

大洋锰结核资源的研究现状*

张云, 管永诗, 田玉珍

(中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州, 450006)

摘要:概述了大洋锰结核的结构构造、矿物组成和化学成份, 选冶加工试验研究的现状。

关键词:大洋锰结核; 资源; 冶炼加工; 开发利用

中图分类号:TD857+.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-0076(2000)06-0039-04

Current Status of Studies on the Oceanic Manganese Nodule

ZHANG Yun, GUAN Yong-shi, TIAN Yu-zhen

(Zhengzhou Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: This article briefly summarizes the structure, contents and composition of the oceanic manganese nodule and gives a reference of the current status of the researches in the flotation and extraction of the oceanic tubercular manganese.

Key words: oceanic manganese nodule, resource, extractive process, exploitation, utilization

0 前言

大洋锰结核广泛分布于世界各大洋底部, 根据其形态和成分的不同, 亦称之为多金属结核、锰团块、锰矿球和锰瘤等。其储量非常巨大, 据估计超过3万亿吨。仅太平洋的锰结核储量根据 Mero 和 Menard (1965 年) 估计就有 16000 多亿吨, 约含有 Mn 2000 亿吨、Co 30 亿吨、Ni 90 亿吨、Cu 50 亿吨, 它相当于陆地矿山中储有 Mn 的 200 倍、Co 的 3000 倍、Ni 的 600 倍、Cu 的 50 倍。最具有开采价值的富矿区为太平洋的克拉里昂和克里伯顿断裂带之间的区域, 锰结核远景储量达

150 亿吨, 而且仍以每年 1000 多万吨的速度增长。因此, 大洋锰结核是世界上潜在的巨大金属宝库。

大洋锰结核大部分赋存于水深 4000 ~ 6000m 的海底, 含有 70 多种元素, 其中锰含量达 17.4% ~ 28.07%, 铜、镍、钴平均品位为 1.00%, 1.30% 和 0.22%, 还含有 Mo、V、Zn、W、Ti、稀土及贵金属元素等, 总储量高出陆地总量的几十倍至上千倍。对于如此巨大的资源, 西方发达国家和一些发展中国家均不惜人力、物力和财力进行开发性试验研究, 我国从 80 年代开始亦对大洋锰结核的加工提取进行试验研究。

* 收稿日期: 2000-07-26

作者简介: 张云 (1958-), 女, 河南南阳人, 副研究员, 硕士, 主要从事矿产资源综合利用技术研究。
万方数据

1 锰结核的组成研究

大洋锰结核的物质组成特点是化学成分和矿物复杂,结核中含有七十多种元素,四十多种矿物;组成结核的矿物粒度极其微细(微米级、亚微米级和纳米级);矿物的结晶程度差,许多元素是以类质同象或隐晶质的形式存在的。因此,要彻底查清锰结核的矿物成份和结构构造还需要科学家们做许多工作。

结核中主要的锰矿物有钡镁锰矿、水羟锰矿和钠水锰矿三种,以钡镁锰矿为主,另有报道还有硬锰矿、软锰矿、纤锌矿、钾锰矿、水黑锰矿、复水锰矿、褐锰矿等。铁矿物主要是针铁矿和赤铁矿,另有报道还有纤铁矿、磁赤铁矿等;铜镍钴的独立矿物尚没有发现。脉石矿物主要是石英、钙十字沸石、伊利石、蒙脱石、高岭石等,另有报道还含有长石、辉石、角闪石、金红石、重晶石、榍石等。

锰结核的宏观构造主要有结核状构造,同心层状构造,层纹状构造,龟甲状裂纹构造,孔空状构造及多核连生构造等。结核的显微构造如:胶体聚沉构造、胶体聚结刷状构

造、脉状构造及交代构造等。这些构造分布在各层状构造带中,是由于结核在生长过程中物质分布不均造成的。

锰结核的核心和壳体原元素含量有很大的差别,核心中的 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 含量较低,其主要成分为 SiO₂、Al₂O₃ 及少量的钙镁氧化物。而 96%~98% 的 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 分布在壳层中,硅、铝、钙、镁氧化物也主要分布在壳层中。其分析结果如表 1。

表 1 锰结核核心及壳层多元素化学分析结果(%)

样品	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
核心	2.17	1.98	0.089	0.10	0.11
壳层	25.04	5.57	0.20	1.12	0.82
样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	
核心	51.54	16.41	3.43	2.15	
壳层	14.51	7.75	1.47	2.48	

锰结核的化学成分随其产地的不同而有明显的差异,一般认为太平洋结核的 Mn、Co、Ni、Cu 的含量明显高于其他地区,见表 2。

表 2 大洋不同地区的锰结核化学成分的平均值和极值(据 Cronan, 1974 年)

元素	大西洋			太平洋			印度洋		
	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值	平均值	最大值	最小值
Mn	16.18	37.69	1.32	19.75	34.60	9.87	18.03	29.16	11.67
Fe	21.2	41.79	4.76	14.29	32.73	6.47	16.25	26.46	6.71
Ni	1.0297	1.41	1.019	0.722	2.37	0.161	0.510	2.01	0.167
Co	0.309	1.01	0.017	0.381	2.58	0.052	0.279	1.04	0.068
Cu	0.109	0.884	0.022	0.366	1.97	0.034	0.223	1.38	0.029

2 锰结核金属提取的试验研究

世界和国科学家自 60 年代以来,对锰结核的金属提取进行了大量的研究;主要的提取方法有:熔炼浸出法、还原氨浸法、盐酸浸出法、加压硫酸浸出法、亚铜离子氨浸法;还原熔炼合金锈蚀法等等。

2.1 熔炼浸出法研究现状

熔炼浸出法是利用锰的氧化物生成自由能较高,难被还原成金属,而 Fe、Co、Ni、Cu 等氧化物结合态的金属较易被还原。利用这一差别,在一定的温度下,利用碳质还原剂的还原作用破坏 Mn、Fe 氧化物晶格,使 Fe、Co、Ni、Cu 还原成金属生成合金,而 Mn 由四价的氧化物还原成以二价(即 MnO)为主的

富锰渣,从而实现锰的分离与回收。

美国矿务局于80年代初把熔炼浸出法定为结核冶炼的五大流程之一,并对熔炼—硫化—加压硫酸氧化浸出法进行了半工业试验。俄罗斯亦进行过吨级规模的熔炼浸出结核矿的试验研究,以便回收结核中包括的Mn、Co、Ni、Cu四种有价金属。海金联于1988年在乌克兰进行了熔炼浸出法的半工业试验,最终得到铜粉、镍粉、钴粉及含Mn 78.4%的锰铁,全程金属回收率为: Mn 45% ~ 48%、Fe 95% ~ 97%、Co 80% ~ 84%、Ni 90% ~ 92%、Cu 88% ~ 90%。

法国的Gemonod研究组织于1989年进

行的熔炼硫化硫酸浸出工艺全流程金属回收率为: Mn 87%、Co 83%、Ni 95%、Cu 86%。并进行了年处理150万吨干结核熔炼浸出的经济性评价研究,表明熔炼浸出法税前内部收益率为15.4%,工业化前景可观。

日本对熔炼浸出法进行了较详细的研究,70年代日本住友金属公司进行了日处理一吨的结核熔炼半工业试验。80年代末期,日本金属采矿局为回收结核中Mn、Fe、Co、Ni、Cu五种金属而对包括熔炼硫化硫酸浸出法在内的五种冶炼方案进行了对比试验研究,并进行了经济指标比较,结果熔炼硫化硫酸浸出法方案最佳。

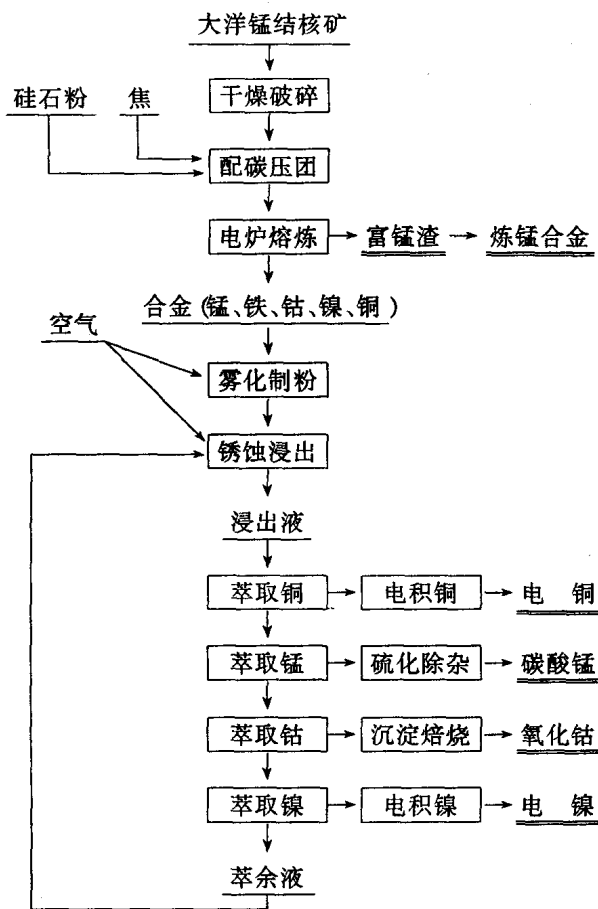


图1 熔炼—锈蚀—萃取工艺流程

2.2 熔炼浸出工艺的进展

在熔炼浸出法工艺的基础上,90年代中

万方数据

期,俄罗斯提出了熔炼合金用硫酸电化学浸出一水解沉铁—萃取分离流程,该工艺的优

点在于设备防腐较容易解决。

国内一些研究单位对熔炼浸出工艺亦进行了深入的研究, 尽管熔炼浸出法有许多优点, 但也有不足之处, 如能耗较高, 合金浸出需要耐压和耐腐蚀设备, 合金破碎困难等问题。为此国内长沙矿冶研究院于 80 年代提出了熔炼—锈蚀—萃取工艺流程, 解决了熔炼硫化浸出法所存在的问题, 熔炼—锈蚀—萃取工艺流程如图 1 所示。

长沙矿冶研究院于 1996 年对熔炼—锈蚀—萃取工艺进行了公斤级全流程试验, 同时回收 Mn、Fe、Co、Ni、Cu 五种金属, 回收率分别为 Mn97.68% (富锰渣形态为 95.52%, 碳酸锰形态 2.16%)、Fe96.16% (氧化铁形态)、Co95.23%、Ni96.49%、Cu94.21%。

熔炼浸出工艺, 熔炼—锈蚀—萃取工艺及熔炼硫化氯气浸出工艺的技术经济指标列于表 3。

表 3 不同熔炼浸出工艺的技术经济指标比较

冶炼工艺	工艺概况(℃)	主要设备	主要原材料	回收产品	回收率(%)
熔炼—锈蚀—萃取工艺	还原 900、熔炼 1420 锈蚀 85、常压	回转窑、电弧炉、锈蚀槽	焦炭、SiO ₂ 空气、稀酸	Ni、Cu、CaO Si-Mn、Fe ₂ O ₃	Ni96.49、Cu94.21 Co95.23、Mn97.68
熔炼硫化—氯气浸出工艺	还原 900、熔炼 1450 硫化 1450、浸出 100	回转窑、电炉浸出槽	焦炭、SiO ₂ 、CaO O ₂ 、硫磺、Cl ₂	Ni、Cu Si-Mn、Fe ₂ O ₃	Ni93、Cu87 Co80
熔炼硫化—加压硫酸浸出工艺	还原 900、熔炼 1450 硫化 1100、氧化 1350 浸出 150	回转窑、电炉高压釜	焦炭、CaO O ₂ 、硫磺 硫酸	Ni、Cu Si-Mn 或 Mn-Fe	Ni93 Cu87 Co80

3 结 语

随着陆地矿产资源的日趋枯竭和人类对海洋的认识日益深化, 大洋锰结核资源已成为全世界瞩目的二十一世纪战略资源, 目前, 美国等西方发达国家正利用已经形成的技术优势, 积极探索和研究大洋锰结核资源的勘探开发和冶炼加工技术, 在深海勘探领域保

持领先地位。我国人口众多, 资源和海域面积人均占有量远低于世界平均水平, 同是时还是铜、镍、钴、锰的消耗大国和资源贫乏国, 不论从经济效益或维护国家海洋权益及经济可持续发展的各个角度, 加强对大洋锰结核的研究, 开发国际大洋锰结核矿产资源对我国都具有重要的战略意义。

参考文献(略)

《云南冶金》2001 年征订启事

《云南冶金》创刊于 1972 年, 为学术性、普及性及技术经济性的技术类公开发行人物。获云南省第一、第二届科技期刊评比优秀奖。《云南冶金》热心服务于省内外不同层次的冶金矿业建设、生产、科研、管理、经济、营销人员, 大专院校相应专业师生和关心矿业的广大读者; 《云南冶金》刊登矿冶应用技术、冶金经济分析、管理与改革及县乡矿业实用技术等方面的文章, 以及人物介绍、产品广告等。

《云南冶金》为双月刊, 全年出版 6 期。2000 年改为国际流行大 16 开本。刊号: ISSN1006-0308; CN53-1092/TF。国内全年订价人民币 30.00 元

(包括邮费); 国外全年订价 24.00 美元。国内集体订阅: 订款从银行信汇。开户行: 工商银行昆明市五华支行; 帐号 25024922278。个人订阅: 订款及本信请寄: 650031 昆明市圆通北路 86 号; 昆明冶金研究院《云南冶金》编辑部; (电话: 0871-5153277; 传真: 0871-5151471)。可直接向编辑部索取订单。来信及汇款务请写明订阅《云南冶金》刊物用款、订阅份数、刊物投递邮政编码、地址、单位、姓名等。国内外发行: 同时委托“全国非邮发报刊订服务部”全权办理。邮政编码: 300211; 地址: 天津市寺泉集北里别墅 17 号; 电话及传真: 022-28202429。