

大洋多金属结核与富钴结壳浸出渣的纳米属性

白志民^① 尹才桥^② 蒋训雄^② 刘旭^① 汪胜东^②

(^①中国地质大学矿物岩石材料开发应用国家专业实验室, 北京 100083; ^②北京矿冶研究总院, 北京 100044.

E-mail: zhiminbai@cugb.edu.cn)

摘要 对大洋多金属结核经氨浸提取 Co, Ni, Cu 后的固体残渣(氨浸渣)以及富钴结壳经酸浸提取 Co, Ni, Cu, Zn, Mn 后的固体残渣(酸浸渣)的物相、成分和物化性能进行了系统研究. 结果表明, 氨浸渣和酸浸渣都含有大量纳米矿物, 前者以菱锰矿为主, 平均粒径为 17.9 nm; 后者以半水石膏为主, 平均粒径为 9.5 nm. 半水石膏具有孔道结构, 孔体积为 1.23×10^{-2} mL/g. 氨浸渣和酸浸渣的比表面积较大, 对饱和 NaCl 水蒸气、N₂ 和 SO₂ 气体的吸附能力强. 稀土元素含量都很高, 多呈离子吸附态存在. ΣFeO 含量高, 且酸浸渣中 P₂O₅ 明显富集. 浸出渣独特的成分和纳米固体属性, 预示其在环保及材料领域具有良好的应用前景和潜在价值.

关键词 浸出渣 纳米矿物 多金属结核 富钴结壳

随着陆地矿产资源的日趋枯竭和人类对海洋资源认识的日益深化, 大洋多金属矿产已成为 21 世纪举世瞩目的战略资源. 我国自 20 世纪 80 年代开始, 相继开展了大洋多金属结核与富钴结壳的资源勘查、采矿、加工与应用技术的研究.

开发大洋多金属结核及富钴结壳的主要目的是提取其中的有价金属, 如 Co, Ni, Cu 等. 目前正在试验中的湿法提取工艺^[1~3], 会产生相当于原矿重量 35%左右的固体残渣(浸出渣). 这些浸出渣若不能被利用, 长期堆放将引起环境问题^[4].

大洋多金属结核与富钴结壳资源目前尚未进行大规模开采, 其冶炼浸出渣可能产生的环境公害越来越受到重视, 但对浸出渣性能与应用的研究滞后^[5].

本研究以大洋多金属结核和富钴结壳浸出渣的开发利用为目标, 开展了浸出渣化学成分、物相组成、物化性能的分析测试, 发现浸出渣中含有大量纳米矿物, 具有较大的比表面积和表面活性, 在环境保护领域具有良好的应用前景; 研究了稀土元素的赋存状态, 认为轻稀土主要呈离子态被吸附在纳米颗粒表面, 具有潜在开发价值.

1 样品与测试

多金属结核和富钴结壳均采自太平洋国际海域. 多金属结核的粉末(粒径约为 0.074 mm 者占 86%)经氨浸工艺提取 Ni, Co, Cu 后的固体残渣称作氨浸渣(代号 Nod, 下同); 富钴结壳的粉末(粒径约为 0.074 mm 者占 77.8%)经酸浸工艺提取 Ni, Co, Cu, Mn, Zn

后的固体残渣称作酸浸渣(代号 Cru, 下同).

对氨浸渣和酸浸渣分别进行了常量元素(湿化学分析法)、微量与稀土元素(中子活化法)含量分析. X 射线粉晶衍射分析(D/MAX-RC 型)、差热分析(LCP-1 型)及矿物大小和形态测量(日立 H8100 透射电子显微镜, TEM); 测定了比表面积(Autosorb-1 型比表面仪)、密度(U1-1000 型真密度仪)、pH 值(PHS-3C 型酸度计)及对饱和 NaCl 水蒸气及 SO₂ 气体的吸附率.

2 结果与讨论

(i) 矿物组合与含量. 依据 X 射线粉晶衍射(图 1)和差热分析(图 2)确定了浸出渣的矿物组合, 结合化学成分估算了它们的含量. 结果为: Nod 中菱锰矿含量约为 50%, 其次为石英、高岭石、长石(三者总含量约 15%). 另据 X 射线衍射曲线 2θ 背底值在 30°左右升高的特征判断, Nod 中还含有约 35%的非晶态或结晶度很低的固体; Cru 中半水石膏含量约为 20%, 针铁矿和石英含量都在 10%左右, 黄钾铁矾含量低于 5%; 非晶态或结晶度很低的固体含量约 55%. 与原矿对比发现, 菱锰矿、半水石膏、黄钾铁矾和针铁矿是湿法冶炼过程中的新生矿物, 石英、高岭石、长石是原矿中的残留矿物. 能谱分析(表 1)进一步证实 Nod 中有菱锰矿存在, 并发现了菱铁矿.

据 X 射线粉晶衍射特征峰计算^[6], 菱锰矿的晶胞参数为: $a_0 = b_0 = 0.48$ nm, $c_0 = 1.573$ nm, $\gamma = 120^\circ$, 六方晶系; 半水石膏的晶胞参数为: $a_0 = 1.206$ nm, $b_0 = 1.272$ nm, $c_0 = 0.692$ nm, $\gamma = 90.19^\circ$, 假斜方晶系.

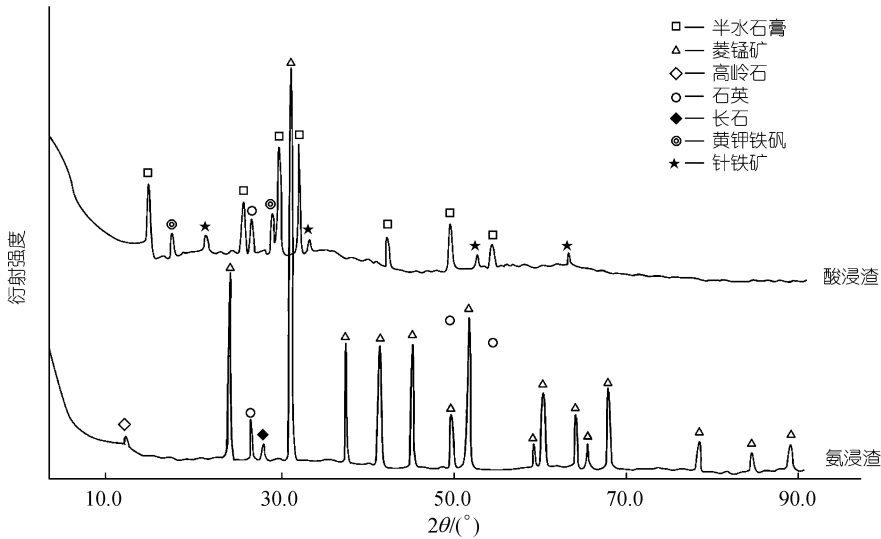


图 1 氨浸渣与酸浸渣的 X 射线粉晶衍射图

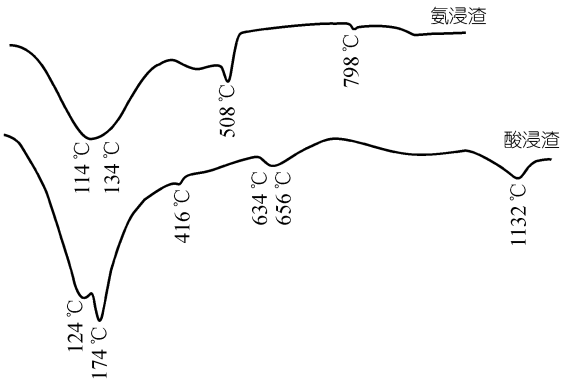


图 2 氨浸渣与酸浸渣的差热分析图

氨浸渣: 114 °C 脱去 H_2O^- , 134 °C 脱去 H_2O^+ , 508 °C 菱锰矿分解, 798 °C Mn_2O_3 变为 Mn_3O_4 ; 酸浸渣: 124 °C 脱去 H_2O^- , 174 °C 半水石膏脱水, 416 °C 黄钾铁矾脱水, 634~656 °C 黄钾铁矾分解, 1132 °C CaSO_4 部分分解

(ii) 矿物形态与粒度。TEM 观察发现, Nod 中菱锰矿多呈纤维束状(图 3(a)), 纤维束直径多在 15 ~ 20 nm, 长 100 nm 左右。Cru 中半水石膏有粒状(图 3(b))和纤维束状两种: 前者粒径大多在 12 ~ 15 nm;

后者纤维束直径在 80 nm 左右, 长 400 nm 左右。

(iii) 密度与酸碱度。Nod 和 Cru 粉末的实测真密度(8 次测量的均值)分别为 3.065 和 2.827 g/cm^3 。它们在水溶液中的 pH 值分别为 8.94 和 3.38。

(iv) 比表面积与吸附。Nod 和 Cru 的实测比表面积分别为 109.56 和 252.8 m^2/g 。由图 4 可见, Nod 对 N_2 的等温吸附-脱附曲线仅在相对压力(P/P_0)较低和较高时相交, 特征与不具孔道结构的固体相似。与 Nod 不同, Cru 的脱附曲线在 P/P_0 约为 0.52 时出现陡变, 且很快与吸附曲线重合(图 4), 特征与具有 2 : 1 型层状结构的蒙脱石相似^[7]。表明 Cru 中存在具有孔道结构的矿物, 但这种矿物的孔体积较小, 仅为 1.23 $\times 10^{-2}$ mL/g , 由孔结构产生的内比表面积也只有 30 m^2/g 。这与石膏煅烧过程中失去结构单元层中的部分水分子^[8]而留下的孔结构有关。

550 °C 干燥处理 2 小时后的 Nod, Cru 和天然纯净石膏粉末(粒径约为 0.074 mm 者占 85% 以上), 在 30 °C 恒温密闭容器中对饱和 NaCl 水蒸气 12 小时的吸附率实验表明, 颗粒细、比表面积大、具有微孔结构

表 1 菱锰矿、菱铁矿与黄钾铁矾的化学成分(%)^{a)}

样品	矿物	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ΣFeO	MnO	MgO	CaO	CoO	K ₂ O	SO ₃	CO ₂
氨浸渣	菱锰矿		0.4		43.5		1.2				54.3
氨浸渣	菱铁矿	4.4	2.3	23.5	5.7	0.8	2.6	16.9	7.5	33.5	41.4
酸浸渣	黄钾铁矾		2.4	54.5			2.2				

a) 由中国地质大学矿物岩石材料国家专业实验室采用日立 H8100 透射电子显微镜的能谱仪(薄膜样品, 无标样)分析

的 Cru 吸附量为 12.90%; 颗粒较粗、不具微孔结构的 Nod, 吸附率为 10.64%; 颗粒最粗的天然石膏吸附率只有 3.00%. Nod 和 Cru 粉末(室温, 30 分钟)对 SO₂ 气体的吸附量分别为 2.47 和 2.25 cm³/g. Nod 和 Cru 粉末对饱和 NaCl 水溶液蒸气及 SO₂ 较强的吸附能力与纳米颗粒存在大量原子配位明显不足、极易与其他原子和分子结合的表面原子有关^[9].

由比表面积($S_w / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和密度($\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 按公式($d = 6 \times 10^3 / \rho \cdot S_w$)计算了颗粒的平均直径(d/nm , 假设颗粒呈球形): Nod 和 Cru 平均颗粒直径分别为 17.9 和 9.5 nm, 与 TEM 测量结果大致吻合.

(v) 稀土-微量元素与化学成分. Nod 的稀土元素含量与深海沉积黏土(669.5 $\mu\text{g/g}$)^[10]相近, 但 Cru 的稀土元素含量比深海沉积粘土高 1 倍多(表 2), 特别是 Cru 的轻稀土元素含量(1391.6 $\mu\text{g/g}$)已达到风化壳离子吸附型稀土矿的工业品位(1000 $\mu\text{g/g}$). 用浓度为 1 mol/L 的 MgCl₃ 溶液对浸出渣中稀土元素的提取实验(每克浸出渣加 15 mL MgCl₃ 溶液, 室温下搅拌 20 分钟, 过滤后测清液中稀土元素含量)发现, Sm, Eu, Tb, Yb 等元素可交换率都在 80%以上(表 3), 表明

它们主要呈离子态被吸附在纳米颗粒表面^[11,12]. 此外, 两个样品的 ΣFeO 含量较高(表 4); Cru 的 P₂O₅ 明显富集, 有害元素 As 和 U 含量较高(表 5).

(vi) 纳米矿物形成机制. 氨浸过程中, 多金属结核中的锰矿物(钡镁锰矿、水羟锰矿、钠水锰矿等)在 CO 和 Cu⁺的作用下发生还原反应, Mn⁴⁺被还原为 Mn²⁺, 并与溶液中的 CO₃²⁻ 结合形成 MnCO₃(菱锰矿). 酸浸工艺中, 富钴结壳中的锰(铁)矿物、碳酸盐等在 H₂SO₄ 和 SO₂ 作用下被分解, 产生的 Ca²⁺和 Fe³⁺, K⁺ 离子又分别与 SO₄²⁻ 结合, 形成 CaSO₄ · 2H₂O (石膏)和 K₂O · 3Fe₂O₃ · 4SO₄ · 6H₂O (黄钾铁矾). 上述过程中, 溶液中的 CO₃²⁻ 和 SO₄²⁻ 发挥了沉淀剂的作用^[9], 对纳米颗粒的形成具有积极意义.

纳米颗粒的形成是与原矿中矿物的分解同步发生的, 且整个过程是在较短时间(氨浸工艺 90 ~ 120 分钟; 酸浸工艺 30 分钟)、较低温度(氨浸工艺 50℃; 酸浸工艺 30℃)、沉淀剂浓度不断变化和搅拌的动态条件下进行的, 这有利于晶核的大量形成, 但无益于晶体的快速长大, 是控制纳米级矿物形成的动力学因素.

表 2 氨浸渣和酸浸渣的稀土元素含量($\mu\text{g/g}$)^{a)}

样品	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	$\Sigma\text{La}\sim\text{Lu}$	$\Sigma\text{La}\sim\text{Eu}$
氨浸渣	125	330	114	33.8	8.33	4.41	12.9	1.61	630.05	611.13
酸浸渣	428	646	248	55.0	14.60	7.96	19.2	2.13	1420.89	1391.60

a) 中国科学院高能物理研究所采用中子活化法测定

表 3 氨浸渣和酸浸渣中可交换态稀土元素含量($\mu\text{g/g}$)及可交换率(%)^{a)}

		La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu
氨浸渣	可交换稀土元素含量	22.05	28.05	44.1	33.08	6.79	4.09	11.32	0.75
	可交换率	17.6	8.5	38.7	97.9	81.5	92.8	87.8	46.6
酸浸渣	可交换稀土元素含量	76.2	168.15	80.25	52.2	13.05	7.95	17.88	1.20
	可交换率	17.8	26.0	32.4	94.9	89.34	99.9	93.1	56.3

a) 中国地质大学(北京)电感耦合等离子体质谱仪实验室采用 ICP-HEX-MS 质谱仪分析

表 4 氨浸渣和酸浸渣的化学成分(%)^{a)}

样品	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	ΣFeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	SO ₃	CO ₂
氨浸渣	13.69	0.70	5.10	10.73	32.50	5.34	2.46	0.61	0.34	0.46	9.83	3.08	0.04	14.71
酸浸渣	10.51	3.26	1.69	37.42	0.87	1.09	9.09	0.19	0.45	4.20	6.71	8.88	15.83	0.00

a) 中国地质大学(北京)化学分析室采用湿化学分析法测定

表 5 氨浸渣和酸浸渣的微量元素含量($\mu\text{g/g}$)^{a)}

样品	Sc	Cr	Co	Zn	As	Rb	Sr	Zr	Mo	Sb	Ba	Hf	Ta	W	Th	U
氨浸渣	10.8	50.3	1330	1280	57.6	53.7	298	1500	8.12	19.6	1810	4.54	<0.38	23.1	16.0	1.48
酸浸渣	17.5	<5.8	82.2	69.3	309	<45	1880	3110	247	38.7	3390	<0.5	2.04	8.62	1.92	12.0

a) 中国科学院高能物理研究所采用中子活化法测定

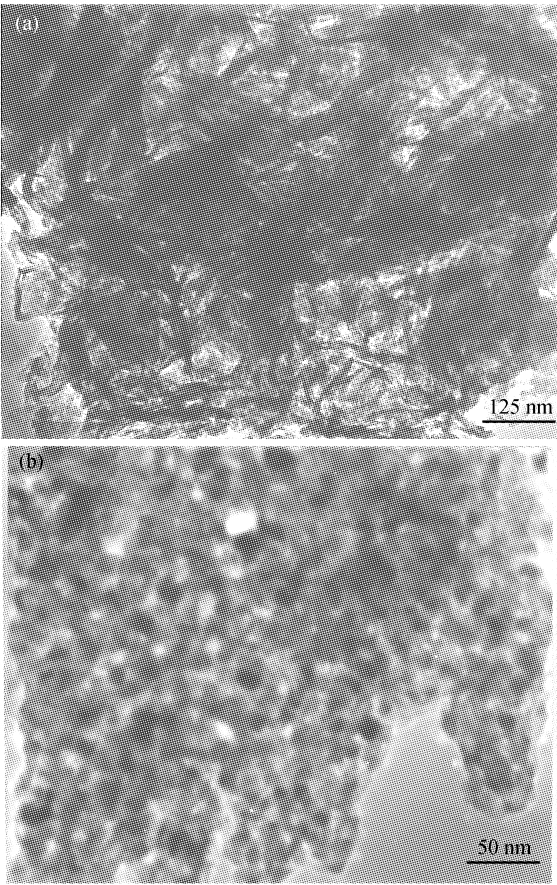


图 3 菱锰矿和半水石膏的 TEM 照片

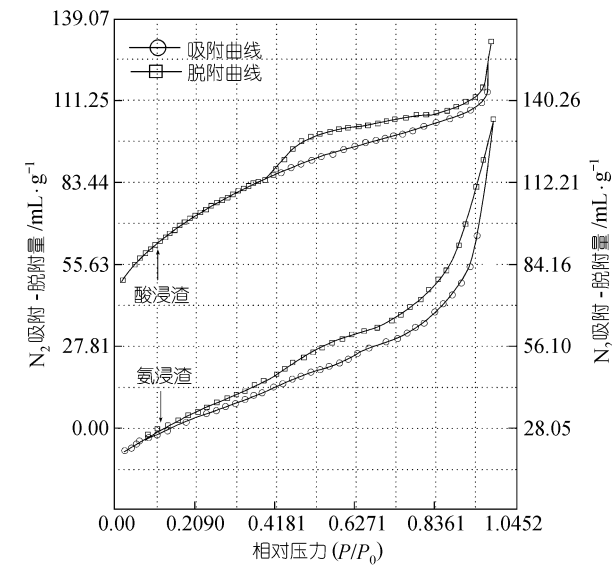


图 4 氨浸渣与酸浸渣对 N₂ 的吸附-脱附曲线

反应过程中产生的石膏在 110℃烘干时失去 3/2 结晶水变为半水石膏, 形成平行于(010)面的开口毛细孔, 并贡献 1.23×10^{-2} mL/g 孔体积和 30 m²/g 的内比表面积.

3 结论

大洋多金属结核经氨浸提取 Co, Ni, Cu 后的固体残渣(氨浸渣)以及富钴结壳经酸浸提取 Co, Ni, Cu, Zn, Mn 后的固体残渣(酸浸渣)都含有大量纳米矿物, 因而具有较大的比表面积和表面活性, 对饱和 NaCl 水蒸气, N₂, SO₂ 以及金属阳离子等具有较强的吸附能力, 是环境保护领域具有潜在应用价值的纳米吸附材料. 酸浸渣具有较高的ΣFeO, P₂O₅和离子吸附态稀土元素含量, 有望成为纳米功能材料的原料.

致谢 本工作受国际海域区域研究开发“十五”项目(DY105-04-01-9)资助.

参 考 文 献

1 Ghosh A K. Mineral Wealth of the Ocean. Brookfield: A A Balkema Publishers, 2000. 217~219

2 尹才研, 蒋训雄, 周冰毅, 等. 大洋多金属结核活化硫酸浸出. 有色金属, 1997, 49(1): 62~69

3 蒋训雄, 尹才研. 大洋多金属结核催化还原氨浸提取镍钴铜. 有色金属, 1997, 49(3): 46~51

4 Troy P J, Wiltshire J C. Manganese tailings: Useful properties suggest a potential for gas absorbent and ceramic materials. Marine Georesources and Geotechnology, 1998, 16(4): 273~281

5 Cronan D S. Handbook of Marine Mineral Deposits. London: CRC Press, 2000. 281~305

6 马鸿文. 结晶岩热力学软件. 北京: 地质出版社, 1999. 19~37

7 刘希尧. 工业催化剂分析测试表征. 北京: 中国石化出版社, 1993. 55~68

8 William D N. Introduction to Mineralogy. London: Oxford University Press, 2000. 341~344

9 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001. 60~64

10 Gunter F. Principles and Applications of Geochemistry. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1998. 514~515

11 Horst D S, Matthias Z. Marine Geochemistry. Berlin: Springer, 2000. 353~356

12 张辉, 马东升. 长江(南京段)现代沉积物中重金属的分布特征及其形态研究. 环境化学, 1997, 16(5): 429~434

(2002-01-19 收稿, 2002-04-08 收修改稿)