

# 稀盐酸浸提海洋锰结核中有价金属<sup>①</sup>

郭学益 张多默 刘志宏 葛荣德 陈慧光  
(中南工业大学有色冶金系, 长沙 410083)

**摘 要** 对在稀盐酸中以黄铁矿作还原剂的太平洋锰结核浸出过程进行了研究, 探讨了黄铁矿与锰结核的质量比( $R$ )、初始盐酸浓度、液固比( $L/S$ )和浸出温度等诸因素对锰结核中有价金属元素 Cu、Ni、Co、Mn 及 Fe 浸出的影响。结果表明, 当  $R$  为 0.3,  $C_{\text{初}}(\text{HCl})$  1.5 mol/L,  $L/S$  10:1, 90℃及浸提 90 min 的情况下, Cu、Ni、Co、Mn、Fe 浸出率分别为 95.77%、93.80%、96.80%、89.09%、49.06%; 而当  $C_{\text{初}}(\text{HCl})$  为 1.0 mol/L, 其它条件相同, 金属提取率分别为 91.84%、89.60%、86.67%、80.83%、0.63%。锰结核原料中 Si、Al 等杂质元素浸出后存留在浸出渣中。

**关键词** 湿法提取 锰结核 黄铁矿

海洋锰结核由于富含 有价金属 Cu、Ni、Co、Mn 等而作为人类未来潜在资源, 已吸引了越来越多的冶金工作者进行研究和开发。由锰结核特殊的物理和化学性质以及矿物学特性, 决定了湿法冶金处理是比较适宜的途径。为了将海洋锰结核中的锰与有价金属铜、镍、钴同时回收, 并获得高的金属浸出率以及有利于后续阶段的处理, 采用盐酸氯化物浸出体系是比较适宜的。

美国 Deepsea Venture 公司开发的浓盐酸提取工艺, 虽可有效浸取锰结核, 但并不理想, 如大量杂质的一同溶出<sup>[1]</sup>, 浸出过程有氯气逸出。因而探索稀盐酸溶液中锰结核浸出行为的研究日趋活跃。本研究利用自然界广泛存在的黄铁矿作为还原剂, 探索太平洋锰结核中有价金属在稀盐酸溶液中的浸出效果, 试图寻找一条新颖的全湿法处理锰结核工艺。

## 1 实验

锰结核样品取自太平洋 C—C 区(北纬 12°03′, 东经 139°26′), 其主要化学成分如表 1 所示。

表 1 锰结核矿样的主要化学成分

| 元素   | Mn    | Fe    | Cu   | Ni   | Co   |
|------|-------|-------|------|------|------|
| 含量/% | 23.01 | 11.03 | 0.52 | 0.83 | 0.28 |

黄铁矿样品由湖南省地质博物馆提供, 化学成分为 Fe 45.72%、S 49.33%。

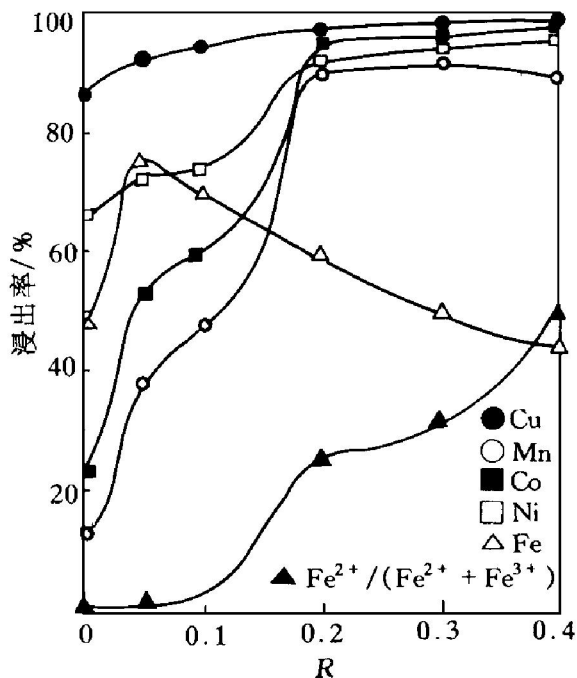
浸出实验在三颈烧瓶中进行, 首先将风干的锰结核样品及黄铁矿分别磨至-100 目和-200 目。量取一定体积和浓度的盐酸, 倒于三颈烧瓶中, 在 DF—100 恒温磁力搅拌器上加热到预定温度后, 加入按配比称量好的锰结核及黄铁矿样品, 恒温搅拌。浸出完毕, 过滤, 洗涤, 将滤液定容至 500 mL 容量瓶中, 取样分析。其中 Cu、Ni、Co 含量用原子吸收光谱测定, Mn、Fe 采用化学方法分析。

## 2 结果及讨论

实验首先考察了  $R$  (黄铁矿质量/锰结核质量) 对浸出过程的影响, 结果见图 1。

由图 1 可以看出, 随着  $R$  的增加, 金属浸出率升高, 如当  $R$  由 0 至 0.05 时, Cu、Ni、Co、Mn 的浸出百分数增加很多, 表明黄铁矿是有效的还原剂。浸出过程是在 1.5 mol/L 初

① 收稿日期: 1996-10-25; 修回日期: 1997-01-21 郭学益, 男, 30 岁, 博士后

图1 矿样配比  $R$  对金属浸出率的影响

温度 90 °C; 时间 90 min;  $C_{\text{初}}(\text{HCl})$  1.5 mol/L; L/S 10:1

始盐酸浓度下进行, 浸出终点 pH 值约为 1.0, 在该浸出条件下热力学分析表明黄铁矿中的硫将进一步氧化生成  $\text{SO}_4^{2-}$  或  $\text{HSO}_4^-$ 。这样理论上推算  $R$  为 0.05 即可。但从实验结果看,  $R$  为 0.05 时, 反应 90 min 后, 锰的浸出率仍不到 40%。这可作如下解释: 因为锰结核中的二氧化锰和黄铁矿同属于固体, 一般来说, 难于在溶液中直接接触进行反应。实际上锰结核所含的铁及黄铁矿中的铁进入溶液后, 对过程起着催化作用。但是与  $\text{FeCl}_2$  还原  $\text{MnO}_2$  相比较, 黄铁矿还原  $\text{FeCl}_3$  是一个缓慢步骤<sup>[2]</sup>, 即表明就整个过程而言, 黄铁矿的氧化是受速度控制, 所以浸出过程需加入理论量的 4~6 倍黄铁矿。当  $R$  在 0.2~0.3 范围内, 锰结核中的锰基本被浸出, 再进一步增加黄铁矿的加入量已没有必要。铁(锰结核和黄铁矿二者中的铁总量)的溶解率随  $R$  升高而下降, 但实际上溶解的铁绝对量是增加的。 $\text{Fe}^{2+}/(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$  随  $R$  而升高, 表明随着  $\text{FeS}_2$  加入量增多, 锰结核中的  $\text{MnO}_2$  基本分解完毕后, 亚铁离子能在溶液中较稳定存在。

当  $R = 0$  即未加入黄铁矿时, Mn、Ni、Co、Cu 的浸出率分别达 11.73%、60.20%、

23.67%、85.38%, 这是由于反应:



导致锰结核中  $\text{MnO}_2$  结构的破坏, 使相当量的 Ni、Co、Cu 浸出, 而其中 Ni 和 Cu 浸出率较高, 这与它们在锰结核中的存在形式有关<sup>[3]</sup>, Kanungo<sup>[4]</sup>等在研究印度洋锰结核在稀盐酸中的浸出行为时亦发现了同样的现象, 并认为可优先选择性地提取铜及镍。

初始盐酸浓度对锰结核浸出效果如图 2 所示。酸度升高, 有利于锰结核中金属元素的浸出, 但从铜的浸出结果看酸度对铜的提取影响似乎不太显著, 说明铜浸出不受  $\text{H}^+$  扩散控制。但酸度对 Mn、Co、Ni 有较大影响, 这主要是因为高酸度利于锰结核的还原溶解使 Mn、Ni、Co 一同浸出。

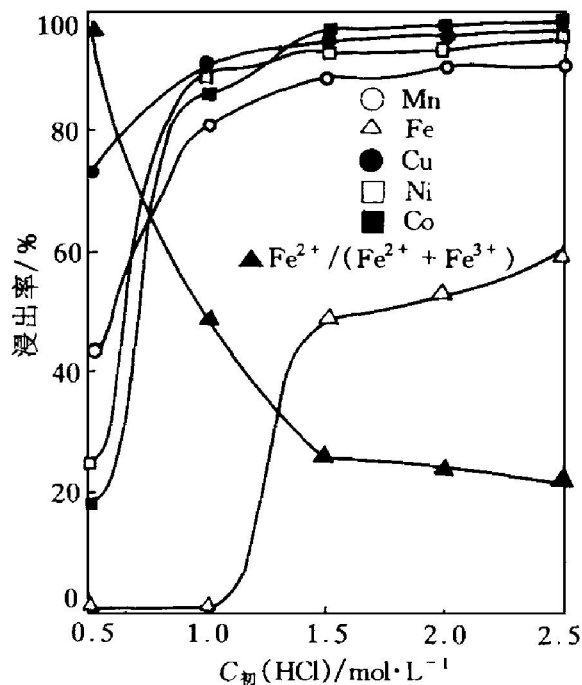


图2 初始盐酸浓度对金属浸出率的影响

温度 90 °C; 时间 90 min;  $R$  0.3; L/S 10:1

随着酸度的升高有价金属元素浸出率普遍升高, 如当  $C_{\text{初}}(\text{HCl})$  为 1.0 mol/L 时, Cu、Ni、Co、Mn 浸出率分别为 91.84%、89.60%、86.67%、80.83%; 而当  $C_{\text{初}}(\text{HCl})$  为 1.5 mol/L, 上述有价金属浸出率分别为 95.77%、93.80%、96.80%、89.09%。但带来不利的影响就是原料中的大量铁随有价元素一同溶解进入溶液, 这样无疑增加了后续阶段除铁的困

难。

令人惊奇的是,当初始盐酸的浓度分别在 1.0 mol/L 和 1.5 mol/L 时,铁的浸出率相差很大,前者铁浸出百分率几乎为零,而后者铁溶解率陡升。热力学分析及实验证明:当初始盐酸浓度为 1.0 mol/L 时,由于浸出过程的进行导致 pH 值升高,浸出终点 pH 达 2.0~3.5 范围,这样浸出初期溶解的铁(III)离子重新沉淀。该种情况下,可以达到选择性浸出 Mn、Cu、Ni、Co 的目的而使铁进入渣中。而当初始盐酸浓度大于 1.0 mol/L 时,浸出终点时溶液中残留酸尚相当高,铁可以  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  形式存在于溶液中。

图 3 表示的是液固比即溶液矿浆密度的变化对金属浸出的影响,这里所指的液固比是仅指锰结核加入量对溶液体积而言。实验测定了 1.0 mol/L 和 1.5 mol/L 两种初始盐酸浓度下液固比变化的情形,结果具有共同点的就是不论初始酸度为多少,在高液固比时有价金属浸出率几乎相近,而在低液固比下,金属浸出率相对较低,可见溶液中的盐酸量对金属浸出影

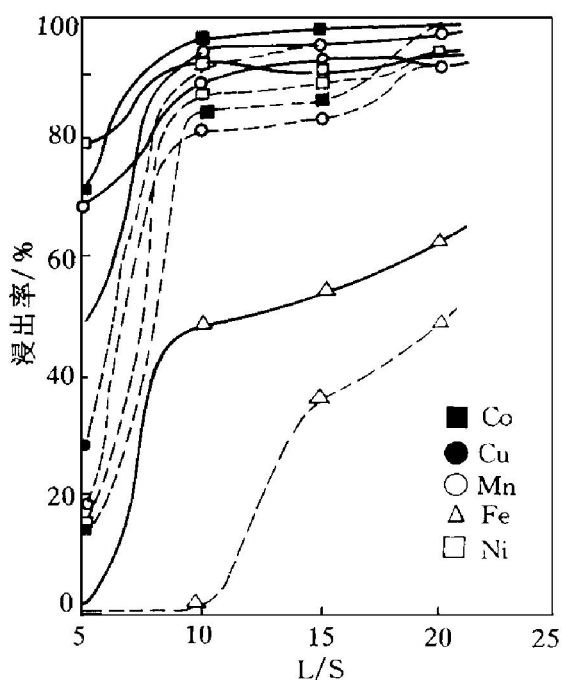


图 3 液固比的变化对金属浸出率的影响

温度 90 °C; 时间 90 min

实线— $C_{\text{初}}(\text{HCl}) = 1.5 \text{ mol/L}$ ,

虚线— $C_{\text{初}}(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$

响很大。综合考虑,取浸出液固比 10:1 是比较可行的。这时从图 2 和图 3 不难发现,在初始盐酸浓度 1.5 mol/L 时,Cu、Ni、Co、Mn 浸出率均高于 90%,但此时约有近 50% 的铁溶解,该情形为非选择性浸出。

温度对浸出过程影响显著。若浸出在常温下进行,则速度十分缓慢,浸出率较低;随着温度升高,浸出率呈明显上升趋势。温度达到 80~90 °C 时,Cu、Co、Ni、Mn 的浸出率均在 90% 以上。硅、铝等杂质元素是构成锰结核中脉石的主要成分。对 90 °C, 1.5 mol/L 初始 HCl 盐酸浓度情况下所得溶液成分进行分析,发现溶液中 Si、Al 含量甚微,这可能与这些元素在结核中的特定存在形式有关<sup>[1]</sup>。

用铂电极和甘汞电极连接数字电压表测定了几种溶液矿浆电位的变化,结果示于图 4。

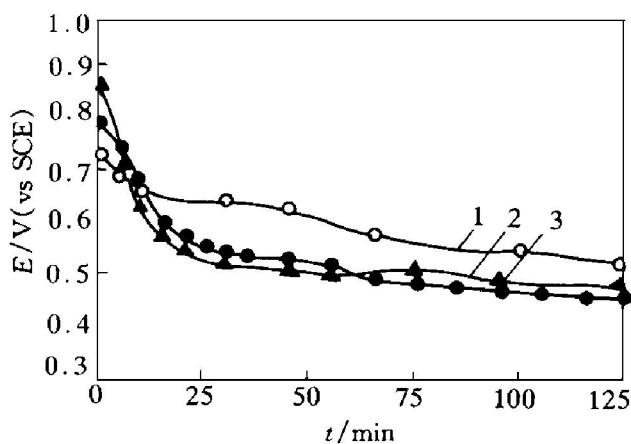


图 4 溶液矿浆电位随时间变化

1— $C_{\text{初}}(\text{HCl}) = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $\theta = 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

2— $C_{\text{初}}(\text{HCl}) = 1.5 \text{ mol/L}$ ,  $\theta = 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ;

3— $C_{\text{初}}(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol/L}$ ,  $\theta = 90 \text{ }^{\circ}\text{C}$

由图 4 可以发现在高初始盐酸浓度下,温度较高时溶液初始电位高,但电位下降快,表明浸出速度快。温度似乎比酸度高更能影响浸出速度。曲线变化趋势显示前 30 min 溶液矿浆电位下降快,表明这段时间浸出速度快,某些元素如铜在这段时间已基本浸出完全,而随着时间的延续,电位变化不再显著,浸出速度趋于平缓。

图 5 为 90 °C、1.5 mol/L 初始盐酸浓度的情况下浸出渣样的扫描电镜二次电子显微照片

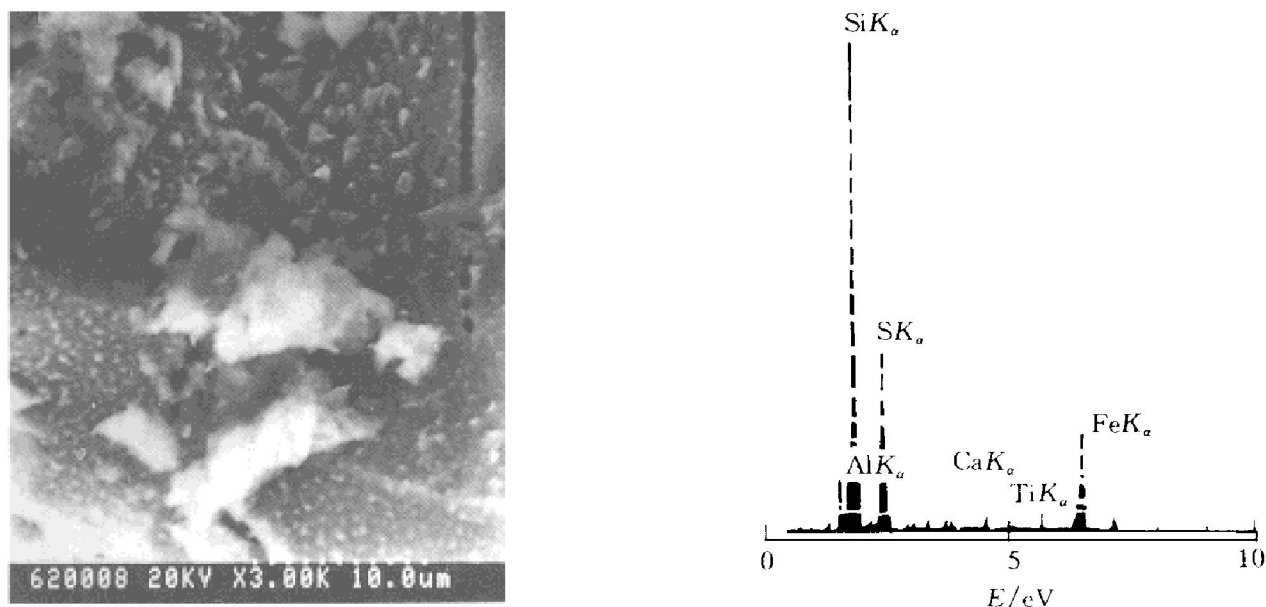


图5 浸出渣样扫描电镜分析结果

及面扫描 EDAX 能谱图。结果表明浸出渣中含有大量的硅及铝等杂质,这无疑是锰结核浸出的残留物。

#### 参考文献

1 Fuerstenau D W, Han K N. Mineral Processing & Technol-

gy Review, 1983, 1: 1~ 83.

2 Kanungo S B, Jena P K. Hydrometallurgy, 1988, 21: 45~ 58.

3 鲍根德. 中国科学, B 辑, 1991: 970~ 978.

4 Kanungo S B, Jena P K. Hydrometallurgy, 1988, 21: 23~ 29.

## EXTRACTION OF VALUABLE METALS FROM OCEAN NODULE IN DILUTE HCl

Guo Xueyi, Zhang Duomo, Liu Zhihong, Ge Rongde, Chen Huiguang

*Department of Nonferrous Metallurgy,*

*Central South University of Technology, Changsha 410083*

**ABSTRACT** The leaching of pacific ocean nodule was conducted in dilute HCl by pyrite as reductant. Some factors, for example pyrite/ nodules ratio in mass(  $R$  ), initial HCl concentration, liquid to solid ratio(  $L/S$  ), the temperature for leaching etc were investigated on the extractions of valuable metals Cu, Ni, Co, Mn & Fe contained in nodule. The results indicated that in the condition of  $R$  0. 3,  $C(\text{HCl})$  1.5 mol/L,  $L/S$  10: 1 and leaching at 90 °C for 90 min, the extraction ratios of Cu, Ni, Co, Mn and Fe were 95. 77%, 93. 80%, 96. 80%, 89. 09% and 49. 06% respectively, whereas  $C(\text{HCl})$  1.0 mol/L and other conditions as above, the extraction ratios were 91. 84%, 89. 60%, 86. 67%, 80. 83% and 0. 63%. The Si and Al contained in nodules existed in the residues instead of dissolution.

**Key words** hydrometallurgy ocean nodule pyrite

(编辑 吴家泉)