

深海锰结核以煤代焦还原熔炼新工艺研究

彭俊, 周小舟, 沈裕军, 刘强, 钟山, 蔡云卓, 黄宗朋

(长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙, 410012)

摘要: 针对锰结核焦炭还原熔炼成本高、焦炭生产过程环境污染严重等问题, 作者提出了锰结核以煤代焦还原熔炼新工艺, 对减少锰结核冶炼环境污染、降低冶炼成本, 具有积极意义。以东北太平洋中部深海锰结核为原料, 对还原温度、还原时间、硅石加入量、无烟煤加入量对锰结核中Co、Ni、Cu、Fe、Mn回收率的影响进行了研究。结果表明: 500 g锰结核矿样加入60 g无烟煤粉、5 g硅石粉, 在1300°C下反应40 min, Co、Ni、Cu、Fe进入合金的回收率分别为99.49%、99.83%、98.59%、97.39%, Mn进入渣中的回收率为97.84%。

关键词: 深海锰结核; 以煤代焦; 还原熔炼

中图分类号: TF803 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096 (2021)

DOI: 10.11759/hyxx 20201209001

深海锰结核是一种富含价金属的大洋海底自生沉积物, 其中锰、铁、钴、镍、铜平均含量分别可达25.00%、5.00%、0.22%、1.30%和1.00%^[1,2]。深海锰结核资源极为丰富, 远景储量约3万亿t, 仅大平洋底蕴藏量就达1.7万亿t, 含锰4000亿t、镍164亿t、铜88亿t、钴58亿t, 总储量分别高出陆地相应储量几十到几千倍^[3,4]。此外, 锰结核每年还以1000万t~1500万t增量自生成, 无异于“取之不尽”^[5]。随着陆地可供开采资源日渐枯竭, 锰结核将成为人类获取价金属资源的重要来源, 开发利用锰结核是保障国家价金属资源的重要战略举措。

中国自20世纪80年代开始了锰结核的提取价金属研究, 探索出了十几种加工处理方法^[6-12], 其中还原熔炼法可将钴、镍、铜、铁富集于只占原矿质量的5%~15%的合金相中, 价金属富集比高, 同时锰进入渣中得到富集, 可直接用于制备锰硅合金或用于建材行业^[13]。但已报道的还原熔炼法均采用焦炭作为还原剂, 存在成本高、炼焦过程环境污染大等缺点, 加之中国炼焦煤的资源日渐贫乏, 制焦成本日趋增加, 亟待用新的环保型还原剂取代焦炭。作者用价格低廉的煤粉替代价格昂贵的焦炭, 开展以煤代焦还原熔炼锰结核的新工艺技术研究, 在节能降耗、降低生产成本、改善能源结构、减轻环境污染等方面具有直接的经济效益和社会效益。

1 实验

1.1 实验原料

所用锰结核来自德国BGR东北太平洋中部多金属结核勘探区, 其主要化学成分分析结果列于表1。

从表1可以看出, 锰结核化学成分复杂, 元素种类繁多, 其价金属元素主要为Mn 27.62%、Co 0.16%、Ni 1.25%、Cu 1.07%、Fe 4.90%, 此外还有Si、Al、Ca、Mg等。

锰结核XRD分析结果见图1所示。

收稿日期: 2020-12-09; 修回日期: 2021-03-16

基金项目: 中国大洋协会专项基金资助项目(JS-KTHT-2018-01)

[Foundation: Fund of China Ocean Mineral Resources R & D Association, No. JS-KTHT-2018-01]

作者简介: 彭俊(1987-), 男, 江西赣州人, 高级工程师, 主要从事稀有金属提取及分离研究, E-mail: pengjgy@163.com

表 1 锰结核主要化学成分（质量百分比/%）

Tab.1 Chemical composition of manganese nodules (mass fraction/%)

元素	Mn	Co	Ni	Cu	Fe	Ca	Mg	Al	Si
含量	27.62	0.16	1.25	1.07	4.90	1.66	1.93	2.32	5.12

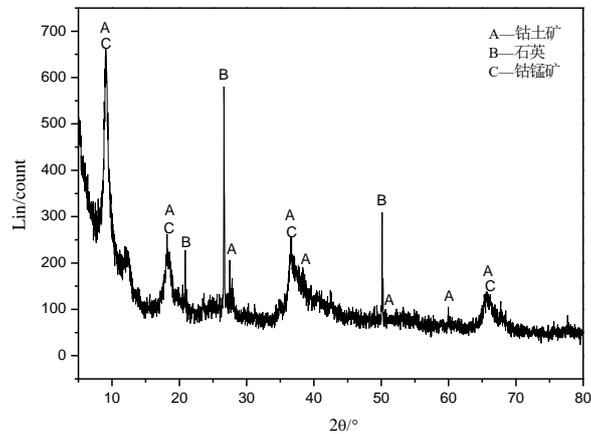


图 1 锰结核 XRD 图谱

A. 钴土矿; B. 石英 ; C. 钴锰矿

Fig.1. XRD patterns of manganese nodules

A. asbolite; B. quartz ; C. cobalt manganese ore

图 1 显示，锰结核主要物相为水合氢氧化锰和石英，其中水合氢氧化锰中部分锰被镍、钴以类质同相取代。针对类质同相的镍、钴，必须破坏水合氢氧化锰结构才能有效提取。实验采用还原熔炼破坏水合氢氧化锰结构，使其中的铜、钴、镍、铁优先被还原为金属进入合金相，而锰不被还原成金属进入渣相，进而实现锰与其他有价金属的有效分离。

1.2 实验过程

锰结核矿加入一定比例的无烟煤和硅石粉，混匀后放入刚玉坩埚中，置于内衬石墨坩埚的感应炉中，上部用石墨坩埚盖住避免进入空气影响还原气氛，通过控制电流和电压调节温度，用便携式测温仪检测熔浆温度，待升至指定温度时保温指定的时间，反应结束后待温度降至 300℃ 以下时取出刚玉坩埚，冷至 100℃ 以下时破碎，观察渣与合金分相情况，分别取渣和合金样分析其主要金属含量。

2 结果与讨论

2.1 熔炼温度对钴镍铜铁锰的影响

图 2 所示为还原熔炼温度对锰结核金属还原情况的影响。实验条件为：500 g 锰结核粉加入 60g 无烟煤粉和 5 g 硅石粉，在不同温度下反应 40 min。

从图 2 可以看出，当熔炼温度由 1 200℃ 升至 1 300 ℃ 时，Co、Ni、Cu、Fe 还原进入合金的回收率分别由 97.04%、98.10%、94.72%、85.50% 增至 99.74%、99.80%、98.51%、97.75%，Mn 进入渣中的回收率由 95.51% 降至 92.71%。之后继续升高温度，Co、Ni、Cu、Fe 回收率变化不大，Mn 回收率降至 66.96%。综合考虑，还原温度选 1 300℃。

2.2 还原时间对钴镍铜铁锰的影响

图 3 是还原熔炼时间对还原熔炼的影响。实验条件为：500 g 锰结核粉加入 60 g 无烟煤粉和 5 g 硅石粉，在 1 300 ℃ 下反应不同时间。

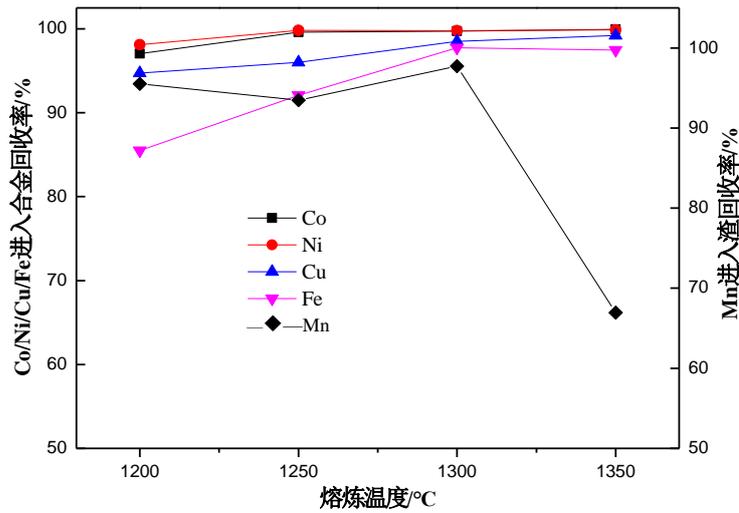


图2 熔炼温度对还原熔炼的影响

Fig.2. Effect of reduction temperature on reduction smelting

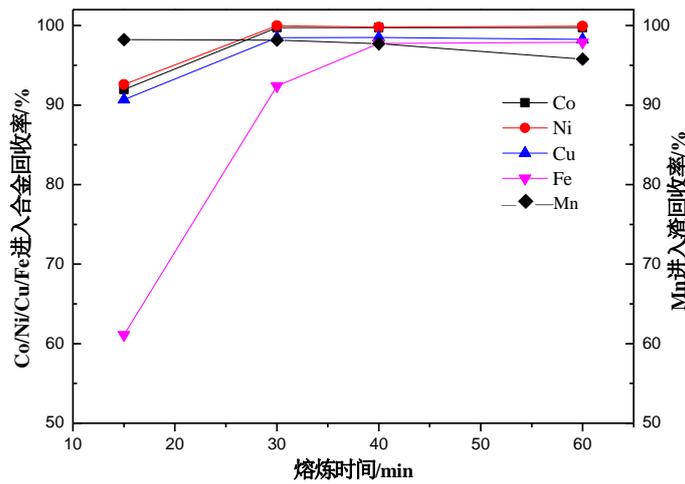


图3 还原熔炼时间对还原熔炼的影响

Fig.3. Effect of reduction time on reduction smelting

图3显示,当还原熔炼时间由15 min延长至40 min时,Co、Ni、Cu、Fe、Mn进入合金的回收率分别由91.96%、92.57%、90.68%、61.11%增至99.74%、99.80%、98.51%、97.75%,Mn进入渣的回收率由98.23%降至97.71%。之后继续延长时间,金属回收率基本不变。综合考虑,熔炼时间选40 min较合适。

2.3 硅石粉加入量对钴镍铜铁锰的影响

图4是硅石粉加入量对还原熔炼的影响。实验条件为:500 g 锰结核粉加入60 g 无烟煤粉和不同比例的硅石粉,在1300 °C下反应40 min。

从图4可以看出,当硅石粉加入量由0.5%质量百分比增至1.0%质量百分比的锰结核粉时,Co、Ni、Cu、Fe进入合金的回收率分别由99.10%、96.22%、98.17%、97.73%增至99.74%、99.80%、98.51%、97.75%,Mn进入渣中的回收率由92.21%增至97.71%。之后继续增加硅石粉用量,Co、Ni回收率降低,Fe、Mn回收率略有增加。因此,硅石粉以加入锰结核重量1.0wt%为宜。

2.4 无烟煤粉加入量对钴镍铜铁锰的影响

图 5 所示为无烟煤粉加入量对还原熔炼的影响。实验条件为：500 g 锰结核粉加入 5g 硅石粉和不同比例的无烟煤粉，在 1300℃ 下反应 40 min。

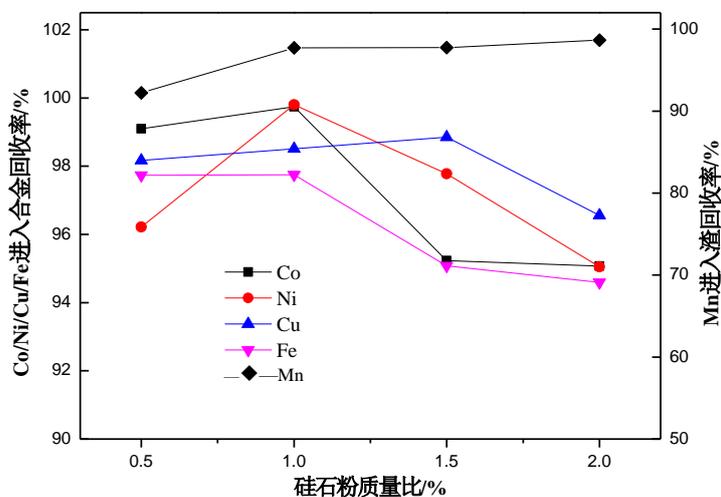


图 4 硅石粉加入量对还原熔炼的影响

Fig.4. Effect of silica content on reduction smelting of manganese nodules

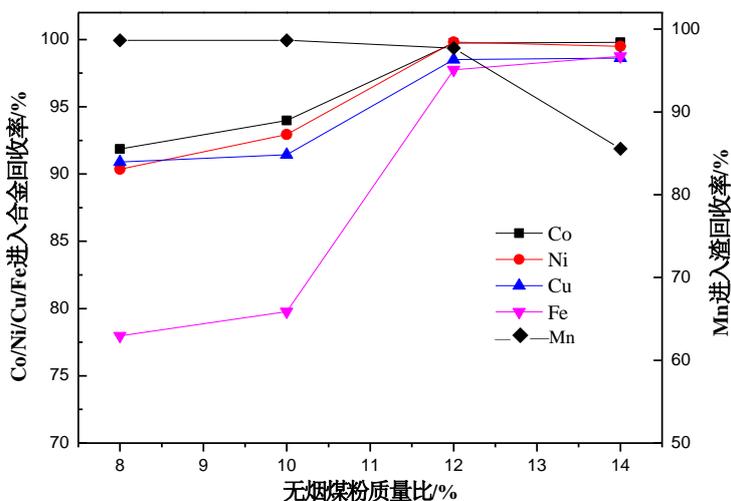


图 5 无烟煤粉加入量对还原熔炼的影响

Fig.5. Effect of anthracite content on reduction smelting of manganese nodules

图 5 显示，当无烟煤粉加入量由 8% 质量百分比增至 12% 质量百分比的锰结核粉时，Co、Ni、Cu、Fe 进入合金的回收率分别由 91.86%、90.36%、90.89%、77.97% 增至 99.74%、99.80%、98.51%、97.75%，Mn 进入渣中的回收率由 98.65% 降至 97.71%。之后继续增加煤粉，Co、Ni、Cu、Fe 回收率基本不变，Mn 回收率降低。结果表明，采用无烟煤粉进行锰结核还原熔炼完全可行，金属回收率高，以煤代焦新工艺可显著降低成本，减少环境污染。

2.5 综合性试验

根据最佳实验条件进行了综合性实验。实验过程如下：500 g 锰结核粉加入 60 g 无烟煤粉和 5 g 硅石粉，在 1300℃ 下反应 40 min。实验得到的结果列于表 2。

从表 2 可以看出,在最佳工艺条件下,Co、Ni、Cu、Fe 进入合金的回收率平均分别为 99.49%、99.83%、98.59%、97.39%,Mn 进入渣中的回收率为 97.84%。新工艺熔炼合金重量仅为锰结核原矿质量的 11%左右,钴镍铜铁得到有效富集,显著减少了后续分离回收处理量,缩短了工艺流程。

熔炼渣 XRD 图谱见图 6 所示。

表 2 综合性实验结果

Tab.2 Results of comprehensive experiments

编号	合金质量(g)	合金Mn (%)	渣率 (%)	渣中金属含量(%)				回收率(%)				
				Co	Ni	Cu	Fe	Co	Ni	Cu	Fe	Mn
1	56.84	4.53	56.84	0.0011	0.0042	0.028	0.24	99.61	99.81	98.51	97.22	97.96
2	57.21	4.96	57.02	0.0018	0.0036	0.025	0.21	99.36	99.84	98.66	97.55	97.71
AVG	57.03	4.75	56.93	0.0015	0.0039	0.027	0.23	99.49	99.83	98.59	97.39	97.84

注: Co、Ni、Cu、Fe 进入合金回收率以其渣中含量差减计, Mn 进入渣回收率以其合金中含量差减计

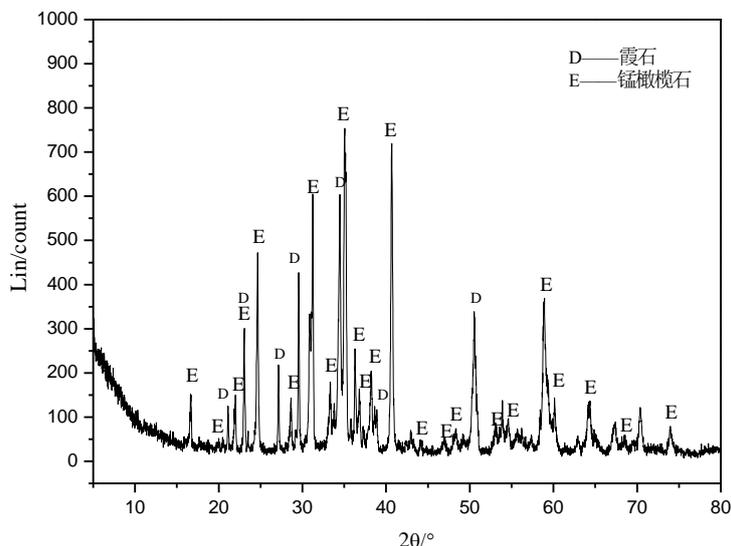


图 6 熔炼渣 XRD 图谱

D.霞石; E.锰橄榄石

Fig.6. XRD patterns of smelting slag

D. nepheline; E. tephroite

图 6 和图 1 比较可以看出,锰结核经还原熔炼后,原矿中水锰矿物相消失,出现锰橄榄石、霞石新相,表明还原熔炼可有效地破坏水锰矿结构,被包裹或类质同象取代的钴、镍、铜、铁得以释放参与还原反应进入合金相中。熔炼渣主要成分为 Mn、Si,可用于制备硅锰合金。

3 结论

深海锰结核中锰多以水合氢氧化物形态存在,镍、钴、铜易以类质同相取代部分锰,无烟煤粉还原熔炼可有效破坏水合氢氧化锰结构,使镍、钴、铜参与还原反应进入合金相中。

还原熔炼最佳工艺条件为:锰结核矿加入 12%质量百分比的无烟煤粉,1%质量百分比的硅石粉,在 1300℃下反应 40 min,Co、Ni、Cu、Fe 进入合金的回收率平均分别为 99.49%、99.83%、98.59%、97.39%,Mn 进入渣中的回收率为 97.84%。

深海锰结核以煤代焦还原熔炼解决了制焦成本高、环境污染大等问题,显著节约了成本、缩短了工艺

流程。

参考文献:

- [1] Hein J R, Koschinsky A, Kuhn T. Deep-ocean polymetallic nodules as a resource for critical materials[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2020, 1(3): 158-169.
- [2] Holser A F. Manganese nodule resources and mine site availability[M]. The United Nations: Ocean Mining Administration, 1976.
- [3] Parianos J, Lipton I, Nimmo M. Aspects of estimation and reporting of mineral resources of seabed polymetallic nodules: A contemporaneous case study[J]. *Minerals*, 2021, 11(2): 200.
- [4] Volkmann S E, Lehnen F. Production key figures for planning the mining of manganese nodules[J]. *Marine Georesources & Geotechnology*, 2018, 36(3): 360-375.
- [5] Toro N, Jeldres R I, Órdenes J A, et al. Manganese nodules in Chile, an alternative for the production of Co and Mn in the future—A review[J]. *Minerals*, 2020, 10(8): 674.
- [6] 柴婉秋, 沈裕军. 硫化亚铁还原浸出锰结核试验研究[J]. *矿冶工程*, 2010, 30(3):74-76.
- CHAI wanqiu, SHEN Yujun. Experimental study on reduction leaching of manganese nodules by ferrous sulfide [J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2010, 30 (3): 74-76.
- [7] 沈裕军, 刘强, 彭俊, 等. 海底锰结核与富钴结壳合并熔炼回收镍铜钴锰试验研究[J]. *矿冶工程*, 2014, 34(z1):375-377.
- SHEN Yujun, LIU Qiang, PENG Jun, et al. Experimental study on recovery of nickel, copper, cobalt and manganese by combined smelting of submarine manganese nodules and cobalt rich crusts[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2014, 34(z1):375-377.
- [8] 贺泽全. 大洋多金属结核熔炼合金锈蚀工艺的研究[J]. *矿冶工程*, 1996, 4:40-43.
- HE Zequan. Study on corrosion process of smelting alloy for oceanic polymetallic nodules[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 1996, 4: 40-43.
- [9] 沈裕军, 陈文如. 低品质大洋多金属锰结核还原熔炼试验研究[C]//第八届(2011)中国钢铁年会论文集. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 10-26.
- SHEN Yujun, CHEN Wenru. Experimental study on reduction smelting of low-quality oceanic polymetallic manganese nodules[C]//8th China Iron and steel annual meeting. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011:10-26.
- [10] 蒋开喜, 蒋训雄, 汪胜东,等. 大洋多金属结核还原氨浸工艺研究[J]. *有色金属*, 2005, 57(4):54-58.
- JIANG Kaixi, JIANG Xunxiong, WANG Shengdong, et al. Study on reducing ammonia leaching process of oceanic polymetallic nodules[J]. *Nonferrous Metals*, 2005, 57 (4): 54-58.
- [11] 蒋训雄, 尹才. 大洋多金属结核催化还原氨浸提取镍钴铜[J]. *有色金属工程*, 1997, 49(3):46-51,64.
- JIANG Xunxiong, YIN Cai. Extraction of nickel, cobalt and copper from oceanic polymetallic nodules by catalytic reduction ammonia leaching[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 1997, 49 (3): 46-51, 64.
- [12] 王仍坚, 蒋开喜, 蒋训雄,等. 大洋多金属结核与富钴结壳合并还原氨浸工艺研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2014, 9(9):19-23.
- WANG Rengjian, JIANG Kaixi, JIANG Xunxiong, et al. Study on the combined reduction ammonia leaching process of oceanic polymetallic nodules and cobalt rich crusts[J]. *Nonferrous Metals*, 2014, 9 (9): 19-23.

[13] 钟祥, 贺泽全, 沈裕军. 熔炼-锈蚀-萃取法从大洋多金属结核提取有价金属. 中国, 1172167A[P]. 2000年1月12日. 中华人民共和国国家知识产权局.

ZHONG Xiang, HE Zequan, SHEN Yujun. Extraction of valuable metals from oceanic polymetallic nodules by smelting corrosion extraction method. China, 1172167A[P]. Jan. 12th 2000, China National Intellectual Property Administration.

New technology of deep-sea manganese nodule smelting with coal instead of coke

PENG Jun, ZHOU Xiao-zhou, SHEN Yu-jun, LIU Qiang, ZHONG Shan, CAI Yun-zhuo, HUANG Zong-peng
(Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, China)

Received: Dec., 9, 2020

Key word: deep sea manganese nodule; coal instead of coke; reduction smelting

Abstract: Aiming to solve the current problem of high cost and environmental pollution in coke reduction smelting of manganese nodules, a new process of reducing smelting manganese nodules with coal instead of coke is proposed. This process showed a positive impact toward reducing the environmental pollution and smelting cost of manganese nodules. Process parameters that effect the recovery of Co, Ni, Cu, Fe, and Mn, such as reduction temperature, reduction time, and the addition of silica and anthracite, were investigated. The experimental results showed that recoveries of Co, Ni, Cu, Fe into the alloy are 99.49%, 99.83%, 98.59%, and 97.39%, respectively, and the recovery rate of Mn into slag is 97.84%. Metals were recovered from manganese nodules with a mixture of 500 g manganese nodules, 60 g anthracite coal, and 1 g silica powder at 1300°C for 40 min.

(本文编辑: 谭雪静)