

## 特约论文



钱立新 博士, 副教授, 硕士生导师, 现任冶金资源洁净高效利用省级协同创新中心副主任; 兼任《安徽工业大学学报(自然科学版)》首届青年编委, 安徽省青联第十一届委员会委员。2021年获安徽工业大学与加拿大西安大略大学(Charles 院士)联合培养冶金工程博士学位。主要从事工业烟气污染物减排和冶金固废综合利用研究, 主持国家自然科学基金项目1项、校企产学研合作项目3项。以第一作者或通信作者在 *CEJ*, *Fuel*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, *Chemosphere* 等期刊发表学术论文30篇; 授权发明专利25件。获全国向上向善好青年称号及中国冶金教育学会优秀博士学位论文、安徽省优秀博士学位论文、安徽省教学成果三等奖等奖项, 指导学生在挑战杯、互联网+等科技竞赛获省级及以上奖励15项。

## 钴冶炼废渣在冶金球团中的利用及球团性能提升机理

史齐勇<sup>1</sup>, 齐鹏宇<sup>2</sup>, 宁超<sup>1</sup>, 钱立新<sup>2</sup>, 丁龙<sup>2</sup>, 龙红明<sup>2</sup>

(1. 格林美(江苏)钴业股份有限公司, 江苏泰兴 225442; 2. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽马鞍山 243032)

**摘要:** 钴冶炼废渣(钴渣)成分复杂, 堆存处理会造成环境污染及资源浪费。为此提出1种以钴渣、磁铁矿和膨润土为原料制备冶金球团的新方法, 研究钴渣添加量对球团综合性能及球团焙烧烟气中SO<sub>2</sub>排放的影响, 根据原料特性及球团矿相结构分析, 揭示球团性能提升机理。结果表明: 钴渣质量分数由0增至2.0%, 生球落下强度由2.3次/0.5 m增至13.6次/0.5 m, 生球平均抗压强度由11.5 N/mm<sup>2</sup>增至14.9 N/mm<sup>2</sup>, 添加钴渣可显著提升球团的综合性能; 钴渣中S元素含量较高, 钴渣的添加会造成球团焙烧烟气中SO<sub>2</sub>排放浓度的增加。钴渣亲水性强, 在球团原料中起到黏结剂的作用, 添加钴渣有利于提升球团原料的成球性能; 钴渣中含有的铁、钙、硅、铝等氧化物在球团焙烧过程中反应形成低熔点复合铁酸钙液相, 适量的液相起到液相连接作用, 使球团矿相结构中赤铁矿连晶更加致密, 球团内部孔隙率减小, 有利于提高焙烧球的抗压强度。本文研究可为钴渣在钢铁生产流程中的资源化利用提供新途径。

**关键词:** 钴冶炼; 钴渣; 冶金流程; 氧化球团; 资源化利用

**中图分类号:** TF 046.4 **文献标志码:** A **doi:** 10.12415/j.issn.1671-7872.24188



收稿日期: 2024-11-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(52204332)

作者简介: 史齐勇(1992—), 男, 安徽安庆人, 工程师, 主要研究方向为有色金属冶金。

通信作者: 钱立新(1992—), 男, 安徽枞阳人, 博士, 副教授, 主要研究方向为冶金资源循环利用。

引文格式: 史齐勇, 齐鹏宇, 宁超, 等. 钴冶炼废渣在冶金球团中的利用及球团性能提升机理[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版), 2025, 42(1):1-8.

# Utilization of Cobalt Smelting Slag in Metallurgical Pellets and the Mechanism of Pellet Performance Enhancement

SHI Qiyong<sup>1</sup>, QI Pengyu<sup>2</sup>, NING Chao<sup>1</sup>, QIAN Lixin<sup>2</sup>, DING Long<sup>2</sup>, LONG Hongming<sup>2</sup>

(1. GEM Cobalt (Jiangsu) Co., Ltd, Taixing 225442, China; 2. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Maanshan 243032, China)

**Abstract:** Cobalt smelting slag (cobalt slag) has a complex composition, and its disposal can lead to environmental pollution and resource wastage. Therefore, a novel method for producing metallurgical pellets was proposed using cobalt slag, magnetite, and bentonite as raw materials. The impact of cobalt slag addition on the comprehensive performance of the pellets and the impact on SO<sub>2</sub> emissions in the flue gas during the roasting process was studied. By analyzing the raw materials characteristics and pellet mineral structure, the mechanism for improving pellet performance was elucidated. The results indicate that as the mass fraction of cobalt slag increases from 0 to 2.0%, the green ball drop strength increases from 2.3 times/0.5 m to 13.6 times/0.5 m, and the average compressive strength increases from 11.5 N/mm<sup>2</sup> to 14.9 N/mm<sup>2</sup>. The addition of cobalt slag significantly improves the comprehensive performance of the pellets. However, the high sulfur content in cobalt slag increases the concentration of SO<sub>2</sub> emission during roasting. Cobalt slag's strong hydrophilicity plays the role of a binder in pellet feed, and its addition benefits the balling performance of pellet feed. Oxides of iron, calcium, silicon, aluminum, and other elements contained in cobalt slag react during the roasting process of pellets to form low-melting-point calcium ferrite liquid phase. An appropriate amount of liquid phase serves as a liquid-phase bonding agent, making the hematite crystal structure within the pellets more compact, reducing the internal porosity of the pellets, which helps to improve the compressive strength of roasted pellets. This study offers a new approach for the resourceful utilization of cobalt slag within the steelmaking process.

**Keywords:** cobalt smelting; cobalt slag; metallurgical process; oxidized pellet; resource utilization

钴在催化、电池材料制造等方面发挥着重要的作用,是新兴产业中的关键金属资源<sup>[1-2]</sup>。钴精矿是湿法炼钴的主要原料之一,自然界中钴精矿主要作为伴生矿产与铁矿等其他矿产一道产出<sup>[3-5]</sup>。因此,湿法炼钴流程中除铁是一道重要的提纯工序,但是该过程会产生1种含有氢氧化铁、二氧化硅等物质的钴冶炼废渣(以下简称钴渣)。目前钴渣主要通过堆存或填埋等方式处理,这种方式不仅占用宝贵的土地资源,还导致有价值金属的流失<sup>[6-7]</sup>。更为严重的是,长期堆存的钴渣在自然环境如日照、风蚀、雨水冲刷下,内部的有害物质会溶解并渗透至土壤和河流,引发环境污染<sup>[8-10]</sup>。因此,如何有效处理钴渣已成为业内亟需解决的问题。

为更好地实现资源的综合利用,研究人员一直积极探索废渣的再利用途径。针对含钴等元素较高的钴渣,通过提取废渣中残留的有价值金属,实现资源的有效回收利用。王梦婷<sup>[11]</sup>采用离子液体Ali-D<sub>2</sub>和缓冲溶液皂化P204萃取体系分离回收锌

钴渣中的Zn和Co元素,Zn和Co元素的回收率分别为96%和80%,有效实现了工业废渣中Zn和Co的回收利用。针对钴元素含量低的钴渣,靖青秀等<sup>[12-13]</sup>以钴渣、河沙等为原料,Ca(OH)<sub>2</sub>,NaHCO<sub>3</sub>为添加剂制备水处理陶粒滤料,用于氨、氮污水的处理结果表明,钴渣陶粒滤料性能较优,运行至21 d NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N去除率达77.0%;作为曝气生物滤池滤料的研究结果表明,钴渣陶粒对NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N, TN(总氮)和TP(总磷)的去除率分别为98.0%, 62.2%和97.6%,证明钴渣陶粒可有效处理废水中的氮磷。

在钢铁行业致力于促进城市可持续发展的背景下,钢铁生产流程协同处理固/危废得到大力发展,烧结、球团、高炉等工序具备较强的固废处理能力<sup>[14-16]</sup>。特别是对于含铁固废,利用钢铁流程不仅能实现固废资源的有效利用,还能实现Fe等有价值元素的回收利用。Gan等<sup>[17]</sup>采用铁矿烧结工艺消纳处理2种含铁固废,将天然铁矿石和含铁固废分别制粒,并将制粒的含铁固废小球分布于烧结料层底部,可减小

含铁固废中有害元素的负面影响, 同时实现了对含铁固废中 Fe 等有价值元素的回收利用; Wang 等<sup>[18]</sup> 研究添加不锈钢酸洗污泥对氧化球团性能的影响, 结果表明将质量分数为 20% 的酸洗污泥添加至铬铁矿原料制备的氧化球团性能最优, 酸洗污泥中的 Ca 元素形成 CaO–CaF<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–FeO 体系熔渣, 在氧化球团中起到固结作用, 有利于提升氧化球团的性能。Boyrasli 等<sup>[19]</sup> 将膨润土与粉煤灰按一定比例混合制成改性球团黏结剂, 探究复合黏结剂添加量对铁精矿球团综合性能的影响, 结果表明: 随粉煤灰掺量的增加, 烧结球团的强度有所降低, 但依然能够满足工业用球团平均强度的要求 (2 500 N/mm<sup>2</sup>); 粉煤灰与黏结剂混合使用可显著改善球团的孔隙率, 粉煤灰与膨润土适当复配既能作为黏结剂替代部分膨润土, 又能改善球团的综合性能。钴渣中含有金属铁元素, 将钴渣作为球团矿造球原料处理利用, 有望成为固

废资源化利用的又一有效途径, 但是目前少有学者进行关注。鉴于此, 以钴渣、磁铁矿和膨润土为原料制备冶金球团, 研究添加钴渣对球团综合性能的影响, 基于原料成球性能、亲水性及球团矿相结构的分析, 揭示添加钴渣提升球团综合性能的机理, 期为钢铁生产流程协同处理工业固废提供参考。

## 1 实验原料与方法

### 1.1 实验原料

实验原料为钴渣、磁铁矿和膨润土。钴渣取自国内某湿法炼钴企业, 磁铁矿为球团制备的主要原料, 膨润土为黏结剂, 两者均由国内某钢铁企业球团厂提供。磁铁矿、膨润土、钴渣的主要化学成分如表 1。采用 X 射线衍射仪 (X ray diffractometer, XRD) 分析钴渣的物相结构, 结果如图 1。

表 1 实验原料的主要化学成分

w/%

Tab. 1 Main chemical composition of experimental raw materials

w/%

原料	TFe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	S	Co
磁铁矿	64.77	2.07	0.78	0.72	1.09	0.08	0.15	0.40	—
膨润土	1.27	70.36	2.74	2.47	18.03	0.90	3.03	—	—
钴渣	17.61	25.16	13.92	2.91	2.79	0.08	5.03	3.78	0.84

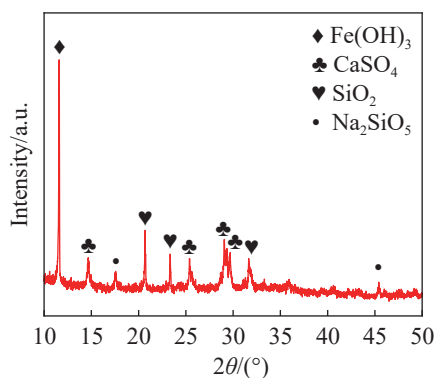


图 1 钴渣的 XRD 结果

Fig. 1 XRD result of cobalt slag

由表 1 可看出: 磁铁矿中全铁 (TFe) 质量分数为 64.77%, SiO<sub>2</sub> 为 2.07%; 膨润土中 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 70.36%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为 18.03%; 钴渣中 SiO<sub>2</sub>, CaO 以及 TFe 含量较高, 质量分数分别为 25.16%, 13.92%, 17.61%, 还有较高含量的 S 和碱金属元素。为降低添加钴渣对造球原料中 S 和碱金属元素含量的影响, 实验过程中控制钴渣的质量分数不超过 2.0%, 另将钴渣破碎筛分为粒径小于 0.074 mm 的颗粒。由图 1 可看出: 钴渣主要由 Fe(OH)<sub>3</sub> (PDF#05–0480), CaSO<sub>4</sub> (PDF#83–0437), SiO<sub>2</sub> (PDF#01–0378), Na<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (PDF#19–1234–0480) 以及 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (PDF#02–0838) 构成。

### 1.2 实验方法

冶金球团制备过程包括混料、造球、球团干燥和球团预热、焙烧。对于生球性能, 主要考察落下强度、平均抗压强度、爆裂温度等; 对于干球、预热球、焙烧球性能, 主要考察抗压强度。冶金球团制备实验与性能检测流程如图 2。

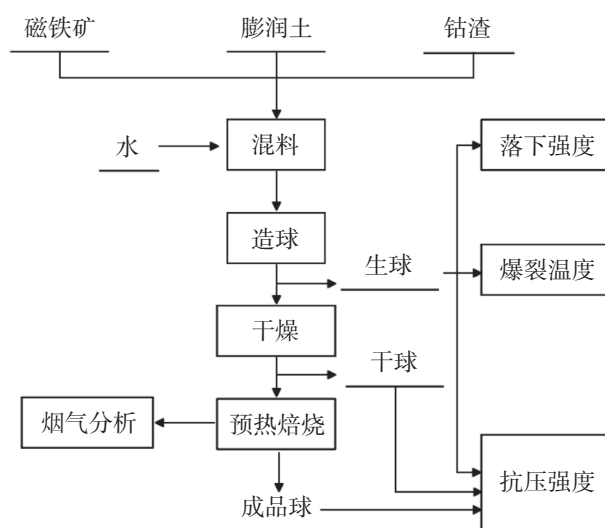


图 2 冶金球团制备与性能检测实验流程

Fig. 2 Experimental procedure for the preparation and performance testing of metallurgical pellets

### 1.2.1 生球制备与性能测试

将造球原料预先在 105 ℃ 烘箱中干燥 8 h, 按原料总质量 5 kg 进行配料。其中: 膨润土质量分数 2%; 钴渣质量分数分别为 0, 0.5%, 1.0%, 2.0%; 剩余部分为磁铁矿粉。将按比例称取的配料加入圆筒混合机混匀, 同时控制混合料水分在 7.5% 左右; 再将混料加入直径为 1 000 mm 的圆盘造球机制备生球, 圆盘旋转速度为 25 r/min, 倾斜角度为 45°, 控制生球直径在 12~16 mm 范围。

1) 生球落下强度检测。选取 12 个直径相近的生球, 分别将其置于 0.5 m 高度自由落下至钢板表面, 待生球落下  $n$  次后表面出现裂纹, 定义此时的生球落下强度为  $(n-1)$  次/0.5 m。剔除 12 个生球落下强度中的最大和最小值, 将剩余 10 个生球落下强度的平均值作为生球落下强度。

2) 生球抗压强度检测。选取 12 个直径相近的生球, 采用 YHKC-2A 型颗粒强度测定仪测量球团单位面积 ( $\text{mm}^2$ ) 承受的破碎压力 (N), 用以表征生球的抗压强度。对球团缓慢垂直向下施加压力直至球团破裂, 记录此时仪器显示的压力峰值, 剔除 12 个生球抗压强度中的最大和最小值, 将剩余 10 个生球抗压强度平均值作为生球抗压强度。

3) 生球爆裂温度检测。采用动态测定法测量生球爆裂温度, 将装有 50 个合格生球的风杯放入热风流量为  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  的管式炉, 热风通过杯底圆孔对风杯中的球团进行加热干燥, 加热 3 min, 若生球爆裂数小于 2 个, 则升高风温 15 ℃, 重复进行实验, 直到风杯中的球团爆裂或球团出现的裂纹超过 2 个。定义  $n$  次和  $n-1$  次重复实验的平均温度为爆裂温度。

### 1.2.2 干球与预热/焙烧球制备与性能测试

将生球烘干后, 采用与生球抗压强度检测相同的方法检测干球的抗压强度。选取 12 个直径相近的干球, 模拟工业现场回转窑生产温度参数, 对干球进行预热/焙烧处理。预热温度和时间分别为 950 ℃ 和 15 min, 焙烧温度和时间分别为 1 250 ℃ 和 20 min。将球团冷却至室温后, 采用球团抗压强度测试仪 (WDW-QT-10 型) 检测预热和焙烧后球团的抗压强度。剔除每组测试数据中的最大与最小值, 将剩余 10 个球团的平均值作为该组球团的抗压强度。

球团预热和焙烧过程中, 采用 MCA14m 便捷式高温红外烟气分析仪对烟气进行在线分析, 评估添加钴渣对球团预热焙烧烟气中  $\text{SO}_2$  排放的影响。同时采用高频感应炉燃烧红外吸收法检测焙烧球中

S 元素含量, 评估钴渣中 S 元素在球团焙烧过程中的迁移转化规律。根据气体排放浓度, 结合预热焙烧时间及气体流量, 计算含钴渣球团预热焙烧过程污染物气体的排放量  $I$ :

$$I = \frac{Qt\rho}{m} \quad (1)$$

式中:  $Q$  为球团焙烧过程鼓入管式炉的空气流量;  $t$  为球团焙烧时间;  $\rho$  为球团焙烧过程污染物排放的平均质量浓度;  $m$  为球团焙烧前样品的取样量。

### 1.2.3 原料成球特性测试

采用 Kino SL250 接触角测量仪测量原料表面亲水性, 将添加不同含量钴渣的球团原料在 10 MPa 压强下压制成片, 并置于测量仪, 通过高精度的光学系统和图像处理技术捕捉液滴与压片固体表面的图像, 1 s 记录 4 张图片, 结合外形图像法确定原料的接触角。接触角的大小可反映水与固体之间的相互作用强度, 由此评估添加钴渣对球团原料表面亲水性的影响。物料的静态成球性指数是 1 个综合评价物料成球性能的参数, 可反映物料的比表面积以及亲水性等性能。用  $K$  表示物料成球性的优劣, 其计算公式如式 (2)。

$$K = \frac{w_{\text{分}}}{w_{\text{毛}} - w_{\text{分}}} \quad (2)$$

式中:  $w_{\text{分}}$ ,  $w_{\text{毛}}$  分别为试样的最大分子水和最大毛细水, 分别采用压滤法和容量法<sup>[20]</sup>测定。

### 1.2.4 含钴渣焙烧球矿相结构表征

选取代表性焙烧球, 将其切割成两半后用树脂镶嵌成样品, 通过砂纸打磨与抛光将其制备为适合微观分析的矿相试样。采用蔡司 Axioskop 反射金相显微镜分析焙烧球样品的微观矿相结构, 同时拍摄 20 张高清矿相照片, 通过多相含量测定软件对其进行计算, 得出焙烧球气孔面积占总面积的比例。

## 2 结果与讨论

测试分析不同钴渣含量生球、干球与预热球、焙烧球的抗压强度等, 探讨添加钴渣对冶金球团性能的影响。

### 2.1 钴渣添加量对球团综合性能的影响

添加不同含量钴渣对生球落下强度和抗压强度的影响如图 3。由图 3 可看出: 钴渣质量分数在 0~2.0% 范围, 随钴渣含量的增加, 生球落下强度及抗压强度均呈上升趋势。钴渣添加量为 0(基准实验)时, 生球落下和抗压强度分别为 2.3 次/0.5 m 和 11.5 N/ $\text{mm}^2$ ; 钴渣质量分数增至 1% 时, 生球落下

和抗压强度分别增至 10.4 次/0.5 m 和 14.8 N/mm<sup>2</sup>; 钴渣质量分数增至 2.0% 时, 生球落下及抗压强度分别达到 13.6 次/0.5 m 和 14.9 N/mm<sup>2</sup>。由此表明适量添加钴渣可显著提高生球的强度性能。

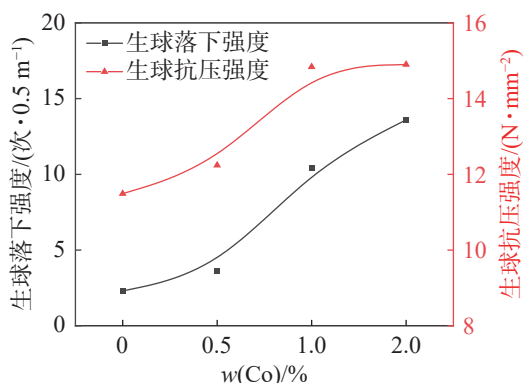


图3 钴渣添加量对生球落下和抗压强度的影响

Fig. 3 Effect of cobalt slag addition on green ball fall and compressive strength

添加不同含量钴渣对生球爆裂温度和干球抗压强度的影响如图 4。由图 4 可看出: 钴渣质量分数在 0~2.0% 范围, 随钴渣含量的增加, 球团爆裂温度呈下降趋势。钴渣质量分数由 0 增至 1.0% 时, 生球爆裂温度由 530 °C 降至 510 °C; 进一步增加钴渣含量, 生球爆裂温度进一步降低。根据图 1 可知钴渣中含有 Fe(OH)<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 等物相, 这些物相遇水可发生塑性形变, 使得生球的孔隙率减小; 同时, 加热过程中氢氧化铁会发生分解, 导致高温环境下球团内部产生的水蒸气无法及时排出, 气体压力增大造成球团爆裂。由图 4 还可看出: 钴渣质量分数在 0~2.0% 范围, 干球抗压强度随钴渣含量增加呈上升趋势, 钴渣质量分数增至 1.0% 时, 干球抗压强度由基准球团的 47 N/mm<sup>2</sup> 增至 68 N/mm<sup>2</sup>, 钴渣对干球抗压强度的提升起到良好的促进作用。

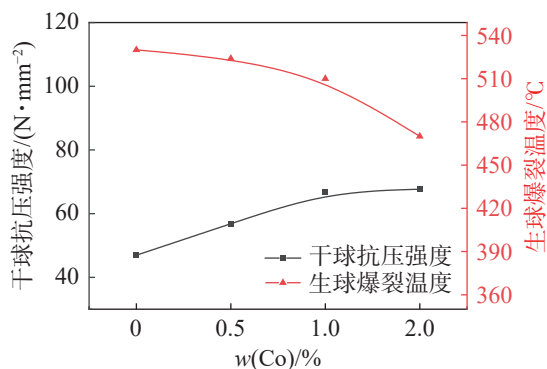


图4 钴渣添加量对生球爆裂温度和干球抗压强度的影响

Fig. 4 Effect of cobalt slag addition on green bulb burst temperature and dry bulb compressive strength

添加不同含量钴渣对预热球和焙烧球抗压强度的影响如图 5。由图 5 可看出: 钴渣质量分数在 0~2.0% 范围, 随钴渣含量的增加, 预热球强度不断提高。钴渣质量分数增至 1.0% 时, 预热球的抗压强度由基准球团的 498 N/mm<sup>2</sup> 提高到 578 N/mm<sup>2</sup>; 钴渣质量分数继续增至 2.0% 时, 预热球强度进一步提高到 639 N/mm<sup>2</sup>。这是因为添加钴渣可促进球团内部磁铁矿的氧化, 致使赤铁矿晶粒结晶更充分, 从而有利于改善球团的强度性能。由图 5 还可看出: 钴渣质量分数在 0~2.0% 范围, 随钴渣含量的增加, 球团焙烧强度出现明显增加的变化趋势。钴渣质量分数增至 1.0% 时, 焙烧球抗压强度由基准球团的 2 923 N/mm<sup>2</sup> 增至 3 358 N/mm<sup>2</sup>; 钴渣质量分数增至 2.0% 时, 焙烧球抗压强度升高到 3 560 N/mm<sup>2</sup>。

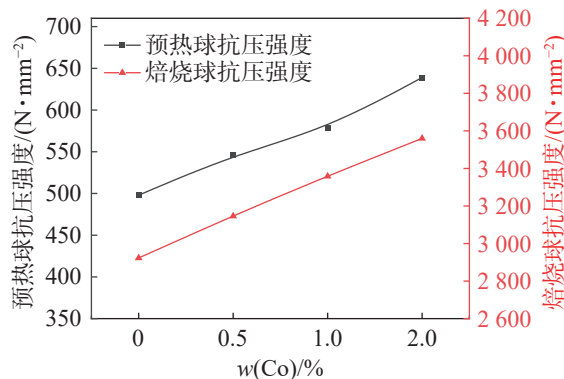


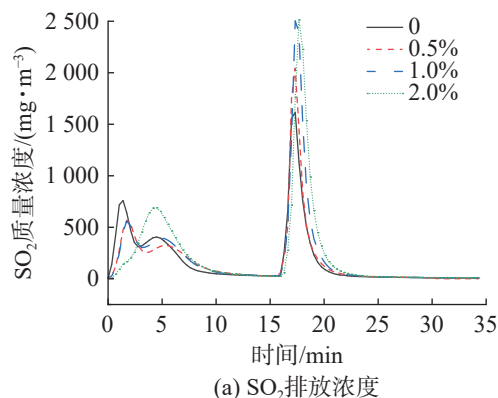
图5 钴渣添加量对预热球和焙烧球抗压强度的影响

Fig. 5 Effect of cobalt slag addition on compressive strength of preheated and roasted pellets

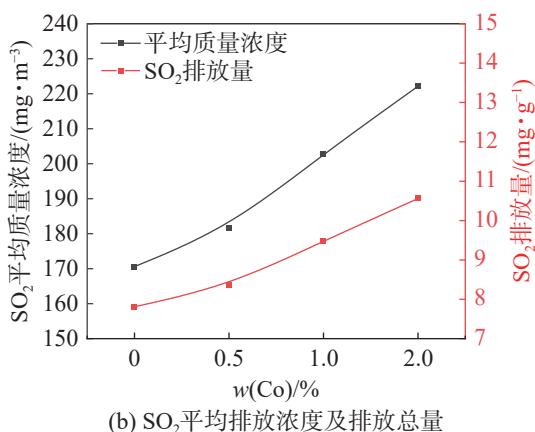
综上分析表明, 添加适量的钴渣可显著提高生球、预热球及焙烧球的综合性能。

## 2.2 钴渣添加量对烟气污染物排放的影响

为进一步评估钴渣中 S 元素对球团制备的影响, 对不同含量钴渣球团预热焙烧过程烟气成分进行在线检测分析, 其中 SO<sub>2</sub> 的排放结果如图 6。



(a) SO<sub>2</sub>排放浓度

图6 钴渣添加量对SO<sub>2</sub>排放的影响Fig. 6 Effect of cobalt slag addition on SO<sub>2</sub> emission

由图6可看出:烟气中SO<sub>2</sub>排放主要集中在球团预热和焙烧段,钴渣质量分数在0~2.0%范围,随钴渣含量的增加,SO<sub>2</sub>平均排放质量浓度及排放总量有逐渐增大的变化趋势。钴渣质量分数增至1%时,SO<sub>2</sub>排放的平均质量浓度和总量分别为205 mg/m<sup>3</sup>和9.48 mg/g,较基准实验球团增加21.38%;钴渣质量分数增至2%时,SO<sub>2</sub>较基准球团增加35.21%,SO<sub>2</sub>排放的平均质量浓度和总量分别为222 mg/m<sup>3</sup>和10.56 mg/g。

钴渣中S元素含量较高,采用钴渣制备氧化球团需考虑S元素的迁移转化规律。表2为不同含量钴渣球团焙烧后球团中S元素含量的检测结果。由表2可看出:随钴渣质量分数的增加,焙烧后球团中的S元素含量没有明显增加,说明球团焙烧过程中钴渣中的S元素几乎全部排放至烟气。通过S元素平衡计算,钴渣质量分数为2.0%时,钴渣中的S元素残留在球团中的质量分数仅为8.8%,进一步证明钴渣球团焙烧过程中S元素会转化为SO<sub>2</sub>进入烟气。因此,钴渣在冶金球团的综合利用过程中,需考虑球团焙烧过程中其对烟气污染物SO<sub>2</sub>排放的影响。

表2 不同含量钴渣球团焙烧后球团中的S含量

Tab. 2 Content of S in pellets after roasting with different cobalt contents

w(钴渣)/%	w(S)/%
0	0.023
0.5	0.019
1.0	0.028
2.0	0.029

### 2.3 含钴渣球团性能的提升机理

采用表面接触角表征添加不同含量钴渣对球

团原料亲水性的影响,结果如图7。由图7可看出:钴渣质量分数在0~2.0%范围,随钴渣含量的增加,铁矿遇水后表面接触角逐渐减小,说明矿粒表面亲水性增强,有利于矿粉成球。这主要是因为钴渣中的Fe(OH)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>及Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等物相具有较强的亲水性,添加钴渣有利于提升铁矿的亲水性。

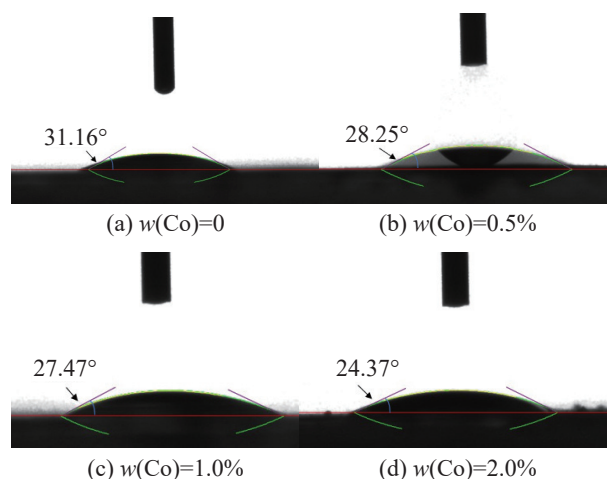


图7 钴渣含量对矿粒表面接触角度的影响

Fig. 7 Effect of cobalt slag content on the contact angle of mineral particle surface

钴渣以及添加不同含量钴渣铁矿原料的成球性能检测结果见表3。由表3可看出:钴渣成球性指数为1.81,成球性能为优等;钴渣质量分数从0增至2.0%,铁矿成球性指数从0.54提升至0.68,成球性能由中等变成良好。由此表明静态成球性能的变化与球团生球综合性能指标的变化趋势一致。

表3 钴渣含量对铁矿静态成球性能的影响

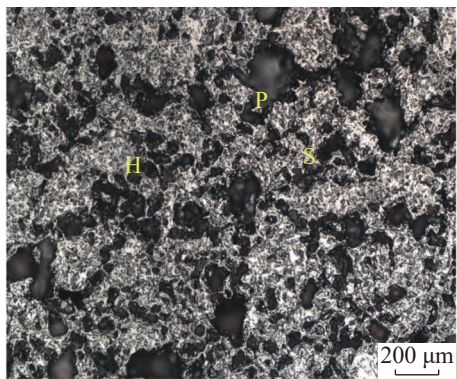
Tab. 3 Effect of cobalt slag content on static pelletizing properties of magnetite

w(钴渣)/%	最大毛细水/%	最大分子水/%	成球性指数	成球形评价
0	15.7	7.2	0.54	中等
0.5	15.9	7.3	0.56	中等
1.0	16.1	7.5	0.57	中等
2.0	16.4	8.2	0.68	良好
100.0	64.8	42.0	1.81	优等

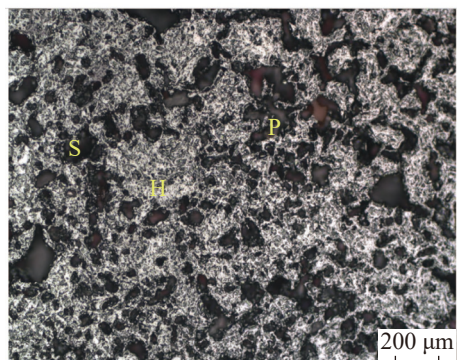
综上所述:钴渣通过提升铁矿的表面亲水性和静态成球性促进球团生球性能的提升。

### 2.4 钴渣添加量对焙烧球矿相结构的影响

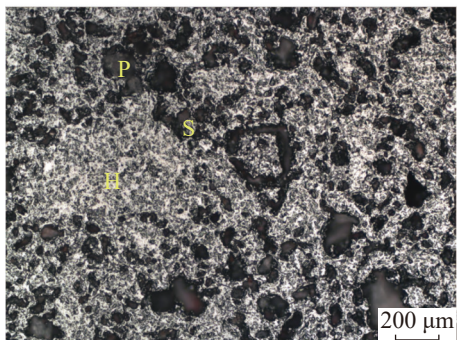
为揭示含钴渣焙烧球抗压强度的提升机理,对添加不同含量钴渣球团的微观矿相结构和球团内部孔隙率进行分析,结果如图8,9。



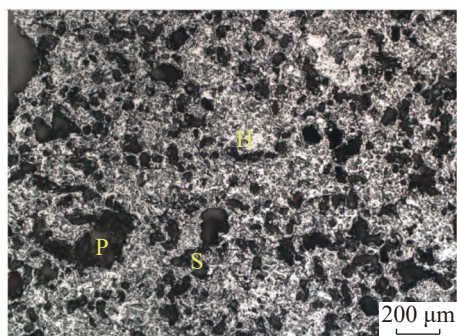
(a)  $w(\text{Co})=0$



(b)  $w(\text{Co})=0.5\%$



(c)  $w(\text{Co})=1.0\%$



(d)  $w(\text{Co})=2.0\%$

H—赤铁矿；S—SiO<sub>2</sub>；P—孔洞。

图 8 不同含量钴渣焙烧球的显微结构

Fig. 8 Microstructure of roasted pellets with different contents of cobalt slag

由图 8, 9 可看出: 未添加钴渣时, 球团内部存在大量孔洞, 局部区域形成块状赤铁矿连晶, 但未连接成片, 因此对应的球团抗压强度较低; 随钴渣添加含

量的增加, 焙烧球气孔面积减小, 孔洞尺寸逐渐减小且分布更加均匀, 赤铁矿晶粒连接更加致密, 晶粒聚晶长大, 且连接成片, 这是焙烧球强度升高的主要原因。根据钴渣原料的化学成分和物相分析, 钴渣中含有 Fe(OH)<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等物相, 这些物相经高温焙烧, Fe(OH)<sub>3</sub> 和 CaSO<sub>4</sub> 会形成相应的氧化物组分, 这些组分进一步反应形成低熔点复合铁酸钙液相。图 10 为钴渣按球团焙烧工艺处理获得样品的 XRD 图谱。由图 10 可看出: 钴渣经焙烧形成了 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 等低熔点多元铁酸钙液相。适量液相的形成可促使球团内部晶粒液相连接<sup>[21-23]</sup>, 从而使整个球团能够有效收缩, 球团内部孔隙度减小, 进而提高焙烧球的抗压强度。

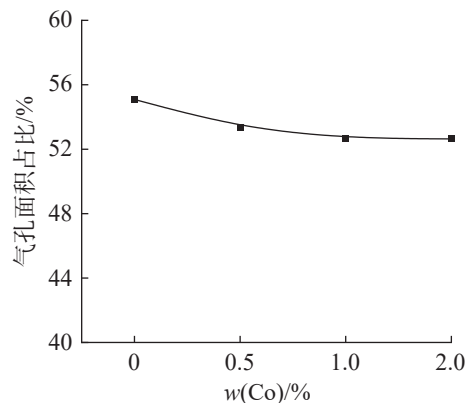


图 9 钴渣含量对焙烧球气孔面积的影响

Fig. 9 Effect of cobalt slag content on the pore area of roasted pellets

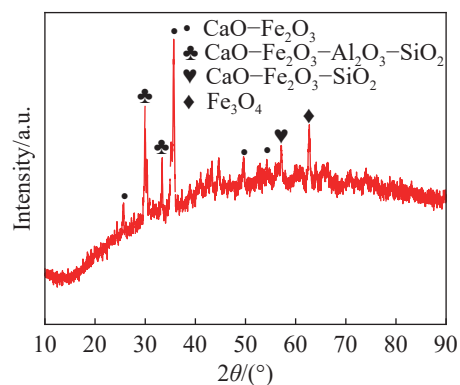


图 10 钴渣在 1250 °C 焙烧后样品的 XRD 图谱

Fig. 10 XRD pattern of the sample after roasting cobalt slag at 1250 °C

### 3 结论

1) 添加质量分数为 0.5%~2.0% 的钴渣制备冶金球团, 球团的综合性能显著提升。钴渣质量分数为 2.0% 时, 生球落下强度由基准球团的 2.3 次/0.5 m 提高到 13.6 次/0.5 m, 生球抗压强度由基准球团的

11.5 N/mm<sup>2</sup> 提高到 14.9 N/mm<sup>2</sup>, 焙烧球抗压强度由基准球团的 2 923 N/mm<sup>2</sup> 提高到 3 560 N/mm<sup>2</sup>, 钴渣在球团原料中发挥了黏结剂的作用。

2) 含钴渣球团在焙烧过程中, 烟气污染物 SO<sub>2</sub> 的排放量会增加, 钴渣质量分数为 1.0%, 2.0% 时, 烟气中 SO<sub>2</sub> 总排放量较未添加钴渣球团分别增加了 21.38% 和 35.21%, 钴渣中 S 元素含量是限制其在球团制备过程中添加量的关键因素。

3) 钴渣中含有 Fe(OH)<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub> 以及 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等物相, 这些物相具有良好的亲水性和静态成球性, 这是生球性能提升的主要原因。钴渣中含有的铁、钙、硅、铝等氧化物在球团焙烧过程会形成低熔点复合铁酸钙液相, 适量液相的形成有助于球团内部晶粒连接, 从而提高焙烧球的抗压强度。

综上, 添加质量分数 0~2.0% 的钴渣制备球团, 球团的综合性能显著提升, 利用球团工艺处理钴渣是实现钴渣在钢铁流程中高效清洁资源化利用的有效途径之一。

#### 参考文献:

- [1] 李杰, 李芳琴, 黄莉, 等. 报废产品中钴金属回收潜力研究[J]. 中国环境科学, 2023, 43(6):2960-2969.  
LI J, LI F Q, HUANG L, et al. Study on the recycling potential of cobalt metal from end-of-life products[J]. China Environmental Science, 2023, 43(6):2960-2969.
- [2] 杨桐, 冉景煜, 黄鑫, 等. Co-Ni/MgO 催化剂上低温甲烷二氧化碳重整研究[J]. 工程热物理学报, 2024, 45(6):1735-1742.  
YANG T, RAN J Y, HUANG X, et al. Dry reforming of low temperature methane CO<sub>2</sub> over Co-Ni/MgO catalysts[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2024, 45(6):1735-1742.
- [3] 段俊, 徐刚, 汤中立, 等. 我国钴资源产业发展现状、问题与对策[J]. 中国工程科学, 2024, 26(3):98-107.  
DUAN J, XU G, TANG Z L, et al. Analysis of development of China's cobalt industry: current status, problems and countermeasures[J]. Strategic Study of CAE, 2024, 26(3):98-107.
- [4] XIAO J H, ZHANG Y S. Extraction of cobalt and iron from refractory Co-bearing sulfur concentrate[J]. Processes, 2020, 8(2):200.
- [5] YUKSEL U, TEGIN I, ZIYADANOGULLARI R. Recovery of copper and cobalt from copper slags as selective[J]. Journal of Environmental Science and Engineering A, 2017, 6(8):388-394.
- [6] LI J L, LIAO Y L, MA H F, et al. Review on comprehensive recovery valuable metals and utilization of copper slag[J]. Journal of Sustainable Metallurgy, 2023, 9(2):439-458.
- [7] ZHANG R Y, HEDRICH S, RÖMER F, et al. Bioleaching of cobalt from Cu/Co-rich sulfidic mine tailings from the polymetallic Rammelsberg mine, Germany[J]. Hydrometallurgy, 2020, 197:105443.
- [8] 班政. 新疆某厂镍钴渣料的综合利用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2022.  
BAN Z. Study on the comprehensive utilization of nickel-cobalt slag from a factory in Xinjiang [D]. Changsha: Central South University, 2022.
- [9] 孙建之, 陈勃伟, 温建康, 等. 镍矿湿法冶金技术应用进展及研究展望[J]. 中国有色金属学报, 2018, 28(2):356-364.  
SUN J Z, CHEN B W, WEN J K, et al. Application and research progresses of hydrometallurgy technology for nickel ore[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(2):356-364.
- [10] XIAO W H, LIU X H, ZHAO Z W. Kinetics of nickel leaching from low-nickel matte in sulfuric acid solution under atmospheric pressure[J]. Hydrometallurgy, 2020, 194:105353.
- [11] 王梦婷. 锌钴废渣中锌和钴的溶剂萃取分离体系研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2022.
- [12] 靖青秀, 王魏, 游威, 等. 钴渣基陶粒滤料的制备工艺及性能[J]. 水处理技术, 2018, 44(9):85-88,92.  
JING Q X, WANG W, YOU W, et al. Preparation and property of cobalt residue based porous ceramics[J]. Technology of Water Treatment, 2018, 44(9):85-88,92.
- [13] 靖青秀, 游威, 黄晓东, 等. 钴渣基陶粒脱除曝气生物滤池废水中氮磷研究[J]. 水处理技术, 2020, 46(10):28-32.  
JING Q X, YOU W, HUANG X D, et al. Study on removal of nitrogen and phosphorus in wastewater by a BAF with cobalt slag based ceramics[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(10):28-32.
- [14] 彭程, 龙红明, 范春龙, 等. 钢铁流程协同利用有机固废研究进展[J]. 钢铁, 2024, 59(8):1-12.  
PENG C, LONG H M, FAN C L, et al. Research progress on collaborative utilization of organic solid waste in iron and steel processes[J]. Iron & Steel, 2024, 59(8):1-12.
- [15] 康建刚, 杨本涛, 魏进超, 等. 铁矿烧结减污降碳及协同处置固废新技术[J]. 烧结球团, 2023, 48(3):20-26,82.  
KANG J G, YANG B T, WEI J C, et al. New technology on reduction of pollution and carbon emissions and collaborative disposal of solid wastes in iron ore sintering[J]. Sintering and Pelletizing, 2023, 48(3):20-26,82.
- [16] 钱立新, 陶家杰, 范春龙, 等. 废钛基催化剂与钒钛磁铁矿制备含钛球团性能对比[J]. 工程科学学报, 2023, 45(10):1740-1749.  
QIAN L X, TAO J J, FAN C L, et al. Analysis of the titanium-bearing pellets prepared by a waste titanium-based catalyst and vanadium titanomagnetite[J]. Chinese Journal of Engineering, 2023, 45(10):1740-1749.
- [17] GAN M, JI Z Y, FAN X H, et al. Clean recycle and utilization of hazardous iron-bearing waste in iron ore sintering process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 353:381-392.
- [18] WANG X, PAN J, ZHU D Q, et al. Oxidized pellets production from stainless steel solid wastes: induration characteristics and harmful elements migration behavior[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19:2516-2525.
- [19] BOYRAZLI M, ÖZTÜRK E, BENKLI Y E, et al. The effect of some binders and their combinations on the porosities and strengths of the pellets produced from magnetite concentrates[J]. International Journal of Scientific and Technological Research, 2015, 1:30-41.
- [20] LONG H M, DING L, YANG J, et al. Novel resource utilization approach of spent catalyst from flue gas denitrification: preparing high quality titanium-bearing pellets[J]. Fuel, 2023, 340:127581.
- [21] 范建军, 郭宇峰, 臧龙, 等. 碱度对细粒级铁矿粉球团性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2019, 31(5):440-445.  
FAN J J, GUO Y F, ZANG L, et al. Effect of basicity on properties of pellets produced by ultra fine-sized iron concentrate[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2019, 31(5):440-445.
- [22] UMADEVI T, KUMAR P, LOBO N F, et al. Influence of pellet basicity (CaO/SiO<sub>2</sub>) on iron ore pellet properties and microstructure[J]. ISIJ International, 2011, 51(1):14-20.
- [23] 徐子轩, 姜鑫, 何佳, 等. 钙质熔剂对熔剂性球团矿强度的影响[J]. 中国冶金, 2023, 33(9):11-18.  
XU Z X, JIANG X, HE J, et al. Effects of calcium flux on fluxed pellets strength[J]. China Metallurgy, 2023, 33(9):11-18.