

大洋多金属结核低温氢还原-酸浸新工艺研究

周小舟, 彭俊, 沈裕军, 黄宗朋, 蔡云卓, 钟山

(长沙矿冶研究院有限责任公司 矿产资源开发利用技术研究所, 长沙 410012)

摘要: 大洋多金属结核是一种复杂难选的多金属氧化矿, 本文以其为原料, 开展了低温氢还原-酸浸新工艺研究。首先考察了氢还原温度、时间及氢气流量等因素对有价金属氧化物还原的影响, 得出了优化的还原工艺条件: 还原温度 600 °C、时间 90min、氢气流量 50mL/min。在此基础上, 针对优化条件下的还原物料进行浸出研究, 考察了浸出温度、时间、液固比、终点 pH、双氧水和氧气用量对有价金属浸出的影响, 结果表明: 在浸出液固比 6:1、温度 80°C、氧气流量 250mL/min、浸出时间 6h、控制终点 pH1.5~2.0 的条件下, Ni、Co、Cu、Mn 浸出率分别达 99.09%, 98.35%, 94.97%, 98.58%, 实现了多金属结核中有价金属的高效浸出。

关键词: 大洋多金属结核; 低温氢还原; 浸出; 硫酸

中国分类号: TF19 **文献标志码:** A

大洋多金属结核广泛分布于世界各大洋底, 含有 70 多种元素, 主要含 Mn、Fe、Ni、Cu、Co, 还含有 Mo、V、Zn、W、Ti 等, 以 Mn、Cu、Ni 和 Co 最具有回收价值, 被认为可能是海底分布最广、储量最大的金属资源^[1]。美、德、法、日、印、韩等国家均投入大量人力和财力开展大洋多金属结核资源的勘探及冶炼加工研究。大洋多金属结核是一种复杂难选的多金属氧化矿, 其中的镍、铜、钴主要以类质同相嵌布于铁锰氧化物晶格中, 为提取这些有价金属, 必须将多金属结核中的水锰矿 MnO_2 还原为二价锰^[2-7]来破坏其矿相。自 20 世纪 50 年代开始世界各国就进行了大量研究, 开发出了一系列具有代表性的冶炼工艺, 主要包括: 还原焙烧-氨浸法、熔炼硫化浸出法、亚铜离子氨浸法、 SO_2 还原-硫酸浸出法和熔炼-锈蚀浸出等^[8-14]。这些方法无一例外均通过采用焦炭或一氧化碳或二氧化硫/亚硫酸盐/硫铁矿等作还原剂, 要么存在冶炼温度高、成本高并产生大量温室气体, 要么还原剂有毒且不易获得及环境污染等问题。

氢能被视为 21 世纪最具发展潜力的清洁能源, 由于具有来源多样、清洁低碳等优点, 被多国列入能源战略部署中^[15], 在当今国家大力宣传“碳达峰”和“碳中和”的大背景下, 随着对氢冶金认识的越来越深入^[16-17], 氢冶金必将受到重视。

基于以上考虑, 本研究探索了以氢代焦还原大洋多金属结核新工艺, 并取得了预期的试验结果。

基金项目: 大洋矿产资源技术研发项目 (JS—KTHT—2018—01)

通信作者: 沈裕军, 教授级高级工程师, 硕士; 电话: 0731-88655998; E-mail: yjshen@vip.sina.com

1 实验

1.1 试验原料及试剂

试验用大洋多金属结核为中国大洋协会提供的 DY125-14 航次矿样。其直径在 5 到 10 厘米之间，大小如土豆。表面多为光滑，也有粗糙、呈椭球状或其他不规则形状，多金属结核经干燥、破碎、细磨至-0.074mm 的占 70.82%，其化学组成见表 1。

表 1 大洋多金属结核化学组成，%

Table 1 Chemical composition of ocean polymetallic nodules (mass fraction, %)

Element	Co	Ni	Cu	Mn	Fe	Mg	Ca	Al	Si
Content	0.17	1.19	0.93	24.52	4.87	1.76	1.45	2.36	6.02

本试验研究所采用的试剂及其品级为：氢气(H₂)(纯度≥99.5%)，氮气(N₂) (纯度≥99.9%)，氧气(O₂)，硫酸(H₂SO₄) (分析纯)，双氧水(H₂O₂) (分析纯)。

1.2 试验设备与分析仪器

管式电阻炉(SGQ-4-12)，数显恒速搅拌器(OS20/40-S)，电子天平，加热板(HP550-S)，实验室 pH 计(ST3100)。分析仪器为热场发射扫描电子显微镜及智能能谱与电子背散射衍射一体化系统(日本电子 JSM-7900F)，X-射线衍射仪(德国布鲁克 D8 Advance)，X-荧光光谱仪(德国布鲁克 S4 Pioneer)，原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司 TAS-990super)。

1.3 试验方法

多金属结核氢还原：取干燥后的多金属结核矿粉 35g 加入瓷坩埚中，置于管式电阻炉中加热升温，同时通入 N₂ 排空炉内空气，至设定温度时通入 H₂ 和 N₂ 混合气（流量比为 1:1），到设定时间后关闭氢气并降温至 100℃ 以下，取出并取样分析。还原效果主要通过还原物料中有价金属的浸出率来评价：取 20g 还原料粉，加入硫酸及矿重量 40% 的双氧水，浸出液固比 L:S=8:1，硫酸浓度为 1.3mol/L，浸出时间 3h，浸出温度 90℃，反应过程中通过 pH 计检测体系 pH 变化，通过往体系中加入硫酸或氢氧化钠调整浸出 pH，控制浸出终点 pH=1.5~2.0，浸出过程结束后过滤洗涤，滤饼于 100℃ 干燥 12h 后称重、取样分析并计算各有价金属的浸出率。

浸出实验：称取一定量的还原料与一定浓度的硫酸按照一定的液固比加入烧杯中，加热，在设定温度下加入适量的氧化剂反应一段时间，反应过程中通过 pH 计检测体系 pH 变化，通过往体系中加入硫酸或氢氧化钠调整浸出 pH，控制浸出终点 pH 至目标值，反应完成后，过滤洗涤滤饼，并于 100℃ 干燥 12h 后称重并分析相关元素的含量，经计算得出各金属的浸出率。

2. 多金属结核氢还原热力学分析

大洋多金属结核是一种多晶或者微晶态复合氧化物，其中有价金属 Mn、Fe、Cu、Co、Ni 均以氧化物形态存在。利用 HSC6.0 软件对多金属结核氢还原反应热力学进行计算。

大洋多金属结核氢还原过程可能发生的化学反应及其反应吉布斯自由能和温度的关系如下：



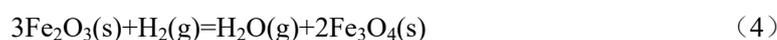
$$\Delta G^{\ominus} = [-4.18 - 0.00867T] \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad T_{\text{始}} = -482^{\circ}\text{C}$$



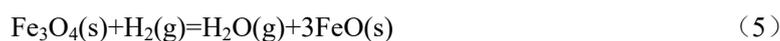
$$\Delta G^{\ominus} = [-3.67 - 0.00448T] \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad T_{\text{始}} = -819^{\circ}\text{C}$$



$$\Delta G^{\ominus} = [-24.29 - 0.00818T] \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad T_{\text{始}} = -2969^{\circ}\text{C}$$



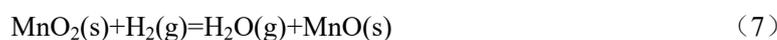
$$\Delta G^{\ominus} = [-6.47 - 0.022T] \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad T_{\text{始}} = -294^{\circ}\text{C}$$



$$\Delta G^{\ominus} = [10.62 - 0.0144T] \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad T_{\text{始}} = 738^{\circ}\text{C}$$



$$\Delta G^{\ominus} = [3.89 - 0.00325T] \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad T_{\text{始}} = 1197^{\circ}\text{C}$$



$$\Delta G^{\ominus} = [-29.66 - 0.0131T] \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad T_{\text{始}} = -2264^{\circ}\text{C}$$



$$\Delta G^{\ominus} = [32.01 - 0.00502T] \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad T_{\text{始}} = 6377^{\circ}\text{C}$$

将反应式 (1) ~ (8) 相关热力学数据绘图，如图 1 所示。

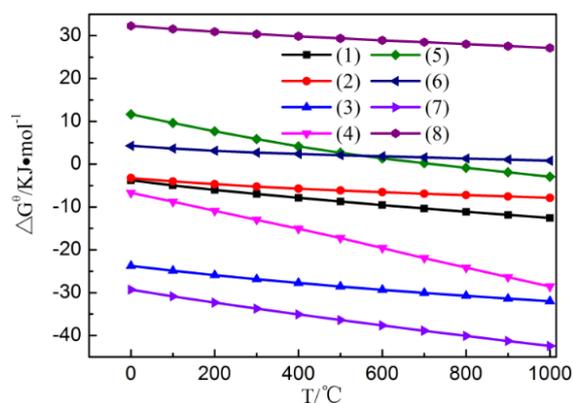


图 1 反应式 (1) ~ (8) 在不同温度下的吉布斯自由能谱图

Fig. 1 The Gibbs free energy of equations (1) ~ (8) at different temperatures

根据及计算的各反应的起始温度 $T_{始}$ 可知, 多金属结核中各氧化物被氢还原的趋势顺序为: $CuO \rightarrow Cu > MnO_2 \rightarrow MnO > CoO \rightarrow Co > NiO \rightarrow Ni > Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$, 其中, 多金属结核中的水锰矿 MnO_2 被氢还原为 MnO 的趋势较钴、镍、铁氧化物还原为相应的钴、镍、铁金属要大。因此, 理论上用氢还原大洋多金属结核来破坏其水锰矿结构是可行的。

另从图 1 可知, 在 $500\sim 1200^\circ C$ 温度下, 多金属结核中的镍、钴、铜、铁氧化物均可被氢还原为金属, 而 MnO_2 只能被还原为 MnO 。

3 结果与讨论

3.1 多金属结核的氢还原

3.1.1 还原温度的影响

氢气和氮气流量均为 $200\text{mL}/\text{min}$, 在不同温度下还原多金属结核矿 2h, 考察了还原温度对各还原原料中有价金属浸出的影响, 结果如图 2 所示。

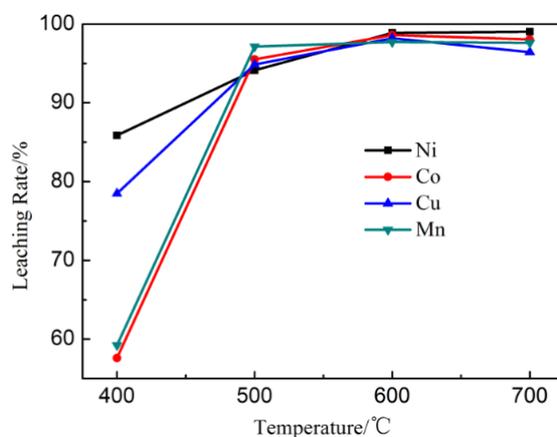


图 2 还原温度对有价金属浸出率的影响

Fig. 2 Effect of reduction temperature on the leaching rate of valuable metals

结果显示, 随着还原温度的升高, Ni、Co、Cu、Mn 浸出率逐渐升高, 当温度为 $600^\circ C$ 时, Ni、Co、Cu、Mn 浸出率分别达 98.88% 、 98.61% 、 98.21% 和 97.75% , 继续升高温度, 浸出率变化不大, 因此, 氢还原最佳温度为 $600^\circ C$ 。

图 3 为多金属结核原矿及其经 $600^\circ C$ 氢还原后物料的 XRD 分析结果。

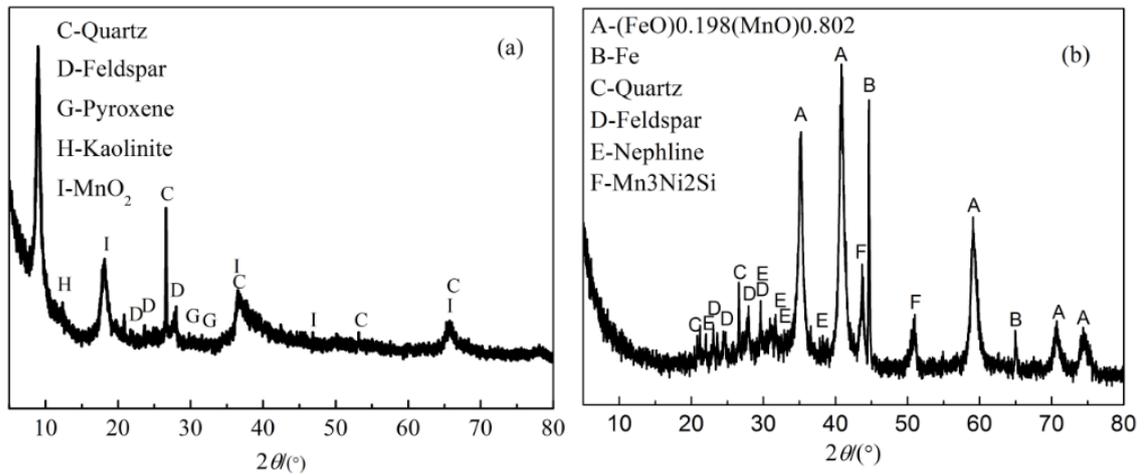


图3 多金属结核及其 600℃氢还原物料 XRD

Fig. 3 XRD of polymetallic nodules and polymetallic nodules reduced by hydrogen at 600℃.(a)

polymetallic nodules; (b) polymetallic nodules reduced by hydrogen at 600℃

由图 3 可知，多金属结核经氢还原后水锰矿物相消失，还原料中出现了新的 Fe、 $(\text{FeO})_{0.198}(\text{MnO})_{0.802}$ 和 $\text{Mn}_3\text{Ni}_2\text{Si}$ 物相，说明多金属结核矿物结构已被破坏。

3.1.2 还原时间的影响

氢气和氮气流量均为 200mL/min，在 600℃下还原多金属结核矿不同时间，考察了还原时间对各价金属浸出的影响，结果见图 4。

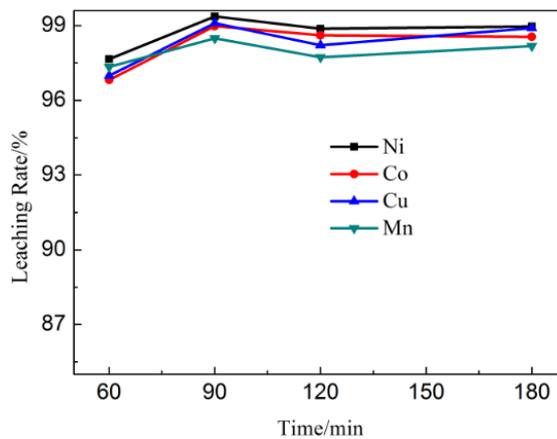


图4 还原时间对有价金属浸出率的影响

Fig. 4 Effect of reduction time on the leaching rate of valuable metals

结果显示，当还原时间为 60min 时，Ni、Co、Cu、Mn 浸出率分别达为 97.65%、96.82%、96.99%、97.34%，进一步延长还原时间至 180min，Ni、Co、Cu、Mn 浸出率变化不明显，为保证最佳的浸出率，还原时间取 90min。

3.1.3 氢气流量的影响

氢气和氮气流量为 1:1，在 600℃下还原多金属结核矿 2h，考察了氢气流量对各价金属浸出的影响，结果见图 5。

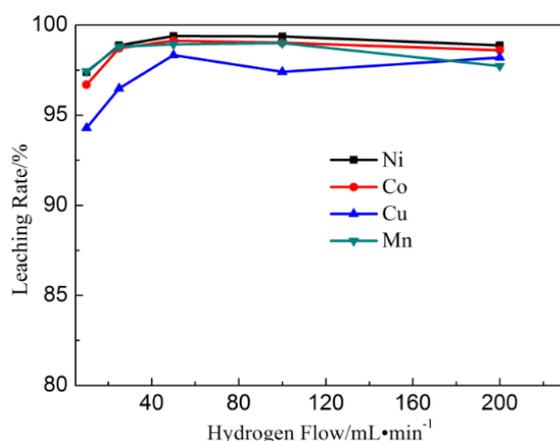


图 5 氢气流量对有价值金属浸出率的影响

Fig. 5 Effect of hydrogen flow on the leaching rate of valuable metals

结果显示，随着氢气流量由 10mL/min 上升至 50mL/min 时，Ni、Co、Cu、Mn 浸出率分别达到 99.40%、99.14%、98.34%、98.94%，继续增加氢气流量，浸出率变化不大，因此，氢气流量选择 50mL/min。

综上所述，较优的多金属结核氢还原条件为：多金属结核矿样 35g，氢气和氮气流量均为 50mL/min，还原温度 600℃，还原时间 90min。

进行了优化条件下的验证试验，结果列于表 2。

表 2 多金属结核氢还原验证试验

Table 2 Verification experiment of hydrogen reduction of polymetallic nodules

Number	Leaching rate/(mass fraction)			
	Ni	Co	Cu	Mn
1	98.82	98.35	96.96	99.06
2	98.24	99.09	97.18	99.33
3	97.90	98.89	96.26	98.87
Average	98.32	98.78	96.71	99.09

结果显示，在优化的还原工艺条件下，多金属结核还原料中 Ni、Co、Cu、Mn 平均浸出率分别达到了 98.32%、98.78%、96.71%、99.09%，说明多金属结核氢还原工艺可靠。

3.2 多金属结核氢还原原料的浸出

3.2.1 浸出终点 pH 的影响

取一定量还原料，在浸出液固比 L:S=8:1，温度 80℃，时间 3h，双氧水加入量为矿重量的 40%条件下，考察浸出终点 pH 对有价值金属浸出率的影响，结果如图 6 所示。

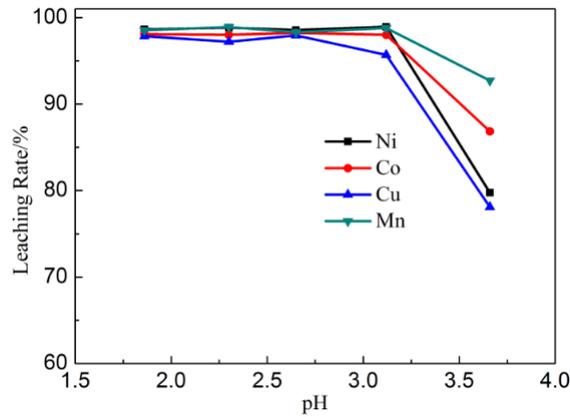


图 6 浸出 pH 对有价值金属浸出率的影响

Fig. 6 Effect of leaching pH on the leaching rate of valuable metals

结果显示，随着浸出终点 pH 升高，Ni、Co、Cu、Mn 的浸出率逐渐降低，当浸出 pH=1.86~2.65 时，Ni、Co、Mn、Cu 浸出率分别达 98%、98%、97%和 98%以上，继续提高浸出终点 pH 至 3.25 左右，Ni、Co、Mn 浸出率变化不大，但 Cu 的浸出率下降至 94%左右，因此，浸出终点 pH 控制在 1.5~2.5。

3.2.2 浸出液固比的影响

取一定量还原料，在 80℃、双氧水加入量为矿重量的 40%，浸出时间 3h，浸出液终点 pH2.0~2.5 的条件下，考察浸出液固比对各金属浸出率的影响，结果列于表 3。

表 3 液固比对有价值金属浸出率的影响

Table 3 Effect of liquid-solid ratio on the leaching rate of valuable metals

Liquid-solid ratio	Leaching rate/%(mass fraction)			
	Ni	Co	Cu	Mn
4	99.11	98.63	97.61	99.03
6	98.12	97.94	96.23	98.86
8	98.63	98.09	97.84	98.55

结果显示，在试验条件下液固比 L:S 对各金属浸出率影响不大，Ni、Co、Mn 均保持在 98%以上，Cu 在 97%左右，但是，在实验过程中发现，当 L:S=4/1 时，浸出矿浆较粘稠，过滤速度较慢，因此，后续实验过程中，L:S 应该大于 4/1，取 6~8/1 为宜。

3.2.3 浸出温度的影响

取一定量还原料，在液固比 L:S=8:1，反应时间 3h，双氧水加入量为矿重量的 40%，终点 pH2.0~2.5 的条件下，考察浸出温度对各金属浸出率的影响，结果如图 7 所示。

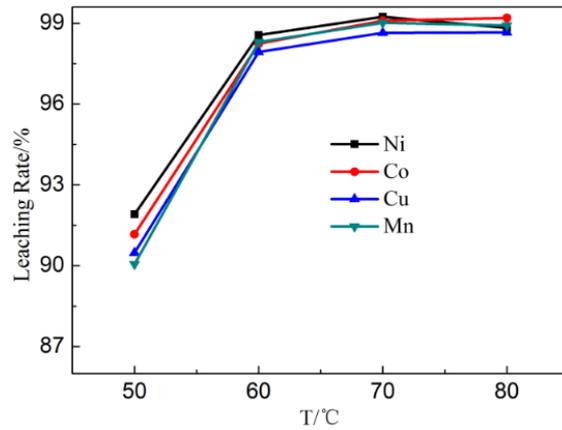


图 7 浸出温度对有价值金属浸出率的影响

Fig. 7 Effect of leaching temperature on the leaching rate of valuable metals

结果显示，随着浸出温度由 50°C 升高至 60°C 时，Ni、Co、Cu、Mn 浸出率分别达到 98.56%、98.24%、97.94%、98.30%，继续升高温度，Ni、Co、Cu、Mn 浸出率变化不大，但是，在浸出温度低于 70°C 时，浸出矿浆过滤很慢，为保证较好的矿浆过滤性能，浸出温度取 80°C 为宜。

3.2.4 双氧水加入量的影响

取一定量还原料，在液固比 L:S=6:1，温度 80°C，浸出时间 3h，终点 pH2.0~2.5 的条件下，考察双氧水加入量对各金属浸出率的影响，结果如图 8 所示。

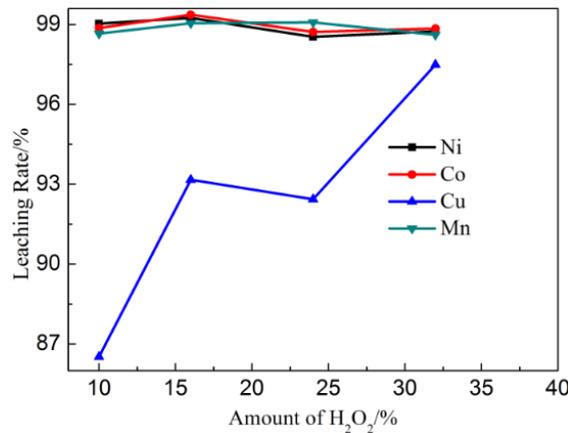


图 8 双氧水加入量对有价值金属浸出率的影响

Fig. 8 Effect of amount of H₂O₂ on the leaching rate of valuable metals

结果显示，在试验条件下，双氧水加入量对 Ni、Co、Mn 浸出率影响不大，而对 Cu 的浸出影响较大，双氧水用量由 10% 上升至 32% 时，铜浸出率由 86.52% 上升至 97.69%。

3.2.5 氧气代替双氧水试验

考虑到双氧水用量过大，在此探索了用氧气代替双氧水的试验效果。

取一定量还原料，在液固比 L:S=6:1，温度 80°C，浸出时间 6h，终点 pH1.5~2.0 的条件下，考察了氧气流量对各金属浸出率的影响，结果列于表 4。

表 4 氧气流量对有价值金属浸出率的影响

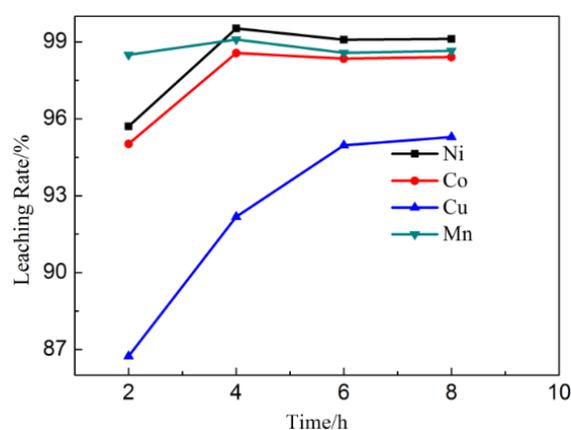
Table 4 Effect of oxygen flow on the leaching rate of valuable metals

Oxygen flow/mL·min ⁻¹	Leaching rate/(mass fraction)			
	Ni	Co	Cu	Mn
150	96.31	95.98	90.45	98.98
250	99.09	98.35	94.97	98.58
350	98.63	98.09	95.03	98.55

结果显示, 随着氧气流量由 150mL/min 增加至 250mL/min 时, Ni、Co、Cu、Mn 浸出率分别达到 99.09%, 98.35%, 94.97%, 98.58%, 继续增加氧气流量, 各金属浸出率变化不大, 因此, 氧气流量取 250mL/min。

3.2.6 浸出时间的影响

取一定量还原料, 在液固比 L:S=6:1, 温度 80℃, 氧气流量 250 mL/min, 终点 pH 1.5~2.0 的条件下, 考察了浸出时间对各金属浸出率的影响, 结果如图 9 所示。

**图 9** 浸出时间对有价金属浸出率的影响**Fig. 9** Effect of leaching time on the leaching rate of valuable metals

结果显示, 随着浸出时间延长由 2h 增加至 6h, 还原料中 Ni、Co、Cu、Mn 的浸出率逐渐升高至 99.09%、98.35%、94.97%、98.58%, 继续延长浸出时间各金属浸出率变化不大, 因此, 浸出时间取 6h 为宜。

综上所述, 多金属结核还原料的优化浸出条件为: 液固比 L:S=6:1, 浸出温度 80℃, 浸出时间 6, 浸出终点 pH1.5~2.0, 氧气流量 250mL/min。

进行了该优化条件下的浸出验证试验, 结果列于表 5。

表 5 浸出验证试验结果**Table 5** Result of leaching verification experiment

Number	Leaching rate/(mass fraction)			
	Ni	Co	Cu	Mn
1	99.56	98.57	94.67	99.17
2	99.59	98.71	93.60	99.11

3	98.35	98.50	95.03	99.32
Average	99.17	98.59	94.43	99.20

结果显示, 在优化的浸出条件下, Ni、Co、Cu、Mn 浸出率平均分别为 99.17%、98.59%、94.43%、99.20%, 说明多金属结核氢还原原料的浸出工艺可靠。

进一步对浸出渣进行 XRD 物相分析, 结果如图 10 所示。

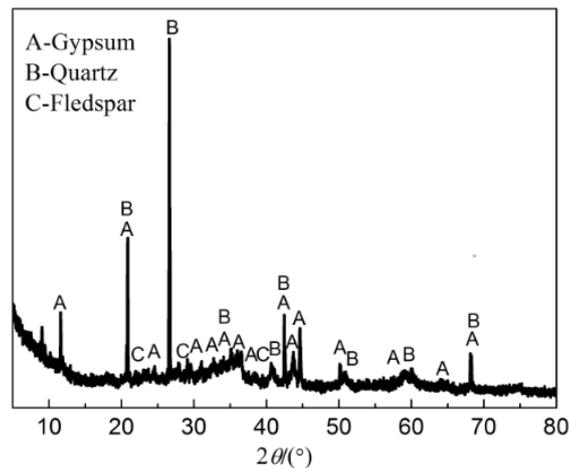


图 10 浸出渣 XRD

Fig. 10 XRD of leaching slag

结果显示, 浸出渣中主要物相为石膏、石英和长石, 所有有价金属相物相全部消失, 说明还原原料中有价金属均被高效浸出。

4 结论

(1) 通过采用低温氢还原-酸浸工艺可以实现大洋多金属结核中各有价金属的高效浸出。

(2) 多金属结核氢还原的优化工艺条件为: 还原温度 600 °C, 还原时间 90min, 氢气流量 50mL/min。

(3) 多金属结核氢还原原料的优化浸出工艺为: 浸出液固比 6:1, 浸出温度 80 °C, 浸出时间 6h, 浸出终点 pH1.5~2.0, 氧气流量 250mL/min, 该优化条件下, Ni、Co、Cu、Mn 的浸出率分别达 99.09%, 98.35%, 94.97%, 98.58%。

REFERENCES

- [1] 于淼, 邓希光, 姚会强, 刘永刚. 世界海底多金属结核调查与研究进展[J]. 中国地质, 2018(1):29-38.
YU Miao, DENG Xi-guang, YAO Hui-qiang, Liu Yong-gang. The progress in the investigation and study of global deep-sea polymetallic nodules[J]. GEOLOGY CHINA, 2018(1):29-38.
- [2] 钟志杰, 徐徽, 杨喜云, 王小弟, 伍玲龙, 陈志鑫. 以海底多金属结核制备三元正极材料前驱体 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$ [J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(11):2605-2614.
ZHONG Zhi-jie, XU Hui, YANG Xi-yun, WANG Xiao-di, WU Ling-long. Preparation of ternary cathode material precursor $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$ from seafloor polymetallic nodules[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(11):2605-2614.
- [3] Zhong Y, Chen Z, Javier Gonzalez F, Hein J R, Zheng X., Li G. Composition and genesis of Ferro manganese deposits from the Northern South China Sea[J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2017, 138: 110 -128.

- [4] Bloethe M, Wegorzewski, A, Mueller C, Simon F, Kuhn T, Schippers A. Manganese cycling microbial communities inside deep-sea manganese nodules[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(13):7692-7700.
- [5] González F J, Somoza L, Lunar R, J Martínez-Frías, JAM Rubí, Torres T. Internal features, mineralogy and geochemistry of ferromanganese nodules from the Gulf of Cadiz: The role of the Mediterranean outflow water undercurrent[J]. *Journal of Marine Systems*, 2010, 80(3):203- 218.
- [6] 沈裕军, 贺泽全, 钟祥. 熔炼浸出法处理大洋多金属结核研究现状及发展. *中国锰业*, 1998, 16(2):1-4.
SHEN Yu-jun, HE Ze-quan, ZHONG Xiang. Research Status and Development of Smelting-Leaching Process for Ocean Polymetallic Nodule[J]. *CHINA'S MANGANESE INDUSTRY*, 1998, 16(2):1-4.
- [7] 赵峰, 蒋训雄, 冯林永, 蒋伟, 汪胜东, 李达. 海底多金属结核理化特性分析[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2020(3):8-11.
ZHAO Feng, JIANG Xun-Xiong, FENG Lin-yong, Jiang Wei, Wang Sheng-dong, Li Da. Physical and Chemical Characteristics of Ocean Polymetallic Nodules[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 2020(3):8-11.
- [8] Mishra D, Srivastava R R, Sahu K K, Singh T. Leaching of roast-reduced manganese nodules in $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{CO}_3$ medium[J]. *Hydrometallurgy*, 2011, 109(3):215- 220.
- [9] 康金星, 冯雅丽, 李浩然, 杜竹玮, 邓祥意, 王洪君. 多金属结核与低品位硫化镍矿共提取中 *Acidithiobacillus ferrooxidans* 增速作用[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(12):2580-2689.
KANG Jin-xing, FENG Ya-li, LI Hao-ran, Du Zhu-wei, Deng Xiang-yi, Wang Hong-jun. Enhancement of *Acidithiobacillus ferrooxidans* on polymetallic nodule and low-grade nickel sulfide ore simultaneous bioleaching[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(12):2580-2689.
- [10] 张旭, 王雅静, 饶俊, 冯雅丽. 化学-微生物联合浸出大洋锰结核中金属元素的过程研究[J]. *矿冶工程*, 2017, 37(4):73-76.
ZHANG Xu, WANG Ya-jing, RAO Jun, FENG Ya-li. A Combined Chemical-biological Leaching Process for Extracting Metallic Element from Ocean Manganese Nodules[J]. *MINING AND METALLURGICAL ENGINEERING*, 2017, 37(4): 73-76.
- [11] 向鹏, 李国斌, 李旭, 苏毅, 黄晓梅. 锰结核中锰的浸取实验研究[J]. *材料导报*, 2016, 30(1):345-347.
XIANG Peng, LI Guo-bin, LI Xu, Su Yi, Huang Xiao-mei. Experiment Research of Leaching Manganese from Manganese Nodule[J]. *Materials Review*, 2016, 30(1): 345-347.
- [12] 蒋开喜, 蒋训雄, 汪胜东, 范艳青, 赵磊, 利镇有. 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 Kai-xi, JIANG Xun-xiong, WANG Sheng-dong, Fan Yan-qing, Zhao Lei, Li Zhen-you. Reductive Ammonia Leaching of Ocean polymetallic Nodules[J]. *Nonferrous Metals*, 2005, 57(4):54-58.
- [13] 刘强, 沈裕军, 彭俊, 郑铁铮, 蔡云卓, 何鲁华. 大洋锰结核和富钴结壳混合熔炼合金的锈蚀浸出研究[J]. *矿冶工程*, 2015, 35(z1):22-24.
LIU Qiang, SHEN Yu-jun, Peng Jun, ZHENG Tie-zheng, CAI Yun-zhuo, HE Lu-hua. Study on Leaching by Corrosion Process for Smelted Alloy of Ocean Manganese Nodules and Cobalt-rich Crust[J]. *MINING AND METALLURGICAL ENGINEERING*, 2015, 35(z1):22-24.
- [14] 仇云飞, 冯雅丽, 李浩然, 杜竹玮, 康金星, 王昌. 大洋锰结核与药渣共浸出氧化还原过程研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(10):15-22.
QIU Yun-fei, FENG Ya-li, LI Hao-ran, DU Zhu-wei, KANG Jin-xing, WANG Chang. Oxidation-reduction process of oceanic manganese nodules and pharmaceutical residue[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2018, 49(10):15-22.
- [15] 唐珏, 储满生, 李峰, 周渝生, 王佳鑫, 李胜康, 柳政根. 我国氢冶金发展现状及未来趋势[J]. *河北冶金*, 2020(8):1-6.
TANG Jue, CHU Man-sheng, Li Feng, Zhou Yu-sheng, Wang Jia-xin, Li Sheng-kang, Liu Zheng-gen. Development Status and Future Trend of Hydrogen Metallurgy in China[J]. *Hebei Metallurgy*, 2020(8):1-6.
- [16] 郭苗苗, 席晓娟, 张云河, 余顺文, 龙小林, 蒋振康, 聂祥仁, 许开华. 报废动力电池镍钴锰酸锂三元正极材料高温氢还原-湿法冶金联用回收有价金属[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(6):1416-1426.
GUO Miao-miao, XI Xiao-li, ZHANG Yun-he, YU Shun-wen, LONG Xiao-lin, JIANG Zheng-kang, NIE Zuo-ren, XU Kai-hua[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(6):1416-1426.
- [17] 段贵生. 氢冶金原理及工业化应用研究进展[J]. *河南冶金*, 2021, 29(1):2-5.
Duan Gui-sheng. BASIC RESEARCH ON HYDROGEN METALLURGY AND DEVELOPMENT OF INDUSTRIALIZATION APPLICATION[J]. *Henan Metallurgy*, 2021, 29(1):2-5.

Novel Process of Treating Ocean Polymetallic Nodules by Low temperature Hydrogen Reduction-acid Leaching

ZHOU Xiao-zhou, PENG Jun, SHEN Yu-jun, HUANG Zong-peng, CAI Yun-zhuo, ZHONG Shan

(Institute of Mineral Resources Development and Utilization Technology, Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., LTD, Changsha 410012, China)

Abstract : Ocean polymetallic nodule is a kind of complex and difficult to concentrate polymetallic oxide. A new technology of low temperature hydrogen reduction-acid leaching was studied in this paper. Firstly, the effects of hydrogen reduction temperature, time and hydrogen flow rate on the oxidation reduction of each valuable metal were investigated. The optimal reduction process conditions were obtained: reduction temperature 600 °C, time 90min, hydrogen flow rate 50mL/min. Under these conditions, the leaching of reduced materials under optimized conditions was studied, and the effects of leaching temperature, leaching time, liquid-solid ratio, pH and dosage of H₂O₂ and O₂ on the leaching of valuable metals were investigated. The results showed that: Under the conditions of liquid-solid ratio 6:1, temperature 80 °C, leaching time 6h, pH1.5~2.0 and oxygen flow rate 250mL/min, the leaching rates of Ni, Co, Cu and Mn reached 99.09%, 98.35%, 94.97% and 98.58%, respectively, which realized the efficient leaching of valuable metals from polymetallic nodules.

Key words: ocean polymetallic nodules; low temperature hydrogen reduction; leaching; H₂SO₄