

新疆某铁尾矿中伴生钴的回收试验研究^{*}

张艳娇^{1,2,3}, 常学勇^{1,2,3}, 郭珍旭^{1,2,3}, 王守敬^{1,2,3}

(1. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006; 2. 国土资源部多金属矿评价与综合利用重点实验室, 河南 郑州 450006; 3. 西北地质科技创新中心, 陕西 西安 710054)

摘 要:新疆某铁尾矿中钴含量为0.038%, 钴主要赋存于黄铁矿中, 为了有效回收此部分钴, 进行了详细的选矿试验研究, 结果表明: 当磨矿细度为-0.074 mm 占45%时, 在粗选石灰用量2 000 g/t、硫酸亚铁用量300 g/t、丁基黄药用量100 g/t、2号油用量80 g/t的条件下, 采用两次粗选一次精选两次扫选的闭路浮选流程, 可以获得含Co 0.44%、含S 32.72%的合格钴硫精矿, Co回收率达85.58%。试验工艺可为同类资源回收钴提供参考。

关键词:铁尾矿; 钴; 浮选; 新疆

中图分类号:TD954 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2019)02-0037-04

DOI:10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.06.040

Experimental Study on the Recovery of Associated Cobalt from an Iron Tailings in Xinjiang

ZHANG Yanjiao^{1,2,3}, CHANG Xueyong^{1,2,3}, GUO Zhenxu^{1,2,3}, WANG Shoujing^{1,2,3}

(1. Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources CGS, Zhengzhou 450006, China; 2. Key Laboratory for Polymetallic Ores' Evaluation and Utilization, MLR, Zhengzhou 450006, China; 3. Northwest China Center for Geoscience Innovation, Xi'an 710054, China)

Abstract: The cobalt content in an iron tailings in Xinjiang is 0.038% and mainly exists in pyrite. The test results showed that the optimal conditions were grinding fineness (calculated as -0.074 mm) of 45%, lime dosage of 2 000 g/t for roughing, ferrous sulfate dosage of 300 g/t, butyl xanthate dosage of 100 g/t, and 2# oil dosage of 80 g/t. Through the process of two stages of roughing, two stages of scavenging and one concentrating, the cobalt-sulfur concentrate containing 0.44% Co and 32.72% S with a Co recovery of 85.58% was obtained. Therefore, this valuable associated resource could be effectively recovered.

Key words: iron tailing; cobalt; flotation; Xinjiang

我国钴矿储量约为8万t^[1], 钴资源严重缺乏。单独的钴矿床极少, 大部分钴共、伴生于铜、镍、铁矿床中, 平均品位很低, 仅为0.01%~0.03%^[2], 需通过选矿方法, 富集在铜精矿、镍精矿或硫精矿产品中, 而后用冶金方法获取钴产品。

新疆某地近十座铁矿山中, 约有数千万吨铁矿石伴生钴, 钴的金属量可达数千吨。部分钴含量较高, 达到综合利用标准, 王奉水曾进行过相关回收研

究^[3]。还有部分矿石钴含量偏低, 达不到综合利用标准, 地质资料中没有相关钴的信息, 因而未引起关注。当地铁矿选矿厂普遍先对铁矿石进行粗粒干式磁选抛尾, 此时钴初步富集在干选精矿中, 再经由磨矿和湿式磁选选铁, 钴在铁尾矿中进一步得到富集。对于原矿含钴达不到综合利用标准的矿石, 由于采用了干法—湿法两段选铁, 干抛尾矿及铁精矿产率均较大, 使得湿式磁选尾矿中钴含量大幅提高, 成为

^{*} 收稿日期: 2018-08-27

基金项目: 中国地质调查局综合地质调查项目(DD20160071)

作者简介: 张艳娇(1967-), 女, 副研究员, 主要从事有色、黑色金属选矿技术研究及综合利用评价。

有用的二次资源。

笔者对其中一座铁矿山进行了调查,采场原矿含钴 0.01%,干选尾矿含钴 0.004%,尾矿库中湿选尾矿含钴 0.038%,超过了 0.02%的综合利用标准。湿选尾矿中钴的金属量占原矿 80%左右,钴金属主要分布在湿选尾矿中。针对此湿式磁选尾矿展开钴的选矿,既能回收宝贵的伴生钴资源,又能够减少尾矿排放量及钴硫对环境的不良影响,因而具有重要的意义。

1 样品性质

样品取自新疆某铁矿选厂尾矿库,为该选厂湿式磁选选铁以后的尾矿,化学多元素分析结果见表 1。

表 1 铁尾矿化学多元素分析结果 /%						
Table 1 Multi-element analysis results of iron tailings						
成分	Co	Cu	S	Zn	Pb	TFe Mn
含量	0.038	0.15	2.17	0.020	<0.01	15.16 0.17
成分	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃ CaO
含量	1.84	1.39	0.19	3.76	49.44	9.93 6.90

从表 1 看出,尾矿中除铁外,还含有一些有色金属元素,其中钴元素含量较高,Cu、S 含量达不到最新颁布的铁矿资源合理开发利用“三率”最低指标要求,但黄铁矿作为钴的载体矿物,选矿富集成为钴硫精矿,S 也能得以同步回收。

铁尾矿主要矿物组成及含量结果见表 2。

表 2 铁尾矿中主要矿物组成及含量 /%						
Table 2 Main mineral composition and content in iron tailings						
矿物	黄铁矿	磁铁矿	石榴子石	石英	钾长石	阳起石
含量	4.45	13.83	19.83	16.65	9.75	9.62
矿物	钠长石	褐铁矿	绿泥石	黑云母	高岭石	黄铜矿
含量	7.89	5.31	4.61	2.67	1.47	0.19

样品中黄铁矿含量较高,金属矿物还有磁铁矿、褐铁矿及微量黄铜矿,脉石矿物主要为石榴子石、长石、石英、阳起石等。

钴主要以类质同象形式赋存在黄铁矿中,但赋存程度不均匀。电子探针对样品中黄铁矿钴含量分析结果显示差异较大:一类黄铁矿含钴为 3.40%~6.22%,平均 4.39%;另一类黄铁矿含钴仅有 0.13%~0.38%,平均 0.25%。黄铁矿单矿物化学分析含钴 0.86%、含硫 56.56%。黄铁矿中钴占总钴的 98.45%,钴主要分布在黄铁矿中。

作为钴的载体矿物,黄铁矿在样品中矿物含量

为 4.45%,粒度较粗,多在 0.02~0.15 mm,单体解离度达 94.76%,呈浸染状分布,半自形粒状,与其他矿物呈港湾状接触,或包裹脉石矿物,部分黄铁矿已经发生褐铁矿化。尽管一部分黄铁矿钴含量较高,但其平均值也达不到硫化钴精矿的最低要求,因此钴含量高低不同的两类黄铁矿没有分离的意义^[4],需要集中富集,获得合格的钴硫精矿。

2 试验方法、设备及药剂

含钴黄铁矿的选别既可以采用浮选法,也可以采用重选法^[5]。样品虽为选铁尾矿,其中仍含有大量比重较大的铁矿物及石榴子石,重选法不适合,只能用浮选。本研究着重进行了浮选过程最佳工艺条件的选择及全流程试验中流程结构的优化。

试验所用磨机为 XMB-70 型棒磨机,浮选机为 XFD 型浮选机,所用药剂中石灰、硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸铵为化学纯,戊基黄药、混合黄药 MA、丁基黄药、2 号油为工业品。

3 试验结果与讨论

3.1 磨矿细度试验

选厂湿式磁选前设有磨矿作业,磨矿细度为-0.074 mm 含量占 65%,但选铁后尾矿样品-0.074 mm 含量仅占 37.83%。由于选厂早已停产,尾矿库内是数年前的生产尾矿,含钴黄铁矿表面已经发生了过度氧化,致使可浮性下降^[6]。尽管黄铁矿单体解离度超过 90%,也需要清除表面氧化膜,恢复其天然可浮性。为此首先进行选铁尾矿磨矿细度试验,结果见图 1。

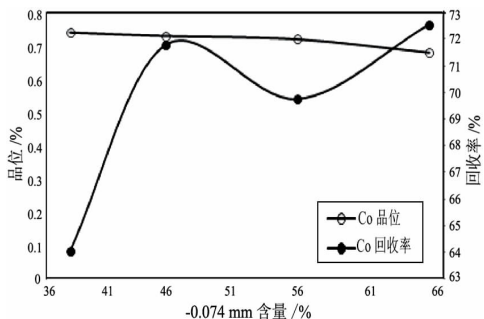


图 1 磨矿细度试验结果
Fig. 1 Test results of grinding fineness

由图 1 可见,不磨矿时,黄铁矿未能露出新鲜表面,钴的回收率较低,短时间磨矿后,磨矿细度控制

在 -0.074 mm 含量占 45%,细度虽提高不多,但对含钴黄铁矿表面进行了擦洗,其可浮性明显改善。

3.2 调整剂种类与用量试验

黄铁矿在酸性、中性、碱性矿浆中都存在最佳可浮性区域,为选择含钴黄铁矿最适宜的 pH 环境,对不加药剂矿浆自然 pH 值、添加硫酸调至弱酸性、添加石灰调至碱性进行了试验对比,以碱性环境中含钴黄铁矿浮选效果较好。在黄铁矿浮选中,石灰的量只要控制得当,可以有利于黄铁矿轻度氧化的产生,起到活化作用^[7]。不同石灰用量试验结果见图 2,最佳石灰用量选择 2 000 g/t,此时矿浆 pH 值为 9.8。

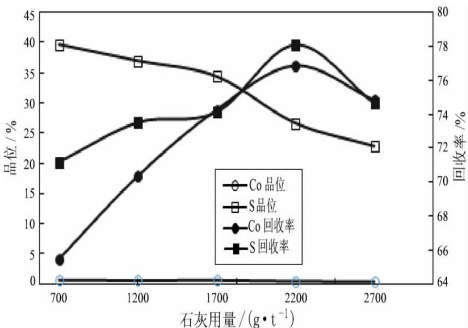


图 2 石灰用量试验结果
Fig.2 Test results of lime dosage

某些无机盐类对黄铁矿具有活化作用,进行了硫酸亚铁、硫酸铜、硫酸铵对比试验,这些药剂均有效果,以硫酸亚铁提高回收率最为显著。硫酸亚铁用量试验结果见图 3。由图 3 可知,最佳硫酸亚铁用量选择 300 g/t。

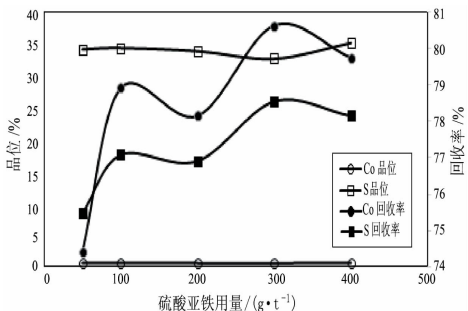


图 3 硫酸亚铁用量试验结果
Fig.3 Test results of FeSO₄ dosage

3.3 捕收剂种类与用量试验

黄铁矿浮选一般采用黄药类捕收剂^[8],由于钴硫精矿对硫品位要求不高,为此选择捕收能力较强的戊基黄药、混合黄药 MA 与丁基黄药进行 100 g/t 同等用量对比试验,试验结果见表 3,以丁基黄药对

含钴黄铁矿选择性最好。虽然精矿硫回收率最低,但钴回收率最高,硫品位、钴品位也高,从钴的回收考虑,选择丁基黄药作为捕收剂,其用量试验结果见图 4。由图 4 可知,最佳丁基黄药用量选择 100 g/t 较为合适。

表 3 捕收剂种类试验结果 /%					
Table 3 Test results of collector selection					
药剂种类	精矿产率	品位		回收率	
		Co	S	Co	S
丁基黄药	4.86	0.60	33.90	78.15	76.91
混合黄药	5.99	0.45	27.31	77.91	80.19
戊基黄药	5.11	0.50	31.24	73.85	78.90

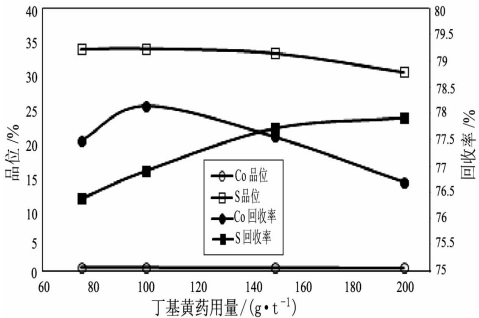


图 4 丁基黄药用量试验结果
Fig.4 Test results of butyl xanthate dosage

3.4 开路流程对比试验

为保证获得较高的钴回收率,进行了一次粗选、一次精选、两次扫选和两次粗选、一次精选、两次扫选的开路流程对比试验,试验结果见表 4。

表 4 不同开路流程(粗选)对比试验结果 /%						
Table 4 Test results of different roughing times/open - circuit processes						
流程	产品名称	产率	品位		回收率	
			Co	S	Co	S
一次粗选	钴硫精矿	3.76	0.72	44.90	78.16	82.49
一次精选	精选中矿	1.38	0.044	2.27	1.75	1.53
两次粗选	钴硫精矿	4.14	0.69	42.61	82.87	85.94
一次精选	精选中矿	3.58	0.027	1.33	2.79	2.32

由表 4 可知,两次粗选、一次精选方案钴硫精矿分选指标优于一次粗选、一次精选方案。两次粗选方案,由于分段加药、且延长了粗选作用时间,泡沫精矿产率明显增加。精选后钴硫精矿中 Co、S 含量虽有所降低,但钴的回收率比一次粗选方案提高了 4.71%。

3.5 闭路流程试验

闭路试验工艺流程见图 5,试验结果见表 5。

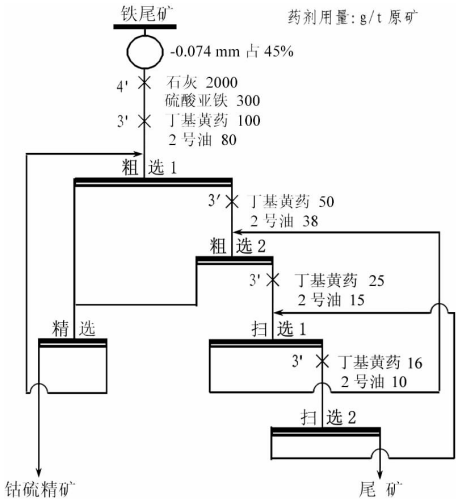


图 5 闭路试验流程

Fig. 5 Closed-circuit test flowsheet

表 5 闭路试验结果 /%

Table 5 Results of closed-circuit test

产品名称	产率	品位		回收率	
		Co	S	Co	S
钴硫精矿	6.20	0.44	32.72	85.58	91.15
尾矿	93.80	0.005	0.21	14.42	8.85
铁尾矿	100.00	0.032	2.23	100.00	100.00

表 5 闭路试验结果表明,采用两次粗选、一次精选、两次扫选闭路流程,可以获得含 Co 0.44%、含 S 32.72% 的合格钴硫精矿,Co 回收率达 85.58%,有效回收了这一珍贵的伴生资源。

3.6 产品分析

对闭路试验最终精矿产品进行多元素分析,结果见表 6,钴硫精矿中 Co、S 及杂质含量达到钴硫精矿四级质量标准。

表 6 最终精矿产品多元素分析结果 /%

Table 6 Multi-element analysis results of cobalt-sulfur concentrate

元素	Co	S	Cu	Mn	SiO ₂	As
含量	0.44	32.72	0.53	0.081	12.8	0.021

4 结论

(1)铁尾矿中钴以类质同象形式主要赋存在黄铁矿中。再磨可清洗含钴黄铁矿表面,改善其可浮性。以石灰、硫酸亚铁作 pH 调整剂和活化剂,丁基黄药为捕收剂,2 号油为起泡剂,可以有效浮选富集含钴黄铁矿。

(2)与一次粗选、一次精选、两次扫选的常规浮选流程相比,两次粗选、一次精选、两次扫选方案既能保证钴硫精矿品位,又可以获得较高的钴回收率。

(3)本研究选择某铁矿湿式磁选尾矿作为伴生钴的回收对象,采用简单可靠的工艺流程,使钴得以经济高效地回收,大大提高了本地区伴生有钴元素一类铁矿的综合利用率。

参考文献:

[1] 美国地质调查局. 钴统计数据[EB/OL]. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/cobalt/>, 2002 - 2012.

[2] 刘彬. 中国钴资源产业形势与对策建议[J]. 资源与产业, 2014(6): 113 - 119.

[3] 王奉水. 新疆某铁尾矿综合回收钴、硫、铁的试验研究[J]. 现代矿业, 2009(11): 40 - 43.

[4] 邓杰. 钒钛磁铁矿选铁尾矿中硫钴资源综合回收研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2015(2): 30 - 33.

[5] 沈旭. 国外某铁金钴矿选矿试验研究[J]. 中国矿业, 2015(12): 136 - 141.

[6] 王淀佐. 硫化矿物无捕收剂浮选对经典浮选理论的挑战[J]. 有色金属, 1992(2): 22 - 26.

[7] 王竹生. 石灰在黄铁矿浮选中的作用[J]. 化工地质, 1981(1): 9 - 11.

[8] 赵军伟. 硫化矿浮选电化学研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2003(4): 32 - 36.

引用格式:张艳娇,常学勇,郭珍旭,等. 新疆某铁尾矿中伴生钴的回收试验研究[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(2): 37 - 40.

ZHANG Yanjiao, CHANG Xueyong, GUO Zhenxu, et al. Experimental study on the recovery of associated cobalt from an iron tailings in Xinjiang[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2019, 39(2): 37 - 40.