

一种从海洋多金属结核中提取 有价金属的新工艺

王云山, 李佐虎, 李浩然

(中国科学院过程工程研究所 生化工程国家重点实验室, 北京 100080)

摘要:介绍了从海洋多金属结核中提取有价金属的新工艺, 主要包括以下几个部分: ①海洋多金属结核的液相氧化, 即在氧气存在下利用熔融氢氧化钾作为转化介质生产锰酸钾; ②锰酸钾歧化生产高锰酸钾以及锰酸钾热分解生产二氧化锰和氧气; ③氢氧化钾的净化和重复利用; ④被富集有价金属的回收和精制。新工艺具有低污染、低能耗、操作费用低的特点。

关键词:海洋多金属结核; 液相氧化; 歧化; 热分解

中图分类号: TQ13; TF111.3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)03-0040-04

Leaching metal values from ocean polymetallic nodules by a novel process

WANG Yun-shan, LI Zuo-hu, LI Hao-ran

(National Key Laboratory of Biochemical Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: A new process proposed by the authors for leaching metal values from ocean polymetallic nodules is introduced. This process mainly contains several steps, as follows: ① liquid-phase oxidation of ocean polymetallic nodules, *i. e.*, in the presence of oxygen using molten potassium hydroxide as transforming medium to produce potassium manganate; ② the production of potassium permanganate from the disproportionation reaction of potassium manganate and the production of manganese dioxide and oxygen from the thermal-decomposition reaction of potassium manganate; ③ clarification and recycle of potassium hydroxide; ④ recovery and refining of other enriched metal values. The new process has the features of less pollution, low energy consumption and low operation cost.

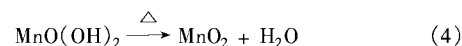
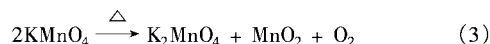
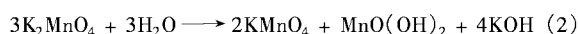
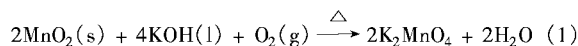
Key words: ocean polymetallic nodules; liquid-phase oxidation; disproportionation; thermal-decomposition

有限的陆地矿产资源及其快速消耗迫使全世界将辽阔的海洋作为未来矿物和原料供给来源^[1]。海洋多金属结核是一种潜在资源, 储量巨大^[2], 富含多种金属元素, 其中尤以锰、铜、钴、镍等有价金属最具开采价值。由于海洋多金属结核中的锰以 δ - MnO_2 形式存在, 而铜、钴、镍等有价金属存在于锰矿物晶格之中, 没有其单独的矿物, 因此破坏锰矿物晶格是获取有价金属的重要步骤^[3]。1960年以来国内外对海洋多金属结核开展了大量研究^[4-12], 提出了几十种方法, 大多基于还原浸出^[13-19], 而氧化浸出还未见报道。中国科学院过程工程研究所张懿院士等采用绿色化学原则和工业生态“3R”原则^[20], 提出了亚熔盐液相氧化清洁生产工艺集成技术^[21], 基于该技术平台, 开发了应用液相熔盐作为转化介质, 氧化性浸出海洋多金属结核的新工艺步骤。通过液相氧化将结核中的锰提出的同时实现了其余有价金属在

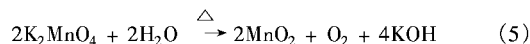
残渣中的富集; 残渣经重力分级可提出 Fe_2O_3 , 然后可很容易地回收铜、钴、镍; 反应体系中的氢氧化钾经净化和浓缩后可以实现重复利用。

1 工艺反应及流程

新工艺主要包括如下反应:



加合式(2)、式(3)和式(4)得到:



实际上为直接对式(5)进行研究, 将其命名为锰酸钾热分解。

收稿日期: 2004-11-11

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20176061)、国家长远发展专项资金(DY 105-04-01)

作者简介: 王云山(1972-), 男, 博士生; 李佐虎(1940-), 男, 研究员, 博士生导师, 近年来重点研究生态工业与循环经济基础技术“3R”的新方法及其产业化, 通讯联系人, 010-82627081, zhli@home.ipe.ac.cn。

新工艺流程图如图1所示。

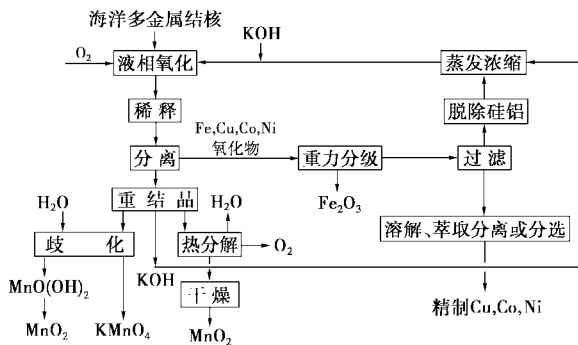
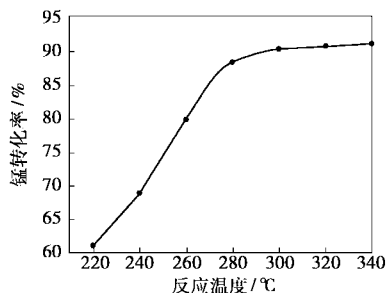


图1 提取海洋多金属结核中有价金属新工艺流程图

2 实验结果与讨论

2.1 海洋多金属结核液相氧化

利用氢氧化钾和空气中的氧气来氧化海洋多金属结核中的二氧化锰生产锰酸钾,同时解离结核以使其他金属得以释放。为了得到最适宜的操作条件,对搅拌转速、颗粒粒度、气体流量、氢氧化钾与结核的质量比(碱结核质量比)、反应温度和反应时间等影响因素进行了考察。实验所用材料为海洋锰结核、氢氧化钾(分析纯)及空气。使用一个配有控温设备和搅拌设备的不锈钢器皿作为反应器,将一定浓度的氢氧化钾溶液加入反应器,以一定速度搅拌升温到预定温度,然后加入一定量的结核,并且开始通入预热和净化后的空气。反应结束后,对物料进行分离、洗涤、干燥等处理,分析固相和溶液中的锰含量,计算锰的转化率。部分实验结果见图2~图5。

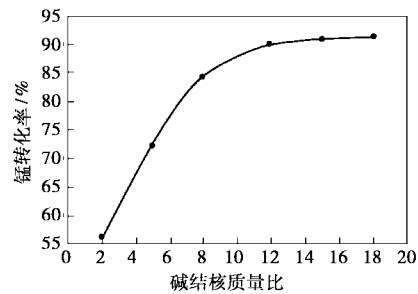


反应时间 3 h, 搅拌速度 800 r/min, 结核粒度 200 目,
气体流量 0.5 m³/h, 碱结核质量比 12

图2 反应温度对锰转化的影响

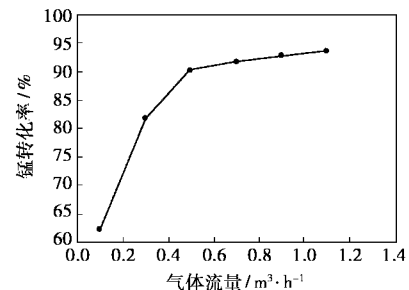
实验表明,较高温度和气体流量、氢氧化钾与海洋多金属结核较高质量配比以及较长反应时间有利于结核中锰的转化。在适当操作条件下(反应温度 300℃, 气体流量 0.5 m³/h, 氢氧化钾与结核的质量比为 12), 锰的转化率在 2~3 h 内就可以达到 90%

以上,说明液相氧化可以实现锰的有效提取。



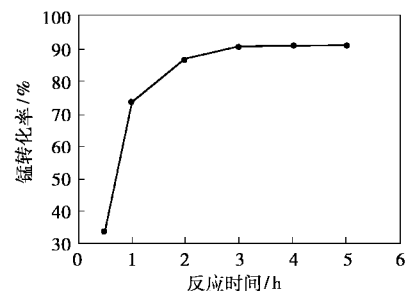
反应时间 3 h, 搅拌速度 800 r/min, 结核粒度 200 目,
气体流量 0.5 m³/h, 反应温度 300℃

图3 碱结核质量比对锰转化的影响



反应时间 3 h, 碱结核质量比 12, 搅拌速度 800 r/min,
结核粒度 200 目, 反应温度 300℃

图4 气体流量对锰转化的影响

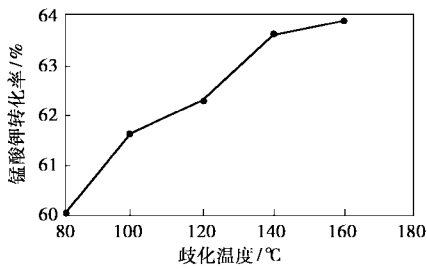


搅拌速度 800 r/min, 结核粒度 200 目, 气体流量 0.5 m³/h,
碱结核质量比 12, 反应温度 300℃

图5 反应时间对锰转化的影响

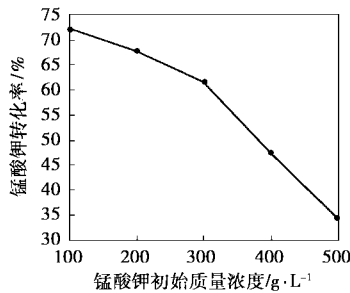
2.2 锰酸钾歧化

液相氧化中制得的锰酸钾是生产高锰酸钾或二氧化锰的中间体, 锰酸钾歧化的目的是实现其进一步转化并得到较高纯度的高锰酸钾。使用一个带有温度控制装置和搅拌装置的高压釜作为反应器, 将不同浓度、一定体积的锰酸钾浆料加入反应器, 搅拌升温到给定温度。反应结束后, 分离固体和溶液, 洗涤、干燥, 分析固、液相中的锰含量, 计算锰酸钾的转化率。对温度、时间、锰酸钾浓度和氢氧化钾浓度进行了考察, 部分实验结果如图6~图9所示。



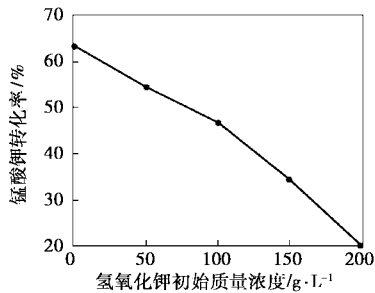
枝化时间 2 h, 搅拌转速 200 r/min,
氢氧化钾初始质量浓度 0 g/L, 锰酸钾初始质量浓度 300 g/L

图 6 枝化温度对锰转化的影响



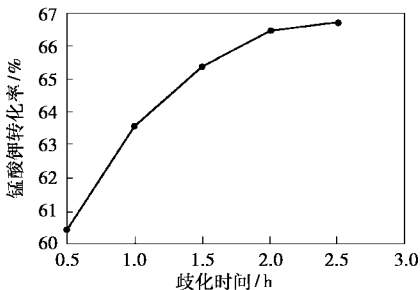
枝化时间 2 h, 搅拌转速 250 r/min, 枝化温度 100 °C,
氢氧化钾初始质量浓度 0 g/L

图 7 锰酸钾初始质量浓度对锰转化的影响



枝化时间 2 h, 搅拌转速 250 r/min, 枝化温度 100 °C,
锰酸钾初始质量浓度 250 g/L

图 8 氢氧化钾初始质量浓度对锰转化的影响



搅拌转速 200 r/min, 枝化温度 100 °C,
锰酸钾初始质量浓度 200 g/L, 氢氧化钾初始质量浓度 0 g/L

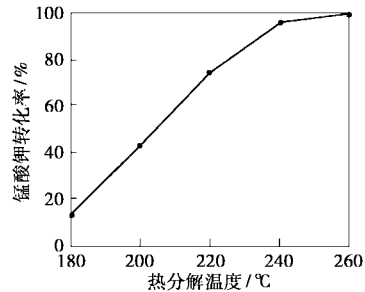
图 9 枝化时间对锰转化的影响

结果表明锰酸钾和氢氧化钾在较低初始浓度, 较高温度以及较长时间有利于锰酸钾的转化。锰酸钾的合适转化条件是: 反应时间 2~3 h, 反应温度

100~120 °C, 锰酸钾初始质量浓度小于 300 g/L, 氢氧化钾初始质量浓度小于 50 g/L。

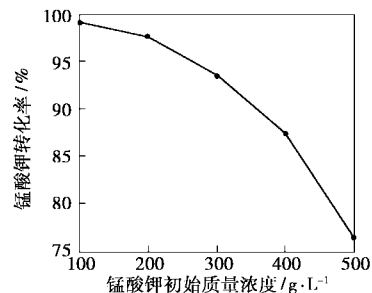
2.3 锰酸钾热分解

锰酸钾的热分解包括锰酸钾的歧化、高锰酸钾和羟基氧化锰的热分解等过程, 从反应式上来看好像是液相氧化过程的逆过程。实验装置与歧化实验装置类似, 只是多了回流冷凝装置。将不同浓度、一定体积的锰酸钾浆料加入反应器, 搅拌升温到给定温度开始计时。反应结束后, 分离固体和溶液、洗涤、干燥, 分析固、液相中的锰含量, 计算锰酸钾的转化率。对温度、时间、锰酸钾浓度和氢氧化钾浓度进行了考察。部分实验结果如图 10~图 13 所示。



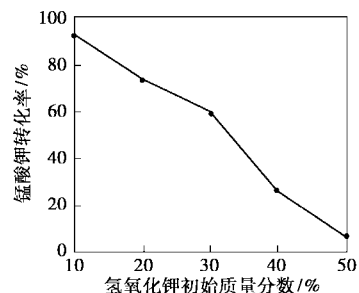
热分解时间 2 h, 搅拌转速 200 r/min,
锰酸钾初始质量浓度 250 g/L, 氢氧化钾初始质量浓度 0 g/L

图 10 热分解温度对锰转化的影响



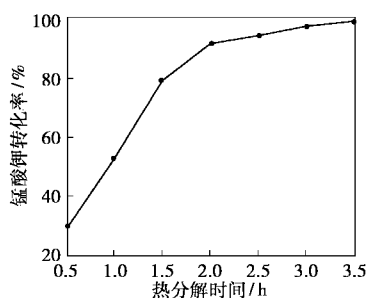
热分解时间 2.5 h, 搅拌转速 200 r/min, 枝化温度 240 °C,
氢氧化钾初始质量浓度 0 g/L

图 11 锰酸钾初始质量浓度对锰转化的影响



热分解时间 3 h, 搅拌转速 200 r/min, 热分解温度 240 °C,
锰酸钾初始质量浓度 250 g/L

图 12 氢氧化钾初始质量分数对锰转化的影响



搅拌转速 200 r/min, 热分解温度 240℃,

锰酸钾初始质量浓度 300 g/L, 氢氧化钾初始质量浓度 0 g/L

图 13 热分解时间对锰转化的影响

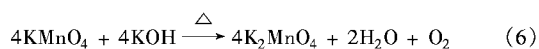
实验结果显示, 锰酸钾的热分解比其歧化进行的更容易和完全, 在适宜条件: 反应时间 2~3 h, 反应温度 240~260℃, 锰酸钾初始质量浓度小于 300 g/L 以及氢氧化钾初始质量分数低于 10%, 锰酸钾热分解反应可进行的很完全。

2.4 氢氧化钾的分离和净化

液相氧化部分过剩的氢氧化钾和歧化、热分解部分产生的氢氧化钾必须循环使用, 这是新工艺的一个关键因素。在这些氢氧化钾中不可避免地要含有一些杂质, 而在将氢氧化钾重新投入使用前, 这些杂质必须去除。

对液相氧化部分来说, 由于海洋多金属结核成分复杂, 反应后体系中的杂质要比后 2 个步骤复杂得多。液相氧化后, 由于空气中二氧化碳的存在, 会有一小部分氢氧化钾转化成碳酸钾, 而结核中的铝、硅和锰则分别转化成为铝酸钾、硅酸钾和锰酸钾, 这些物质可溶解于低浓度氢氧化钾之中; 结核中铁、铜、钴、镍则转化成对应氧化物, 这些氧化物是不能溶解于氢氧化钾之中的。经稀释和过滤后, 氢氧化钾中的主要杂质是碳酸钾、锰酸钾、铝酸钾和硅酸钾, 可以根据它们的密度以及在浓氢氧化钾中溶解度的差异分别加以分离。

至于后 2 个步骤, 由于反应物为锰酸钾, 产品中只含有高锰酸钾、锰酸钾、氢氧化钾、羟基氧化锰或二氧化锰, 羟基氧化锰和二氧化锰为固体, 可较为容易地分离。高锰酸钾在浓氢氧化钾中煮沸可以转化成锰酸钾:



经蒸发和浓缩, 在氢氧化钾浓度增加的同时, 高锰酸钾转变成锰酸钾, 而锰酸钾在高浓度氢氧化钾中溶解度较低, 随着氢氧化钾浓度增加而不断结晶出来。经过以上处理后, 在浓氢氧化钾中只含有少量的锰酸钾, 此浓氢氧化钾可直接加料到液相氧化

过程中。

2.5 铁、铜、镍、钴的回收

海洋多金属结核经液相氧化后, 大部分的锰、铝和硅等已经被提取出来, 其他的金属则得以富集在残留结核中, 大大减少了脉石等杂质的含量, 从而降低了后续处理的工作量。利用重力分级可以分离出 Fe_2O_3 , 然后利用溶解(酸溶或氨溶)、萃取、电积或者加压氢还原等传统方法, 可以得到精制的铜、镍、钴产品。因为这方面的研究很多, 且本文也是采用这些较为成熟的方法, 故不再对铁、铜、镍及钴的回收及精制进行详细的阐述。

3 结语

在氧气存在下, 在熔融氢氧化钾中, 海洋多金属结核可以被有效解离, 并且可以实现锰的有效提取。以生成的锰酸钾为中心, 利用歧化和热分解反应, 可以得到纯度较高的高锰酸钾、二氧化锰和氧气, 实现了锰产品的系列化、高值化。新工艺在提取锰的同时实现了其他有价金属的预富集, 为后续金属提取大大降低了处理量。工艺中氢氧化钾均可在净化和浓缩后重复使用, 实现清洁生产; 所有过程均在液相中进行, 反应温度和能量消耗均大为降低; 用歧化法替代了传统生产高锰酸钾的电解法, 省掉了昂贵的电解装置, 操作费用大大降低。

参考文献

- [1] Singh T R P. [J]. *Journal of Mines, Metals & Fuels*, 1989, 12(37): 608 - 610.
- [2] Mero J L. [J]. *Marine Geology*, 1964, 2(4): 366 - 368.
- [3] Acharya R, Ghosh M K, Amand S, *et al.* [J]. *Hydrometallurgy*, 1999, 53(2): 169 - 175.
- [4] Han K N, Hoover M, Fuerstenau D W. [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1974, 1(3): 215 - 230.
- [5] Agarwal J C. [J]. *Mining Engineering*, 1979, 31(2): 1704 - 1707.
- [6] Das S C, Sahoo P K, Rao P K. [J]. *Hydrometallurgy*, 1982, 8(1): 35 - 47.
- [7] Anand S, Das S C, Das R P. [J]. *Hydrometallurgy*, 1988, 20(2): 155 - 167.
- [8] Kumar V, Pandey B D, Akerkar D D. [J]. *Hydrometallurgy*, 1990, 24(2): 189 - 201.
- [9] Grimanellis D, Neou-Syngouna P, Vazarlis H. [J]. *Hydrometallurgy*, 1992, 31(1-2): 139 - 146.
- [10] 贺泽全, 段兴无, 钟祥. [J]. *矿冶工程*, 1996, 16(4): 40 - 43, 56.
- [11] 李浩然, 冯雅丽. [J]. *有色金属*, 2000, 52(4): 74 - 76, 94.
- [12] Lee F Y, Noh S R, Cho K S, *et al.* [J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001, 92(4): 354 - 359.

(下转第 45 页)

进行表征。

1.2 催化剂的制备及表征

在文献方法^[11-12]的基础上,在催化剂的制备方法上进行了一定改进。把尽量少的氢卤酸缓慢滴加到钼酸中,搅拌,反应至固体溶解。把配体甲基二苯基氧化磷(或三苯基氧化磷)溶解在少量的无水乙醇中,然后加入到上述溶液中,搅拌。反应1 h,过滤,得到的沉淀用少量乙醇冲洗,真空状态下抽干。然后对得到的固体在二氯甲烷中重结晶,从而得到催化剂 $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ [配合物 1 为 $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{OPMePh}_2)_2$, 配合物 2 为 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$, 配合物 3 为 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$] 产率分别为 61%、55%、60%,外观分别为白色颗粒状晶体、淡黄色粉末状晶体和淡黄色粉末状晶体。

IR(σ , cm^{-1}): 配合物 1, 950, $\gamma_{\text{asym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 914, $\gamma_{\text{sym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 1155, $\gamma(\text{P}=\text{O})$ 。配合物 2, 943, $\gamma_{\text{asym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 904, $\gamma_{\text{sym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 1155, $\gamma(\text{P}=\text{O})$ 。配合物 3, 942, $\gamma_{\text{asym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 902, $\gamma_{\text{sym}}(\text{Mo}=\text{O})$; 1155, $\gamma(\text{P}=\text{O})$ 。

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3) \delta$: 配合物 1, 2.02(d, $J = 13.6$ Hz, 6H, CH_3), 7.36 ~ 7.73(m, 20H, Ph)。配合物 2, 2.13(d, $J = 13.4$ Hz, 6H, CH_3), 7.30 ~ 7.76(m, 20H, Ph)。

对配合物 2 所得到的单晶进行单晶 X 射线衍射分析结果^[13]也证明了该物质结构。

1.3 苯乙烯的环氧化反应

环氧化反应在 50 mL 的圆底烧瓶中进行,反应器配备有恒温水浴、回流冷却和磁力搅拌装置,催化剂、溶剂、叔丁基过氧化氢和苯乙烯依次加入到 50 mL 圆底烧瓶中,反应温度为 70℃,反应时间 1 h。反应结束后样品用气-质联用仪分析。因为氧化反应过程中不可避免地存在一些副反应,故苯乙烯转化率和环氧化产物选择性按照下式计算:

$$\text{苯乙烯转化率}(C) = [1 - n(\text{苯乙烯})/\Sigma n(\text{产物})] \times 100\%$$

$$\text{环氧化产物选择性}(S) =$$

$$n(\text{环氧化苯乙烯})/\Sigma n(\text{氧化产物}) \times 100\%$$

上述两参数通过色谱标准曲线(外标法)求得。

(上接第 43 页)

[13] Kanungo S B, Jena P K. [J]. Hydrometallurgy, 1988, 21(1): 41 - 58.

[14] 陈晓洪,傅崇说.[J].中南矿业学院学报,1994,25(1):39 - 43.

[15] 郭学益,康思琦,傅崇说,等.[J].有色金属,1996,48(2):50 - 53.

[16] 孙传尧,张亚辉,王淀佐.[J].有色金属,1997,49(2):36 - 40.

[17] 蒋训雄,尹才研.[J].有色金属,1997,49(3):46 - 51,64.

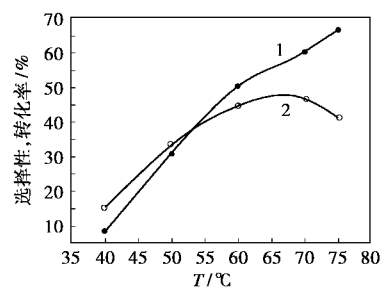
1.4 评价方法

采用岛津 QP2010 气-质联用仪(GC-MS)对样品组成进行分析。色谱条件:色谱柱为 SE54 毛细管柱,柱长 30 m,直径 0.25 mm,检测器为氢火焰离子化检测器,起始温度 50℃,终温 250℃,色谱柱程序升温 12℃/min,载气(He)流量 12.6 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

考察温度对 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 催化苯乙烯环氧化反应的影响,结果见图 1。可看出在 40 ~ 75℃ 之间,随着温度的升高,苯乙烯的转化率一直在提高。在 70℃,环氧化物的选择性达到最大值,为 46.35%。但是温度高于 70℃ 之后,环氧化物的选择性有所下降,这是由于在较高的温度下,苯乙烯更易于进行聚合反应^[14]。



1—转化率;2—选择性

反应条件为溶剂 CCl_4 , 反应时间 1 h, n (催化剂): n (苯乙烯):

$n(\text{TBHP}) = 5:100:150$

图 1 温度对苯乙烯环氧化反应的影响

2.2 反应时间的影响

考察反应时间对 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ 催化苯乙烯环氧化反应的影响,结果见表 1。在 1 h 时,环氧化物的选择性达到了最大值 46.35%,继续延长反应时间,环氧化物的选择性却大大下降了,说明此催化体系的苯乙烯环氧化反应进行得较快,反应 1 h 已基本达到平衡,GC-MS 分析结果证实随反应时间的延长,苯甲醛的含量随之提高,因为目标产物环氧苯乙烯很容易开环分解,生成苯乙醛,导致环氧化产物选择性的下降。因此 1 h 是适宜的反应时间长度。

[18] Momade F W Y, Momade Z G. [J]. Hydrometallurgy, 1999, 51(1): 103 - 113.

[19] Jana R K, Pandey B D, Premchand. [J]. Hydrometallurgy, 1999, 53(1): 45 - 56.

[20] 张懿.[J].过程工程学报,2001,1(1):10 - 15.

[21] Zhang Yi, Li Zuohu, Qi Tao, et al. [J]. Chinese Journal of Chemistry, 1999, 17(3): 258 - 266. ■