doi:10.3969/j.issn.1671-9492.2022.04.014

难选氧化钴矿还原焙烧—磁选试验研究

黄 超,孙永升,李艳军

(东北大学资源与土木工程学院,沈阳 110819)

摘 要:针对含钴 0.78%的某难选氧化钴矿,采用流态化还原焙烧一磁选获得含钴磁选精矿。探讨了还原温度、还原时 间、还原剂 H₂ 浓度及总气体流量等因素对焙烧产品分选指标的影响,并利用 XRD、SEM 和 VSM 等方法,研究了还原焙烧过 程中矿物物相的转化。结果表明,原料中褐铁矿与水钴矿嵌布关系密切,少量水钴矿包裹在褐铁矿中;采用流态化还原焙 烧一磁选的方法可实现钴的有效富集;当焙烧温度为 650 ℃、焙烧时间 30 min、H₂浓度 30%、总气体流量为 1 000 mL/min 时, 焙烧产品经弱磁选后可获得 Co 品位 6.95%、Co 回收率 45.41%,TFe 品位 58.06%、TFe 回收率 55.78%的磁选精矿;还原焙 烧过程中,钴氧化物、赤铁矿和褐铁矿生成强磁性金属钴和磁铁矿,焙烧产品的磁性显著增强,扩大了有用矿物与脉石矿物之 间的磁性差异,有利于有用矿物的富集。研究结果为难选氧化钴矿的有效利用提供了新途径。

关键词:氧化钴矿;还原焙烧;磁选;物相转化;磁性转变
中图分类号:TD952;TD924
文献标志码:A
文章编号:1671-9492(2022)04-0092-06

Experimental Study on Reduction Roasting-Magnetic Separation of Refractory Cobalt Oxide Ore

HUANG Chao, SUN Yongsheng, LI Yanjun

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: For a certain refractory cobalt oxide ore containing 0.78% cobalt, fluidized reduction roasting-magnetic separation is used to obtain Co and magnetite mineral materials while removing gangue. The reduction temperature, reduction time, and reducing agent (H_2) are discussed. The influence of factors such as concentration and total gas flow on the sorting index of roasted products, and using XRD, SEM and VSM methods to study the transformation of mineral phases during reduction roasting. The results show that the intercalation relationship between limonite and hyterogenite in the raw materials is close, and a small amount of hyterogenite is wrapped in limonite, the fluidized reduction roasting magnetic separation method can achieve effective enrichment of cobalt minerals. When the roasting temperature at 650 °C, roasting time 30 min, H_2 concentration 30%, total gas flow rate 1 000 mL/min, the roasted product obtained Co grade 6.95%, Co recovery 45.41%, TFe grade 58.06%, TFe recovery 55.78% after weak magnetic separation. In the process of reduction and roasting, cobalt oxide and hematite produce strong magnetic metal cobalt and magnetite. The magnetic properties of roasted products are significantly enhanced, which expands the magnetic difference between useful minerals and gangue minerals. Conducive to the enrichment of useful minerals. The research results provide a new way for the efficient utilization of refractory cobalt oxide ore.

Key words: cobalt oxide ore; reduction roasting; magnetic separation; phase transformation; magnetic transition

钴金属具有耐高温、耐腐蚀、强磁性和强导电性 等特点,广泛应用于航天航空、机械制造、磁性材料、 电子电器等领域,是关系到国计民生与强军建国的 战略金属。我国钴资源储量仅占世界储量的1%,且

收稿日期:2021-04-09

作者简介:黄 超(1995-),男,广西百色市人,硕士研究生,主要从事难选矿产资源选冶联合理论与技术研究。

/%

S

0.042

绝大多数钴矿为伴生矿,品位较低。目前,钴金属的 主要获取途径是从镍、铜和铁等其他金属选别过程 的副产品中进行回收。

自然界中钴的存在形式有三种:1)独立钴矿物; 2)呈类质同像或包裹体存在于某一矿物中;3)呈吸 附形式存在于某些矿物表面。难选氧化钴矿中,钴 主要以类质同像的方式取代氧化铁中的铁或以水钴 矿形式赋存[1]。目前在钴矿处理方面,湿法选别过 程面临浸出液离子成分多、工艺繁杂、周期长和时间 成本高等一系列问题。刘俊等^[2]以 Na₂SO₃为还原 剂采用还原酸浸法提取低品位水钴矿中的铜和钴, 取得良好的铜、钴分离效果,然而其他金属溶出率较 高,加大了后续浸出液的处理难度。黄铁熙等[3]采 用硫化铜矿和水钴矿联合浸出的方法提取铜和钴, 在适宜条件下能较好回收铜和钴,但在浸出过程中 其他金属离子如 Fe³⁺和 Zn²⁺等都进入到浸出液中。 YIN 等^[4]研究了从 Co-TFe-Cu 冰铜中回收钴和铜, 结果显示大量的 Fe³⁺进入到浸出液中,不仅加大浸 出液的处理难度,还影响目标金属元素的提取率和 产品的纯度。TIJSSELING 等^[5] 对氧化铜钴矿和硫 化铜钴矿分别进行浮选分离研究,发现铜矿物的分 离效果较好,但钴矿物的富集效果较差。刚果(金) 某企业采用直接浸出一电积法提取铜钴矿中的铜和 钴,因其工艺冗长导致铜、钴冶炼回收率低,浸出试 剂消耗大。

因此,针对难选氧化钴矿如何有效利用这一难题 开展新技术研究具有重要意义。本文以某难选氧化 钴矿为原料,采用"流态化还原焙烧一磁选"工艺,回 收难选氧化钴矿中的钴和铁等有价金属,考察了还原 温度、还原时间、还原剂 H₂ 浓度及总气体流量等因素 对焙烧产品分选指标的影响,并通过 XRD、SEM、VSM 等方法分析了还原焙烧过程物相的转化。

1 试验原料与研究方法

1.1 试验原料

本试验所用原料为某难选氧化钴矿,其化学多 元素分析结果如表1所示。由表1可知,该原矿中 Co含量为0.78%,TFe含量为4.46%,杂质成分 SiO₂为77.17%,有害元素P、S含量较少。原矿 XRD衍射图谱如图1所示。由图1可知,原矿中主 要脉石矿物为石英,钴以氧化物的形式存在,并存在 赤铁矿与少量褐铁矿。

表1 原矿的化学多元素分析结果

TiO₂

0.29

Table 1 Results of chemical multi-element analysis of raw ore	
---	--

CaO

0.15



TFe

Cu

MgO

Со

组分



Fig. 1 XRD spectrum of raw ore

原矿光学显微镜图像如图 2 所示。由图 2a 可知,少量水钴矿嵌布在褐铁矿中,共生关系密切。由 图 2b、2c 可以看出,一些水钴矿呈细脉状充填在脉 石矿物间,一些水钴矿则呈浸染状分布在脉石中,粒 度极不均匀,如图 2d 所示。赤铁矿分布较为集中, 粒度均匀细小。

SiO₂

77.17

Р

0.067

1.2 试验方法与设备

 Al_2O_3

5.01

图 3 为实验室用小型流态化焙烧系统示意图。 将原矿破碎、磨矿至-74 μ m 占 80%后,再抽滤烘干 (<100 °C)、混匀、缩分制备试验样品。待焙烧炉加 热至设定温度后,放置原矿 20 g 于炉管内,先通入 N₂3 min 将反应腔内的空气排净,然后通入设定好 的还原气体 H₂进行还原反应并开始计时。待预定 反应时间结束后关闭还原气体并持续通入 N₂冷却 至室温(25 °C),取出焙烧物料。采用磁选管对焙烧 物料进行磁选分离,对磁选分离后的精矿和尾矿进 行过滤、烘干,称取质量后,化验 Co、Fe 含量,计算两 种金属回收率。然后采用 X'Pert MPD 多晶 X 射线 衍射仪(XRD)和 JDAW-2000D 型振动样品磁强计 对原矿和焙烧产品进行物相及磁性参数检测。



图 2 原矿光学显微镜图像 Fig. 2 Optical microscope image of raw ore







2 结果与讨论

2.1 还原焙烧一磁选试验

2.1.1 焙烧温度对分选指标的影响

焙烧温度对原矿的选别指标有着显著的影响。 在还原剂 H₂浓度 30%、焙烧时间 30 min 和总气体 流量 1 000 mL/min 的条件下,考察了还原温度对难 选氧化钴矿还原焙烧一磁选指标的影响,结果如图 4、5 所示。由图 4、5 可知,当焙烧温度从 550 ℃升高 至 650 ℃时,磁选精矿钴品位从 4.63%上升至 6.95%,钴回收率从 37.22% 增至 45.41%;同时, TFe 品位从 57.03%上升至 58.06%,TFe 回收率从



Fig. 4 Effect of temperature on cobalt separation indexes





47.97%增至55.78%。但当温度继续升高至650 ℃ 以上时,精矿钴和铁的回收率逐渐下降。这主要是 因为随着还原温度升高,反应速率加快,赤铁矿、褐 铁矿出现过还原现象,其生成弱磁性矿物夹杂着的 金属钴流失于尾矿中,从而导致弱磁选回收率的降 低^[6]。综合考虑,确定适宜的焙烧温度为650 ℃。 2.1.2 焙烧时间对分选指标的影响

在还原剂 H₂浓度 30%、焙烧温度 650 ℃和总气体流量 1 000 mL/min 的条件下,考察了还原时间对 难选氧化钴矿还原焙烧一磁选指标的影响,结果如 图 6、7 所示。由图 6、7 可知,当还原时间从 15 min 延长至 30 min 时,磁选精矿钴品位从 6.14%上升至 6.95%,钴回收率从 45.2%增至 45.41;TFe 品位从 59.72%降至 58.06%,TFe 回收率从 53.62%增至 55.78%。由此可看出,还原时间较短时,钴和铁矿 物还原不完全。随着还原时间从 15 min 增至30 min 时,钴、铁品位与回收率增加;但随着焙烧时间继续 延长,精矿中钴和铁的回收率趋于平衡。因此,确定 适宜的还原时间为 30 min。











2.1.3 还原剂 H₂浓度对分选指标的影响

流态化还原焙烧过程中,还原剂H₂浓度的不同 会影响最终还原效果。图 8、9 显示了在焙烧温度 650 ℃、焙烧时间 30 min 和总气体流量 1 000 mL/min 的条件下,还原剂 H₂浓度对难选氧化钴矿 H₂ 焙 烧一磁选指标的影响。由图 8、9 可知,随着 H₂ 浓度 的增大,磁选精矿中钴品位、回收率先明显增加后趋 于稳定;铁品位变化趋势不大,回收率也呈先增加后 稳定的趋势。当还原剂 H₂浓度从 10% 增至 30% 时,磁选精矿钴品位从 6.21%上升至 6.95%,钴回 收率从 39.92% 增至 45.41%; TFe 品位从 59.70% 降至 58.06%, TFe 回收率从 49.24% 增至 55.78%。 结果表明,适宜的H2浓度可促进矿物中弱磁性的氧 化钴矿和赤铁矿向强磁性矿物的转变;进一步增加 H₂浓度至 50%时,精矿中钴与 TFe 的品位、回收率 趋于平衡。因此,从能源高效利用的角度考虑,适宜 的还原剂 H₂浓度为 30%,此时磁选精矿钴品位为 6.95%,回收率为45.41%。



Fig. 8 Effect of reducing agent concentration on cobalt separation indexes



2.1.4 总气体流量对分选指标的影响

图 10、11 显示了焙烧温度 650 ℃、焙烧时间 30 min和还原剂 H₂浓度 30%的条件下,还原剂流 量对难洗氧化钴矿还原焙烧一磁洗指标的影响。 由图 10、11 可知,在 400~1 000 mL/min 气量范围 内,随总气量的增加,磁洗精矿中钴的品位和回收 率升高幅度较大,钴品位由 6.27%升至 6.95%,钴 回收率从 41.53% 增至 45.41%; TFe 品位从 55.56%升至58.06%, TFe 回收率从52.98% 增至 55.78%。这说明总气体流量较小时,还原剂剂量 不足,气固之间传质传热效率低;随着气体流量达 到1000 mL/min,磁选精矿钴和 TFe 回收率升高, 达到预期效果;继续增大气体流量,试验指标趋于 平缓。因此,在满足颗粒较好的流态化前提下,总 气体流量选择适中即可[7]。故确定适宜的总气体 流量为1 000 mL/min,此时磁选精矿钴品位为 6.95%,回收率为45.41%。



2.2 磁选精矿产品分析

采用磁选管对焙烧物料(焙烧温度 650 ℃、还原

剂 H₂ 浓度 30%、焙烧时间 30 min 和总气体流量 1 000 mL/min的条件下得到的焙烧产品)进行磁选 分离,得到的磁选精矿 XRD 图谱如图 12 所示。



Fig. 12 XRD pattern of magnetic separation concentrate at 650 ℃

由图 12 可知,对比原矿 XRD 图谱可以看出,磁 选精矿 XRD 图谱新出现 Co 和 Fe₃O₄的衍射峰,这 说明在还原焙烧过程中,水钴矿转变成金属钴,赤铁 矿和褐铁矿还原成磁铁矿。此外,在 $2\theta=33.01$ °处 存在 SiO₂衍射峰,说明在磁选过程中少部分 SiO₂夹 杂在精矿中难以分离。

2.3 还原过程的物相转化与磁性分析

2.3.1 还原过程的物相转化

为了研究原矿在还原焙烧过程的物相转化规律, 在温度 650 ℃、H2浓度 30%和总气量 1 000 mL/min 的条件下,对不同反应时间(15、30、45 和 60 min)的 焙烧产品进行 X 射线衍射分析,结果如图 13 所示。 由图 13 可知,对比原矿与 15 min 焙烧产品的 XRD 图谱,原矿样中 $2\theta = 33.01$ °的赤铁矿(Fe₂O₃)特征 衍射峰的强度迅速减小, 焙烧产品中 2θ=44.69°出 现了磁铁矿的衍射峰,表明赤铁矿在还原焙烧过程 中转变成了磁铁矿。与此同时,在焙烧产品中发现 Co和磁铁矿(Fe₃O₄)的重合峰值增强明显,表明还 原焙烧过程中,钴矿中的金属氧化物在还原体系条 件下形成新的磁性物质(Co和Fe₃O₄),它可通过弱 磁选实现回收。当延长焙烧时间至 30 min 时,Co 和 磁铁矿(Fe₃O₄)的重合峰值达到最大;继续延长焙烧 时间,磁铁矿(Fe₃O₄)衍射峰消失,FeO 衍射峰增强, 说明矿样中的磁铁矿开始出现过还原现象。结合原 矿焙烧试验和焙烧产品的物相分析可知,在还原焙 烧过程中,水钴矿的相变转化顺序为:CoO→Co;铁 氧化物的相变转化顺序为: $Fe_2 O_3 \rightarrow Fe_3 O_4 \rightarrow FeO \rightarrow$ Fe,FeO的生成与时间有关,说明还原时间过长会导







2.3.2 磁性转变分析

为探明还原焙烧过程中产品的磁性转变规律, 研究了原矿及不同焙烧时间条件下产品的磁性,结 果如图 14 所示。由图 14a、14b 可知,原矿还原焙烧 产品的比磁化强度随着外磁场强度的增加而逐渐增



Fig. 14 Magnetic curve of the product under different roasting time

大,最后趋于平衡;比磁化系数随着外磁场强度的增加先增大后减小最后趋于平衡,说明在还原焙烧过程中生成的强磁性物质增多。还原焙烧时间为30和45min时,焙烧产品的饱和磁化强度较大,分别达到9.08和8.81(A•m²)/kg;继续延长焙烧时间至60min,比磁化系数强度呈下降趋势,此时的饱和磁化强度仅7.3148(A•m²)/kg。各焙烧时间段比磁化系数曲线均呈先快速上升后迅速下降,最后倾向平衡的趋势。在外磁场强度为611 kA/m时,焙烧时间从15min增至30min,比磁化系数由 $0.02 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ 迅速增加到 $0.04 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg};$ 进一步延长焙烧时间至60min,比磁化系数急剧下降至 $0.03 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ 。综上所述,反应过程中铁氧化物发生过还原现象,强磁性矿物转化为弱磁性的 FeO,导致焙烧产品的磁性降低。

3 结论

1)该难选氧化钴矿主要由赤铁矿、褐铁矿、水钴 矿、石英和绿泥石等矿物组成;其中钴品位 0.78%, 主要赋存在水钴矿中;TFe 品位 4.46%,主要赋存在 褐铁矿中;光学显微镜下观察结果表明,原矿中褐铁 矿与水钴矿嵌布关系密切,少量水钴矿包裹在褐铁 矿中。

2) 难选钴矿还原焙烧适宜的焙烧条件为焙烧温 度 650 ℃、反应时间 30 min、H₂浓度 30%及总气量 1 000 mL/min,在上述条件下通过弱磁选选别,可获 得 钴 品 位 6.95%、钴 回 收 率 45.41%, 铁 品 位 58.06%、铁回收率 55.78%的磁选精矿。

3)随着焙烧时间延长,还原焙烧过程中钴氧化 物生成强磁性的金属钴,赤铁矿、褐铁矿还原转变为 磁铁矿,致使焙烧产品的饱和磁化强度快速上升,但 焙烧时间过长,将导致过还原现象的出现,降低产品 的磁性。

参考文献

[1] 黄晟,梁治安,陈水波,等.从某氧化铜浮选尾矿中回收
铜、钴的试验研究[J].有色金属(选矿部分),2020(3):
29-34.

HUANG Sheng, LIANG Zhi'an, CHEN Shuibo, et al. Experimental study on recovery of copper and cobalt from a copper oxide flotation tailings[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2020(3):29-34.

[2] 刘俊,李林艳,徐盛明,等.还原酸浸法从低品位水钴矿 中提取铜和钴[J].中国有色金属学报,2012,22(1): 304-309.

(下转第110页)