



# 深海矿产资源选冶加工研究现状及展望

蒋训雄, 蒋伟

(矿冶科技集团有限公司冶金所, 北京 100160)

**摘要:** 深海大洋蕴藏丰富的关键金属矿产, 国际上近年来围绕深海矿产资源勘探开发研究活动十分活跃, 商业开发进程在加快。选冶加工是开发利用深海矿产资源的重要环节, 需要低碳、清洁、经济、高效的选冶技术。回顾了世界上主要国家对深海矿产资源选冶研究历程及现状, 总结了中国大洋矿产资源研究开发协会成立 30 年来, 我国在多金属结核、富钴结壳、多金属硫化物、海底稀土等深海资源的选冶与综合利用技术发展, 对常压硫酸浸出、高温高压硫酸浸出、还原焙烧-氨浸、自催化还原氨浸、熔炼-浸出等代表性工艺进行了分析, 总结了各工艺所取得的技术突破、主要特点、需要进一步解决的问题; 分析了深海矿产资源选冶研究发展趋势和重点。

**关键词:** 深海矿产资源; 多金属结核; 富钴结壳; 多金属硫化物; 选冶技术

**文章编号:** 1004-0609(2021)-10-2861-20

**中图分类号:** TD952; TF1; TF8

**文献标志码:** A

**引文格式:** 蒋训雄, 蒋伟. 深海矿产资源选冶加工研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(10): 2861-2880. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37983

JIANG Xun-xiong, JIANG Wei. Research status and future prospect of metallurgical processing of mineral resources concentration in deep sea[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(10): 2861-2880. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37983

深海蕴藏着地球上远未认知和开发的宝藏, 特别是关键战略金属资源, 如多金属结核、富钴结壳、多金属硫化物、海底稀土等, 是人类可持续发展的重要矿物原料基础, 随着陆地矿产资源的大量消耗, 开发利用海底矿产资源是人类未来必然选择。同时, 获取关键战略金属也是海底矿产资源勘探的主要驱动力。

多金属结核由 A·E·诺登斯金尔德(Norderskiold)率领的“索菲亚”号探险船于 1868 年在一次探险过程中首次发现。1873 年 2 月 18 日, 英国“挑战者”号考察船在南太平洋加拉利(Canray)群岛的佛罗(Ferro)岛西南约 300 km 的 281 号观测站(22°21'S, 150°17'W, 水深 4360 m)采集到大量的多金属结核样品。多金属结核是一种以铁锰为主的水合氧化物, 又称锰结核、铁锰结核, 其分布于水深 4000~6000 m 的海底, 主要有用元素有钴、镍、铜、

锰等, 呈黑色和黑褐色, 含铁量高者常呈淡褐色, 而富锰者则为金属墨色。据统计, 世界海底面积有 15% 为多金属结核所覆盖, 主要分布于太平洋、大西洋和印度洋等海域<sup>[1]</sup>。据 J Mero 估计, 深海多金属结核资源量在以约  $1 \times 10^7$  t/a 的速度递增, 目前资源量达  $3 \times 10^{12}$  t 左右<sup>[2]</sup>。联合国有关专家组预测, 多金属结核是 21 世纪最具商业价值的矿产<sup>[3]</sup>, 亦是目前研究深度最大的深海金属资源。

富钴结壳与多金属结核类似, 是另一种以铁锰水和氧化物为主的海底金属矿物, 由德国与英国于 1980 年在“Sonne”船上第一次确定存在于太平洋中。富钴结壳与多金属结核的差异是其富含钴, 而铜和镍含量低于多金属结核<sup>[4]</sup>, 富钴结壳也称富钴铁锰结壳, 一般分布于水深 800~3000 m 的海山上, 主要有用元素有钴、镍, 并伴生有铂、稀土等稀有稀贵金属, 其中钴最高含量可达 0.8%~1.2%。据估

基金项目: 中国大洋协会项目(JS-KTHT-2018-03)

收稿日期: 2021-06-03; 修订日期: 2021-08-31

通信作者: 蒋训雄, 教授级高级工程师, 硕士; 电话: 010-59069551; E-mail: xunxiong@163.com

算,太平洋、大西洋和印度洋海山中潜在的富钴结壳资源量为  $1.082 \times 10^{11} \sim 2.162 \times 10^{11}$  t, 锰、钴、镍、铜资源量分别可达  $1.39 \times 10^{10} \sim 2.77 \times 10^{10}$  t、 $3.97 \times 10^8 \sim 7.93 \times 10^8$  t、 $2.79 \times 10^8 \sim 5.59 \times 10^8$  t、 $0.82 \times 10^8 \sim 1.65 \times 10^8$  t<sup>[5]</sup>。

多金属硫化物自 1965 年发现红海高温热卤水和 AtlantisII 海渊热液多金属软泥开始,揭开了现代海底多金属硫化物勘探活动序幕。到目前为止,全球深海已发现 600 处左右的多金属硫化物矿点<sup>[6]</sup>,其主要分布于洋中脊和弧后盆地的扩张中心。矿物组成主要有黄铁矿、黄铜矿、闪锌矿、方铅矿等,有价金属为铜、钴、锌、铅、金、银等。据估算,全球海底块状多金属硫化物资源储量达  $6 \times 10^8$  t,其中铜、锌、铅金属量可达  $3 \times 10^7$  t<sup>[7]</sup>。

我国有色金属工业近几十年得到迅速发展,产量和消费量均居世界首位,2019 年我国十种有色金属产量达  $5.842 \times 10^7$  t,同比增长 3.5%,表观消费量约  $6.320 \times 10^7$  t;2020 年我国十种有色金属产量首次超过  $6 \times 10^7$  t,达  $6.168 \times 10^7$  t,同比增长 5.5%<sup>[8-9]</sup>。由于持续高强度的资源开发,使国内有色金属资源供需矛盾日趋突出,矿产品对外依存度从种类到数量全面攀升,一些关键矿产资源的对外依存度已处于“紧张”风险状态。

预期未来 10~15 年,我国仍是全球资源需求第一大国,而我国金属资源储量难以满足消费需求,钴、镍、铜等关键金属对外依存度高的局面依然难以破解,资源安全形势严峻。开发利用深海关键金属矿产,对保障我国未来战略性新兴产业和高新技术发展具有重要意义。目前,中国大洋矿产资源研究开发协会、中国五矿集团、北京先驱高技术公司等先后在国际海域已获得 5 个勘探合同区,包括 3 个多金属结核勘探合同区、1 个多金属硫化物勘探合同区、1 个富钴铁锰结壳勘探合同区<sup>[10-11]</sup>,我国在深海矿产资源勘探、开发利用技术及装备上也取得重要发展,为推进我国深海矿产资源开发、适时建立深海产业奠定了基础。

## 1 国外研究进展

选冶加工是深海矿产资源开发中投资最大、运行成本最高的环节,以多金属结核为例,国内外普遍认为,其选冶加工的投资和运行成本均占深海采

矿、海上运输、陆地加工等深海资源开发利用 3 个环节的总投资和总运行成本的约 50%~70%,选冶加工利用技术是影响深海资源开发利用经济性的重要因素之一。国内外针对深海资源开展了大量选冶加工技术研究,特别是多金属结核资源,迄今提出的工艺方案有数十种。从处理方法上,大致分为火法和湿法两大类,火法主要通过焙烧或熔炼预处理后,然后进行浸出提取有用元素;湿法主要是在酸性或碱性介质中,利用还原剂作用下进行直接浸出,以及生物浸出法。从回收金属种类上,分为以回收镍、钴、铜为目标的“三金属法”和以同时提取镍、钴、铜、锰为目标的“四金属法”,由于结核中锰的含量及总价值高,综合回收锰的“四金属法”已是发展共识。其中比较典型的工艺有亚铜离子氨浸、盐酸浸出、熔炼-浸出、高温高压硫酸浸出等。针对多金属结核的选冶加工技术,一些国家在 20 世纪 70~80 年代就开展了中间规模试验。富钴结壳因其主要有用元素及其矿物,与多金属结核相似,其冶炼方法与多金属结核冶炼基本相似,但由于富钴结壳在未来采矿过程中,会有基岩夹带而产生贫化,因此,在进入冶炼前,需要先进行选矿抛除夹带的基岩矿物。多金属硫化物、海底稀土因发现较晚,当前仍以资源调查为主,选冶研究相对较少,现有的研究技术路线均是优先通过选矿富集,然后再进行精矿冶炼。

### 1.1 多金属氧化矿冶金

#### 1.1.1 酸浸工艺

##### 1) 常压酸浸

常压酸浸工艺以同时提取多金属结核或富钴结壳中的镍、钴、铜、锰等四种主要金属元素为目标,属于“四金属法”,常用的浸出体系为硫酸,也有采用盐酸体系进行浸出。俄罗斯、印度等针对大洋多金属结核开展了常温常压硫酸还原浸出研究(见图 1)。常压硫酸浸出是基于钴锰氧化物自身的物理化学特性以及钴铜等有价金属的赋存特点,采用各种还原剂,通过氧化还原反应,破坏铁锰矿物结构,并通过控制过程电位及终点 pH 值,使铜、钴、镍、锰等元素转化为可溶性硫酸盐,而铁被抑制在浸出渣中,从而达到浸出分离的目的。为避免浸出液中离子种类复杂化,通常采用亚硫酸及其盐类作为还原剂<sup>[12]</sup>。

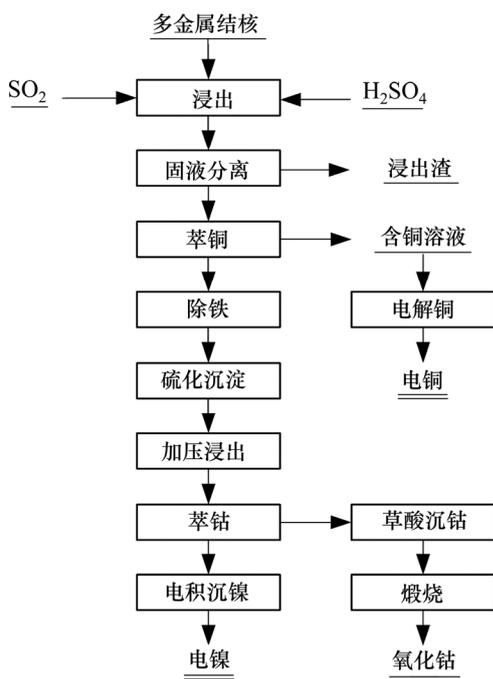


图 1 常压硫酸浸出工艺流程

Fig. 1 Process of sulfuric acid leaching at atmospheric pressure

此外, 一些研究则采用有机物作为酸浸的还原剂。如, 印度研究了以锯木屑、盐酸羟胺等作为还原剂<sup>[13-14]</sup>, 在矿浆浓度 10%(质量分数)、锯木屑用量为 0.5 g/g 结核、硫酸用量 5%(体积分数)、温度 105 °C 条件下浸出 8 h, 多金属结核中铜、钴、镍、锰、铁浸出率分别为 99.1%、93%、99.6%、99.5% 和 64.6%; 而当采用盐酸羟胺作还原剂进行硫酸浸出时, 在矿浆浓度 20%(质量分数)、盐酸羟胺用量为 0.4 g/g 结核、硫酸用量 5%(体积分数)、常温条件下浸出 20 min, 镍、钴、铜、锰浸出率均在 98% 以上。

2) 高温高压硫酸浸出

高温高压硫酸浸出法以从多金属结核或富钴结壳中选择性提取镍、钴、铜为目标, 属于“三金属法”。美国、法国、国际海洋金属联合组织(简称海金联, IOM)、印度等国家或组织, 从 20 世纪 60~70 年代先后开展了高温高压氧化酸浸试验研究, 其工艺流程如图 2 所示, 分别制备出了电镍、电钴和电铜等产品。高温高压硫酸浸出工艺类似于红土矿的高温高压硫酸浸出工艺, 即在浸出过程中使镍、钴、铜等有用金属溶解进入溶液, 而铁和锰氧化造渣,

从而达到分离有价金属和杂质铁与锰的目的。浸出液经萃取-电积等工序分别制备相应的产品。典型工艺参数为: 温度 200 °C、总压 3.1 MPa、氧分压 1 MPa、浸出时间 1 h、pH 值 1.63。经高温高压氧化浸出后, 镍、钴、铜的浸出率分别为 80%、30%和 90%, 而杂质元素铁和锰的浸出率分别为 2%和 5%<sup>[15]</sup>。

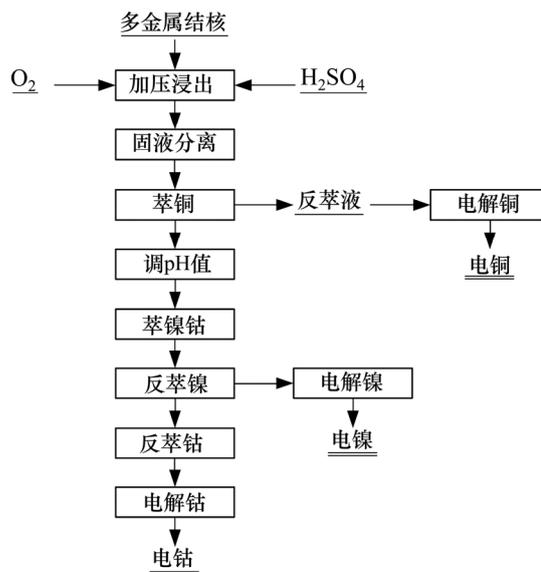


图 2 高温高压硫酸浸出法工艺流程

Fig. 2 Sulfuric acid leaching at high temperature and pressure

3) 氯化焙烧-浸出

大多数金属氯化物具有熔点、沸点较低、挥发性强等特点, 工业上常利用金属氯化物不同的熔点、挥发性能、热解难易程度, 选择性地使有价金属转变为相应氯化物, 从而达到与其他化合物及脉石分离的目的。深海多金属氧化矿氯化焙烧, 是通过其与氯反应使有用金属铜、钴、镍、锰等形成低熔点和高挥发性、高水溶性的氯化物, 再通过不同温度挥发或浸出分离提取有用金属。HCl 氯化典型工艺是: 首先在 500~600 °C 条件下通入 HCl, 使钴锰氧化物中金属转变为相应的氯化物, 待氯化物温度降至 300~400 °C 时, 采用喷水方式使氯化铁水解转化成氧化铁, 再采用水浸或低酸选择性浸出, 使铜、镍、钴、锰形成可溶盐进入溶液中, 而铁抑制在渣中。铜、钴、镍、锰的浸出率分别可达到 99.7%、97%、96.7%和 99.9%<sup>[16]</sup>。浸出液经分步萃取-电积制备电铜、电镍、电钴产品; 而萃镍钴后的含锰萃

余液,通过浓缩-结晶-熔盐电解等工序产出电解锰(见图3)。

#### 4) 硫酸化焙烧-浸出

加拿大、俄罗斯、瑞士、古巴、波兰、尼日利亚和保加利亚等国针对硫酸化焙烧-浸出工艺开展了进一步研究(见图4)。硫酸化焙烧是通过在高温条件下使钴锰氧化物与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或SO<sub>2</sub>反应形成相应的可溶性金属硫酸盐,再通过水浸或低酸浸出提取有用金属。为将铁抑制在渣中,一般硫酸化焙烧温度需控制在硫酸铁或硫酸亚铁分解温度以上,铜、钴、镍硫酸盐分解温度以下,以便达到在浸出过程中实现铜、钴、镍与铁分离的目的。典型工艺为硫酸化焙烧温度为650℃,经焙烧后铁转化为氧化铁,而铜、钴、镍、锰转变为相应的硫酸盐,再通过水浸使铜、钴、镍、锰等有用元素浸出进入水相中,其中铜、钴、镍、锰浸出率分别为87%、97%、92%和99%<sup>[17]</sup>。浸出液经铁粉置换产出海绵铜产品,置换后液根据镍钴硫化物溶度积小的特点再进行硫化沉淀,使镍钴以硫化物的形式沉淀富集,从而得到镍钴硫化物富集物,再经加压酸浸得到高纯度的镍、钴硫酸盐溶液,最后通过萃取分离等工序产出硫酸镍、硫酸钴等产品。

#### 1.1.2 氨浸工艺

##### 1) 还原焙烧-氨浸

多金属结核还原焙烧-氨浸工艺,类似于红土镍矿的还原焙烧-氨浸。美国、印度、日本、法国、海金联、俄罗斯等从20世纪60~70年代开始,针对还原焙烧-氨浸工艺开展了大量研究(焙烧-氨浸工艺流程见图5)。通过还原焙烧,将多金属结核中

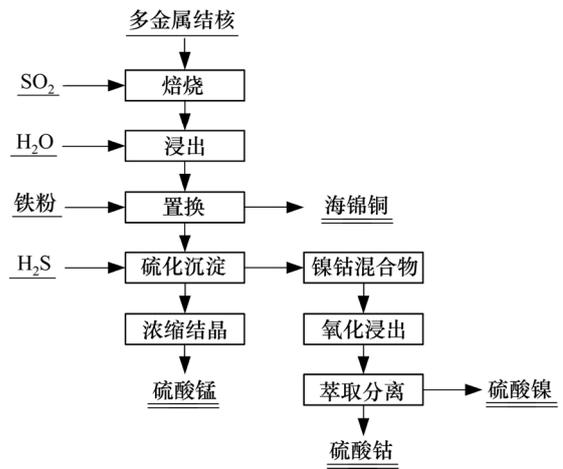


图4 硫酸化焙烧-浸出工艺流程

Fig. 4 Process of sulphuric roasting-leaching

的高价铁和高价锰还原为低价态的氧化物,破坏铁锰矿物结构,同时在还原气氛中将铜、钴、镍还原为单质解离析出;焙砂再通过氨性体系使铜、钴、镍等有价金属与氨形成可溶性络合物,从而达到选择性浸出有价金属的目的,属于“三金属法”。典型工艺参数为:还原温度400~650℃、氨-碳铵浸出体系中NH<sub>3</sub>浓度50~100g/L、CO<sub>2</sub>浓度30~60g/L。铜、镍和钴浸出率分别为85%、75%和50%左右,而铁浸出率小于1%。氨浸液经优先萃取铜、萃取镍,再分别反萃得到富铜溶液和富镍溶液,然后分别电解沉积得到电铜和电镍产品,而萃镍后液通过蒸氨沉钴、煅烧等工序制得氧化钴产品<sup>[18]</sup>。锰留在浸出渣中,可以通过湿法浸出或火法冶炼生产金属锰或锰铁合金。

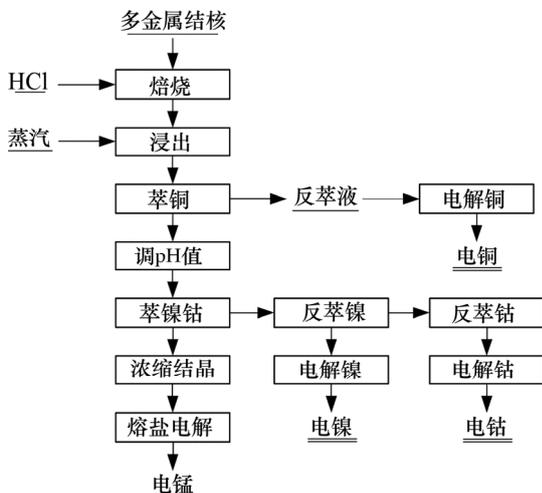


图3 氯化焙烧-浸出工艺流程

Fig. 3 Process of chlorination roasting-leaching

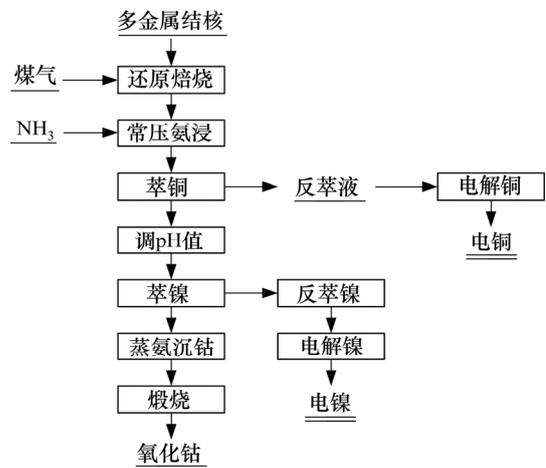


图5 还原焙烧-氨浸工艺流程

Fig. 5 Process of reduction roasting-ammonia leaching

针对如何提高还原焙烧-氨浸工艺中的钴回收率问题, 印度对焙砂浸出流程和浸出液处理方法进行了改进, 焙砂采用两段逆流氨浸。其中, 第一段以浸出镍和钴为主要目的, 通过控制较低的氧化还原电位和较短的浸出时间实现; 第二段则以浸出大部分铜及其余镍、钴为目的, 浸出液经萃取-电积回收铜、镍、钴, 回收率可分别达到 92%、90%和 56%<sup>[19]</sup>。在一段预浸时, 采用湿式磨矿浸出并加入阴离子表面活性剂, 可以减轻浸出渣对钴的吸附, 铜、镍、钴的回收率分别为 92.5%、91.5%和 71.3%<sup>[20]</sup>。

2) 直接还原氨浸

直接还原氨浸工艺是在氨性溶液中, 用还原剂还原分解多金属结核或富钴结核中的铁锰氧化物, 从而使矿石中的铜、镍、钴解离出来并被氨浸出, 锰、铁等留在氨浸渣中, 从而实现铜、镍、钴的选择性提取, 研究采用的还原剂有亚铜离子、二氧化硫或亚硫酸盐、葡萄糖等。

直接还原氨浸法中最有影响的是亚铜离子氨浸工艺, 该法是由美国肯尼柯特(Kennecott)公司提出的全湿法流程, 其基本原理是在氨-碳酸铵溶液中, 利用亚铜离子还原锰矿物, 将 Mn(IV)还原成 Mn(II), 亚铜离子被氧化为铜离子, 多金属结核中的铜、镍、钴被氨浸出进入溶液, 而铁、锰等留在浸出渣。氧化形成的铜离子被持续鼓入的一氧化碳还原成亚铜离子, 实现亚铜离子的循环<sup>[21]</sup>。浸出液中亚铜离子浓度高, 有利于提高还原氨浸速度, 为提高浸出液中的铜离子浓度, 可以将后序萃取工序得到的部分铜转变成碳酸铜盐返回浸出槽<sup>[22]</sup>, 美国肯尼柯特公司完成了 350 kg/d 的中间规模试验<sup>[23]</sup>。亚铜离子氨浸工艺因其操作条件温和, 且浸出选择性高, 而受到国际关注, 但该方法与还原焙烧-氨浸一样, 钴的回收率较低。

印度对采用 SO<sub>2</sub> 做还原剂、在氨-硫酸铵溶液中氨浸多金属结核进行了大量研究, 并完成了日处理干结核 500 kg 的中间规模试验, 工艺流程包括二氧化硫还原氨浸、浸出液氧化沉锰、萃取-电积回收铜、萃余液硫化沉淀回收镍和钴, 铜、镍、钴的回收率分别为 85%、90%和 80%<sup>[24]</sup>。NIINANE 等<sup>[25]</sup>也对二氧化硫等还原氨浸开展了研究。

1.1.3 熔炼工艺

美国、法国、俄罗斯、德国、海金联、日本、

加拿大等于 20 世纪 70 年代先后开展了熔炼-浸出工艺研究。熔炼-浸出工艺主要有还原熔炼和熔炼硫化两类, 主要是在还原剂或硫化剂存在的条件下, 通过高温使铜、钴、镍形成金属态或硫化物, 再通过湿法提取分离铜、钴、镍等有用金属, 而锰进入渣中获得富锰渣产品。

1) 造钎熔炼-浸出工艺

该法与红土矿处理工艺十分相似, 包括干燥、预还原、熔炼、氧化、硫化、吹炼等火法步骤(见图 6), 多金属结核经破碎后首先在回转窑中干燥和预还原, 还原剂为煤, 还原温度 1000 °C, 预还原后的物料与焦炭一起进入电炉熔炼。镍、铜、钴与铁一起形成合金, 熔炼合金移入转炉, 通入空气氧化, 除去大部分锰和铁。再添加硫磺或黄铁矿和石膏, 使合金中的镍、铜和钴分别转化成 Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>S 和 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, 形成镍冰铜, 镍冰铜产率为 6%~10%, 其中铜、钴、镍的收率分别为 90%、75%和 90%左右。镍冰铜经水碎、磨细后, 在衬钛高压釜中进行高温高压硫酸浸出回收镍、钴、铜。97%的锰进入熔炼渣而被分离, 由含锰熔炼渣生产锰硅合金<sup>[26]</sup>。

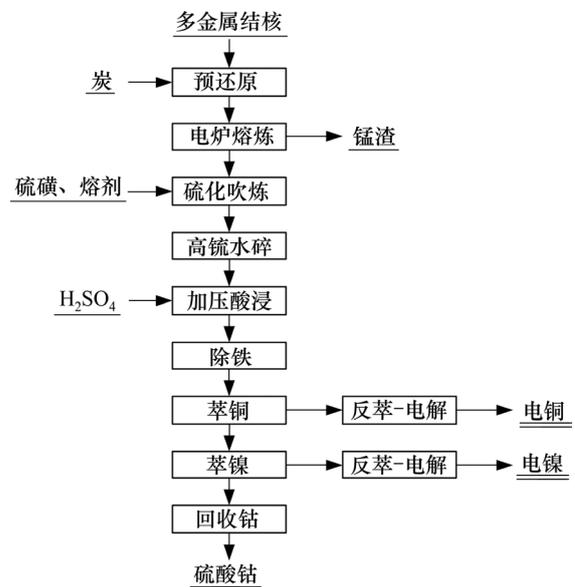


图 6 造钎熔炼-浸出工艺流程  
Fig. 6 Process of matting smelting-leaching

2) 还原熔炼-浸出工艺

以焦炭为还原剂, 在低温(1100 °C左右)条件下对钴锰氧化矿进行预还原, 使钴锰氧化矿与还原剂充分预热并得到部分还原, 再升温至还至熔炼温度(1400 °C左右)与熔剂进行深度熔融还原(见图 7), 还

原产物为含铜、钴、镍、铁分别为 9.6%、1.8%、17.7% 和 67% 的铁基合金，而锰则以氧化物形态进入富锰渣中，可作为锰铁、锰硅合金的原料，铜、钴、镍、铁入合金的收率分别为 87%、68%、93% 和 44%<sup>[27]</sup>。海金联对合金浸出工艺做了改进，在熔炼中，铜、镍、钴形成合金，而大部分锰和部分铁进入炉渣，对得到的合金，采用硫酸-亚硫酸混合溶液浸出，镍和钴被选择性浸出，而铜以 CuS 形式沉淀在铜渣中，铜渣含铜 54.9%，锰仍由熔炼炉渣生产 Si-Mn 合金，浸出液经净化除铁、锰后采用硫化沉淀法得到镍钴混合硫化物，然后铜渣和镍钴硫化物分别加压浸出回收铜、镍、钴，铜、镍、钴的回收率分别为 92%、93% 和 89%<sup>[28]</sup>。

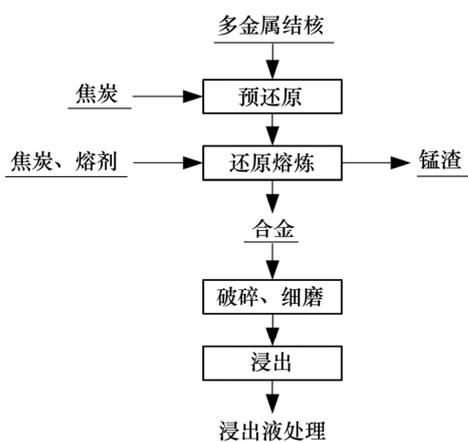


图 7 还原熔炼-浸出工艺流程

Fig. 7 Process of reduction smelting-leaching

#### 1.1.4 其他研究

其他冶金方法还包括生物浸出、电化学浸出、新还原浸出体系研究。此外，由于多金属结核、富钴结壳中，除铜、镍、钴、锰等主要有用组分外，还富含稀土、钼等稀有元素，具有较高的综合回收价值，综合回收其中的稀有元素受到重视。

WILLIAM 等<sup>[29-30]</sup>提出采用 NO、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等低价氮氧化物或氨为还原剂还原浸出多金属结核，进而实现多金属结核冶炼与化肥生产联合。利用 NO 和硝酸在 30~120 °C 浸出，将大部分金属浸出到溶液中，然后加入氢氧化钙或氢氧化镁将溶液 pH 值调整至 0.5~2.5，使铁以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O 沉淀；液固分离后将溶液 pH 值调至 3，加入硫化物使铜、铅、镉、锌沉淀；液固分离，再继续提高 pH 值，加入硫化物使钴、镍沉淀，液固分离后继续提高 pH 值至 9，

使锰以 Mn(OH)<sub>2</sub> 形式沉淀。

印度学者 KUMARI 等<sup>[31]</sup>对采用电化学浸出多金属结核中的铜、镍、钴进行研究，结核中的铁、锰氧化物在阴极区被还原分解，从而促进铜、镍和钴等被酸溶解，在硫酸浓度 1 mol/L、电位-1400 mV(SCE)条件下电化学浸出 72 h，铜、镍、钴的浸出率分别为 98%、97%、92%，但锰、铁也同时被浸出，二者的浸出率均为 95% 左右。

一些生物浸出方法也在研究。印度学者 MEHTA 等<sup>[32]</sup>研究了真菌-黑曲霉生物浸出，黑曲霉释放的草酸和柠檬酸既作为还原剂又作为浸出剂，在初始 pH=4.5、温度为 35 °C、矿浆浓度为 5% (质量分数 V) 条件下浸出 30 d，铜、镍、钴、锰、铁的浸出率分别为 97%、98%、86%、91% 和 36%。而德国 CHRISTINA 等<sup>[33]</sup>、日本 NAKAZAWA 等<sup>[34]</sup>采用嗜酸氧化铁硫杆菌分别对多金属结核和富钴结壳生物浸出进行研究。

日本 GOTO 等<sup>[35]</sup>对富钴结壳中伴生稀土元素综合回收的经济性进行了初步评价分析，认为富钴结壳可能成为重要的稀有金属来源，特别是稀土，同时，由于富钴结壳矿层薄，开采效率低、开采成本高，对其中的稀有元素进行综合回收对于改善富钴结壳开发的经济性十分重要。

韩国对多金属结核中的稀土综合回收进行研究，分别采用盐酸和硫酸浸出，采用盐酸浸出时，在温度 30 °C、盐酸浓度 0.5 mol/L、浸出时间 1 h，稀土浸出率约 40%<sup>[36]</sup>；采用硫酸浸出时，在硫酸浓度为 0.2 mol/L、温度 45 °C 条件下浸出 2 h，稀土浸出率达 58%，而锰、铁、铜、镍、钴的浸出率分别为 0.33%、4.63%、20.6%、10.44% 和 0.2%<sup>[37]</sup>；浸出液采用 D2EHPA 萃取回收稀土<sup>[38]</sup>。

## 1.2 多金属硫化物选冶

由于海底多金属硫化物发现较晚，且目前发现的成规模的矿体较少，因此，硫化物的选冶研究工作相对较少。相对于海底多金属结核和富钴结壳，多金属硫化物的可选性要好得多，应优先采用选矿方法获得合格的铜精矿、锌精矿，然后采用已有的铜、锌冶炼流程处理。

加拿大 Nautilus Minerals 公司在多金属硫化物选矿技术研究方面相对较早，自 1998 年开始对采集于巴布亚新几内亚专属经济区的多金属硫化物

进行了选矿试验<sup>[39]</sup>,其矿样中的铜95%以上为硫化物,且主要以黄铜矿形式存在。以铜为主的多金属硫化物经浮选得到含铜20%~25%的铜精矿,铜回收率在85%~95%之间,金在选矿过程中金的分布与黄铁矿密切相关,当控制铜精矿的铜品位20%时,则约45%的金进入铜精矿;而当控制铜精矿铜品位25%时,仅有25%左右的金进入铜精矿,可从浮铜尾矿中浮选得到含金7~9 g/t、含硫45%的含金硫铁精矿,金回收率65%~70%;含金硫铁精矿经焙烧或加压氧化后,采用氰化处理回收金。对于富锌硫化物,经浮选得到含锌43%的锌精矿,锌回收率约71%。而以铜、锌为主的多金属硫化物样品,在通过选矿产出的铜精矿和锌精矿中,铜、锌回收率分别为85%和70%。

由于海底多金属硫化物矿物的复杂性及易氧化特点,给通过常规的选矿分离富集提出了挑战<sup>[40]</sup>,国外开展了直接冶金提取的研究。挪威KOWALCZUK等<sup>[41]</sup>对海底多金属硫化物直接浸出进行研究,在液固比(L/S)10:1、浸出温度90℃条件下,采用浓度10%的硝酸溶液对采自北冰洋中脊的块状硫化物浸出3h,多金属硫化物中的铜、锌浸出率均达到95%。此外,在硫酸介质中采用海底多金属结核做氧化剂,也可以浸出多金属硫化物,而在浸出液中加入氯化钠(海水),可以提高铜和银的浸出率<sup>[40,42]</sup>。

此外,俄罗斯、韩国、法国、德国以及印度等国家分别针对大西洋、中印度洋、印度洋洋脊等区域多金属硫化物也开展了相关的选冶加工技术与评价工作。

### 1.3 海底稀土选冶

除多金属结核、富钴结壳中富含稀土外,深海还广泛分布着巨量的富稀土沉积物,又称为海底稀土、深海稀土或富稀土软泥。

日本是国际上开展海底稀土资源调查和研究最活跃的国家,日本东京大学<sup>[43]</sup>2011年报道在南太平洋东部以及北太平洋中部广泛分布含量丰富的稀土泥层,其中太平洋深海稀土中的中-重稀土元素含量已达到或超过中国南方离子吸附型稀土矿床中-重稀土元素含量的2倍。据TAKAYA等<sup>[44]</sup>估算,仅南鸟岛周边2500 km<sup>2</sup>,稀土资源量(REO)可达 $1.6 \times 10^7$  t以上,部分软泥的稀土含量超过

$5 \times 10^{-3}$ ,对研究程度较高的105 km<sup>2</sup>范围的海域分布的软泥稀土含量估算,资源量可达 $1 \times 10^6$  t;并推算全球深海稀土资源量在 $8 \times 10^{10}$ ~ $1 \times 10^{11}$  t以上。因此,海底稀土资源已成为国际社会关注新的海底矿物资源。

深海稀土资源发现时间较晚,目前国内外深海稀土资源的研究主要集中在资源调查上,选冶研究还处于探索阶段。由于深海富稀土沉积物中的稀土主要赋存于磷灰石中或以磷酸盐形式存在,因此,国内外针对海底选冶研究主要还是借鉴陆地磷酸盐矿物中选冶回收稀土的方法。

日本东京大学等对海底稀土选冶的研究,采用软泥经水力旋流器分级将稀土富集,对于稀土含量分别为 $722 \times 10^{-6}$ 、 $2315 \times 10^{-6}$ 和 $4802 \times 10^{-6}$ 等3个软泥样品,经旋流分级,得到的底流中稀土含量分别富集到 $1401 \times 10^{-6}$ 、 $6031 \times 10^{-6}$ 和 $8902 \times 10^{-6}$ ,富集倍数2~2.6,稀土回收率分别为70.7%、75.0%和93.0%<sup>[44]</sup>。富稀土沉积物软泥中的稀土易于被盐酸、硫酸、硝酸等强酸直接浸出,除铈外,其他稀土元素易于被浸出,但用硫酸铵、氢氧化钠无法直接浸出沉积物中的稀土。采用盐酸浸出时,除铈外,稀土元素的浸出率可达95.1%,采用硫酸浸出时,稀土的浸出率为81.3%,浸出过程形成的硫酸钙包裹,以及硫酸复盐及磷酸稀土沉淀,是导致硫酸浸出的稀土浸出率下降的主要原因<sup>[45-46]</sup>。

### 1.4 选冶试验规模现状

受深海采矿商业前景尚不明朗,且深海矿物采样难度、采样成本高等因素影响,目前完成的深海矿选冶试验规模普遍较小。

1976年,美国肯尼柯特铜公司完成了日处理多金属结核干结核350 kg的亚铜离子氨浸试验;1979年在夏威夷建成一座日处理干结核50 t的湿法中间规模试验厂。

日本早在20世纪70年代初建立了多金属结核中间规模试验装置,在诸多方法中优选出熔炼硫化-浸出法、二氧化硫浸出法、还原氨浸法、硫酸浸出法,并在日处理1 t级规模上进行了中间规模试验。

海金联从1977年开始启动大洋多金属结核的试验研究,共探索了9个不同的工艺流程,最终优选了还原焙烧氨浸、高温高压硫酸浸出以及熔炼硫

化-浸出3种方法;截止1988年,基本上完成3种方法的中间规模试验,试验规模为1 t/d。

法国原子能委员会(CEA)和法国镍公司在多金属结核选冶加工技术多方案研究基础上,于1982~1983年先后完成了熔炼-浸出、还原焙烧-氨浸和高温高压硫酸等3个工艺的中间规模试验。

俄罗斯于1983年针对大洋多金属结核冶金加工优选出还原焙烧-氨浸、常温常压硫酸浸出、熔炼-浸出,并建成了日处理1t级以上的深海多金属结核湿法与火法中间规模试验生产线。

印度针对多金属结核于1988年先后完成了还原焙烧-氨浸工艺和高温高压硫酸浸出工艺500 kg/d级规模试验,并于2002~2006年开展了SO<sub>2</sub>还原氨浸处理多金属结核相近规模试验。

韩国2015年完成了日处理多金属结核2t的火-湿法联合工艺扩大试验。

加拿大国际镍公司针对多金属结核完成了熔炼-浸出扩大试验,舍利特·戈顿公司完成了高温高压硫酸浸出处理多金属结核的扩大试验。在2021(第六届)中国国际镍钴锂高峰论坛会议上,加拿大TMC金属公司(The Metals Company Inc.)披露,将在2021年委托加拿大嘉能可公司完成多金属结核冶炼中试,预计处理的结核总量将达75 t<sup>[47]</sup>。

## 2 国内研究进展

我国自20世纪80年代开始,开展了深海资源选冶研究,开发了一批深海矿产资源选冶加工技术,为我国深海矿产资源开发奠定了一定基础。通过工艺优选,完成了多金属结核自催化还原氨浸1 t/d级规模试验,以及多金属结核和富钴结壳还原熔炼和常压酸浸100 kg/d级规模试验;开展了深海多金属矿物直接利用及选冶尾渣资源化应用研究,基于多金属结核和富钴结壳原矿及湿法浸出渣,开发了储能、催化、吸附、环境等功能材料。开展了多金属硫化物和海底稀土的可选冶性评价,初步明晰了硫化物和海底稀土的选冶加工性能。

### 2.1 多金属氧化矿选冶

#### 2.1.1 理化性质

多金属结核和富钴结壳均属于以铁锰氧化物为主要矿物的深海多金属氧化矿,既富含铁、锰等

黑色金属,又富含镍、铜、钴等重金属,同时,含有综合回收价值较高的稀土、钼、铂等稀有元素,属于多元关键金属伴生矿。多金属结核中镍、铜、钴、锰含量大致分别为1%~1.3%、1%~1.3%、0.2%~0.3%、20%~30%,稀土、钼含量分别为0.1%和0.05%左右。而富钴结壳中的镍、铜含量较低,但钴、稀土含量为结壳的2倍以上,镍、铜、钴、锰、稀土、钼的含量大致分别为0.4%~0.6%、0.1%~0.2%、0.4%~0.8%、15%~20%、0.2%和0.04%。

物理性质上,深海多金属氧化矿疏松多孔,硬度较低。如,多金属结核的孔隙率达60%左右,占总孔隙体积80%的是一些直径在0.01~0.1 μm范围内的微孔,比表面积达200 m<sup>2</sup>/g以上,导致结核含水高达30%以上,容易破碎<sup>[48-49]</sup>。深海多金属氧化矿中,锰矿物主要有钡镁锰矿、钠水锰矿、水羟锰矿,此外,还见有硬锰矿、复水锰矿、软锰矿等,铁矿物主要为针铁矿,其次为赤铁矿、磁赤铁矿;各相的矿物粒子不仅极微细,而且密切共生;不存在镍、钴、铜等的独立矿物,大部分以类质同相形式替代锰、铁氧化物中的锰和铁而存在于各种铁锰氧化物中,部分吸附在铁锰氧化物的表面,或者与锰、铁的氧化物形成胶体沉淀,物理选矿方法无法将镍、钴、铜从铁锰氧化物中分离富集,也无法将铁氧化物与锰氧化物分离,需要直接冶炼。冶炼提取镍、钴、铜等有用元素的前提,是需要先将铁锰氧化物相破坏。而且,选冶方案的选择需要考虑适宜锰、稀土、钼、铂等的综合回收。

#### 2.1.2 选矿

由于多金属结核分布在深海沉积物表层,富钴结壳则附着在海山基岩上,采矿过程难免有海底沉积物或基岩随矿石一起开采而产生贫化。对于多金属结核采矿,由于沉积物软泥粒度很细,通过简单分级即可将沉积物脱除。但对于富钴结壳,则需要进行选矿脱除夹带的基岩矿物,以减少后续的冶炼成本。

矿冶科技集团有限公司(原北京矿冶研究总院)<sup>[50-51]</sup>对含基岩的富钴结壳样品开展了重选、磁选、电选、浮选等多方案的对比研究,电选方法不能实现富钴结壳与基岩脉石矿物的有效分离,重选、磁选、浮选对于脱除基岩均有效果。采用强磁选可剔除大部分基岩,回收率随磁场强度的增大而提高,但磁场强度超过1200 kA/m时,精矿品位降

低, 选矿指标下降; 干式磁选的选矿指标较好, 但处理能力小、选矿前矿石需进行干燥处理, 能耗大; 采用湿式强磁选, 无需干燥预处理, 适合富钴结壳高含水特点, 且工作环境较好、处理能力较大, 但选矿指标略逊于干式磁选。对于钴、锰品位分别为 0.339%、12.71% 的某富钴结壳样品, 采用湿式强磁选, 在给矿粒度 1.0 mm、磁场强度 1200 kA/m 条件下, 磁选精矿产率为 73.62%, 精矿中钴、锰品位分别为 0.449%、15.73%, 钴、锰富集比分别为 1.32、1.28; 钴、锰回收率分别为 95.58%、94.29%。

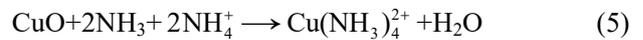
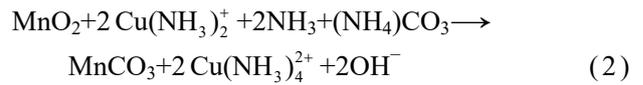
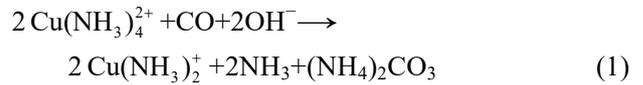
浮选的分选富集效果最佳, 但由于富钴结壳具有较大的孔隙率和比表面积, 对浮选药剂的吸附能力强, 导致浮选药剂特别是捕收剂用量大, 在浮选中添加分散剂和调整剂, 有助于降低药剂消耗, 并提高浮选指标。针对上述富钴结壳样品, 采用浮选方法至粒径小于 0.074 mm 的颗粒占 65% 时, 应用 YHS 复合捕收剂和 TH 调整剂, 通过一粗-二扫-三精浮选, 精矿产率为 63.23%, 钴、锰品位分别为 0.520%、19.54%, 钴、锰回收率分别为 96.96%、97.22%。

摇床重选成本低, 虽然也可剔除部分基岩矿物, 但分离、富集效果较磁选和浮选差, 且对入选矿石的粒度分布要求较严, 入选粒级窄, 不利于作业。

### 2.1.3 自催化还原氨浸

氨浸工艺因其浸出选择性好、试剂消耗低而受到国内外重视, 但其最大缺点是钴的回收率低、氨

氮废水处理的环保成本高。矿冶科技集团有限公司针对肯尼科特亚铜离子氨浸、还原焙烧-氨浸等氨浸工艺中存在的钴浸出率低问题, 开展了自催化还原氨浸工艺研究, 利用钴锰氧化矿中自身含有的铜实现亚铜离子自催化还原氨浸, 并改善钴的浸出率, 其主要化学反应如下<sup>[52]</sup>:



研究发现, 氨浸体系中阴离子类型对钴浸出率影响显著, 在氨-碳酸铵体系, 随着溶液中钴离子浓度增加, 钴浸出率显著下降, 当钴浓度由 0.025 g/L 增加到 1 g/L, 钴浸出率由 90% 降至 50% 左右, 钴的损失主要是由于浸出渣中铁、锰矿物相的吸附所致, 而采用氨-硫酸铵体系, 可减少浸出渣中铁、锰矿物对钴的吸附, 从而避免因浸出液中钴浓度提高而影响钴的浸出, 在氨-硫酸铵体系中, 在钴浓度 0~2.5 g/L 的范围, 钴的浸出率稳定在 90%。2016 年, 完成了日处理干结核 1 t 的扩大试验, 试验流程见图 8。在浸出进料矿浆浓度 50% (质量分数)、浸出液总金属离子浓度 (Cu+Ni+Co) 25~30 g/L、浸出

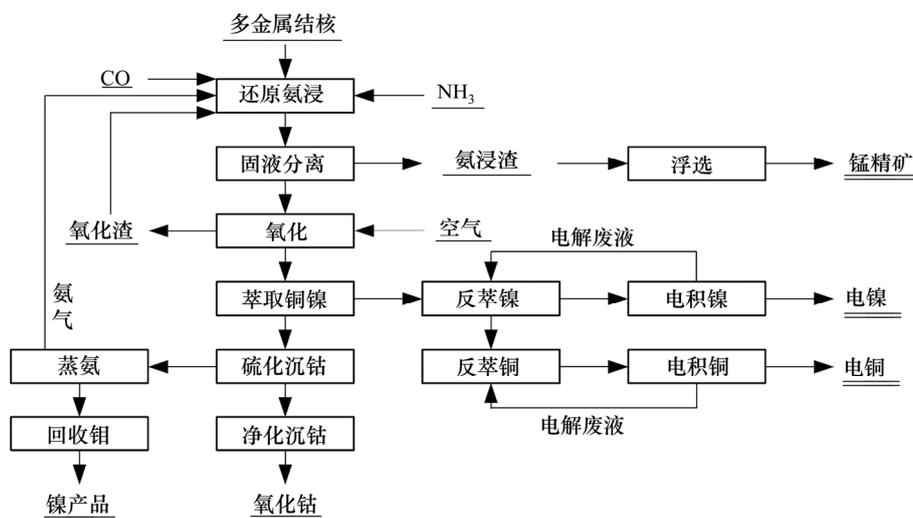


图 8 自催化还原氨浸工艺流程

Fig. 8 Self-catalytic reduction ammonia leaching process

温度 45 °C、浸出过程还原电位-400~-450 mV、浸出时间 2 h 的条件下,铜、镍、钴浸出率分别为 95%~97%、97%~98%和 85%~90%,浸出液含铜达 10~12 g/L、镍 13~15 g/L、钴 2~3 g/L,此外,约 94%的钼也被同时浸出<sup>[53-54]</sup>。该条件下,浸出过程增加的铜足以维持催化反应的需要,不用额外补加铜,从而实现自催化氨浸。氨浸液经氧化除锰,铜镍共萃,分步反萃铜镍,电积沉铜、镍,硫化沉钴,蒸发浓缩提钼等工序,可获得电铜、电镍、氧化钴和钼酸铵等产品。氨浸渣再进行二次氨浸-碳酸盐沉锰等工序制备碳酸锰产品,并进一步回收氨浸渣中钴等有用金属。同时,研究了采用浮选方法从氨浸渣中回收锰技术,制备出了满足行业标准的锰精矿产品。自催化还原氨浸工艺解决了氨浸过程中钴浸出率低的技术难题,依靠矿物中自身含铜作为催化剂实现自催化还原,降低了试剂消耗成本。

针对含氨氮和重金属废水,研究了利用多金属结核吸附脱除废水中的氨氮和重金属离子,吸附后的结核再返回氨浸提取铜、镍、钴,进而实现利用冶炼原料净化处理冶炼过程产生废水<sup>[55-56]</sup>。

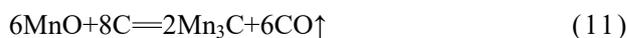
在多金属结核自催化还原氨浸工艺研究基础上,提出了与富钴结壳混合氨浸工艺,多金属结核与富钴结壳按 3:1 质量比配矿,按上述条件进行浸出,铜、钴、镍的浸出率分别为 92.64%、93.68%和 97.15%<sup>[57]</sup>。

#### 2.1.4 还原熔炼-浸出

长沙矿冶研究院有限公司研究了采用碳质还原剂对钴锰氧化物进行高温还原熔炼,铜、钴、镍与铁形成合金,而锰以富锰渣形式产出,实现铜、钴、镍与锰的分离,铜钴镍铁合金再采用雾化制粉-常压盐酸浸出提取合金中的铜、钴、镍,而铁以氧化物形式进入渣中分离和回收。主要化学反应如下:



氧化锰稳定性相对较高,氧化锰被碳还原的理论开始温度约为 1423 °C,但在还原熔炼过程中氧化锰与碳的还原反应可能还存在以下可能:



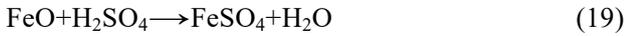
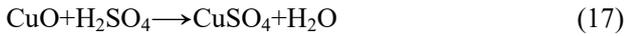
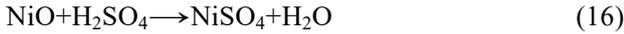
上述反应方程式表明,在高温(即 1225 °C)条件下,当炉料中的碳过量时,氧化锰将与碳反应形成碳化锰,而碳化锰将与氧化锰进一步反应形成金属态的单质锰;因此在还原熔炼过程中须严格控制还原剂碳的加入量和还原温度,避免锰以金属态形式进入合金之中,导致锰的损失和合金后继处理工序复杂化。

针对多金属结核还原熔炼工艺完成了 200 kV·A 直流电弧炉还原熔炼和 60 kV·A 直流电弧炉冶炼硅锰合金的扩大试验,试验流程图见图 9。还原熔炼温度为 1420 °C,产出的合金中铜、钴、镍收率分别为 98.31%、98.61%和 98.42%;富锰渣中锰的收率为 95%。铁基合金采用雾化制粉方式使合金粉末化,再通过盐酸在 85 °C 条件下对合金粉末进行常压氧化锈蚀浸出铜、钴、镍、锰等,而铁抑制在渣中。铜、钴、镍、锰、铁在全流程中的直收率分别为 94.03%、93.10%、96.54%、81.76%和 97.72%<sup>[58]</sup>。熔炼-合金浸出工艺同样适合于富钴结壳矿冶炼<sup>[59]</sup>。

#### 2.1.5 硫酸浸出工艺

硫酸还原浸出是以硫酸为浸出介质,在二氧化硫或亚硫酸盐为还原剂条件下,对多金属结核、富钴结壳等多金属氧化矿进行还原浸出,铜、钴、镍、锰等有价金属被选择性浸出进入溶液,而铁、硅等杂质留入渣中,从而达到有价金属与杂质成分的有效分离。矿冶科技集团有限公司以 SO<sub>2</sub> 为还原剂,对不同海域的多金属氧化矿进行了常压常温硫酸浸出研究,铜、钴、镍、锰浸出率均达到 95%以上,验证了工艺广泛适用性,其还原浸出过程中的主要化学反应为





在小型试验基础上, 完成了日处理 100 kg 富钴结壳的扩大试验, 试验流程图见图 10。其中钴、镍、锰浸出率分别达到 96%、96%和 97%以上, 多金属结壳中铜的浸出率为 95%, 富钴结壳中的铜浸出率为 75.3%<sup>[60]</sup>。此外, 为提高还原剂利用率和降低铁的溶出率, 提出了两段逆流浸出方案, 同时改善了

浸出矿浆的固液分离性能。浸出液经萃取回收铜, 硫化沉淀镍钴, 镍钴硫化沉淀物经氧压浸出、萃取分离回收镍和钴, 电解沉积生产金属铜、镍和钴; 从回收铜、镍、钴后的溶液中结晶、煅烧生产氧化锰, 并实现硫的循环。

2.1.6 矿浆电解工艺

我国针对多金属结核样品开展了矿浆电解工艺研究, 矿浆电解是将传统湿法冶金过程中的浸出、净化及电积工序集于一体, 利用电解过程的阴极还原反应对多金属结核进行浸出, 同时锰离子在阳极氧化析出二氧化锰。其主要化学反应如下:

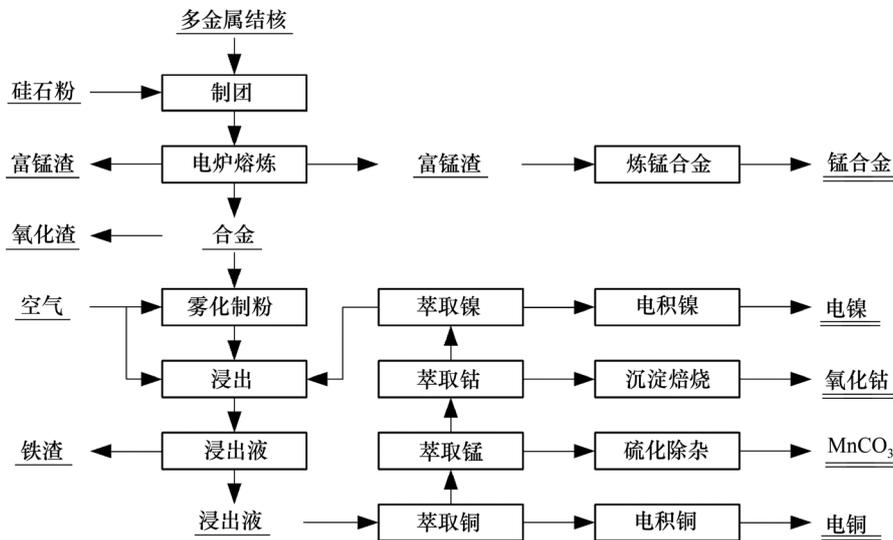


图 9 还原熔炼-浸出工艺流程

Fig. 9 Reduction smelting-leaching process

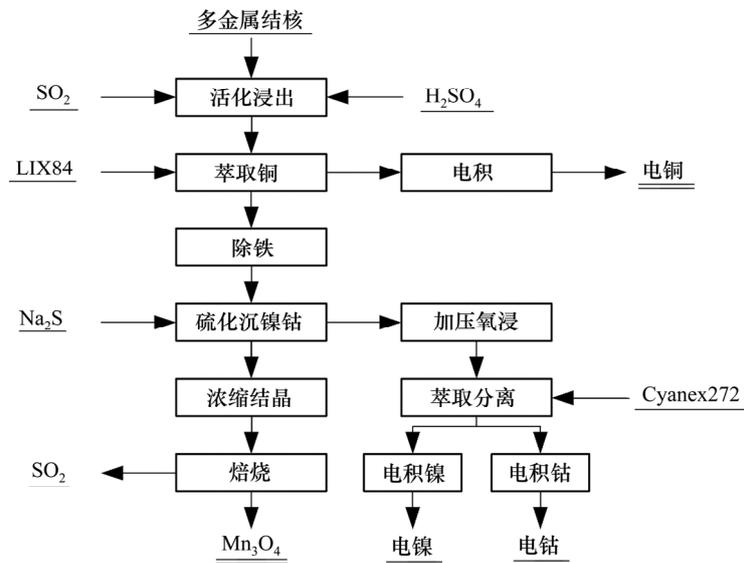
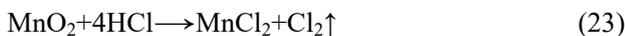
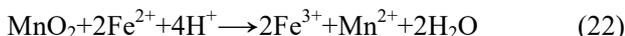
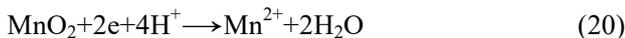


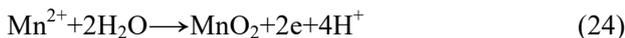
图 10 硫酸还原浸出工艺流程

Fig. 10 Reduction leaching by sulfuric acid process

阴极反应



阳极反应



多金属结核矿浆电解浸出过程中,氯化钠浓度 120 g/L, 锰离子浓度 40~70 g/L, 温度 70 °C、pH 为 0.5~1.5、阴极电流密度 200 A/m<sup>2</sup>、液固比 6~10、通电量为锰的理论浸出电流的 0.8 倍, 铜、钴、镍、锰等金属浸出率均达到 97%, 而锰以二氧化锰的形式在阳极析出得到合格二氧化锰产品<sup>[61]</sup>。

### 2.1.7 金属化还原工艺

为降低还原熔炼温度和简化后继处理工序, 蒋训雄等<sup>[62]</sup>开展了金属化还原-磁选分离工艺研究, 利用多金属结核各有用元素还原温度的差异, 在半熔融状态下进行选择性的金属化还原, 镍、钴、铜与铁形成细粒合金, 再利用合金颗粒的磁性能差异, 通过磁选分离富集铜、镍、钴, 得到的磁选精矿再通过常压氧化酸浸提取分离铜、钴、镍等有用元素。将结核与 2.5% 的二氧化硅、4% 的黄铁矿、7% 的无烟煤混匀造球, 在 1150 °C 还原焙烧 2 h, 焙砂细磨后, 经过 160 kA/m 磁选分离, 得到含铜 7.86%、镍 10.09%、钴 1.59% 的精矿, 铜、镍、钴的回收率分别达到 88.28%、96.72% 和 95.81%<sup>[63-64]</sup>。

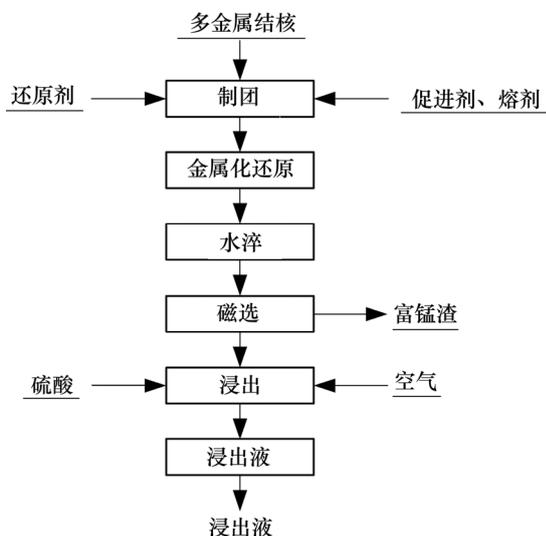


图 11 金属化还原工艺

Fig. 11 Metallized reduction process

## 2.2 多金属硫化物选冶

由于目前多金属硫化物资源勘探以发现成规模的硫化物矿体为主要任务, 我国多金属硫化物选冶研究处于可选冶性试验研究阶段。

矿冶科技集团有限公司对不同类型的多金属硫化物进行了选冶研究。某深海铜多金属硫化物含铜 9.77%、铅 0.016%、锌 0.14%、金 0.6 g/t、银 11.9 g/t, 其中铜矿物主要为氯铜矿、黄铜矿、辉铜矿和铜蓝, 其次为微量的斑铜矿和胆矾; 铁矿物有褐铁矿和微量的磁铁矿; 其他矿物主要为滑石, 其次为石英, 另有少量的长石、硬石膏及单质硫等, 矿样氧化程度高, 氯铜矿形式的铜占 56.5%, 硫化铜形式的铜仅占 42.1%。针对该硫化物样品, 周兵仔等<sup>[65]</sup>开展了预先脱滑石-再浮选硫化铜、先浮选硫化铜-再硫化浮选氯铜矿、铜硫混浮再分离、铜硫优先等多方案的对比研究, 结果表明矿石中硫化铜矿物可浮性较好, 铜在先浮选硫化铜-再硫化浮选氯铜矿和铜硫优先方案中均可得到较好的回收, 其中优先浮选铜方案铜精矿中铜品位为 22.48%, 硫化铜精矿中铜矿物主要有黄铜矿、辉铜矿, 少量的铜蓝、氯铜矿和微量的斑铜矿, 铜的浮选回收率 46.49%, 超过原矿硫化铜物相分析结果, 达到了回收该矿石中硫化铜矿物的目的。但其中的氯铜矿矿物可浮性差, 即使硫化预处理后也难以浮选富集。针对含氯铜矿的浮选尾矿, 蒋伟等<sup>[66]</sup>采用硫酸直接硫酸浸出提取尾矿中的铜, 在初始酸浓度 1.0~1.5 mol/L, 液固比 3~4:1, 浸出温度 80~90 °C 条件下, 尾矿中的铜浸出率可达到 97% 以上。

周立杰等<sup>[67]</sup>对多金属硫化物的自然氧化行为研究表明, 深海多金属硫化物在自然环境中易于氧化, 样品放置于室内自然环境中 80 d 后, 样品中的硫化铜有 15% 被氧化, 在潮湿环境下, 氧化速度会加快, 在未来的商业开采、储运过程需要注意其自然氧化过程对选矿指标及海洋环境的影响。

某硫锌型深海多金属硫化物, 其锌、铜、硫品位分别为 20.44%、0.41% 和 36.6%, 锌、铜主要以硫化物形式存在, 金属矿物主要为黄铁矿和闪锌矿; 锌主要以独立的锌矿物形式存在, 绝大部分赋存在闪锌矿中, 占 97.24%, 另有少量赋存在皓矾中, 占 2.76%; 硫主要以黄铁矿和自然硫形式存在, 矿石中自然硫含量达 10.51%; 贵金属金、银含量较高,

金、银分别为 6.89 g/t 和 141 g/t, 但嵌布粒度非常细且呈分散型分布在闪锌矿、黄铁矿等矿物中。针对该矿石特征, 采用先硫后锌的优先浮选工艺, 先获得自然硫精矿, 再获得锌精矿。闭路流程可获得硫品位 70.36%、硫回收率 23.09%、锌品位 14.61%、锌回收率 8.34% 的自然硫精矿; 以及锌、铜品位分别为 49.90%、0.97%, 锌回收率 85.56% 的锌精矿; 选矿锌、铜总回收率分别为 93.90%、83.27%。锌精矿采用焙烧-酸浸处理, 锌、铜的浸出率分别为 99.22% 和 96.71%; 对浮选尾矿进行焙烧-氰化浸出, 金、银的选冶总回收率可分别达到 83.3% 和 86.3% 左右<sup>[68-70]</sup>。

铜陵有色金属集团控股有限公司<sup>[71]</sup>针对中国大洋协会采集的铜锌多金属硫化物样品开展了可选冶性试验研究, 此外, 与加拿大 Nautilus Minerals 公司合作, 对采集于巴布亚新几内亚专属经济区的某高铜高硫海底矿石开展了模拟海水浸泡矿石氧化对选矿指标影响的研究等<sup>[72]</sup>。

## 2.2 海底稀土选冶

中国大洋协会于 2012 年启动了海底稀土资源调查, 在太平洋和印度洋划分了 4 个深海稀土成矿带, 在中印度洋海盆、东南太平洋和西太平洋深海盆地发现了大面积富稀土沉积区, 与此同时, 广州海洋地质调查局也在太平洋组织实施了深海稀土调查并开展了相关研究工作<sup>[73]</sup>, 国内多家机构、学者结合资源勘探评价需求, 对海底稀土的选冶性能进行测试和试验, 包括矿物学、赋存状态、分布规律、可选冶性试验等。

石学法<sup>[73]</sup>、王汾连<sup>[74]</sup>等对海底稀土分析研究表明, 生物磷灰石(鱼牙)是深海富稀土沉积物中稀土元素的主要赋存矿物, 微结核(铁锰氧化物或氢氧化物)也是深海富稀土沉积物中稀土元素的重要赋存矿物, 磷灰石中的稀土占比最高可达 70%, 且粗粒级样品中的稀土相对富集。但也有研究结果显示, 一些沉积物样品中的稀土含量与粒径呈负相关, 萨日娜等<sup>[75]</sup>对中太平洋海盆某沉积物样品的分析显示, 沉积物颗粒细, 样品中黏土(<4 μm)、粉砂(4-63 μm)和砂(>63 μm) 3 种粒级的平均占比分别为 40.98%、53.22% 和 5.80%, 中值粒径( $d_M$ )平均值仅有 7.47 μm, 粒径<4 μm 的颗粒组分对稀土具有富

集作用。

矿冶科技集团有限公司<sup>[76]</sup>对 5 个沉积物样品进行稀土元素赋存状态及可利用性的工艺矿物学评价, 5 个样品中的稀土元素含量分别为 0.14%、0.057%、0.049%、0.10% 和 0.071%, 所有样品中稀土元素的赋存状态基本一致, 50% 左右赋存于磷灰石中, 30% 左右以独居石、磷钇矿等独立稀土矿物的形式存在, 另有 10% 左右被样品中的铁锰氧化物吸附; 以离子吸附形式赋存于黏土矿物中的稀土元素占有率很低, 最高只有 0.5% 左右, 其余的都不足 0.2%, 甚至更低。并指出实现样品中稀土元素的回收利用, 重点在于富集回收样品中的磷灰石和独立的稀土矿物。但磷灰石作为样品中稀土元素最主要的载体矿物, 整体而言粒度都较细, 均集中分布在 10~50 μm 之间。磷灰石大部分以微细粒包裹体或连生体形式嵌布于伊利石等矿物中, 单体解离度只有 30%~60%; 独居石、磷钇矿等独立稀土矿物粒度都很细, 全部分布在 10 μm 以下, 且大部分以包裹体形式嵌布于伊利石等其他矿物中, 只有 30% 左右以单体或裸露连生的形式产出。由于沉积物粒度细、黏土矿物含量高、含稀土矿物解离度低, 重选富集难度大; 采用浮选的话, 由于含稀土矿物与黏土矿物的嵌布关系密切且多以微细粒包裹体嵌布其中, 浮选药剂也很难与其接触, 很容易造成稀土矿物的损失, 从而影响稀土矿物的选矿指标。

并对含稀土 0.096% 的某深海沉积物样品开展选冶试验<sup>[77]</sup>, 沉积物颗粒粒度主要分布在 1~10 μm 之间, 其平均粒度仅为 3.23 μm, 其中 5 μm 以下产率为 83.86%, 稀土分配率 74.38%; 通过浮选获得 REO 含量 1.50% 的精矿, 稀土富集比 15 倍, 稀土元素回收率为 17.11%, 精矿中轻稀土含量为 0.78%、回收率约 14%, 中重稀土含量 0.72%、回收率约 23%; 将选矿富集比调低至 10 倍, 精矿中稀土总回收率为 31.83%, 其中轻稀土回收率 26.20%, 中重稀土回收率 41.55%。采用盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等分别对沉积物进行浸出试验, 盐酸、硝酸、硫酸的稀土浸出率均在 90% 以上, 磷酸的稀土浸出率约 23%。同时研究了浮选+化学除杂的选冶联合方案, 精矿稀土品位可提高到 6.5%、富集比约 70 倍, 稀土回收率 22%。

刘志强等<sup>[78-79]</sup>采自太平洋中部的某沉积物开

展稀土钇的冶炼提取研究,在初始  $H^+$  浓度 2 mol/L、液固比 4:1、温度 60 °C、浸出时间 60 min 条件下,采用盐酸浸出,钇的浸出率 94.53%,硫酸浸出的钇浸出率 86.6%;以体积浓度 10%P204、15%TBP 和 75%磺化煤油为萃取剂从浸出液中萃取回收钇,反萃液经草酸沉淀、煅烧得到稀土氧化物,钇回收率达 82.04%。

此外,刘烜等<sup>[80]</sup>和邓善芝等<sup>[81]</sup>针对太平洋某沉积物中生物型磷灰石和矿物型磷灰石粒度相对较粗,黏土中稀土含量低且对浮选影响较大的特点,采用分级预先脱除细粒级产品,对粗粒级样品通过分级磨矿-浮选工艺得到稀土粗精矿。其中粒径  $>19 \mu m$  的粗粒级产品经一粗一扫二精浮选作业可以得到 REO 品位大于 1%,REO 回收率大于 50% 的稀土粗精矿。

### 2.3 选冶尾渣综合利用

由于多金属结核、富钴结壳矿物有用成分较少,因此在选冶加工过程中将产出大量残渣,为实现深海资源最大化和降低环保压力,需进一步对选冶尾渣进行综合利用。由于湿法冶金金属低温反应,产出的残渣具有比表面大等特性,白志民等<sup>[82]</sup>以酸浸渣和氨浸渣为原料,制备出了重金属吸附材料、多功能涂料、防腐材料、磁性材料等,为选冶废渣高效利用和清洁生产提供了新的方向。陈国荣等<sup>[83]</sup>利用富钴结壳选矿尾渣吸附处理重金属废水,申士富<sup>[84]</sup>利用大洋富钴结壳的磷钙土基岩制备纳米羟基磷灰石,赵磊等<sup>[85]</sup>研究利用含锰氨浸渣制备锂离子筛。韩杰等<sup>[86]</sup>利用多金属结核氨浸渣吸附处理印染废水也取得较好的指标;陈天虎等<sup>[87-88]</sup>研究利用多金属结核氨浸渣对工业气体进行脱硫,并将脱硫过程形成的渣继续用于处理重金属废水,实现梯级利用。

## 3 结论

1) 全球工业化进程与转型升级,加快了陆地矿产资源消耗,不可再生的陆地优质矿产资源逐渐减少,陆地矿产资源开发利用向深部化、贫杂化发展,一些关键金属矿产供需矛盾显现,开发丰富的海底矿产资源将是人类可持续发展的大势所趋,特别是

深海金属矿赋含镍、钴、铜、稀土、钼、铂等关键金属,从海底获取关键金属成为海底矿产资源勘探的重要驱动力。

2) 深海矿产资源位于 1000~6000 m 水深的大洋底,开采难度大、成本高,加之潜在矿区距离港口遥远,矿石有用元素品位较低、且含大量海水,选冶加工对于改善深海矿产资源开发的经济性及提高对陆地资源的竞争力十分重要,未来的深海资源选冶加工技术应满足清洁低碳、智能高效要求,甚至可以考虑部分预处理或初加工工序前置海上进行。

3) 多金属结核、富钴结壳中的主要矿物是铁锰水合氧化物,镍、钴、铜以吸附或类质同象形式赋存于铁锰氧化物相中,物理选矿方法难以将镍、钴、铜等分离富集,需要直接冶炼提取;由于富钴结壳附着于海山基岩上,未来采矿作业难免基岩夹带贫化,在冶炼之前采用选矿方法除去采矿过程夹带的基岩有意义。虽然多金属硫化物中的铜锌分离及金银选矿回收有一定困难,但仍然适宜优先采用选矿方法分离富集得到合格精矿。

4) 国际上针对深海矿产资源的选冶研究比较活跃,部分工艺进行了扩大规模试验,但总体上仍处于实验室研究阶段。我国深海矿产资源选冶加工也取得了进展,其中多金属结核和富钴结壳处理规模分别达到了 1 t/d 和 100 kg/d,解决了相关工艺中的关键技术难题,获得了先进的技术经济指标,具备了进入商业开发所需选冶加工技术的基础技术准备,但仍需要发展更先进的技术,进一步降低选冶成本,提高资源综合利用率。

5) 海底稀土因其蕴藏量巨大,稀土配分与离子型稀土矿相似,稀土浓度较离子型稀土矿高,可达后者的数倍,且沉积物厚度深,相较于多金属结核、富钴结壳或多金属硫化物容易开采,而受到国内外关注。但其稀土赋存状态与陆地稀土矿完全不同,简单盐浸难以提取,选矿分离富集倍数和回收率低,直接酸浸试剂消耗大,且沉积物粒度微细、黏度大,不利于矿浆输送和固液分离,现有技术难以经济利用,需要在选冶技术上争取重大突破。

6) 深海多金属矿产资源中伴生有可观的稀有、稀贵元素,如多金属结核伴生有稀土、钛、钼等金属,富钴结壳中伴生有稀土、铂、钼等金属,多金

属硫化物伴生有金、银、钴等,对深海资源伴生稀有稀贵元素的综合回收,可使资源利用最大化,提高资源利用价值,同时降低固废量和环保压力,也是深海资源商业开发的必然趋势。

## REFERENCES

- [1] 蒋开喜, 蒋训雄. 大洋矿产资源开发技术发展[J]. 有色金属工程 2011, 1(1): 3-8.  
JIANG Kai-xi, JIANG Xun-xiong. Technological development of ocean mineral resources exploitation[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2011, 1(1): 3-8.
- [2] HORN D R, EWING M, HORN B M, et al., Ferromanganese deposits on the ocean floor[J]. Ocean Ind, 1972, 7(1): 26-29.
- [3] 国际海底区域资源开发产业化发展思路与对策研究[R]. 北京: 中国大洋矿产资源研究开发协会, 2002.  
Research on development ideas and countermeasures of industrialization of international seabed area resources development[R]. Beijing: China Ocean Mineral Resources R&D Association, 2002.
- [4] MANHEIM F T. Marine cobalt resources[J]. Science, 1986, 232(4750): 600-608.
- [5] 张富元, 章伟艳, 任向文, 等. 全球三大洋海山钴结壳资源量估算[J]. 海洋学报, 2015, 37(1): 88-105.  
ZHANG Fu-yuan, ZHANG Wei-yan, REN Xiang-wen, et al. Resource estimation of Co-rich crusts of seamounts in the three oceans[J]. Acta Oceanologica Sinica, 2015, 37(1): 88-105.
- [6] 景春雷, 郑彦鹏, 刘保华, 等. 海底热液多金属硫化物分布及控矿因素[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2013, 33(1): 57-65.  
JING Chun-lei, ZHENG Yan-peng, LIU Bao-hua, et al. Distribution pattern of submarine hydrothermal sulfide deposits and controlling factors[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2013, 33(1): 57-65.
- [7] 张海桃, 杨耀民, 梁娟娟, 等. 全球现代海底块状硫化物矿床资源量估算[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2014, 34(5): 107-118.  
ZHANG Hai-tao, YANG Yao-min, LIANG Juan-juan, et al. A global estimate of resource potential for modern seafloor massive sulfide deposits[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2014, 34(5): 107-118.
- [8] 2019 年有色金属行业运行情况[EB/OL]. [2020-03-10]. [https://www.miit.gov.cn/jgsj/ycls/ysjs/art/2020/art\\_012953e13ec242d8b6254c83442fdca4.html](https://www.miit.gov.cn/jgsj/ycls/ysjs/art/2020/art_012953e13ec242d8b6254c83442fdca4.html).  
Operation of the non-ferrous metal industry in 2019[EB/OL]. [2020-03-10]. [https://www.miit.gov.cn/jgsj/ycls/ysjs/art/2020/art\\_012953e13ec242d8b6254c83442fdca4.html](https://www.miit.gov.cn/jgsj/ycls/ysjs/art/2020/art_012953e13ec242d8b6254c83442fdca4.html).
- [9] 2020 年 1~12 月有色金属产量汇总表 [EB/OL]. [2021-04-26]. <http://www.chinania.org.cn/html/hangyotongji/tongji/2021/0426/43420.html>.  
Summary of Nonferrous Metals output from January to December 2020[EB/OL]. [2021-04-26]. <http://www.chinania.org.cn/html/hangyotongji/tongji/2021/0426/43420.html>.
- [10] Intenational Seabed Authority. Status of contracts for exploration and related matters, including information on the periodic review of the implementation of approved plans of work for exploration[EB/OL]. [2019-12-17]. <https://isa.org.jm/files/files/documents/isba-26c-4-en.pdf>.
- [11] Intenational Seabed Authority (Legal and technical commission). Status of contracts for exploration and periodic review of the implementation of plans of work for exploration[EB/OL]. [2019-01-11]. [https://isa.org.jm/files/files/documents/25ltc\\_2\\_e\\_1\\_0.pdf](https://isa.org.jm/files/files/documents/25ltc_2_e_1_0.pdf).
- [12] 谭柱中, 梅光贵, 李维建, 等. 锰冶金学[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004: 728-734.  
TAN Zhu-zhong, MEI Guang-gui, LI Wei-jian, et al. Metallurgy of manganese[M]. Changsha: Central South University Press, 2004: 728-734.
- [13] HARIPRASAD D, MOHAPATRA M, ANAND S. Reductive leaching of manganese nodule using saw dust in sulphuric acid medium[J]. Trans Indian Inst Met, 2018, 71(12): 2971-2983.
- [14] HARIPRASAD D, MOHAPATRA M, ANAND S. Non-isothermal self-sustained one pot dissolution of metal values from manganese nodules using NH<sub>3</sub>OHCl as a novel reductant in sulfuric acid medium[J]. J Chem Technol Biotechnol, 2013, 88: 1114-1120.
- [15] HAN K N, FUERSTENAU D W. Acid leaching of ocean manganese nodules at elevate temperatures[J]. Int J Miner Process, 1975, 2: 163-171.
- [16] HOOVER M, HAN K N, FUERSTENAU D W. Segregation roasting of nickel, copper and cobalt from deep-sea manganese nodules[J]. International Journal of Mineral

- Processing, 1975(2): 173–185.
- [17] MEYER G E, SEHWARA K H, BOIN U. Metal extraction from manganese nodules by sulphating treatment[J]. *Interocean*, 1973(1): 458–468.
- [18] HAN K N, HOOVER M P, FUERSTENAU D W. Ammonia-ammonium leaching of deep-sea manganese nodules[J]. *Int J Miner Process*, 1974(1): 215–230.
- [19] JANA R K, PANDEY B D, PREMCHAND. Ammoniacal leaching of roast reduced deep-sea manganese nodules[J]. *Hydrometallurgy*, 1999, 53: 45–56.
- [20] MISHRA D, SRIVASTAVA R R, SAHU K K, et al. Leaching of roast-reduced manganese nodules in  $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3$  medium[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 109: 215–220.
- [21] SZABO L J. Recovery of metal values from manganese deep sea nodules using ammoniacal cuprous leach solutions: U.S., 3983017[P]. 1976–09–28.
- [22] SZABO L J. Metal carbonate recycle to reduction circuit in the cuprion process: U.S., 4018866[P]. 1977–04–19.
- [23] AGARWAL J C, BARNER H E, BEECHER N, et al. Kennecott process for recovery of copper, nickel, cobalt and molybdenum from ocean nodules[J]. *Mining Engineering*, 1979, 31(12): 1704–1709.
- [24] MITTAL N K, SEN P K. India's first medium scale demonstration plant for treating polymetallic nodules[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16: 865–868.
- [25] NIINANE M, KOMATSU N, NAKAHIRO Y, et al. Preferential leaching of cobalt, nickel and copper from cobalt-rich ferromanganese crusts with ammoniacal solutions using ammonium thiosulfate and ammonium sulfite as reducing agents[J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 40: 111–121.
- [26] SRIDHAR R, JONES W E, WARNER J S. Extraction of copper, nickel and cobalt from sea nodules[J]. *Journal of Metals*, 1976, 28(4): 32–37.
- [27] SRIDHAR R. Thermal upgrading of sea nodules[J]. *Journal of Metals*, 1974, 26(12): 18–22.
- [28] VLADISLAVA P S, PETER K I, BORIS S S. Copper, nickel and cobalt extraction from FeCuNiCoMn alloy obtained after pyro-metallurgical processing of deep sea nodules[C]// CHUNG J S, KOMAI T. Proceedings of the 10th ISOPE Ocean Mining and Gas Hydrates Symposium. Poland: ISOPE, 2013: 180–184.
- [29] WILLIAM F, HANS J, WILLIAM M. Treatment of manganese-containing materials: WO, 2013/116290 A1[P]. 2013–08–08.
- [30] WILLIAM F, HANS J, WILLIAM M. Recovering metal values from oxides of manganese-containing materials: WO, 2014066169A1[P]. 2014–05–01.
- [31] KUMARI A, NATARAJAN K A. Electroleaching of polymetallic ocean nodules to recover copper, nickel and cobalt[J]. *Minerals Engineering*, 2001, 14: 887–886.
- [32] MEHTA K D, DAS C, PANDEY B D. Leaching of copper, nickel and cobalt from Indian Ocean manganese nodules by *Aspergillus niger*[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 105: 89–95.
- [33] CHRISTINA H, AXEL S. Geobiochemical recovery of metals from manganese nodules: First experiments[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1130: 201–204.
- [34] NAKAZAWA H, SATO H. Bacterial leaching of cobalt-rich ferromanganese crusts[J]. *Int J Miner Process*, 1995, 43: 255–265.
- [35] GOTO K, YAMAZAKI T, NAKATANI N, et al. Preliminary economic feasibility analysis of cobalt-rich manganese crust mining for rare metal recovery[EB/OL]. [2010–12–22]. <https://doi.org/10.1115/OMAE2010-20243>.
- [36] PARK K H, NAM C W, KIM H H, et al. Leaching of rare earth metals from manganese nodule by HCl solution[J]. *Korean J Met Mater*, 2015, 53(9): 637–641.
- [37] PARK K H, PARHI P K U, NAM C W, et al. Leaching of rare earth metals from deep-sea nodule by dilute Sulfuric acid solution[C]//CHUNG J S, KOMAI T. Proceedings of the 10th ISOPE Ocean Mining and Gas Hydrates Symposium. Poland: ISOPE, 2013: 162–166.
- [38] PARHI P K, PARK K H, NAM C W, et al. 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.
- [39] LIPTON I. Mineral resource estimate Solwara Project, Bismarck Sea, PNG[R]. Nautilus Minerals Nuigini Limited, Australia: Golder Associates Pty Ltd., 2012.
- [40] KOWALCZUK P B, BOUZAHZAH H, KLEIV R A, et al. Simultaneous leaching of seafloor massive sulfides and polymetallic nodules[J/OL]. *Minerals*, 2019, 9(8): 482. <https://doi.org/10.3390/min9080482>.
- [41] KOWALCZUK P B, SNOOK B. Efficient extraction of copper and zinc from seafloor massive sulphide rock samples from the Loki's Castle area at the Arctic Mid-Ocean Ridge[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 115: 106–116.

- [42] KOWALCZUK P B, DAN O M, DRIVENES K, et al. Galvanic leaching of seafloor massive sulphides using  $MnO_2$  in  $H_2SO_4$ -NaCl media[J/OL]. *Minerals* 2018, 8(6): 235.// <https://doi.org/10.3390/min8060235>.
- [43] KATO Y, FUJINAGA K, NAKAMURA K, et al. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements[J/OL]. *Nature Geoscience*, 2011, 4: 535–539. <https://www.nature.com/nature-geoscience>. DOI: 10.1038/NGEO1185.
- [44] TAKAYA Y, YASUKAWA K, KAWASAKI K, et al. The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements[J/OL]. *Scientific Reports*, 2018(8): 5763. <https://www.nature.com/scientificreports>. DOI: 10.1038/s41598-018-23948-5.
- [45] NAKAMURA K, FUJINAGA K, YASUKAWA K, et al. REY-Rich mud: A deep-sea mineral resource for rare earths and yttrium[J/OL]. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 2015, 46: 79–127. <https://www.sciencedirect.com/science>. DOI: 10.1016/B978-0-444-63260-9.00268-6.
- [46] TAKAYA Y, FUJINAGA K, YAMAGATA N, et al. Chemical leaching of rare earth elements from highly REY-rich mud[J]. *Geochemical Journal*, 2015, 49: 637–652.
- [47] 李文琳. 电动汽车金属供应链的新突破[EB/OL]. 第六届中国国际镍钴锂高峰论坛及2021中国国际锂电材料大会. [2021-05-21]. <https://news.smm.cn/news/101483204>.  
LI Wen-lin. Revolutionizing the mineral supply chain for fast growing EV demand[EB/OL]. 6th China International NICOLI Summit China International Lithium-Ion Battery Material Conference 2021. [2021-05-21]. <https://news.smm.cn/news/101483204>.
- [48] FUERSTENAU D W, HAN K N. Metallurgy and processing of marine manganese nodules[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1983, 1(1/2): 1–83.
- [49] FUERSTENAU D W, HAN K N. Extractive metallurgy[C]// GLASBY G P. *Marine Manganese Deposits*. Amsterdam: Elsevier, 1977: 357–390.
- [50] 刘万峰, 吴熙群, 李成必, 等. 板状富钴结壳浮选优化试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2010(4): 1–4.  
LIU Wan-feng, WU Xi-qun, LI Cheng-bi, et al. Optimization research on flotation of board cobalt-rich crust[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2010(4): 1–4.
- [51] 邵广全. 大洋富钴结壳预处理试验研究报告[R]. 北京: 北京矿冶研究总院, 2003.  
SHAO Guang-quan. Study on Mineral processing of deep-sea cobalt-rich crust[R]. Beijing: Beijing General Research Institute of Mining & Metallurgy, 2003.
- [52] 蒋训雄, 尹才桥. 大洋多金属结核催化还原氨浸提取镍钴铜[J]. *有色金属*, 1997, 49(3): 46–51.  
JIANG Xun-xiong, YIN Cai-qiao. Recovery of nickel, cobalt and copper from ocean polymetallic nodules by catalytic reductive ammonia leaching[J]. *Nonferrous Metals*, 1997, 49(3): 46–51.
- [53] 蒋训雄, 蒋开喜, 汪胜东, 等. 一种深海多金属结核自催化还原氨浸的方法: 中国, 2005101345128[P]. 2006–05–24.  
JIANG Xun-xiong, JIANG Kai-xi, WANG Sheng-dong, et al. A method of self-catalyzing reduced ammonia leaching of deep-sea polymetallic nodules: China, 2005101345128[P]. 2006–05–24.
- [54] 蒋伟. 多金属结核吨级规模连续试验研究报告[R]. 北京: 北京矿冶研究总院, 2016.  
JIANG Wei. Study on continuous test of tons scale of polymetallic nodules[R]. Beijing: Beijing General Mining and Metallurgical Research Institute, 2016.
- [55] 蒋训雄, 汪胜东, 蒋伟, 等. 一种氨氮废水的处理方法: 中国, 2009100850433[P]. 2009–10–21.  
JIANG Xun-xiong, WANG Sheng-dong, JIANG Wei, et al. A treatment method for ammonia nitrogen wastewater[P]. China: 200910085043.3, 2009–10–21.
- [56] 张登高, 蒋训雄, 汪胜东, 等. 大洋锰结核处理氨氮废水的试验研究[J]. *矿冶*, 2012, 21(3): 87–90.  
ZHANG Deng-gao, JIANG Xun-xiong, WANG Sheng-dong, et al. Experimental study on ammonia-nitrogen waste water treatment by marine manganese nodules[J]. *Mining & Metallurgy*, 2012, 21(3): 87–90.
- [57] 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): 19–22.  
WANG Reng-jian, JIANG Kai-xi, JIANG Xun-xiong, et al. Study of merger metallurgy process of ocean polymetallic nodules and cobalt-rich crusts[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2014(9): 19–22.
- [58] 沈裕军, 陈文如, 郭锋, 等. 富钴结壳的火法冶炼研究[J]. *矿冶工程*, 2004, 24(4): 44–46.  
SHEN Yu-jun, CHEN Wen-ru, GUO Feng, et al. Reducing smelting of ocean cobalt-rich crust[J]. *Mining and*

- Metallurgical Engineering, 2004, 24(4): 44–46.
- [59] 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 Yong-jun, SHEN Yu-jun. A research on pyrometallurgical concentration of valuable metals in ocean cobalt-rich crust[J]. China's Manganese Industry, 2000, 18(3): 31–33.
- [60] 蒋训雄. 富钴结壳湿法冶金扩大试验研究报告[R]. 北京: 北京矿冶研究总院, 2010.
- JIANG Xun-xiong. Study on expanded hydrometallurgical test of cobalt-rich crusts[R]. Beijing: Beijing General Mining and Metallurgical Research Institute, 2010.
- [61] WANG Cheng-yan, QIU Ding-fan, YIN Fei, et al. Slurry electrolysis of ocean polymetallic nodule[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2010, 20(Z1): 60–64.
- [62] 蒋训雄, 蒋开喜, 蒋伟, 等. 一种钴锰多金属矿的冶炼新工艺: 中国, 2013105031567[P]. 2014–02–05.
- JIANG Xun-xiong, JIANG Kai-xi, JIANG Wei, et al. A new smelting process for Co-Mn polymetallic ore: China, 2013105031567[P]. 2014–02–05.
- [63] ZHAO Feng, JIANG Xun-xiong, WANG Sheng-dong, et al. The recovery of valuable metals from ocean polymetallic nodules using solid-state metalized reduction technology[J/OL]. Minerals, 2020, 10(1): 20. <https://www.mdpi.com/journal/minerals>. DOI:10.3390/min10010020.
- [64] 胡晓星, 赵峰, 朱阳戈, 等. 大洋多金属结核金属化还原焙烧-磁选回收镍铜钴工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(10): 1–4.
- HU Xiao-xing, ZHAO Feng, ZHU Yang-ge, et al. Recovery of Ni, Cu and Co from ocean polymetallic nodules by metallic reduction roasting and magnetic separation[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(10): 1–4.
- [65] 周兵仔, 李艳峰, 孙伟. 从海底热液硫化物中回收铜的可选性试验研究[J]. 中国矿业, 2015, 24(增刊 1): 347–351.
- ZHOU Bing-zi, LI Yan-feng, SUN Wei. Experimental study on copper beneficial bility of a seafloor hydrothermal sulfide ore[J]. China Mining Magazine, 2015, 24(suppl): 347–351.
- [66] 蒋伟, 王爱平, 王政, 等. 大洋多金属硫化物浮选尾矿中铜的硫酸浸出[J]. 有色金属工程, 2016, 6(2): 40–43.
- JIANG Wei, WANG Ai-ping, WANG Zheng, et al. Study on metallurgical properties of polymetallic sulfide flotation tailings[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2016, 6(2): 40–43.
- [67] 周立杰, 郑朝振, 蒋训雄, 等. 大洋多金属硫化物自然氧化行为研究[J]. 中国资源综合利用, 2016, 34(7): 25–27.
- ZHOU Li-jie, ZHENG Chao-zhen, JIANG Xun-xiong, et al. Research on natural oxidation behavior of polymetallic sulfide from seabed[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2016, 34(7): 25–27.
- [68] 蒋伟, 蒋训雄, 汪胜东, 等. 大洋多金属硫化物选冶性能研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2020(11): 1–5.
- JIANG Wei, JIANG Xun-xiong, WANG Sheng-dong, et al. Study on metallurgical properties of oceanic polymetallic sulfide[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(11): 1–5.
- [69] 蒋伟, 周兵仔, 李磊. 深海多金属硫化物可选冶性试验与评价[R]. 北京: 矿冶科技集团有限公司, 2020.
- JIANG Wei, ZHOU Bing-zi, LI Lei. Test and evaluation of deep-sea polymetallic sulfide[R]. Beijing: BGRIMM Technology Group, 2020.
- [70] 崔强, 周兵仔, 陈康康, 等. 某硫锌型深海多金属硫化物选矿技术研究[J]. 矿冶, 2021, 30(3): 138–144.
- CUI Qiang, ZHOU Bing-zi, CHEN Kang-kang, et al. Research on beneficiation technology of a deep sea polymetallic sulfide ore with sulfur-zinc type[J]. Mining & Metallurgy, 2021, 30(3): 138–144.
- [71] 铜陵有色“深海多金属硫化物资源综合回收可行性研究”项目通过专家评审[EB/OL]. [2018–12–11]. <https://www.mymetal.net/18/1211/13/9FA8CC6C6F8A5B71.html>.
- Tongling Nonferrous Group Co., Ltd. “Deep-sea polymetallic sulphide resources comprehensive recovery feasibility study” through expert evaluation[EB/OL]. [2018–12–11]. <https://www.mymetal.net/18/1211/13/9FA8CC6C6F8A5B71.html>.
- [72] 铜陵有色与鸚鵡螺矿业签订海底矿协议[EB/OL]. [2012–04–26]. <http://finance.sina.com.cn/money/future/20120426/135911932047.shtml>.
- Tongling Nonferrous Group Co., Ltd. signed seabed agreement with Nautilus Mining[EB/OL]. [2012–04–26]. <http://finance.sina.com.cn/money/future/20120426/135911932047.shtml>.
- [73] 石学法, 毕东杰, 黄牧, 等. 深海稀土分布规律与成矿作用[J]. 地质通报, 2021, 40(2/3): 195–208.
- SHI Xue-fa, BI Dong-jie, HUANG Mu, et al. Distribution and metallogenesis of deep-sea rare earth elements[J]. Geological Bulletin of China, 2021b, 40(2/3): 195–208.
- [74] 王汾连, 何高文, 孙晓明, 等. 太平洋富稀土深海沉积物

- 中稀土元素赋载体研究[J]. 岩石学报, 2016, 32(7): 2057-2068.
- WANG Fen-lian, HE Gao-wen, SUN Xiao-ming, et al. The host of REE+Y elements in deep-sea sediments from the Pacific Ocean[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2016, 32(7): 2057-2068.
- [75] 萨日娜, 孙晓明, 潘晴晴, 等. 中太平洋深海沉积物的粒度特征及其对稀土元素含量的控制[J]. 矿物学报, 2015, 35(S1): 779-780.
- SA Ri-na, SUN Xiao-ming, PAN Qing-qing, et al. Particle size characteristics of deep-sea sediments in the Central Pacific and their control of rare earth element content[J]. *Journal of Mineralogy*, 2015, 35(S1): 779-780.
- [76] 肖仪武, 方明山. 世界大洋沉积物中稀土元素赋存状态及可利用性的工艺矿物学评价[R]. 北京: 北京矿冶研究总院, 2015.
- XIAO Yi-wu, FANG Ming-shan. Process mineralogy evaluation of the usability of the world's ocean sediments[R]. Beijing: Beijing General Mining and Metallurgical Research Institute, 2015.
- [77] 冯林永, 陈旭波, 王明艳. 海底稀土资源选冶技术研究及可利用潜力评价[R]. 北京: 矿冶科技集团有限公司, 2020.
- FENG Lin-yong, CHEN Xu-bo, WANG Ming-yan. Study on mineral processing and metallurgical technology of rare earth resources in seabed and evaluation of available potential[R]. Beijing: BGRIMM Technology Group, 2020.
- [78] 刘志强, 吴宇坤, 朱克超, 等. 太平洋中部深海粘土中稀土的赋存状态及浸出研究[J]. 中国稀土学报, 2015, 33(4): 506-512.
- LIU Zhi-qiang, WU Yu-kun, ZHU Ke-chao, et al. Occurrence state and leaching of rare earth in pelagic clay from central Pacific[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2015, 33(4): 506-512.
- [79] ZHANG Kui-fang, LIU Zhi-qiang, SUN Chang-yong, et al. Recovery of yttrium from deep-sea mud[J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(8): 863-872.
- [80] 刘焯, 袁波. 唤醒沉睡的海洋稀土资源[EB/OL]. [2018-11-12]. [http://www.imumr.cgs.gov.cn/tgl\\_5683/201811/t20181112\\_471134.html](http://www.imumr.cgs.gov.cn/tgl_5683/201811/t20181112_471134.html).
- LIU Xuan, YUAN Bo. Research on deep sea rare earth selection and metallurgical technology from Guangzhou Marine Geological Survey to Chengdu Comprehensive Utilization[EB/OL]. [2018-11-12]. [http://www.imumr.cgs.gov.cn/tgl\\_5683/201811/t20181112\\_471134.html](http://www.imumr.cgs.gov.cn/tgl_5683/201811/t20181112_471134.html).
- [81] 邓善芝, 邓杰, 熊文良, 等. 深海沉积物中稀土资源特征及开发利用现状[J]. 矿产综合利用, 2018(4): 17-22.
- DENG Shan-zhi, DENG Jie, XIONG Wen-liang, et al. Mineral features and current utilization situation of the rare earth resource in the deep-sea sediments[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(4): 17-22.
- [82] 白志民, 尹才桥, 蒋训雄, 等. 大洋多金属结核与富钴结壳浸出渣的纳米属性[J]. 科学通报, 2002, 47(11): 869-872.
- BAI Zhi-min, YIN Cai-qiao, JIANG Xun-xiong, et al. Nanometer properties of leaching slags from oceanic polymetallic nodules and cobalt-rich crusts[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2002, 47(11): 869-872.
- [83] 陈国荣, 张立诚, 王福良. 改性大洋富钴结壳选矿尾矿对重金属离子的吸附选择性研究[J]. 矿冶, 2004, 13(4): 92-94.
- CHEN Guo-rong, ZHANG Li-cheng, WANG Fu-liang. Study on the selective adsorption of heavy metal ions by the modified tailings of the oceanic cobalt-rich crust[J]. *Mining & Metallurgy*, 2004, 13(4): 92-94.
- [84] 申士富. 用海底磷钙土制备磷酸及纳米羟基磷灰石的研究[D]. 北京: 北京矿冶研究总院, 2004: 1-192.
- SHEN Shi-fu. Research on preparation of phosphoric acid and nano-hydroxyapatite using seafloor phosphorite[D]. Beijing: Beijing Research Institute of Mining and Metallurgy, 2004: 1-192.
- [85] 赵磊, 蒋开喜, 蒋训雄, 等. 大洋多金属结核氨浸渣制备锂离子筛的前驱体合成[J]. 有色金属, 2006, 58(3): 62-65.
- ZHAO Lei, JIANG Kai-xi, JIANG Xun-xiong, et al. Lithium ion-sieve preparation with reduction-ammoniac leaching residue of polymetallic nodules[J]. *Nonferrous Metals*, 2006, 58(3): 62-65.
- [86] 韩杰, 叶瑛, 沈忠悦, 等. 大洋锰结核氨浸渣对甲基橙的吸附[J]. 有色金属, 2005, 57(1): 53-55.
- HAN Jie, YE Ying, SHEN Zhong-yue, et al. Methyl orange absorption on ammonia leaching residue of manganese nodule[J]. *Nonferrous Metals*, 2005, 57(1): 53-55.
- [87] 常冬寅, 陈天虎, 吴雪平, 等. 大洋锰结核氨浸渣热处理对脱硫的影响[J]. 矿物学报, 2010, 30(4): 417-422.
- CHANG Dong-yin, CHEN Tian-hu, WU Xue-ping, et al. Structural evolution of ocean manganese nodule leaching residue under heat treatment[J]. *Acta Mineralogica Sinica*,

2010, 30(4): 417–422.  
[88] 汪伦, 陈天虎, 常冬寅, 等. 大洋锰结核氨浸渣脱硫产物处理含镉废水的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2011, 30(6): 1001–1006.

WANG Lun, CHEN Tian-hu, CHANG Dong-yin, et al. Cd<sup>2+</sup> adsorption from aqueous solutions by desulfurization products of manganese nodule leached residue[J]. Acta Petrologica Et Mineralogical, 2011, 30(6): 1001–1006.

## Research status and future prospect of metallurgical processing of mineral resources concentration in deep sea

JIANG Xun-xiong, JIANG Wei

(BGRIMM Technology Group, Beijing 100160, China)

**Abstract:** The deep sea is rich in key metal minerals. In recent years, the exploration and research activities centered on the deep-sea mineral resources are very active, and the commercial development process is accelerating. Processing is an important link in the exploitation and utilization of deep sea mineral resources. Low-carbon, clean, economical and efficient metallurgy technology needs to be developed. This paper reviews the research process and current status of international deep-sea polymetallic ore dressing and metallurgical technology, and summarizes the development of China's deep-sea mineral resources mineral processing, metallurgy and comprehensive utilization technology since the establishment of COMRA, which resources are polymetallic nodule, cobalt-rich crusts, polymetallic sulfide, and submarine rare earths, etc. This paper analyzes representative processes, such as atmospheric pressure sulfuric acid leaching, high temperature and high pressure sulfuric acid leaching, reduction roasting-ammonia leaching, auto-catalytic reduction ammonia leaching, smelting-leaching, etc. And this paper also analyzes the technological breakthroughs, main features, and problems that need to be further solved in each process, and the development trend and focus of deep-sea polymetallic mineral processing and metallurgy research.

**Key words:** deep-sea mineral resource; polymetallic nodule; cobalt-rich crusts; polymetallic sulfide; beneficiation-metallurgical technology

---

**Foundation item:** Project(JS-KTHT-2018-03) supported by China Ocean Mineral Resources Research and Development Association

**Received date:** 2021-06-03; **Accepted date:** 2021-08-31

**Corresponding author:** JIANG Xun-xiong; Tel: +86-10-59069551; E-mail: xunxiong@163.com

(编辑 李艳红)