

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.10.004

从深海多金属氧化矿中提取关键金属 技术研究现状与分析

谭世春¹, 蒋训雄², 冯林永²

(1. 中国大洋矿产资源研究开发协会, 北京 100860;

2. 矿冶科技集团有限公司, 北京 100160)

摘要:铁锰结核、富钴结壳等深海多金属氧化矿富含钴、镍、铜、锰、稀有金属元素等, 从其被发现就被认为是未来重要的关键金属原料, 尤其是全球绿色经济发展的需要, 对从深海多金属氧化矿中获取绿色关键金属成为鼓励深海采矿的重要驱动力。概述了绿色经济发展对关键金属的需求、陆地资源供应及价格趋势, 分析了结核和结壳中各关键金属价值构成; 对从深海多金属氧化矿中提取镍、钴、铜、钼、稀土、铂、锰等技术分别进行回顾和分析; 最后从绿色低碳、最大化综合利用角度, 分析深海关键金属提取冶金技术的发展趋势。

关键词:深海多金属氧化矿; 研究现状; 绿色提取; 关键金属

中图分类号: TF041

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2021)10-0026-08

Research Status and Analysis of Extraction of Key Metals from Deep-sea Polymetallic Oxide Ore

TAN Shi-chun¹, JIANG Xun-xiong², FENG Lin-yong²

(1. China Ocean Mineral Resources R&D Association, Beijing 100860, China;

2. BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

Abstract: Deep-sea polymetallic oxide ores such as iron-manganese nodules and cobalt-rich crusts are rich in cobalt, nickel, copper, manganese, and rare metal elements. They are considered to be important key metal raw materials in the future, especially for the development of global green economy. Obtaining green key metals from deep-sea polymetallic oxide ore has become an important driving force to encourage deep-sea mining. Demand for key metals, land resource supply and price trends for development of green economy were summarized. Value composition of key metals in polymetallic nodules and cobalt-rich crusts were analyzed. Extraction technology of nickel, cobalt, copper, molybdenum, rare earth, platinum, and manganese from deep-sea polymetallic oxide ores were reviewed and analyzed. Development extraction technology trend of deep-sea key metals was analyzed from view of perspective of green, low-carbon, and maximum comprehensive utilization.

Key words: deep-sea polymetallic oxide ores; research status; green extraction; key metals

收稿日期: 2021-08-26

基金项目: 大洋专项: 国际海底区域资源研究开发“十三五”项目(JSKTHT-2018)

作者简介: 谭世春(1972-), 男, 湖北南漳人, 工程师

我国矿产资源国际地位明显下降,资源供需矛盾日趋突出,矿产品对外依存度逐年提高,2020年,我国重要矿产高度依赖海外,其中铜、镍、钴、铁等12种战略性矿产对外依存度均超过了70%,资源安全形势严峻。

深海多金属结核、深海富钴结壳等海底多金属氧化矿富含钴、镍、铜、锰、稀有金属元素等,是发现最早、分布最广、资源量最大、勘探开发工作程度最深的多金属矿。我国已从国际海底管理局ISA获得深海多金属氧化矿的勘探合同区,进入商业开采准备任务十分迫切。深海多金属氧化矿选冶加工技术在改善深度多金属氧化矿开发经济性方面存在巨大潜力,加工技术的进步对提高开发的整体经济效益将起着至关重要和不可替代的作用。对此,本文从绿色经济发展对关键金属的需求、陆地资源供应及价格趋势,分析了结核和结壳中各关键金属价值构成,对从深海多金属氧化矿中提取镍、钴、铜、钼、稀土、铂、锰等技术分别进行回顾和分析,从绿色低碳、最大化综合利用角度,分析深海关键金属提取冶金技术的发展趋势。

1 绿色经济发展对关键金属的需求、陆地资源供应及价格趋势

随着世界向绿色能源和低碳经济转型,对关键金属如铜、锂、镍、钴和稀土元素的需求将激增。国际能源署报告预测,到2040年,锂的需求量将增长42倍,石墨的需求量将增长25倍,钴的需求量将上升21倍,镍的需求量将上涨19倍。

根据美国地质调查局(USGS)2020年公布的数据,全球铜、镍、钴、锰矿储量分别为8.7亿t、0.89亿t、700万t、8.1亿t。2019年,铜、镍、钴、锰矿山产量分别约为2300万t、250万t、12.8万t、1980万t,按照2019年这几种矿产资源的矿山产量计算,陆地上铜、镍、钴、锰矿的静态开采年限分别约为37、35、50、40a。虽然未来较长一段时期,陆地资源的供应有保障,但随着全球工业化加快及新工业革命的发展,资源需求越来越大,作为不可再生的金属矿资源消费需求越来越大,陆地资源逐渐减少、资源禀赋越来越差。未来陆地矿产资源的品位呈逐年降低的趋势已经是不争的事实,尽管短期内陆地矿产资源有较充足的供应,但从长远角度看,未来陆地铜、钴、镍等矿产资源势必面临陆地品位低和供应不足的问题。

LME统计数据显示,自2008年开始铜价从

6955\$/t下跌至5150\$/t后开始反弹,2011年铜价最高达8814\$/t,随后开始逐步下跌,2019年LME统计铜价波动区间为5500~6500\$/t,全年平均价格为6017\$/t,2020年国内铜价较为平稳,均维持在6500~7500\$/t。2007年镍价最高达37216\$/t,随着金融危机的影响,镍价开始大幅度下跌至9894\$/t,2015-2020年,镍价年平均下跌3.66%,目前镍价基本维持在13000~15148\$/t;2000年起,受锂离子电池广泛应用的影响,钴价开始呈振荡上升趋势,2017年估价最高达7.26万\$/t,随后开始大幅下跌,从2019年初到2020年底,LME钴价基本维持在2.8~4.0万\$/t,随着全球新能源汽车的持续发展,动力电池领域钴需求量呈增长态势,未来钴价仍有大幅上涨空间;2005-2007年,电解锰的价格大幅上涨到5300\$/t,随后开始大幅下跌至2952\$/t,2011年价格稍有回复至3373\$/t后,开始振荡下跌,2015-2020年电解锰价格基本维持在1770~1858\$/t,未来电解锰的价格基本维持在此价格区间内。总体而言,近几年铜镍锰金属价格基本处于稳定状态,未来铜镍锰金属价格稳中有增趋势,得益于新能源汽车行业的发展,金属钴的价格未来仍旧有上涨的空间。

2 多金属结核与富钴结壳中各关键金属价值构成

深海多金属氧化矿中的多金属结核矿主要分布于约5000m深的海底沉积物表层,其中富含有镍、钴、铜、锰等多金属元素及其它有伴生元素共70多种,其铜、钴、镍及锰元素的平均含量分别约1%、0.2%、1.3%、25%,资源总量约是陆地相应资源量的千倍左右。全球海底多金属氧化矿的资源总量据估计约 3×10^{12} t,有商业开采潜力的资源量约 7.5×10^{10} t,被世界各国公认海底分布最广、储量最大的金属资源^[1]。

深海多金属氧化矿中富钴结壳是继海底多金属结核资源之后被发现的又一深海多金属资源,主要赋存在海山的斜坡和海底高地上,水深约2500m。富钴结壳富含钴、锰、镍及铜,其中钴的品位尤为显著,最高可达2%,是陆地原生矿钴品位20多倍,是多金属结核矿中钴品位的2倍以上。此外,富钴结壳中还伴生有丰富的稀土元素和贵金属铂族元素。最新研究数据表明,全球海底富钴结壳资源分布面积约3039450km²,其中富钴结壳资源量约 $1.1 \times 10^{11} \sim 2.2 \times 10^{11}$ t。针对这些巨大潜在经济价

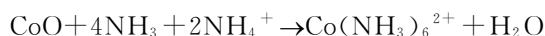
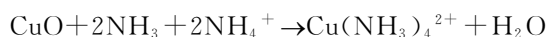
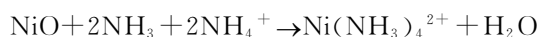
值和战略意义的富钴结壳资源,国际上许多国家自20世纪80年代以来,对富钴结壳的主要分布区域及相关的海域开展了海底调查活动^[2],主要包括海底富钴结壳资源的丰度、品位、类型、赋存状态、矿床特征、成矿环境及形成模式等。

3 深海多金属氧化矿中镍钴铜的提取

3.1 氨浸法提取镍钴铜

3.1.1 直接氨浸法^[2-7]

氨浸法提取镍钴铜是用氨性溶液浸出深海多金属氧化矿,将其中的镍钴铜转化为可溶的金属铵络合物。该工艺最早由美国肯尼科特公司提出,在实验室小试的基础上开展了350 kg/d的扩大验证试验。它是利用一氧化碳为还原剂,将四价的锰还原为二价,使赋存于多金属结核中的镍钴铜矿物得到解离,然后用铵—碳酸铵溶液浸出镍钴铜,浸出液中的镍钴铜采用萃取、化学沉淀方法进行分离回收。浸出时镍钴铜主要化学反应为:



美国肯尼科特公司在氨—碳酸铵浸出体系中,在温度40℃、 Cu^{2+} 浓度约7 g/L、总铵浓度约100 g/L、 Co^{2+} 浓度约1 g/L、 Ni^{2+} 浓度约8 g/L条件下进行了模拟浸出液循环浸出试验,结果表明,铜镍浸出率较高,铜浸出率94.4%、镍浸出率85.6%,但钴不能被浸出,试验数据显示浸出率为负值。

矿冶科技集团有限公司(以下简称BGRIMM)对氨—碳酸铵浸出时钴不能有效浸出现象进行了分析,发现氨浸渣中新形成的碳酸锰对钴的吸附与共沉淀,导致浸出过程中钴进入氨浸渣中而损失,这是钴浸出率低的主要原因。对此,BGRIMM对氨浸过程进行了改进,研究结果表明,氨性浸出体系中的阴离子对钴的浸出影响大,在氨—碳酸铵体系中,当溶液中钴浓度增加时,钴的浸出率呈现急剧下降的趋势。但在氨—硫酸铵浸出体系中,当将钴浓度控制在小于2.5 g/L时,钴的浸出率随钴浓度的变化很小。BGRIMM在实验室小型单因素试验数据基础上,对氨—硫酸铵浸出体系进行连续扩大浸出试验。试验结果^[8]表明:当浸出矿浆含固体50%,溶液中铜钴镍总的金属离子浓度在25~30 g/L,浸出温度控制在45℃左右时,能实现矿物中钴的连续稳定浸出。且在该条件下当溶液中的钴浓度高达3 g/L时钴的浸出率仍能达90%,矿石中镍、铜、钴的浸出率

分别可达98%、97%,浸出液中的镍、铜、钴含量分别为13~15、10~12、2~3 g/L。

3.1.2 还原焙烧—氨浸法^[9-16]

还原焙烧—氨浸法是将多金属氧化矿与还原剂混合均匀后,在500~900℃焙烧,使其中的高价铁锰氧化物被还原为低价铁锰氧化物,矿物中被铁锰氧化物晶格包裹的铜钴镍氧化物也随之被释放出来,然后用含氨的溶液将其浸出。常用的还原剂有碳、一氧化碳、氢气、石墨及有机质等。

JANA等^[17]详细研究了还原焙烧—氨浸法工艺。将结核与10%(按质量计)燃料油混合,在圆盘造粒机中制成5~6 mm的球团,球团在100℃下干燥,干燥球团在750℃还原焙烧2 h,还原产物在氮气气氛中冷却,焙砂用含氨溶液(50 g/L NH_3 、25 g/L CO_2)湿磨,在隔绝空气情况下,将湿磨焙砂用200 g/L NH_3 、110 g/L CO_2 的含氨溶液预处理30 min,然后在不锈钢浸出槽中浸出,浸出总氨浓度、 CO_2 浓度分别为125、62.5 g/L,浸出时空气以2 L/min的速度鼓入矿浆中,研磨、预处理、浸出的固液比分别为1:1、1:2、1:10。第一次浸出液返回浸出槽进行第二次浸出,浸出条件与第一次相同。共进行了16次浸出液循环,金属的平均回收率为Cu 92%、Ni 90%、Co 56%。

为提高还原焙烧—氨浸法中钴的浸出率,MISHRA等^[18]改进了还原焙烧—氨浸法流程。改进的流程的主要包括:1)在表面活性剂的存在浓氨水中进行湿磨和预处理;2)通过空气吹扫从预处理液中沉淀出铁和锰;3)浸出预处理阶段的浸出渣。在优化条件下,实验室规模的金属回收率分别为:Cu 95%、Ni 94%、Co 80%。在优化条件下,还进行了实验室规模的闭路循环浸出试验(每批次10 kg),7个循环的平均金属回收率为:Cu 92.5%、Ni 91.5%、Co 71.3%。

3.2 还原酸浸法提取镍钴铜^[19-25]

深海多金属氧化矿中的有价金属镍、钴、铜主要赋存在铁锰矿物相中。在还原酸浸工艺中,通过往酸浸液中添加还原剂,将高价锰还原为低价,达到破坏铁锰矿物结构,从而使赋存于其中的镍、钴、铜裸露或游离出来,达到被浸出目的。常用的还原剂有:金属硫化物、亚硫酸及其盐类、 H_2O_2 、低价铁化合物、硫酸胍以及有机质等。

BKANUNGO等^[26]研究了二氧化硫还原酸浸锰结核中金属元素。结果表明,85%以上的Mn、Ni、Co及75%以上的Cu可被浸出,Fe基本不浸

出;初始阶段有价金属的浸出速率非常快;浸出时间延长有助于铁的沉淀分离;样品粒度和浸出参数控制是回收金属价值的关键因素,当温度高于40℃时不利于有价金属的提取。

BGRIMM对二氧化硫还原酸浸法提取镍钴铜进行了全流程扩大连续试验^[27-28],试验规模为日处理100 kg矿石。连续浸出液中元素的分离工序包括:1)萃取剂Lix84选择性萃取铜;2)电解废液反萃负载铜的有机相获得硫酸铜溶液;3)硫酸铜溶液电积得到阴极铜;4)铜萃余液经硫化沉淀获得镍钴混合硫化物;5)镍钴混合硫化物采用加压酸浸、净化除杂、萃取剂C272分离镍钴,得到硫酸镍与硫酸钴的溶液;6)硫酸镍与硫酸钴的溶液分别经电解沉积得到产品电镍、电钴。全流程的金属回收率分别为:钴95.2%、镍95.7%、铜73.7%、锰97.5%。

3.3 熔炼法提取镍钴铜

熔炼法工艺是先将多金属氧化矿中的镍钴铜熔炼为合金,然后进行分离回收。它基于大洋多金属氧化物中镍钴铜有价金属主要以氧化物形态存在,在高温下能被碳还原,由于Co、Cu、Ni、Fe的氧化物在高温下稳定性较差,在712℃下即可用碳将其还原至金属态形成合金,而氧化锰相对稳定,被碳还原的理论温度高达1420℃。因此,通过控制还原剂用量和还原温度可以选择性地还原Co、Ni、Cu的氧化物成为金属态,而氧化锰则与矿物中的二氧化硅反应造渣,实现合金相与渣相的分离^[29]。

毛拥军等^[30]研究了海底多金属氧化矿选择性还原熔炼工艺,在高温下将海底多金属氧化矿中的有价金属镍钴铜熔炼成合金,锰形成富锰渣。试验结果表明,还原熔炼温度在1420℃左右、加入矿石量75%的焦炭时即可获得镍钴铜合金。经14炉次的试验,获得了优化的还原熔炼条件,在此条件下金属的回收率分别为:铜98.3%、钴98.6%、镍98.4%、锰96.2%。

ABRAMOVSKI等^[31]详细研究了还原熔炼的整个工艺流程,包括火法还原熔炼和湿法分离。火法阶段是将有价金属选择性还原为FeCuNiCoMn合金,以及将锰和亚铁氧化物转变为渣相,随后进一步处理以获得硅锰合金。结核成分为:24.0% Mn、5.75% Fe、1.11% Ni、1.04% Cu、0.12% Co,在723 K干燥后并在1723~1773 K内还原熔炼后,产出的合金成分为(%):Cu 12.07、Ni 12.81、Co 1.33、Fe 65.9、Mn 5.33、C 1.07、P 0.97、其它0.54。合金湿法冶金流程包括:1)合金两段硫酸浸

出;2)浸出渣加压浸出铜;3)硫化物沉淀浸出液中的镍和钴;4)铜和硫化镍加压浸出;5)Cyanex 272 镍钴分离。全流程铜、镍、钴的回收率分别为89.9%、83.4%、84.2%。

为了降低还原熔炼法的能耗,ZHAO等^[32]研究了大洋多金属结核低温固态还原熔炼工艺。在优化的工艺条件下(还原温度1100℃、还原时间2.5 h、CaF₂ 4%、无烟煤7%、SiO₂ 5%、FeS 6%),多金属结核中的有价金属可以选择性地还原为金属状态,只有一小部分锰被还原为金属,然后采用磁选工艺可将结核中的有价值金属回收为精矿。多金属结核中80%以上的有价金属(Ni、Co、Cu、Fe)富集在磁选精矿中,精矿产量在10%~15%,精矿中Ni、Co、Cu、Mn和Fe的回收率分别为86.48%、86.74%、83.91%、5.63%和91.46%。

4 深海多金属氧化矿中提取锰

4.1 浸出渣中锰的回收

氨浸渣中的锰主要以新生的碳酸锰形式存在,BGRIMM研究了硫酸铵浸出氨浸渣中的锰工艺。在浸出温度90℃、硫酸铵浓度2 mol/L、液固比4:1、吨渣硫酸用量60 kg、浸出时间2 h条件下,锰的浸出率可达98.2%,氨浸渣中锰的浸出化学反应过程主要是将碳酸锰转变为可溶的硫酸锰,同时将氨浸渣中的铁、硅等杂质元素抑制在渣中。浸出液成分简单,主要含锰和镍钴元素。在pH 5.0~5.2内采用硫化沉淀可回收浸出液中的镍钴,同时能获得净化后的硫酸锰溶液,当S/(Co+Ni)摩尔比为3时,镍钴沉淀率分别为91.3%、96.4%。净化后的硫酸锰溶液在25~35℃、pH约7.0条件下用碳铵沉淀锰元素,可获得优质的碳酸锰产品,锰沉淀率可达99.9%。该工艺优点是能够实现浸出剂硫酸铵的再生和循环应用。

BGRIMM同时也开发了选矿分离氨浸渣中的锰新工艺。开展了新工艺的条件试验、开路试验及闭路试验等研究并获得了最佳的选矿分离锰参数。试验结果表明,氨浸渣采用一粗两扫三精作业进行闭路试验,可以获得锰品位30.17%、锰回收率74.70%、锰铁比6.36、磷锰比0.0036的锰精矿,锰精矿产率为57.72%。

4.2 浸出液中锰的回收

从深海多金属氧化矿的浸出液中分离锰有沉淀法、加压法及蒸发结晶法。

NATHSARMA等^[33]研究了沉淀法回收锰,即

通过空气/氧气将溶液中的锰氧化为不可溶的二氧化锰沉淀。试验结果表明,在浸出液中配入硫酸铵溶液后,在不同的空气/氧气流速下,在6 h内可从高锰和低锰的溶液中将锰沉淀出来。锰沉淀率随时间、空气/O₂的量增加而增加。当空气流速为30 L/min时,高Mn溶液中Mn的沉淀率最高,达99.9%,当O₂流速为10 L/min时,Mn的沉淀率为99.2%。在空气和O₂流速分别为10和5 L/min时,低锰溶液中锰的沉淀率分别为57.2%、97.2%。在5 L/min的O₂流速下能获得更高的Mn沉淀率。

海金联IOM根据高温高压条件下锰溶解度低的特点研究了加压方法回收溶液中的锰。其工艺为:溶液预热到353 K左右,然后在433~463 K下在高压釜中沉淀MnSO₄·H₂O晶体,获得的硫酸锰晶体在煅烧炉高温分解为氧化锰,锰的回收率为96.6%^[31]。该工艺根据市场情况可以生产MnO、MnO₂或其他具有商业价值的锰氧化物。

BGRIMM根据硫酸锰溶解度在温度超过100℃时会急剧降低的特征,进行蒸发结晶回收锰的研究。在蒸发浓缩温度120℃即可得到纯净的MnSO₄·H₂O晶体,锰品位27.95%(其中含水约13.8%)。将硫酸锰结晶中混入7%的无烟煤在800℃煅烧,可获得二氧化锰产品,产生的气体二氧化硫可作为还原剂返回浸出工序,实现硫的循环利用。

4.3 熔炼渣中锰的回收

熔炼渣中富集了锰结核中的大部分锰、铁等元素,可以作为制备锰铁合金的原料。SOMMERFELD等^[34]用软件模拟了富锰渣渣制备锰铁合金,并对模拟结果进行了验证试验。验证试验在小型电弧炉中进行,富锰渣与CaO、SiO₂及粒度1~5 mm的焦炭等辅料混合,然后用石墨电极加热到1500℃进行熔炼试验。试验结果表明,还原熔炼60 min后所有焦炭已与富锰渣反应,锰铁合金中的锰含量大于78%。

5 深海多金属氧化矿中提取钼、稀土及铂

5.1 钼的提取

BGRIMM研究了铵浸工艺中钼的提取。在氨浸过程中,钼被浸出进入浸出液中,当采用萃取剂Lix984从浸出液中分离出铜和镍后,钼与钴一起进入萃余液中。根据萃余液中钼与钴的沉淀pH不同,通过控制蒸氨后液的pH可以将钴与钼分离。试验结果表明,当蒸氨后液pH控制在小于7.1时,

约87.5%的钼会随钴一起沉淀析出,当蒸氨后液的pH大于9.8时,溶液中约99.9%的钴沉淀析出,几乎全部的钼仍留在溶液中,此时溶液中钼约50 mg/L,采用萃取法可以分离出单独的钼产品。

PARHI等^[35]研究了从含0.505 kg/m³ Mo(VI)、0.212 kg/m³ Fe(III)、12.08 kg/m³ Cu(II)、2.012 kg/m³ Co(II)、15.16 kg/m³ Ni(II)的锰结核酸浸液中回收钼。钼回收过程分两个步骤进行:1)使用萃取剂Alamine 304-1从浸出液中萃取Mo(VI);2)反萃液通过结晶和热分解制备MoO₃。在溶剂萃取试验中,研究了接触时间、pH、萃取剂浓度等对钼萃取的影响及钼的反萃,获得了钼分离的合适条件。萃取优化条件为10%(体积百分数)的Alamine 304-1、平衡pH=1.62、A/O=12/1,萃取后负载有机相中含大约6.05 kg/m³ Mo(VI)。反萃条件为A/O=1/16、5 mol/L NH₄OH+2.5 mol/L (NH₄)₂CO₃,反萃液中钼含量为96.79 kg/m³,从反萃液中结晶出多钼酸铵(Mo)后再在400℃下热分解,即可获得纯度为99.9%的三氧化钼。

5.2 稀土的回收

深海多金属氧化矿中主要赋存在铁锰氧化物和磷灰石矿物中,在氨浸法、熔炼法工艺中大部分稀土富集到渣中,在酸浸法工艺中大部分稀土进入溶液中。在主工艺不变的前提下,分离深海多金属氧化矿中稀土时均需将稀土元素转入溶液中,才能与其它元素进行分离。因此氨浸法与熔炼法分离稀土前需先将稀土浸出到溶液中再进行分离,酸浸法中大部分稀土进入溶液中,可以直接进行分离。

PARHI等^[36]研究了从多金属结核浸出液中萃取分离稀土。浸出液成分为0.094 g/L总稀土、0.23 g/L Mn、0.697 g/L Cu、0.2 g/L Fe、0.01 g/L Co、0.735 g/L Ni,浸出液萃取稀土前先用Ca(OH)₂调pH到3.95除铁,然后进行了萃取对比试验,研究了三种有机萃取试剂(D2EHPA、PC88A、Cyanex 272)对稀土的萃取特性。根据试验结果,三种萃取剂对稀土的萃取能力顺序为:D2EHPA>PC88A>Cyanex 272。平衡水相pH高有利于稀土的萃取,但为了保证其它元素与稀土一起被萃取,优化的平衡水相pH为2.21。研究了D2EHPA萃取分离稀土的工艺流程,在A/O=12/1、萃取级数3级、pH_e=2.21条件下绘制了萃取等温线图,结果表明,用0.8 mol/L D2EHPA萃取分离稀土时需六级逆流萃取。反萃稀土使用HCl溶液,在4 mol/L HCl、

A/O=1/5 条件下需三级逆流反萃,反萃液中稀土为 5.6 g/L。

5.3 铂族元素的回收

目前,大部分学者对深海多金属氧化矿中铂族元素的研究主要集中在空间分布特征、形成机制、分布特征、富集因子、标准化模式、来源等方面^[37-40]。关于铂族元素回收工艺国内外的研究文献较少,仅毛拥军等^[41]研究了富钴结壳在熔炼过程中铂元素的走向。在最佳工艺条件:配焦量 9.20%、还原时间 1 h、还原温度 1 450 ℃、分离时间 0.5 h,金属铂在合金中能富集约 7 倍,含量达 2.1 g/t。

6 深海多金属氧化矿提取冶金技术的发展趋势

随着不可再生的陆地矿产资源正在走向枯竭,海洋矿藏作为人类获取战略性资源的重要区域,已越发受到各国的高度重视。随着部分海底资源陆地选冶已经有一定的技术储备,未来海底资源综合利用发展方向将沿着能否将选冶技术部分移至于海上进行,从而降低选冶和运输成本,同时无害尾渣直接填埋至海底采矿区域,减少对陆地的影响。海上选冶、短流程快速选冶将是深海资源实现商业开发的关键因素。

由于深海资源距离陆地远,含水多,有价元素品位低,开发难度大,尽管陆地选冶工艺已有相关研究并取得了一些进展,但陆地选冶工艺与设备在海洋复杂多变的环境(狂风、巨浪、海冰、高压、腐蚀等)能否适应,还处于未知阶段,而且海上选冶不仅需要高效率,同时设备应占地面积小,空间高度等都需与采矿船相匹配,未来海底资源海上选冶技术势必向着绿色短流程方向发展,选冶加工工艺必然向海底预抛尾、船上选冶、快速选冶、低能耗、绿色、低成本、智能控制的方向发展,对选冶装备、自动化、分析检测、船舶装备等多个专业的要求也将非常严苛。

深海多金属氧化矿中还伴生丰富的稀有元素,如稀土、钼、磷、钛、碲等,在常规选冶流程中对其进行综合回收利用,能显著提升富钴结壳矿的经济价值,降低资源开发成本。

参考文献

- [1] 于森,邓希光,姚会强.世界海底多金属结核调查与研究进展[J].中国地质,2018,45(1):29-38.
YU M, DENG X G, YAO H Q. World seabed polymetallic nodules survey and research progress[J]. Chinese Geology, 2018, 45(1): 29-38.
- [2] 韦振权,何高文,邓希光.大洋富钴结壳资源调查与研究进展[J].中国地质,2017,44(3):460-472.
WEI Z Q, HE G W, DENG X G. Investigation and research progress of ocean cobalt-rich crust resources[J]. Chinese Geology, 2017, 44(3): 460-472.
- [3] AGARWAL J C, BEECHER N, HUBRED G L. New fix on metal recovery from sea nodules[J]. Engineering and Mining Journal, 1976, 177(12): 74-78.
- [4] AGARWAL J C, BARNER H E. Kennecott process for recovery of copper, nickel, cobalt and molybdenum from ocean nodules [J]. Mining Engineers, 1979, 31(12): 1704-1707.
- [5] SKARBO R R. Cobalt stripping from oxime solution; US3849534A[P]. 1974-11-19.
- [6] SKARBO R R, GALIN W E, NATWIG D L. Cobalt stripping from oximes; US3867506[P]. 1975-02-18.
- [7] SZABO L J. Recovery of metal values from manganese seep sea nodules using ammoniacal cuprous leach solution; US3983017[P]. 1976-09-28.
- [8] JIANG K X, FENG L Y, JIANG W. Study on the reductive leaching of the seabed Co-Mn polymetallic ore with CO and ammonia [C]//Alta 2016 Nickel-Cobalt-Copper Sessions, Perth, Australia, 2016.
- [9] PAIXDO J M M, AMARAL J C, MEMORIA L E, et al. Sulphation of Carajás manganese ore [J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1/2/3): 215-222.
- [10] DE BRUIJN T J W, SOERAWIDJAJA T H, DE JONGT W A, et al. Modeling of the reduction of manganese oxides with hydrogen [J]. Chemical Engineering Science, 1980, 35(7): 1591-1599.
- [11] JEREZ A, ALARIO M A. The reduction of pyrolusite in a hydrogen atmosphere[J]. Thermochim Acta, 1982, 58(3): 333-339.
- [12] ABD EI-GAWAD, H H, AHMED M M, EL-HUSSINY N A, et al. Reduction of low grade Egyptian manganese ore via hydrogen at 800-950 ℃ [J]. Open Access Library Journal, 2014, 1(4): 1-11.
- [13] LONG Y F, SU J, YE X J. Reduction-roast leaching of low grade pyrolusite using bagasse as a reducing agent[J]. Advanced Materials Research, 2013, 699: 28-33.
- [14] CHENG Z, ZHU G C, ZHAO Y N. Study in reduction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant [J]. Hydrometallurgy, 2009, 96(1/2): 176-179.
- [15] WELHAM N J. Activation of the carbothermic reduction of manganese ore[J]. International Journal of Mineral Processing, 2002, 67(1): 187-198.
- [16] ZHANG H Q, YU Y F, LU X S. Study on reducing

- roasting of suspending manganese oxide ore [J]. Minerals and Metallurgical Engineering, 2010, 30(4): 40-43.
- [17] JANA R K, PANDEY B D, PREMCHAND. Ammoniacal leaching of roast reduced deep-sea manganese nodules[J]. Hydrometallurgy, 1999, 53(1): 45-56.
- [18] MISHRA D, SRIVASTAVA R R, SAHU K K. Leaching of roast-reduced manganese nodules in NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ medium [J]. Hydrometallurgy, 2011, 109(3): 215-220.
- [19] ZHANG Y H, LIU Q, SUN C Y. Sulfuric acid leaching of ocean manganese nodules using phenols as reducing agents [J]. Minerals Engineering, 2001, 14(5): 525-537.
- [20] SU H F, WEN Y X, WANG F. Reductive leaching of manganese from low grade manganese ore in H_2SO_4 using cane molasses as reductant [J]. Hydrometallurgy, 2008, 93(3): 136-139.
- [21] HARIPRASAD D, MOHAPATRA M, ANAND S. Sulfuric acid leaching of low/medium grade manganese ores using a novel nitrogenous reductant- $\text{NH}_3\text{NH}_2\text{HSO}_4$ [J]. Journal of Mining and Metallurgy, 2013, 49(1): 97-106.
- [22] SUN W Y, SU S J, WANG Q Y. Lab-scale circulation process of electrolytic manganese production with low-grade pyrolusite leaching by SO_2 [J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 118-125.
- [23] NAYL A A, ISMAIL I M, ALY H F. Recovery of pure $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by reductive leaching of manganese from pyrolusite ore by sulfuric acid and hydrogen peroxide [J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100(3/4): 116-123.
- [24] AJA R, CASTELLANOS J, ALFONSO E. Study pressure acid leaching ferro-manganese concretions using pyrite as reductant [R]. CIPIMM, Technical report CIPIMM, 2009: 3-7.
- [25] TOROAB N, RODRÍGUEZ B F, ROJAS A. Leaching manganese nodules with iron-reducing agents: A critical review [J]. Minerals Engineering, 2021, 163(15): 1-13.
- [26] BKANUNGO S, PDAS R. Extraction of metals from manganese nodules of the Indian Ocean by leaching in aqueous solution of sulphur dioxide [J]. Hydrometallurgy, 1988, 20(2): 135-146.
- [27] 蒋训雄, 尹才乔. 常温常压条件下从大洋多金属结核硫酸浸出液中分离镍钴 [C]// 第三届湿法冶金国际学术会议论文集, 昆明, 1998: 94-96.
- JIANG X X, YIN C Q. Separation of nickel and cobalt from sulfuric acid leaching solution of ocean polymetallic nodules under atmospheric pressure [C]// Proceedings of the Third International Conference on Hydrometallurgy, Kunming, 1998: 94-96.
- [28] 尹才乔, 蒋训雄. 大洋多金属结核常压酸浸溶液的处理 [C]// 昆明: 第三届湿法冶金国际学术会议, 1998: 25-28.
- YIN C Q, JIANG X X. Treatment of solution from atmospheric acid leaching of ocean polymetallic nodules [C]// Proceedings of the Third International Conference on Hydrometallurgy, Kunming, 1998: 25-28.
- [29] 周向前, 刘志强. 大洋富钴结壳有价金属技术发展现状 [J]. 材料研究与应用, 2015, 9(2): 74-78.
- ZHOU X Q, LIU Z Q. Review of technologies development of valuable metals in ocean cobalt-rich crust [J]. Materials Research and Application, 2015, 9(2): 74-78.
- [30] 毛拥军, 屈曙光, 沈裕军. 还原熔炼大洋多金属结核 [J]. 矿冶工程, 1998, 18(2): 42-45.
- MAO Y J, QU S G, SHEN Y J. Reduction smelting of ocean polymetallic nodules [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1998, 18(2): 42-45.
- [31] ABRAMOVSKI T, STEFANOVA V P, CAUSSE R. Technologies for the processing of polymetallic nodules from clarion clipperton zone in the Pacific ocean [J]. Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2017, 52(2): 258-269.
- [32] ZHAO F, JIANG X X, WANG S D. The recovery of valuable metals from ocean polymetallic nodules using solid-state metalized reduction technology [J]. Minerals, 2020, 10(20): 1-15.
- [33] NATHSARMA K C, ROUT P C, SARANGI K. Manganese precipitation kinetics and cobalt adsorption on MnO_2 from the ammoniacal ammonium sulfate leach liquor of Indian Ocean manganese nodule [J]. Hydrometallurgy, 2013, 133: 133-138.
- [34] SOMMERFELD M, FRIEDMANN D, KUHN T. "Zero-waste": A Sustainable approach on pyrometallurgical processing of manganese nodule slags [J]. Minerals, 2018, 8: 544-556.
- [35] PARHI P K, PARK K H, KIM H I. Recovery of molybdenum from the sea nodule leach liquor by solvent extraction using Alamine 304-I [J]. Hydrometallurgy, 2011, 105: 195-200.
- [36] PARHI P K, PARK K H, NAM C W. Liquid-liquid extraction and separation of total rare earth (RE) metals from polymetallic manganese nodule leaching solution [J]. Journal of Rare Earths, 2015, 33(2):

- 207-213.
- [37] 何高文,孙晓明,杨胜雄. 东太平洋CC带多金属结核的铂族元素(PGE)地球化学[J]. 矿床地质, 2006, 25(2):164-174.
- HE G W, SUN X M, YANG S X. Platinum group elements(PGE) geochemistry of polymetallic nodules in CC zone, east Pacific Ocean[J]. Mineral Deposits, 2006, 25(2):164-174.
- [38] 王彦美,张伙带,刘季花. 麦哲伦海山区采薇海山富钴结壳伴生有用元素含量变化及空间分布特征[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2016; 36(2):65-74.
- WANG Y M, ZHANG H D, LIU J H. Abundances and spatial distribution of associated useful elements in Co-rich crusts from Caiwei sea mountin Magellan seamounts [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2016, 36(2):65-74.
- [39] 任江波,何高文,姚会强. 西太平洋海山富钴结壳的稀土和铂族元素特征及其意义[J]. 地球科学:中国地质大学学报, 2016, 41(10):1745-1767.
- REN J B, HE G W, YAO H Q. Geochemistry and significance of REE and PGE of the cobalt-rich crusts from West Pacific Ocean seamounts[J]. Earth Science: Journal of China University of Geosciences, 2016, 41(10):1745-1767.
- [40] 王彦美,张伙带,刘季花. 麦哲伦海山区维嘉平顶海山群富钴结壳伴生有用元素空间分布特征[J]. 地质评论, 2017, 63(4):1064-1078.
- WANG Y M, ZHANG H D, LIU J H. The spatial distributions of the associated useful elements in Co-rich crusts from Weijia Guyots in Magellan Seamounts[J]. Geological Review, 2017, 63(4):1064-1078.
- [41] 毛拥军,沈裕军. 大洋富钴结壳中有价金属的火法富集研究[J]. 中国锰业, 2000, 18(3):31-33.
- MAO Y J, SHEN Y J. Pyroconcentration of valuable metals in ocean cobalt-rich crusts[J]. China Manganese Industry, 2000, 18(3):31-33.