inert atmosphere

由图 5 可以看出, 在惰性气氛下压块高温强度随温度升高而升高, 这说明地聚合物黏结剂在高温中并没有产生像其他冶金用黏结剂的失效现象。并且温度越高, 高温强度增加幅度越大, 这说明高温有利于黏结剂进一步增强抗压强度。这是因为地聚合物黏结剂材料的主要原料是偏高岭土, 经碱激发后的无定形结构偏高岭土中的铝硅氧化合物

经历了一个由解聚到再聚合的过程,形成类似地壳中一些天然矿物的铝硅酸盐网络状结构,结构具有高温稳定性。

3 结论

在试验室条件下,通过改变地聚合物黏结剂制备参数进行压块并进行高温试验,得到此地聚合物黏结剂最佳制备参数及其高温强度,为此种黏结剂在冷固结球团中的应用提供理论基础。

(1) 试验所制备地聚合物黏结剂原料为偏高岭土、水玻璃、NaOH 和水,其中偏高岭土具有含 Si—O 四面体和 Al—O 四面体的链状无定形结构;NaOH 用于对偏高岭土进行碱激发;水玻璃主要用于调整地聚合物黏结剂制备参数;水主要用于促进地聚合物黏结剂的形成。

(2) 黏结剂制备的最佳参数如下:养护温度为 85 °C;养护时间为 1.5 h; $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{Na}_2\text{O})$ 为 15.5; $n(\text{Na}_2\text{O})/n(\text{SiO}_2)$ 为 0.300; $n(\text{SiO}_2)/n(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为 4.25,将此条件下制备的黏结剂应用于冷固结球团,球团强度可达 402.3 N/个,满足要求。

(3) 在惰性气氛下,地聚合物黏结剂压块强度随温度升高而升高,且温度越高,高温强度增加幅度越大,这说明高温有利于黏结剂进一步增强抗压强度且此地聚合物黏结剂在高温下不会失效。

参考文献:

- [1] 张寿荣,张卫东.中国钢铁企业固体废弃物资源化处理模式和发展方向[J].钢铁,2017,52(4):1.(ZHANG Shou-rong, ZHANG Wei-dong. Solid waste resources treatment mode and development tendency of iron and steel enterprises in China[J]. Iron and Steel, 2017, 52(4): 1.)
- [2] 王筱留.钢铁冶金学(炼铁部分)[M].北京:冶金工业出版社,2013.(WANG Xiao-liu. The Ferrous Metallurgy (Part of Iron) [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2013.)
- [3] 陈小龙,李家新,杨佳龙,等.优化球团原料的配矿[J].中国冶金,2016,26(9):18.(CHEN Xiao-long, LI Jia-xin, YANG Jia-long, et al. Ore blending by optimizing pelletizing raw material [J]. China Metallurgy, 2016, 26(9): 18.)
- [4] 王海风,裴元东,张春霞,等.中国钢铁工业烧结/球团工序绿色发展工程科技战略及对策[J].钢铁,2016,51(1):1.(WANG Hai-feng, PEI Yuan-dong, ZHANG Chun-xia, et al. Green development of sintering/pellet procedure in China iron and steel industry[J]. Iron and Steel, 2016, 51(1): 1.)
- [5] 陈为彬,高森,叶芸,等.赤泥预还原球团的熔分[J].中国冶金,2017,27(11):14.(CHEN Wei-bin, GAO Sen, YE Yun, et al. Melting-separation for red mud pre-reduced pellets[J]. China Metallurgy, 2017, 27(11): 14.)
- [6] 沈宗斌,沙永志.钢铁粉尘冷固结球团工艺研究[J].钢铁,2003,38(12):1.(SHEN Zong-bin, SHA Yong-zhi. Studies on cold bonded briquettes technology of dust from steel industry [J]. Iron and Steel, 2003, 38(12): 1.)
- [7] 田筠清,青格勒,刘长江,等.使用石灰石生产低硅碱性球团矿试验[J].中国冶金,2018,28(4):13.(TIAN Yun-Qing, QING Ge-le, LIU Chang-jiang, et al. Production experiment of low silica alkaline pellet by limestone[J]. China Metallurgy, 2018, 28(4): 13.)
- [8] WANG Hong-tao, ZHAO Wei, CHU Man-sheng, et al. Current status and development trends of innovative blast furnace iron-making technologies aimed to environmental harmony and operation intellectualization[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2017, 24(8): 751.
- [9] 陈乾业,张俊,严定鏊,等.凌钢含铁粉尘合理搭配利用试验[J].中国冶金,2017,27(7):72.(CHEN Qian-ye, ZHANG Jun, YAN Ding-liu, et al. Test on reasonable collocation utilization of iron-bearing dust in Lingsteel[J]. China Metallurgy, 2017, 27(7): 72.)
- [10] 朱纯熙,卢晨.水玻璃砂基础研究的最新进展[J].中国机械工程,1999,10(2):220.(ZHU Chun-xi, LU Chen. Recent advances in basic research of water glass sand[J]. China Mechanical Engineering, 1999, 10(2): 220.)
- [11] 王榕榕,张建良,刘征建,等.新型黏结剂强化冷固结球团的作用机理[J].钢铁,2017,52(11):9.(WANG Rong-rong, ZHANG Jian-liang, LIU Zheng-jian, et al. Hardening behavior and mechanism of a new type of binder on cold-bonded pellets [J]. Iron and Steel, 2017, 52(11): 9.)
- [12] 张书政,龚克成.地聚合物[J].材料科学与工程学报,2003,21(3):430.(ZHANG Shu-zheng, GONG Ke-cheng. Geopolymer [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2003, 21(3): 430.)
- [13] 简家成,刘峥,杨宏斌,等.地聚物胶凝材料制备及应用研究现状[J].矿产综合利用,2014(3):18.(JIAN Jia-cheng, LIU Zheng, YANG Hong-bin, et al. Research on preparation and application status of geopolymers[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2014(3): 18.)
- [14] Murayama N, Yamamoto H, Shibata J. Mechanism of zeolite synthesis from coal fly ash by alkali hydrothermal reaction[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 64(1): 1.
- [15] Jaarsveld J G S, Van Deventer J S J. Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1999, 38(10): 3932.