

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.11.005

富钴结壳选冶方案配置与试验

汪胜东,王立刚,冯林永,孙旭东,李达,刘万峰,张登高,赵峰,蒋伟

(矿冶科技集团有限公司,北京 100160)

摘要:针对富钴结壳开采过程中不可避免会产生夹带部分基岩的问题,采用选冶联合工艺处理富钴结壳,考察了不同选矿(浮选、强磁选、重磁选)—二氧化硫还原酸浸联合工艺对技术经济指标的影响,并对不同采矿贫化率(10%、20%、30%)条件下的选冶指标进行了分析。结果表明,富钴结壳采用选冶联合工艺才能经济处理,三种选冶方案配置中,强磁选矿—冶炼配置相对较好,浮选—冶炼配置方案次之,重磁选矿—冶炼配置方案较差,具体选矿工艺可根据实际情况选择。原矿相较于精矿,在二氧化硫平均用量增加 9.4%,硫酸平均用量增加 6.7%的条件下,镍、钴、锰浸出率基本持平,达到 90%以上,精矿的二氧化硫和硫酸消耗更少,更具有成本优势。

关键词:富钴结壳;采矿贫化率;还原浸出试验;选冶方案配置;技术经济指标

中图分类号:TF81

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)11-0025-06

Configuration Scheme and Experimental Research of Beneficiation and Metallurgy for Cobalt-rich Crusts

WANG Sheng-dong, WANG Li-gang, FENG Lin-yong, SUN Xu-dong, LI Da,

LIU Wan-feng, ZHANG Deng-gao, ZHAO Feng, JIANG Wei

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: To address inevitable entrainment of base rock during mining process of cobalt-rich crusts, a combined process of beneficiation and metallurgy was used to deal with cobalt-rich crusts. The processes of different beneficiation (flotation, strong magnetic separation, gravity magnetic separation) combined with sulfur dioxide reduction acid leaching were studied, and the technical and economic indicators under different mining dilution rates (10%, 20%, 30%) were analyzed. The results show that cobalt-rich crusts must be processed economically by a combined process of beneficiation and metallurgy. Among the three schemes, strong magnetic separation-metallurgy configuration is relatively better, followed by flotation-metallurgy configuration, and heavy magnetic beneficiation-metallurgy configuration rank at the bottom, and the specific beneficiation process can be selected according to actual situation. Compared with concentrate obtained after beneficiation and raw ore of different mining dilution rates, only when the amount of sulfur dioxide is raised by 9.4% and amount of sulfuric acid is raised by 6.7%, leaching rate of nickel, cobalt and manganese can be basically the same of 90% above. Concentrates consume less sulfur dioxide and sulfuric acid, which is more cost-effective.

Key words: cobalt-rich crusts; mining dilution rate; reduction leaching test; configuration scheme of beneficiation and metallurgy; technical-economic indicator

收稿日期:2021-08-17

基金项目:中国大洋协会项目(JS-KTHT-2019-01)

作者简介:汪胜东(1970-),男,安徽怀宁人,正高级工程师

富钴结壳是继大洋多金属结核后另一种新的海底金属矿产资源,且储量较大。富钴结壳富含钴、镍、锰、铜、铁、铂等金属,钴的平均含量最高,品位高达0.8%~1.2%,最高可达到2%,是多金属结核中钴含量的4倍,较陆地原生矿高几十倍^[1]。太平洋、大西洋和印度洋中都分布有大量的钴结壳矿藏,富钴结壳矿床潜在资源量可能达到10亿t,钴金属含量达数百万吨^[2-5]。

富钴结壳采矿过程中,附着的基岩和其它脉石会不可避免地一起被开采出来,导致富钴结壳贫化问题。贫化率视采矿工艺及设备、结壳层厚度、基岩性质的不同而不同^[6-7]。如果基岩及脉石矿物在冶炼前不分离除去,不仅增加冶炼处理量,提高冶炼成本,同时基岩等脉石矿物有可能吸附有价金属,降低有价金属冶炼回收率,因此,在冶炼前最好先通过选矿方法剔除基岩脉石。选矿预处理方法包括重选、磁选、浮选等多种工艺^[8]。例如,邵广全等^[9]研究了结核状及砾状大洋富钴结壳的浮选工艺,采用一粗二扫三精浮选流程,应用高效捕收剂YHS及高效的调整剂TH有效实现了富钴结壳与基岩脉石矿物的浮选分离;HIRT等^[10]采用柴油-磺酸盐捕收剂浮选处理富钴结壳,大约62%的给矿可以抛除,Mn、Co、Ni回收率为89%~94%。

目前,国内外大量学者针对大洋矿产资源冶炼工艺开展了研究,富钴结壳和多金属结核都属于海底多金属氧化矿,现有研究多集中于多金属结核。例如,BARAL^[11]等研究了蔗糖为还原剂、硫酸浸出多金属结核,净化后浸出液电解生产二氧化锰的工艺,阐述了表面活性剂CTAB对电解生产二氧化锰参数的影响;BARIK等^[12]研究了表面活性剂在锰结核酸浸过程中的应用,证实了CTAB活性剂对提高铜、镍、钴、锌、锰回收率的作用,采用表面活性剂辅助高温硫酸浸出的方法,可以有效去除铁、铝和硅;HARIPRASAD等^[13]用锯末为还原剂,在硫酸体系下研究了多金属结核浸出情况,利用多级循环浸出,金属浸出率达到90%以上;KIM等^[14]研究了多金属结核浸出液多金属萃取分离—电积回收铜的工艺;FUJITA等^[15]采用HCl和H₂O₂浸出富钴结壳,考察了HCl、H₂O₂浓度、浸出温度、浸出时间、固液比等因素对反应的影响,结果表明,铂的浸出率大于95%;NIINAE等^[16]采用硫代硫酸铵和亚硫酸铵为还原剂,从富钴结壳中进行了钴、镍、铜的选择性氨浸研究,结果表明,亚硫酸铵对Co、Ni、Cu的浸出效果优于硫代硫酸铵;NAKAZAWA等^[17]以单

质硫或黄铁矿为底物的氧化亚铁硫杆菌对富钴锰铁结壳进行细菌浸出研究,壳内锰氧化物被细菌硫酸化过程中形成的还原性硫化物溶解,从而使得镍钴溶解。国内针对海底资源也开展了相关研究^[18-21],其中自催化还原氨浸工艺处理多金属结核开展了吨级规模试验,镍、钴、铜浸出率达90%以上,锰留在渣中通过选矿加以回收;常温常压硫酸快速浸出富钴结壳工艺开展了实验室连续试验^[22],即通过二氧化硫的活化还原强化浸出过程,实现在常温常压条件下用硫酸快速高效地从结壳中提取钴、镍、铜、锰等有价金属,该工艺的特点是原矿无须干燥预处理,可直接处理含大量海水的富钴结壳矿,投资省、能耗少、冶炼成本低,可得到纯的锰中间产品,有利于开发各种优质的锰产品,实现锰产品多元化,从而有效避免因锰产品形式单一和质量原因而影响锰产品市场。

本研究采用选冶联合工艺处理富钴结壳,在优化条件下考察了强磁选、重磁选、浮选等不同选矿工艺结合二氧化硫还原酸浸方案的工艺指标和经济指标,确定了以强磁选—冶炼配置方案处理富钴结壳为较优方案,并对不同贫化率的原矿和磁选精矿分别进行二氧化硫还原酸浸试验。

1 试验原料及方法

1.1 试验原料

试验原料来自中国大洋协会样品馆,富钴结壳样品中Co和Ni的含量分别为0.54%和0.41%,Cu的含量则相对较低,为0.11%,含量较高的Mn、Fe分别为20.17%和16.18%,含有CaO、Al₂O₃、MgO、P₂O₅等氧化物,分别为4.04%、1.57%、1.59%、0.99%,此外还含有少量稀土(0.1523%)、Mo(0.051%)、Ti(0.83%)、Te(54 g/t)等。基岩中主要成分为硅铝酸盐等脉石矿物(Al₂O₃ 13.11%、SiO₂ 39.09%、CaO 6.45%、MgO 4.40%、K₂O 2.69%、Na₂O 2.13%),Cu、Co、Ni、Mn等主要金属含量较少,分别为0.026%、0.02%、0.039%、0.69%,Fe、Ti含量分别为11.52%、1.44%。此外还含有少量稀土(0.0383%)等。富钴结壳XRD分析结果如图1所示,结合BPMA(矿物自动分析系统)等综合手段研究发现,该富钴结壳样品中大部分为非晶质相,主要成分为铁锰水合氧化物,少量的水羟锰矿、针铁矿等,另有少量绿泥石、海绿石、蒙脱石、角闪石、透辉石、石英、长石、沸石、伊利石、磷灰石、方解石、白云石、重晶石、锆石和钛铁矿等。

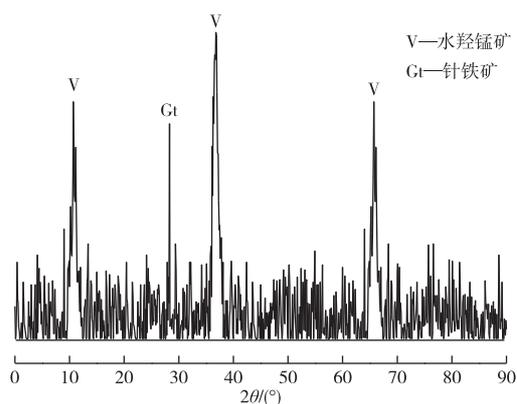


图1 富钴结壳的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of cobalt-rich crusts

1.2 试验方法

考察了不同选矿工艺富集效果,其中强磁选试验中磁场强度 1 592.3 kA/m,给矿粒度—1.0~—1.1 mm;重选试验中给矿粒度为—1.0 mm,后磁选磁场强度为 1 592.3 kA/m;浮选试验中原料细度为—0.074 mm 占 70%,调整剂 TH 用量为 2 000 g/t,捕收剂 BK485 用量为 7 000 g/t。

通过不同选矿工艺富集得到的精矿采用二氧化硫还原酸浸工艺进行处理,对有价金属进一步提取。试验条件:吨矿硫酸用量 0.153 t、吨矿 SO₂ 用量

0.224 t、液固比 3 mL/g、常温、通气时间 30 min、搅拌速度 400 r/m。

通过选冶成本、产值的核算比较不同选冶联合方案的经济效益指标,确定较优方案。

最后根据富钴结壳与基岩的比例,配制不同采矿贫化率的原矿,经强磁选后得到精矿,通过二氧化硫还原酸浸,比较镍、钴、锰的浸出率都达到 90%以上时二氧化硫和硫酸的用量,考察原矿、精矿试剂消耗。

2 结果与讨论

2.1 不同选矿工艺的试验结果

考察了强磁选、重磁选、浮选工艺对富钴结壳的选矿效果,试验结果见表 1。根据表 1 结果可知,强磁选精矿中 Co、Ni、Mn 品位分别为 0.53%、0.45%、18.80%,回收率分别为 96.44%、96.31%、96.39%,含 CaO 8.04%;重选—强磁选精矿可获得 Co、Mn、Ni 品位分别为 0.52%、0.44%、18.85%,回收率分别为 89.77%、88.23%、88.48%,含 CaO 6.95%;浮选精矿中 Co、Ni、Mn 品位分别为 0.56%、0.46%、20.41%,回收率分别为 94.07%、89.68%、94.85%,含 CaO 10.41%。强磁选工艺的 Co、Ni、Mn 的富集率均可达到 90%以上,回收率最高,同时 CaO 可以得到较好的抛除,选矿结果较好。

表 1 三种选矿工艺试验结果

Table 1 Experiment results of three kinds of beneficiation processes

/%

流程	产品	产率	品位					回收率				
			Co	Mn	Cu	Ni	CaO	Co	Mn	Cu	Ni	CaO
强磁选	精矿	82.61	0.53	18.80	0.097	0.45	8.04	96.44	96.39	91.11	96.31	55.49
	尾矿	17.39	0.093	3.34	0.045	0.082	30.64	3.56	3.61	8.89	3.69	44.51
	原矿	100.0	0.45	16.11	0.088	0.39	11.97	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
重选—强磁选	精矿	75.60	0.52	18.85	0.098	0.44	6.95	89.77	88.48	86.95	88.23	44.74
	尾矿	13.35	0.17	6.70	0.032	0.20	31.10	5.18	5.55	5.01	7.08	35.36
	原矿	100.0	0.44	16.11	0.085	0.38	11.74	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
浮选	精矿	73.91	0.56	20.41	0.10	0.46	10.41	94.07	94.85	83.74	89.68	65.32
	尾矿	26.09	0.10	3.19	0.055	0.15	15.66	5.93	5.15	16.26	10.32	34.68
	原矿	100.0	0.44	16.15	0.088	0.38	11.78	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

2.2 不同选矿工艺富集精矿的还原酸浸结果

对强磁精矿、重磁精矿及浮选精矿,在相同条件下进行了硫酸、SO₂ 用量的还原酸浸试验。三种精矿的浸出结果如图 2 所示。从图 2 可知,强磁精矿中 Co、Ni、Mn 的浸出率分别可以达到 99.3%、97.6%、98.0%,Cu 的浸出率达到 68%左右,浮选精矿与重磁精矿中元素浸出率次之,三种类型精矿的 Fe 浸出率都不超过 15%。综上可知,强磁选精

矿浸出效果更好,主要是因为强磁选精矿金属富集率最高,同时 CaO 抛除率较高,降低了冶炼过程的处理量和酸耗,所以在相同浸出条件下的冶炼指标最好,因此强磁精矿较适于冶炼工艺。

2.3 不同选冶联合方案的经济指标比较

以不同选矿工艺的试验结果为基础,对不同选冶方案选冶流程的主要试剂与动力消耗进行计算,对比经济指标,结果如表 2 所示。

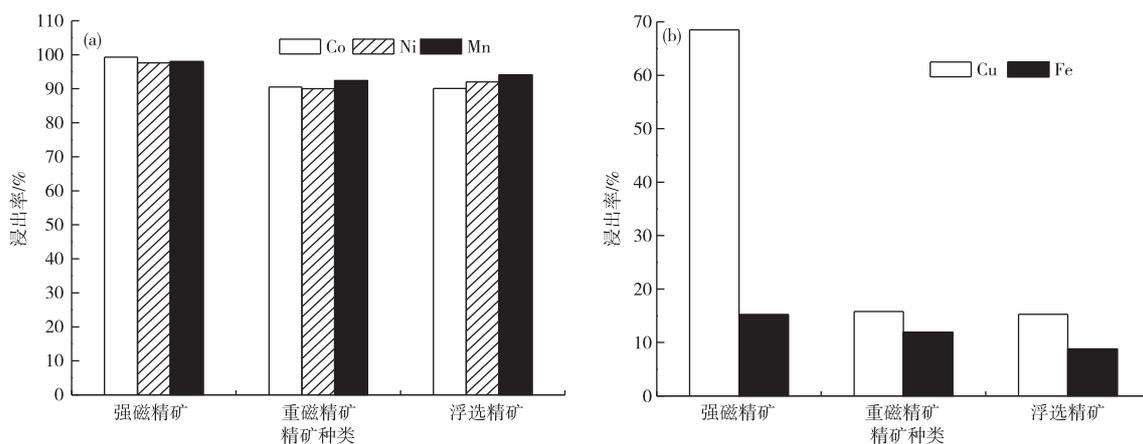


图2 三种类型精矿浸出率

Fig. 2 Leaching rates of three kinds of concentrates

表2 三种选冶方案的技术经济指标

Table 2 Technical-economic indicators of three kinds of beneficiation and metallurgy schemes

选冶方案	精矿产率/ %	每吨原矿选矿 成本/元	每吨精矿冶炼 成本/元	每吨原矿选冶 成本/元	每吨原矿选冶 产值/元	每吨原矿选冶 经济效益/元
强磁选—还原酸浸	82.6	50.86	1 441.28	1 241.50	3 379.98	2 138.48
重磁选—还原酸浸	75.6	64.34	1 438.61	1 151.94	2 892.43	1 740.49
浮选—还原酸浸	73.9	176.18	1 438.96	1 239.72	3 106.36	1 866.63

在选矿厂生产成本中,磨矿电耗成本占比大,强磁选矿时磨矿细度要求较粗,节约了选矿成本;强磁精矿中 CaO 含量为 8.04%, CaO 的抛除率达到 44.51%,有利于精矿进一步加工,也能降低冶炼成本,对经济效益有利,处理每吨原矿的效益为 2 138.48 元。

重磁精矿中 CaO 的抛除率达到 55.26%, CaO 含量为 6.95%,相比另外两种方案, CaO 含量最低、抛除率最大,由于重选设备处理量小,需要大量重选设备才能满足需求,导致生产成本增加,经济效益会受到很大的影响,处理每吨原矿的效益为 1 740.49 元。

浮选—冶炼配置方案产出的精矿品位最高,但浮选时磨矿要求更细,能耗较大;浮选精矿中 CaO 含量高达 10.41%,在三种方案中 CaO 抛除率最小,会增加后续冶炼试剂消耗;此外,浮选时需要添加抑制剂、捕收剂和起泡剂,药剂用量相对较大,生产成本较高,处理每吨原矿的经济效益为 1 866.63 元。

综上所述,在三种选冶方案配置中,强磁选矿—冶炼配置方案的经济效益最好。

2.4 不同采矿贫化率选冶试验结果

根据富钴结壳与基岩的比例配制得到 10%、20%、30% 不同贫化率的原矿,经强磁选后得到精矿。采用二氧化硫还原浸出工艺对精矿和原矿分别进行处理,当原矿与精矿中镍、钴、锰等主要金属浸出率都达到 90% 以上时,对比硫酸及二氧化硫的平均消耗。硫酸及二氧化硫平均消耗如图 3a 所示,不同贫化率下磁选原矿和精矿浸出试验结果如图 3b 和图 3c 所示。由图 3 结果可见,当不同贫化率磁选原矿与精矿主要金属浸出率都达到 90% 以上时,原矿相较于精矿,二氧化硫平均消耗增加 9.4%,硫酸平均消耗增加 6.7%,冶炼成本增加约 300 元/t,远超强磁选矿后成本。综上所述,在达到相同浸出率时,精矿的二氧化硫和硫酸消耗更少,冶炼成本更有优势,富钴结壳必须采用选冶联合工艺才能经济处理。

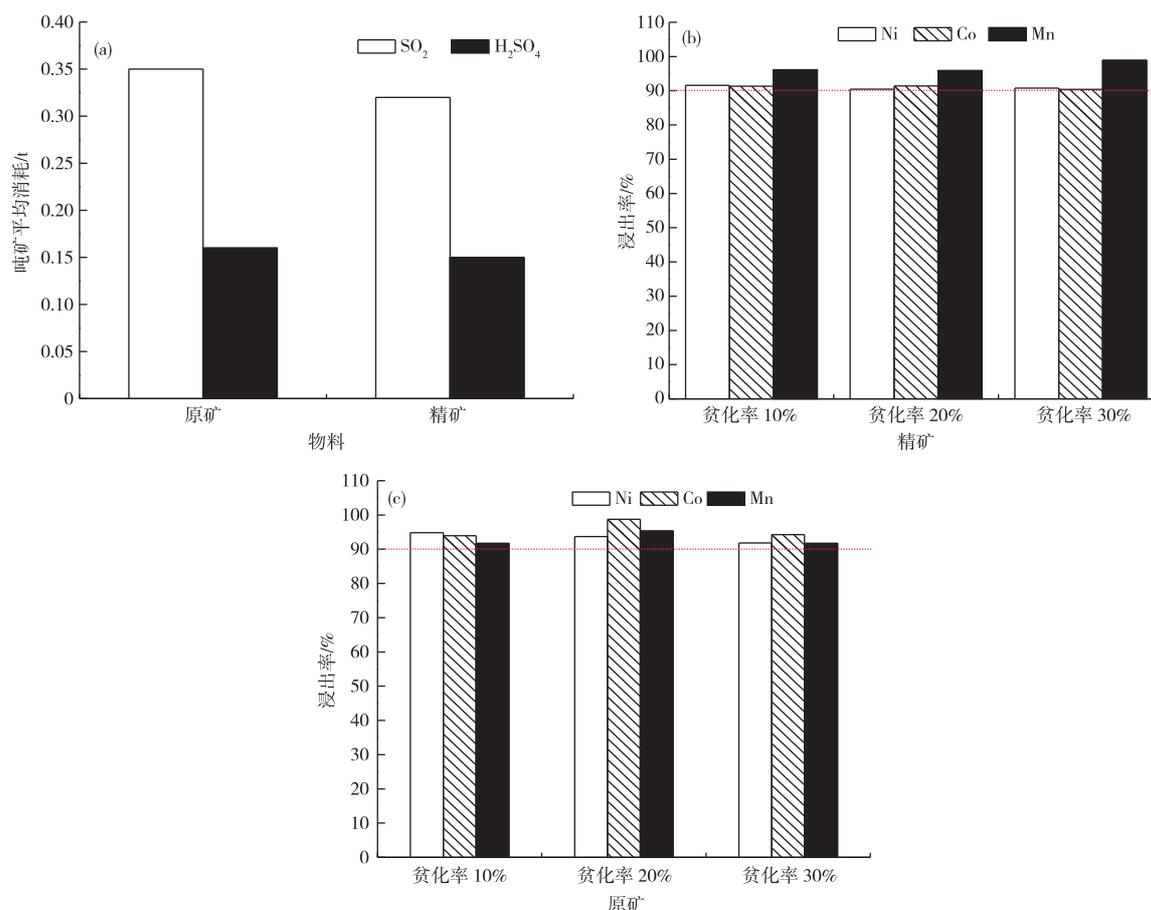


图3 不同贫化率下磁选原矿和精矿的硫酸及二氧化硫平均消耗(a)和浸出试验结果(b,c)

Fig. 3 Average consumptions of sulfuric acid and sulfur dioxide (a) and leaching results (b,c) of raw ore and concentrate separated by magnetic separation under different dilution rates

3 结论

1)对比强磁选、重磁选、浮选等3种不同选矿方式,强磁选工艺Co、Ni、Mn富集率分别为96.44%、96.31%、96.39%,富集率高,同时CaO可以得到较好地抛除,选矿效果好。

2)在同等二氧化硫与硫酸用量条件下,相较于浮选精矿、重磁精矿,强磁精矿由于金属富集率高,CaO抛除率较高,降低了冶炼过程的处理量和酸耗,Co、Ni、Mn的浸出率高,3种类型精矿的Fe浸出率都不超过15%,因此强磁选精矿更适用于冶炼工艺。

3)在3种选冶方案配置中,强磁选矿—冶炼配置方案处理每吨原矿的经济效益为2138.48元,经济效益最好。强磁选—冶炼配置处理富钴结壳为较优方案,具体选矿工艺可根据实际情况选择。

4)对不同贫化率磁选原矿和精矿进行还原酸浸对比试验,当镍、钴、锰等有价值金属浸出率都达到90%以上时,原矿相较于精矿,二氧化硫用量平均增

加9.4%,硫酸用量平均增加6.7%,精矿的二氧化硫和硫酸消耗更少,冶炼成本更具优势。

参考文献

- [1] 陈新明,吴鸿云,丁六怀,等.富钴结壳开采技术研究现状[J].矿业研究与开发,2008,28(6):1-3,19.
CHEN X M, WU H Y, DING L H, et al. Present research situation of exploitation technology of cobalt-rich crusts [J]. Mining Research and Development, 2008,28(6):1-3,19.
- [2] 张富元,章伟艳,任向文,等.全球三大洋海山钴结壳资源量估算[J].海洋学报(中文版),2015,37(1):88-105.
ZHANG F Y, ZHANG W Y, REN X W, et al. Resource estimation of Co-rich crusts of seamounts in the three oceans [J]. Acta Oceanologica Sinica, 2015, 37(1):88-105.
- [3] 吴时国,张汉羽,矫东风,等.南海海底矿物资源开发前景[J].科学技术与工程,2020,20(31):12673-12682.
WU S G, ZHANG H Y, JIAO D F, et al. Prospect

- analysis of submarine mineral resources exploitation in South China Sea [J]. *Science Technology and Engineering*, 2020, 20(31): 12673-12682.
- [4] 刘永刚,何高文,姚会强,等.世界海底富钴结壳资源分布特征[J]. *矿床地质*, 2013, 32(6): 1275-1284.
LIU Y G, HE G W, YAO H Q, et al. Global distribution characteristics of seafloor cobalt-rich encrustation resources[J]. *Mineral Deposits*, 2013, 32(6): 1275-1284.
- [5] AKIRA U, NOBUYUKI O. Geophysical and geological exploration of cobalt-rich ferromanganese crusts: An attempt of small-scale mapping on a micronesia seamount[J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2010, 28(3): 192-206.
- [6] 陈建林,马维林,武光海,等.中太平洋海山富钴结壳与基岩关系的研究[J]. *海洋学报(中文版)*, 2004, 26(4): 71-79.
CHEN J L, MA W L, WU G H, et al. Research on the relationships between cobalt-rich crusts and substrate rocks in the Mid-Pacific mountains [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2004, 26(4): 71-79.
- [7] 郜伟,肖仪武.大洋富钴结壳工艺矿物学研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019(2): 1-4, 10.
GAO W, XIAO Y W. Process mineralogy research on Co-rich crust from the Pacific Ocean[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2019(2): 1-4, 10.
- [8] 朱坤娥,蒋训雄,冯林永,等.大洋多金属矿选冶研究现状[J]. *中国资源综合利用*, 2019, 37(5): 99-104.
ZHU K E, JIANG X X, FENG L Y, et al. Current status of research and preparation of Dayang polymetallic ore[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2019, 37(5): 99-104.
- [9] 邵广全,吴沛然,刘万峰,等.结核状及砾状大洋富钴结壳浮选工艺研究[J]. *有色金属*, 2006, 58(4): 57-60.
SHAO G Q, WU P R, LIU W F, et al. Research on flotation of cored and gravel cobalt-rich crust from Pacific Ocean[J]. *Nonferrous Metals*, 2006, 58(4): 57-60.
- [10] HIRT W C, RICE D A, SHIRTS M B. Flotation of cobalt-rich ferromanganese crust from the Pacific Ocean[J]. *Minerals Engineering*, 1991, 4(5/6): 535-551.
- [11] BARAL A, TRIPATHY B C, GHOSH M K. Electrodeposition of γ -MnO₂ from manganese nodule leach liquor: Surface modification and electrochemical applications [C]//KIM H. *Rare Metal Technology 2018. TMS 2018. The Minerals, Metals & Materials Series*. Springer, Cham., 2018: 165-174. https://doi.org/10.1007/978-3-319-72350-1_15.
- [12] BARIK R, SANJAY K, MISHRA B K, et al. Micellar mediated selective leaching of manganese nodule in high temperature sulfuric acid medium[J]. *Hydrometallurgy*, 2016, 165: 44-50.
- [13] HARIPRASAD D, MOHAPATRA M, ANAND S. Reductive leaching of manganese nodule using saw dust in sulphuric acid medium [J]. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 2018, 71(12): 2971-2983.
- [14] KIM H H, PARK K H, NAM C W, et al. Recovery of copper from synthetic leaching solution of manganese nodule matte by solvent extraction-electrowinning process [J]. *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*, 2016, 25(1): 60-67.
- [15] FUJITA T, WANG L, DODDIBA G, et al. Selective recovery of platinum from cobalt-rich crust [C]// *International Mineral Processing Congress; IMPC 2010. Brisbane(AU)*, 2010: 2837-2842.
- [16] NIINAE M, KOMATSU N, NAKAHIRO Y, et al. Preferential leaching of cobalt, nickel and copper from cobalt-rich ferromanganese crusts with ammoniacal solutions using ammonium thiosulfate and ammonium sulfite as reducing agents[J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 40(1/2): 111-121.
- [17] NAKAZAWA H, SATO H. Bacterial leaching of cobalt-rich ferromanganese crusts [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1995, 43(3/4): 255-265.
- [18] JU J R, FENG Y L, LI H R, et al. The limiting effect of manganese phase of oceanic cobalt-rich crust reduction by sawdust in acid leaching[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2021, 19: 100346. DOI: 10.1016/j.scp.2020.100346.
- [19] DU D W, REN X W, YAN S J, et al. An integrated method for the quantitative evaluation of mineral resources of cobalt-rich crusts on seamounts[J]. *Ore Geology Reviews*, 2017, 84: 174-184.
- [20] LIU B B, ZHANG Y B, WANG J, et al. New understanding on separation of Mn and Fe from ferruginous manganese ores by the magnetic reduction roasting process [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 444: 133-144.
- [21] 蒋开喜,蒋训雄.大洋矿产资源开发技术发展[J]. *有色金属工程*, 2011, 1(3): 3-8.
JIANG K X, JIANG X X. Technological development of ocean mineral resources exploitation[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2011, 1(3): 3-8.
- [22] 蒋训雄,汪胜东,尹才研.常温常压硫酸浸出富钴结壳研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2002(3): 2-5.
JIANG X X, WANG S D, YIN C Q. Study of sulfuric acid leaching on ocean cobalt-rich crust using sulfur dioxide as reductant[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2002(3): 2-5.