

河北某低品位钴镍矿可选性试验研究^①

田江涛^{1,2}, 张凯熙^{1,2}, 葛阳阳^{1,2}, 齐向红¹, 王 昕¹, 王 素¹

(1.河北省地质实验测试中心,河北保定 071051; 2.河北省矿产资源与生态环境监测重点实验室,河北保定 071051)

摘要: 对河北某低品位钴镍矿进行了选矿试验研究,确定采用阶段磨矿、先浮硫化矿、后硫化浮选氧化矿的异步浮选流程,通过组合药剂抑制矿泥、再磨强化硫化效果等手段,最终得到钴品位 2.00%、镍品位 3.90% 的硫化钴镍精矿和钴品位 1.47%、镍品位 2.73% 的氧化钴镍精矿,钴总回收率达到了 77.61%,镍总回收率达到了 79.20%。实现了钴和镍的初步富集与回收,为钴和镍的进一步提纯奠定了基础。

关键词: 钴镍矿; 异步浮选; 氧化矿; 硫化浮选; 组合抑制剂; 再磨; 镍; 钴

中图分类号: TD983

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2024.02.010

文章编号: 0253-6099(2024)02-0038-05

Experimental Study on Beneficiability of Low-Grade Cobalt-Nickel Ore from Hebei Province

TIAN Jiangtao^{1,2}, ZHANG Kaixi^{1,2}, GE Yangyang^{1,2}, QI Xianghong¹, WANG Xin¹, WANG Su¹

(1. Hebei Research Center for Geoanalysis, Baoding 071051, Hebei, China; 2. Hebei Provincial Key Laboratory of Mineral Resources and Ecological Environment Monitoring, Baoding 071051, Hebei, China)

Abstract: Beneficiation tests were conducted to process the low-grade cobalt-nickel ore from Hebei Province by adopting an asynchronous flotation flowsheet consisting sequentially of staged grinding, flotation of sulfide minerals and flotation of sulfurized oxide minerals. In the study, combined depressants were used for better depressing of slime, while regrinding process was introduced to intensify the sulfurization effect. Finally, a cobalt-nickel sulfide concentrate with Co grade of 2.00% and Ni grade of 3.90% and a cobalt-nickel oxide concentrate with Co grade of 1.47% and Ni grade of 2.73% were obtained. The total Co recovery and total Ni recovery reached 77.61% and 79.20%, respectively. In this way, the preliminary enrichment and recovery of Co and Ni resources can be realized, laying a foundation for their further purification.

Key words: cobalt-nickel ore; asynchronous flotation; oxidized ore; sulfurization flotation; combined depressant; regrinding; nickel; cobalt

钴是一种过渡金属,具有很好的耐高温、耐腐蚀和铁磁性性能,钴及其合金广泛用于化学催化、涡轮制造、航天工业、新能源汽车制造等领域。目前全球钴市场由充电电池行业主导,该行业钴使用量占比达 58%^[1]。在减少温室气体排放背景下,全球性能源转型极大刺激了锂、镍、钴、稀土等关键矿产的需求,未来几年,全球钴仍将供不应求,钴工业发展潜力巨大^[2]。镍是一种重要的战略金属,广泛应用于军工制造业、通信和新能源等领域,从 1950 年到 2021 年,全球原生镍

金属消费量从不足 20 万吨增加到 270 余万吨,增长势头强劲。

受成矿条件制约,我国钴资源不多,储量仅占全球的 1.1%且以共生矿为主,多为铜、镍、铁等矿床的伴生金属,钴平均品位仅 0.02%。其中,镍钴伴生矿占据了 50%的钴储量,铜钴伴生矿占据了 44%的钴储量,原生钴储量仅占 6%^[3]。我国钴、镍资源家底薄与需求日益增长的矛盾日渐突出,因此,急需克服资源、技术等不利因素影响,开发出适合我国国情的低品位钴

① 收稿日期: 2023-10-12

基金项目: 保定市科技计划项目(2141ZF324); 河北省地矿局科研项目(13000023P003294101766)

作者简介: 田江涛(1985—),男,河北藁城人,高级工程师,主要从事矿物加工试验研究工作。E-mail: tianjiangtao2010@163.com

通信作者: 张凯熙(1989—),男,河北隆尧人,硕士,高级工程师,主要从事选冶试验及矿产资源综合利用研究。E-mail: zhangkaixibd@163.com

镍矿开发利用方法。

河北省钴资源主要分布于邯邢地区,为接触交代型铁矿的伴生钴矿,常与镍、硫、铜等以伴生元素赋存在磁铁矿及含钴铜黄铁矿中,矿石中钴含量 0.01%~0.14%^[4]。本文以河北某低品位钴镍矿为研究对象,基于其矿石性质,采用阶段磨矿、异步浮选的工艺流程富集回收钴和镍,试验过程中通过组合药剂抑制矿泥、再磨强化对氧化矿的硫化效果等手段,探索低品位钴镍的高效回收工艺,为该类资源的工业化利用提供可行性方案。

1 矿石性质

河北某钴镍矿属于蚀变角闪岩型矿,主要含钴矿物为含钴镍黄铁矿、辉砷(钴)镍矿、方硫镍矿及钴华等,其他金属矿物为白铁矿、闪锌矿、黄铜矿等,主要脉石矿物为绿泥石、石英、黑云母、方解石等,其矿物组成及含量详见表 1,化学多元素分析结果见表 2,钴、镍物相分析结果见表 3。

表 1 原矿矿物组成及含量(质量分数) %

含钴镍黄铁矿	辉砷(钴)镍矿	白铁矿	钴华	闪锌矿	黄铜矿	方硫镍矿	磁铁矿	磁黄铁矿
3.5	1	1.5	微量	微量	微量	偶见	偶见	偶见
绿泥石	石英	黑云母	方解石	长石	绢云母	角闪石	帘石	白云母
60	13	10	4	2	2	2	微量	偶见

表 2 原矿化学多元素分析结果(质量分数) %

Co	Ni	S	Cu	Pb	Zn	SiO ₂	Al ₂ O ₃
0.308	0.583	4.01	0.04	0.06	0.28	31.86	12.65
CaO	MgO	TFe	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	As ¹⁾	Bi ¹⁾
13.47	16.57	9.69	0.25	0.03	0.50	66.31	2.23

1) 单位为 g/t。

表 3 钴、镍物相分析结果

元素	相别	含量/%	分布率/%
钴	硫化钴	0.174	56.49
	氧化钴	0.115	37.34
	脉石中钴	0.019	6.17
	合计	0.308	100.00
镍	硫化镍	0.389	66.72
	氧化镍	0.165	28.30
	硅酸镍	0.029	4.98
	合计	0.583	100.00

含钴镍黄铁矿呈半自形粒状和他形粒状,可被白

铁矿交代,多有碎裂现象,其碎块呈棱角状。破碎后的含钴镍黄铁矿可被辉砷(钴)镍矿、闪锌矿、黄铜矿胶结,或分布于脉石矿物颗粒间隙,粒度变化较大,多在 0.01~1.00 mm 之间。

辉砷(钴)镍矿呈他形粒状和不规则粒状,亦见隐晶状,与其他矿物的嵌布关系较为复杂:除呈单粒产出外,多沿钴镍黄铁矿、白铁矿的破碎裂隙贯入,或依附含钴镍黄铁矿颗粒的边部生长,也有分布在黄铜矿中及围绕于脉石矿物颗粒边缘,整体粒度较细,多在 0.003~0.03 mm 之间。

2 试验方案

矿石性质研究结果表明,钴和镍主要以硫化矿和氧化矿形态出现,载体矿物不唯一,且钴和镍呈混杂的固溶体,加之原矿中钴、镍品位较低,白铁矿可浮性强于含钴镍的黄铁矿,难以获得品位较高的含钴独立矿物。因此,初步采用混合浮选的方法回收含钴镍黄铁矿和辉砷(钴)镍矿,再通过硫化浮选法回收氧化矿物^[5],以回收钴元素为主,镍作为伴生元素进行回收。试验原则流程见图 1。

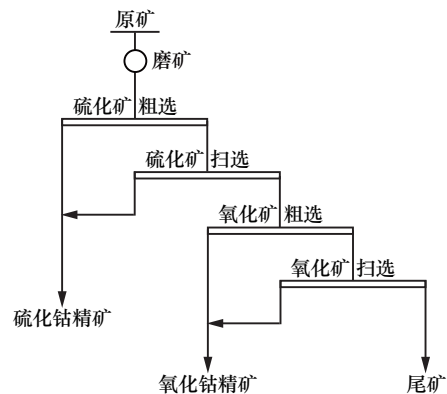


图 1 原则流程

3 试验结果与讨论

3.1 硫化矿浮选试验

3.1.1 磨矿细度试验

考虑到含钴硫化矿种类较多,以捕收能力较强的丁基黄药为捕收剂^[6]、碳酸钠为 pH 值调整剂、松醇油为起泡剂,考察了磨矿细度对硫化矿浮选指标的影响,试验流程见图 2,结果见图 3。由图 3 可以看出,随着 -0.074 mm 粒级含量增加,硫化钴精矿中钴回收率和品位先提高后降低;-0.074 mm 粒级含量超过 70%后,回收率下降较明显。综合考虑,选取磨矿细度-0.074 mm 粒级占 70%进行硫化钴镍的浮选试验。

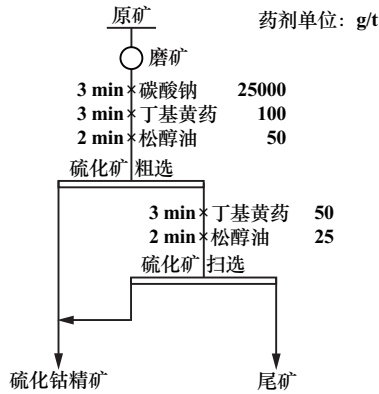


图2 磨矿细度试验流程

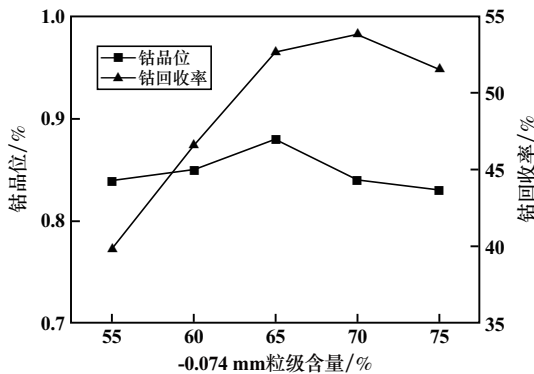


图3 磨矿细度试验结果

3.1.2 调整剂种类试验

磨矿细度条件试验时,以碳酸钠作为 pH 值调整剂用量达到了 25 kg/t,从节约成本考虑,选用石灰代替。加入石灰会使矿浆发黏,影响精矿品位,不宜大量使用,可以考虑选用碳酸钠和石灰组合作为调整剂。按图 2 所示流程,将调整剂加入磨机,磨矿细度-0.074 mm 粒级占 70%,捕收剂和起泡剂用量不变,调整剂种类及用量试验结果见表 4。

表4 调整剂种类及用量试验结果

调整剂种类	调整剂用量/ (g · t ⁻¹)	产率/%	硫化钴精矿 钴品位/%	钴回收率/%
碳酸钠+石灰	10 000+2 000	15.83	0.88	46.43
碳酸钠+石灰	5 000+3 000	17.66	0.96	56.51
碳酸钠+石灰	2 000+4 000	18.19	0.95	57.60
碳酸钠+石灰	1 000+5 000	16.36	1.00	54.53
石灰	4 000	15.21	0.98	49.69
石灰	5 000	19.60	0.79	51.61

由表 4 可以看出,采用石灰代替部分碳酸钠有利于提高精矿品位。这是由于石灰的加入抑制了可浮性较好的黄铁矿,但石灰用量也不宜过高。确定采用碳酸钠 2 000 g/t 和石灰 4 000 g/t 组合作为 pH 值调整剂。

3.1.3 抑制剂试验

矿石中的主要脉石矿物绿泥石、云母经磨矿后,一方面通过浮选泡沫夹带进入精矿影响品位,另一方面以矿泥形式罩盖在硫化矿物表面,会降低硫化精矿回收率。对于含镁层状硅酸盐矿物形成的矿泥,有效抑制剂主要有羧甲基纤维素(CMC)、六偏磷酸钠(calgon)、古尔胶、水玻璃、糊精、木质素磺酸盐等大分子抑制剂^[7]。有研究发现 calgon 与 CMC 配合使用可以有效消除异相凝聚现象,强化 CMC 对绿泥石的抑制作用^[8]。选择 calgon 和 CMC 作为脉石组合抑制剂,按图 2 所示流程,磨矿细度-0.074 mm 粒级占 70%,pH 值调整剂碳酸钠用量 2 000 g/t、石灰用量 4 000 g/t,捕收剂和起泡剂用量不变,对 calgon 与 CMC 用量进行了试验,结果见表 5。

表5 抑制剂用量试验结果

抑制剂种类	抑制剂用量/ (g · t ⁻¹)	产率/%	硫化钴精矿 钴品位/%	钴回收率/%
calgon+CMC	300+50	19.60	0.79	51.61
calgon+CMC	500+100	15.72	1.05	55.02
calgon+CMC	1 000+150	14.89	1.22	56.73
calgon+CMC	1 500+200	11.43	1.48	56.39
calgon+CMC	2 000+250	10.36	1.55	53.53
calgon+CMC	2 500+300	8.69	1.67	48.37

由表 5 可知,随着 calgon 和 CMC 用量增加,硫化钴精矿钴品位逐渐提高,钴回收率呈下降趋势。综合考虑,粗选选择六偏磷酸钠(calgon)用量 1 000 g/t、羧甲基纤维素(CMC)用量 150 g/t 作为抑制剂。

3.2 氧化矿浮选

原矿经硫化钴一次粗选、一次扫选后,钴回收率一般在 55%左右,尚有一部分损失于尾矿中。分析发现,除少量较难浮的硫化矿外,大部分钴和镍表现为氧化矿物的相态。为了进一步回收钴和镍,对扫选尾矿进行硫化、活化以期达到回收氧化钴镍的目的。

3.2.1 硫化剂硫氢化钠用量试验

硫化浮选实践中较常见的、效果良好的硫化剂主要有硫化钠和硫氢化钠。一些研究发现,硫氢化钠用量的变化对矿浆电位的影响强于相同质量浓度的硫化钠^[9],相同用量条件下,硫氢化钠对钴有更好的硫化效果^[10-11]。以硫化矿浮选尾矿为给矿,采用丁基黄药为捕收剂、松醇油为起泡剂,采用硫氢化钠作为氧化矿硫化剂,对其用量进行了试验,试验流程见图 4,结果见图 5。

图 5 结果表明,硫氢化钠的加入可以活化钴的氧化矿物,随着其用量增加,钴作业回收率先上升后下降,而精矿品位呈逐渐下降趋势。这可能是硫氢化钠活化了部分被抑制的黄铁矿。综合考虑,硫氢化钠用

量应控制在 1 000 g/t。

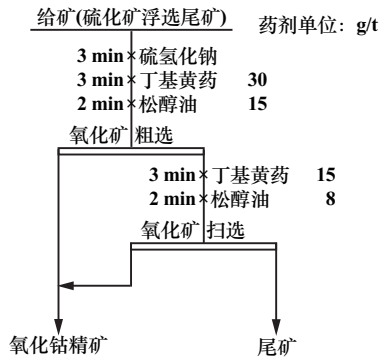


图4 硫氢化钠用量试验流程

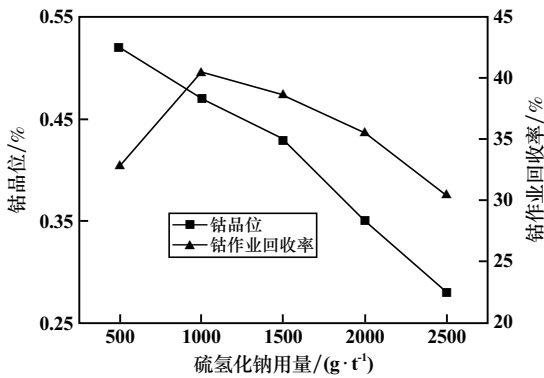


图5 硫氢化钠用量对钴可浮性的影响

3.2.2 再磨试验

经过硫氢化钠的活化处理,钴作业回收率仍未超过 50%,原因主要有两个:一是含钴矿物结晶粒度粗细不均,一些嵌布粒度细的矿物没有解离;二是硫氢化钠对氧化钴矿物硫化作用不够充分。为了进一步强化对氧化钴的回收,对硫化矿浮选尾矿进行了再磨试验,试验流程同图 4,将硫氢化钠加入磨机,固定用量 1 000 g/t,再磨细度对氧化钴精矿的影响见图 6。

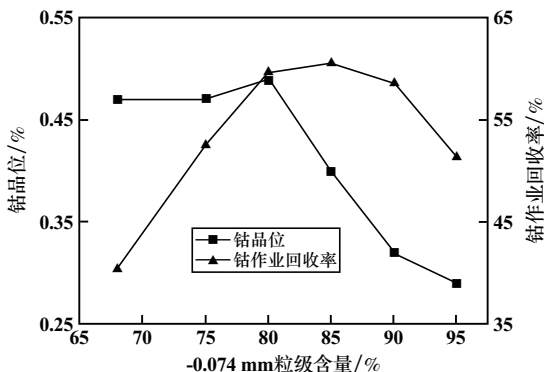


图6 再磨细度对氧化钴精矿的影响

由图 6 可以看出,随着再磨产品-0.074 mm 粒级含量增加,氧化钴精矿钴品位先小幅增加后急剧下降,钴回收率先上升后下降。再磨能显著提高钴回收率,但由

于易泥化脉石的存在,过高的磨矿细度反而会恶化浮选环境。再磨细度选择-0.074 mm 粒级占 80%为宜。

3.3 全流程闭路试验

结合条件试验结果进行了全流程闭路试验,硫化矿浮选和氧化矿浮选均采用一次粗选、一次扫选、三次精选,精选适当加入六偏磷酸钠,试验流程见图 7,结果见表 6。由闭路试验结果可知,经过两段磨矿、异步浮选流程,可获得钴品位 2.00%、镍品位 3.90%的硫化钴精矿和钴品位 1.47%、镍品位 2.73%的氧化钴精矿,钴总回收率达到了 77.61%,镍总回收率达到了 79.20%。

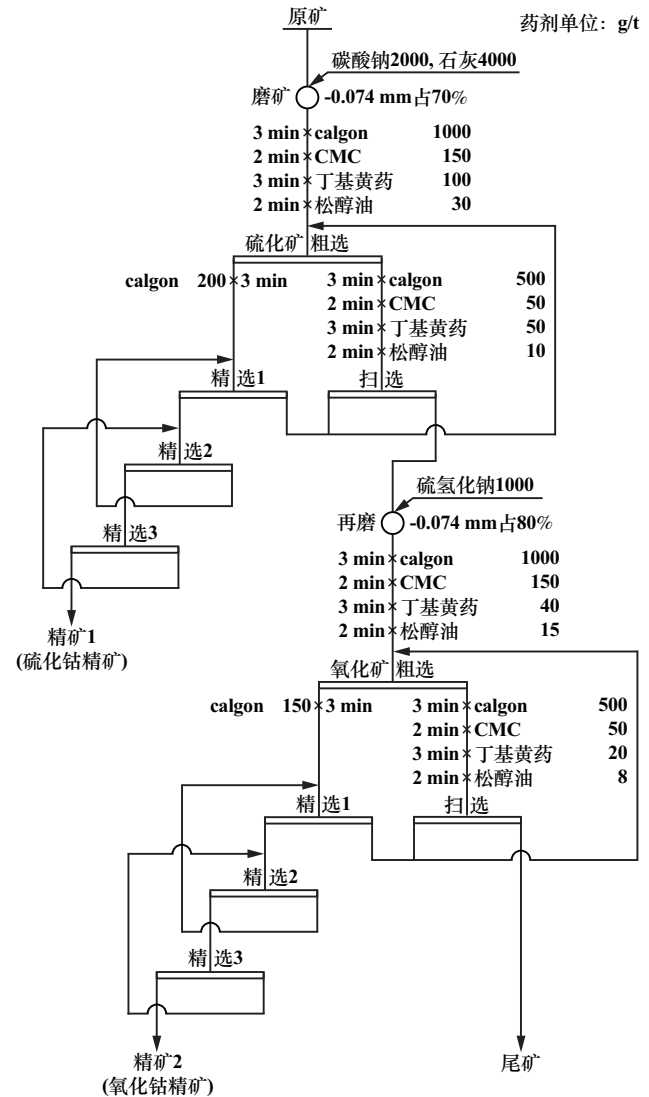


图7 闭路试验流程

表6 闭路试验结果

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		Co	Ni	Co	Ni
精矿 1	8.53	2.00	3.90	55.07	56.99
精矿 2	4.75	1.47	2.73	22.54	22.21
尾矿	86.72	0.08	0.14	22.39	20.80
原矿	100.00	0.308	0.583	100.00	100.00

4 结 论

河北某钴镍矿石中的钴、镍元素部分以独立矿物形态存在,且存在原矿品位低、矿物成分多、钴氧化程度高、有用矿物嵌布粒度粗细不均、结构构造复杂、脉石矿物易泥化等特点。调整剂碳酸钠和石灰配合使用有助于节约成本、优化浮选环境,提高硫化钴回收率;选择六偏磷酸钠和羧甲基纤维素作为脉石组合抑制剂,有利于提高精矿品位;采用再磨不仅促进了细粒级矿物的解离还强化了硫化钠对氧化矿的硫化效果。通过两段磨矿、先浮选硫化矿再浮选氧化矿的异步浮选流程,可获得钴品位 2.00%、镍品位 3.90% 的混合硫化钴精矿和钴品位 1.47%、镍品位 2.73% 的混合氧化钴精矿,钴总回收率达到了 77.61%,镍总回收率达到了 79.20%,该流程克服了钴镍矿物氧化程度高、嵌布粒度粗细不均、脉石矿物泥化等不利影响,为钴镍的进一步提纯提供了较好原料。

参考文献:

[1] Dehaine Q, Tijsseling L T, Glass H J, et al. Geometallurgy of cobalt ores: A review[J]. Minerals Engineering, 2021,160:106656.

(上接第 37 页)

[2] 姚江,柳小波,王智强,等. 非接触式多通道矿浆浓度在线检测系统及方法[J]. 矿业研究与开发, 2021,41(9):154-158.

[3] 吴沅峻,张覃,黄宋魏,等. 磨矿分级智能控制研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2021,73(1):88-94.

[4] 吴西顺,邓杰,姜焕琴,等. 传感器驱动的智能选矿:过去、现在和将来[J]. 矿产综合利用, 2020,41(5):18-26.

[5] 尹坤,陈长正,干小宇,等. 非接触式在线核子密度计的研制[J]. 核电子学与探测技术, 2013,33(9):1115-1118.

[6] ZHANG C L. Study on the regularity of the natural gamma-rays attenuation in the slurry water[J]. Advanced Materials Research, 2012, 468-471:1031-1035.

[7] Anfimov N, Fedoseev D, Rybnikov A, et al. Study of silicon photomultiplier performance at different temperatures[J]. Nuclear Instruments and

[2] 张惠,吴西顺,杨添天,等. 全球钴矿产的供应安全与技术创新[J]. 矿产综合利用, 2022(4):134-142.

[3] 于晓飞,公凡影,李永胜,等. 中国典型钴矿床地质特征及重点地区矿产资源预测[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2022,52(5):1377-1418.

[4] 饶俊,刘鹏,杨炳飞. 冀南-邯邢铁尾矿理化特征及综合利用现状分析[J]. 中国矿业, 2018,27(1):100-104.

[5] 廖乾,程建国,李淮湘,等. 某含钴氧化铜矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2017,37(4):57-60.

[6] 高春庆,骆洪振,王海亮. 某共生硫钴磁铁矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(3):52-57.

[7] 赵玉卿,黄秉雄,刘磊,等. 蛇纹石、绿泥石、滑石的可浮性及抑制方法综述[J]. 矿产综合利用, 2018(2):7-11.

[8] 冯博,卢毅屏,冯其明. 绿泥石/蛇纹石聚集分散及抑制行为研究[J]. 稀有金属, 2016,40(2):167-171.

[9] 于志超,吴熙群,王立刚,等. 硫铜钴矿浮选行为研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(1):18-23.

[10] 欧乐明,尹冰一,冯其明,等. 某硫化-氧化混合型铜钴矿浮选工艺研究[J]. 金属矿山, 2009,39(2):75-78.

[11] 单志强,石少明,袁喜振. 刚果(金)某高氧化率铜钴矿选冶联合工艺试验研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(5):79-82.

引用本文: 田江涛,张凯熙,葛阳阳,等. 河北某低品位钴镍矿可选性试验研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(2):38-42.

Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2021,997:165162.

[8] XIA J, QIAN S, WANG W, et al. A performance evaluation system for photomultiplier tubes[J]. Journal of Instrumentation, 2015,10(3):P03023.

[9] 高嵩,高瑞琢. γ 射线浓度计标定方法的研究[J]. 中国矿业, 2021,30(增刊1):148-150.

[10] Auger F, Hilairat M, Guerrero J M, et al. Industrial applications of the kalman filter: a review[J]. IEEE Transactions on Industrial Electronics, 2013,60(12):5458-5471.

引用本文: 肖晶峰,刘石梅,刘洋,等. 基于卡曼滤波的矿浆浓度计设计[J]. 矿冶工程, 2024,44(2):34-37.