

# 深海锰结核处理技术及其发展趋势

王云山, 李佐虎, 李浩然

(中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

**摘要:** 深海锰结核中含有大量金属元素, 若开发得当将是一种宝贵的陆地金属矿产替代资源。对半个世纪以来国内外开展的深海锰结核主要处理技术及其发展趋势进行了介绍。现有火法技术较适于处理高品位矿, 工艺流程相对较短, 但能耗较高; 湿法技术较适于处理低品位及复杂矿, 能耗低, 但流程相对较长; 火湿联合技术适用于不同含量、不同类型矿, 但仍存在流程长、能耗高的缺点。近年来众多学者对湿法还原浸出作了有益的尝试, 开辟了新的思路。指出更加注重综合利用和环保要求, 开展现场加工等是未来锰结核处理技术的发展趋势。

**关键词:** 深海锰结核; 矿产资源; 湿法冶金; 处理技术

中图分类号: P744.3; TF111

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)02-0014-03

## Technologies for processing deep-sea manganese nodules and their developmental trends

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

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract:** A deep-sea manganese nodule contains a great deal of metallic elements, if exploited properly, it'll be a valuable substitute resource for land metallic ore. The major processing technologies are introduced, whose development has been going on both at home and abroad in the past half century. The existing pyrometallurgical technology is quite suitable for processing high-grade ore, and the process flow is shorter relatively, but the energy consumption is higher. While the hydrometallurgical technology is quite suitable for processing low-grade and complicated ore, and the energy consumption is lower, but the process flow is longer relatively. The combined technology of the pyrometallurgy and hydrometallurgy is suitable for ores with different content and different types, but the process flow is still longer and the energy consumption is higher. In recent years, many researchers have made helpful attempts on hydrometallurgical reductive leaching, and they open up a new way of thinking. They will in the future pay much more attention to comprehensive utilization and environmental requirements, as well as carry out in-situ processing, etc.

**Key words:** deep-sea manganese nodules; ore resources; hydrometallurgy; processing technology

随着陆地金属资源日益枯竭, 人类逐渐将目光投向海洋。1873 年发现的深海锰结核作为一种潜在陆地金属矿替代资源受到高度重视<sup>[1]</sup>。深海锰结核赋存于 3~6 km 深海底, 储量超过  $3 \times 10^{12}$  t<sup>[2]</sup>, 结核中锰 (Mn)、铜 (Cu)、钴 (Co)、镍 (Ni) 储量比陆地储量相应大 1~3 个数量级。此外, 锰结核属于自生矿物, 每年还在不断生长、增加<sup>[3]</sup>。预测到 2050 年, 世界陆地锰、铜、钴、镍储量将难以满足人类日益增长的需求<sup>[4]</sup>。深海锰结核是含水铁锰氧化物, 锰主要以  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> 形式存在; 铁主要以水针铁矿形式存在; 镍、钴、铜等以离子或类质同象形式赋存于铁锰矿物的晶格中, 没有自己单独的矿物<sup>[5]</sup>。因此, 不能用常规的物理选矿方法富集、分离有价金属<sup>[6]</sup>, 必须采用化学选矿方法。

## 1 深海锰结核处理技术

经过两代技术的发展, 深海锰结核的处理技术已有多种, 主要有火法、湿法和火湿联合法等。

第一代技术形成于 20 世纪 60 年代, 此时主要着眼于结核中镍、钴、铜的提取。由于锰结核类似于陆地含镍红土矿, 各国基本沿用处理陆地含镍红土矿的技术来处理锰结核。典型方法有古巴尼加罗 (Nicaro) 厂和斯洛伐克谢列德 (Sered) 厂还原焙烧-氨浸法<sup>[7-8]</sup>、古巴毛阿湾 (Moa Bay) 高温高压硫酸浸出法以及北美国际镍公司 (International Nickel Corporation) 熔炼-硫化-浸出法等。其特点是: 技术成熟, 有工业生产厂的实践经验可借鉴, 较易于商业化。然而, 由于锰结核的孔隙率高, 含水量大, 金属品位低, 采用高温火法处理能耗高, 大大增加了冶炼作业

收稿日期: 2004-08-30; 修回日期: 2004-11-25

作者简介: 王云山(1972-), 男, 博士生; 李佐虎(1940-), 男, 硕士, 研究员, 博士生导师, 长期从事气-液-固三相反应工程与生物反应工程基础及应用研究, 近来研究重点为生态工业与循环经济基础技术“3R”新方法及其产业化研究, 通讯联系人, 010-82627081, zhli@home.ipe.ac.cn。

成本。

第二代技术诞生于20世纪70年代,由于铜、钴、镍等赋存于铁锰矿物(主要是锰矿物)中,很难直接溶解于常规的浸出剂中。为了有效而迅速地使铜、钴、镍等溶解,必须首先解离锰矿物,在解离过程中使镍、钴、铜游离出来。解离锰矿物最有效和简便的途径是改变锰的价态。锰结核中的锰呈四价,是一种氧化剂,通过添加还原剂使 $Mn^{4+}$ 还原成 $Mn^{2+}$ ,在锰价态和锰矿物结构转变的同时,铜、钴、镍被释放出来,此时,浸出剂与之作用,使它们转入溶液,这样还原剂与浸出剂的巧妙结合使结核中有价金属得以浸出,这是第二代锰结核处理技术的理论基础。典型方法有美国肯尼柯特(Kennecott)公司开发的亚铜离子-氨浸法<sup>[9]</sup>和美国深海公司(Deep Sea Ventures)的常压盐酸浸出法。

### 1.1 火法

主要包括熔炼合金法、离析焙烧法和氯化挥发法。

熔炼合金法是指结核经高温选择性还原熔炼得高铁合金相和高锰渣相,再从合金相中回收、分离金属。贝克(Beck)和梅斯勒(Messner)将配有 $SiO_2$ 、焦炭和 $FeS_2$ 的结核矿在 $1400\sim 1450^\circ C$ 下熔炼1h, Ni、Co、Cu、Mo、Fe的回收率分别大于96%、92%、87%、89%、84%, Mn的回收率小于4%。缺点是需预干燥、熔炼全部结核,能耗较大;另外合金中铁含量较高,对后续分离、提纯不利。

离析焙烧法是指添加焦炭和氯盐高温焙烧处理氧化矿石,金属以氯化物形式迁移并在焦炭表面被还原,然后用磁选、浮选方法回收。帕列克(Pavrek)等将结核离析焙烧,然后弱磁选得高品位Ni-Cu-Co精矿。最佳氯化剂是 $NaCl + CaCO_3$ [或 $Ca(OH)_2$ ],有效焙烧温度应大于 $900^\circ C$ 。

氯化挥发法利用金属氯化物低熔点、易挥发、易溶于水、易由氧化物转变生成的特性,十分适宜于低品位矿石。氯化试剂一般为氯气、氯化氢或固体碱金属氯化物。深海公司将结核氯化,然后通过金属氯化物选择性蒸发或用更活泼的金属(如铝)与熔融氯化物混合物反应,置换回收金属。

火法属高温干式冶金,较适于高品位矿石,包括对金属氧化物的还原、氧化、分离和熔融等过程,一般流程较短,但能耗大,处理成本高,经济上难于可行。

### 1.2 湿法

湿法主要包括酸浸法和氨浸法。

酸浸法包括高温高压和常温常压2种。汉(Han)与富尔斯登诺(Fuerstenau)的研究表明:在518 K、

$3.5\sim 4.2\text{ MPa}$ 下用硫酸浸出2h,金属浸出率分别为:镍80%、铜90%、钴30%、锰5%、铁2%,锰和铁基本上被抑制在浸出渣中,从而达到选择性浸出。该法酸耗低,具有选择性;但Co回收率过低,而这恰恰是由于Mn、Fe氧化物未被分解所致。长沙矿冶研究院与北京矿冶研究总院分别对常温常压还原酸浸法与常温常压活化硫酸浸出法进行了研究<sup>[10-11]</sup>,二者的突出优点在于浸出工艺简单,能耗低,并且通常浸出速度较快,金属浸出率较高,缺点是属于非选择性浸出,对设备要求高,投资大。

氨浸法较典型的当属肯尼柯特公司的亚铜离子-氨浸法,该法可提取结核中90%以上的Cu、Ni,并且将98%的 $Mn^{4+}$ 转化为 $Mn^{2+}$ ( $MnCO_3$ 形式)。有人尝试用有机物作还原剂氨浸锰结核,使用葡萄糖-氨-氯化铵混合液在 $80^\circ C$ 以上浸出时,Cu、Ni、Co浸出率均高于80%;而利用淀粉或甲醛作还原剂必须在 $160^\circ C$ 下才能获得较高金属浸出率。北京矿冶研究总院研究了低温水溶液催化还原氨浸法<sup>[12]</sup>,并开展了日处理24kg结核的扩大试验,该法的显著优点在于省略了焙烧工序,降低了能耗;但钴的浸出和回收率仍较低,残留金属量大,废渣难以处理。

湿法使用酸、氨及还原剂处理结核后再回收有价金属,处理低品位及复杂矿石时比火法有优势,但缺点是设备投资大,流程长及很难选择适宜还原剂。

### 1.3 火湿联合法

火湿联合法主要有还原焙烧-氨浸法和熔炼-硫化-浸出法。

还原焙烧-氨浸法较成熟,镍、铜回收率分别高达99%和98%,但钴回收率仅有54%。

熔炼-硫化-浸出法将结核配炭在 $900^\circ C$ 以上于电炉中还原熔炼,得粗合金和富锰渣,粗合金在 $1380^\circ C$ 下加硫磺或黄铁矿等硫化剂和溶剂在转炉中进一步硫化熔炼,再空气氧化吹炼除铁,制得铜铈,铜铈经破碎,进行富氧硫酸加压浸出,浸出液经萃取分离回收镍、钴、铜。产生的锰、铁渣则可在电炉中混合炼锰铁。该法流程长,能耗高,直接浸出合金坚韧难破碎。长沙矿冶研究院经多年研究、改进,提出熔炼-锈蚀法<sup>[13]</sup>,并进行了电炉单炉处理30kg干结核、锈蚀槽单槽处理1.6kg合金粉试验。先还原熔炼结核得镍铜锰铁合金和含锰质量分数约40%的富锰渣,再经锈蚀工序,使镍、铜、钴进入溶液,铁沉淀,锈蚀工序铁、镍、铜、钴回收率均在99%以上。该法在以下两方面有所改进:①用空气或氮气对熔融合金喷吹雾化制粉;②合金粉置于稀酸或

铁盐溶液中常温搅拌并鼓入空气,使铁锈蚀成氧化物沉淀,而镍、钴、铜进入溶液后再分离回收。

与火法类似,火湿联合法流程较长,能耗较大。

#### 1.4 探索性新技术

20 世纪八九十年代,新技术相继问世,这些新技术大多属于还原浸出法。它们基本上是在盐酸、硫酸或氨体系中,以  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{FeS}_2$ 、有机物(苯胺、苯酚、维生素 C、乙醇、甲醇等)等作还原剂处理锰结核<sup>[14-21]</sup>,破坏结核结构,使有价金属进入溶液。以  $\text{FeS}_2$  作还原剂,微生物浸出锰结核方法以锰结核生物成因为依据,结合某些特殊微生物的生物学特性,实现了金属的提取<sup>[22]</sup>。以上方法虽属于探索性的,但它们为还原浸出法开辟了新思路。

## 2 锰结核处理技术发展趋势

众多学者对深海锰结核处理技术进行了不断的探索和尝试,如何提高金属回收率,降低加工成本,早日实现工业化生产已成共识。近年来,锰结核处理技术发展呈现如下趋势:

### (1) 改进与研发并行

法国对高温高压硫酸浸出法进行改进,用  $\text{Mn}^{2+}$  离子和  $\text{SO}_2$  作催化剂,使浸出温度和压力分别降至  $180^\circ\text{C}$  和 12 MPa,且效果更好;由于结核含水高,金属品位低,处理方法涉及脱水问题,希尔特(Hirt)、Fujii Yujiro 等研究了浮选、磁选预富集锰结核的方法。

### (2) 更重视环保及残渣综合利用

锰结核处理过程产生大量残渣,由于残渣仍含有有用成分,简单堆弃不仅费用高昂,对环境更是潜在威胁。经处理完全可能成为资源,国外已有将残渣用作建筑材料、陶瓷制品、涂料、玻璃、过滤介质和吸附剂的原料,残渣综合利用已引起关注。

### (3) 更重视试验规模及综合回收

国外已经开展一次性投料达吨级的试验。此外,由只重视锰的回收转到考虑锌、铜等的综合回收。日本用胺从结核盐酸浸出液中萃取锌;法国用胺萃取、碳酸盐沉淀法从结核硫酸浸出液中提取纯氧化锌;国际海洋金属联合组织(Interoceanmetal Joint Organization)分别用三异辛胺和二(2-乙基己基)磷酸从结核氨浸出液中萃取回收铜和锌。

### (4) 开发现场加工技术

深海锰结核所处位置特殊,金属品位低、含水高,运回陆地加工所需费用太高,一种新的思路应运而生,即建立活动船上冶炼厂,开展现场加工。矿石采上来后就地快速处理,不求精炼,只求产出铜、镍、

钴和锰中间产品,再将其送回陆地精炼或直接销售。弃渣经简单处理达标后就地注入海底,使冶炼加工在运输、基建、作业、环保等方面大大改善。

## 3 结语

深海锰结核是一种极具潜力的海洋矿产资源,能否实现其合理开发利用,关键在于处理技术。由于其成分复杂、结构特殊,尽管已经取得了一些令人振奋的成果,但现存处理技术还不同程度地存在不足,锰结核商业化开发的道路还很漫长。在对现有一些有前景的工艺进行重点研究以求不断改进和完善的同时,依据锰结核的特殊性质,进行一些超越常规,注重综合利用的技术研究,寻找技术、经济、环保均可行的处理技术将是未来研究的方向。

### 参考文献

- [1] Singh T R P. [J]. Journal of Mines, Metals & Fuels, 1989, 37(12): 608 - 610.
- [2] 杨显万,邱定蕃.湿法冶金[M].北京:冶金工业出版社,1998.
- [3] 候慧芬.[J].上海有色金属,1999,20(3):143 - 147.
- [4] 陈晓洪,傅崇说.[J].有色金属,1994,(3):39 - 41,45.
- [5] 郭世勤,孙文泓.太平洋中部多金属结核矿物学[M].北京:海洋出版社,1992.
- [6] 王淀佐,张亚辉,孙传尧.[J].国外金属选矿,1996,33(9):3 - 13.
- [7] Kumar V, Pandey B D, Akerkar D D. [J]. Hydrometallurgy, 1990, 24(2):189 - 201.
- [8] Pandey B D, Kumar V. [J]. Hydrometallurgy, 1991, 26(1):35 - 45.
- [9] Kennecott Copper Corporation. Recovery of metal values from manganese deep sea nodules using ammoniacal cuprous leach solutions [P]. US 3983017, 1976 - 09 - 28.
- [10] 尹才研.[J].有色冶炼,2000,29(2):11 - 14.
- [11] 尹才研,蒋训雄,周冰毅,等.[J].有色金属,1997,49(1):62 - 69.
- [12] 蒋训雄,尹才研.[J].有色金属,1997,49(3):46 - 51,64.
- [13] 贺泽全,段兴无,钟祥.[J].矿冶工程,1996,16(4):40 - 43,56.
- [14] Das S C, Sahoo P K, Rao P K. [J]. Hydrometallurgy, 1982, 8(1):35 - 47.
- [15] 郭学益,康思琦,傅崇说,等.[J].有色金属,1996,48(2):50 - 53.
- [16] Kanungo S B. [J]. Hydrometallurgy, 1999, 52(3):313 - 330.
- [17] 张亚辉,孙传尧,王淀佐.[J].有色金属,1996,48(3):48 - 52.
- [18] 张亚辉,孙传尧,王淀佐.[J].有色金属,1996,48(4):45 - 49.
- [19] 孙传尧,张亚辉,王淀佐.[J].有色金属,1997,49(2):36 - 40.
- [20] Jana R K, Singh D D N, Roy S K. [J]. Hydrometallurgy, 1995, 38(3): 289 - 298.
- [21] Momade F W Y, Momade Zs G. [J]. Hydrometallurgy, 1999, 51(1): 103 - 113.
- [22] 李浩然,冯雅丽.[J].有色金属,2000,52(4):74 - 76,94. ■