

引文格式:路文,施善林,张修占,等. 基于氯化铵焙烧-水浸工艺的深海多金属结核矿高价金属提取分离研究[J]. 中国有色冶金, 2026, 55(4): 11-20.

Lu Wen, Shi Shanlin, Zhang Xiuzhan, et al. Extraction and separation of valuable metals from deep-sea polymetallic nodules based on ammonium chloride roasting-water leaching process[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(4): 11-20.

基于氯化铵焙烧-水浸工艺的深海多金属结核矿 高价金属提取分离研究

路文^{1,2}, 施善林^{1,2}, 张修占³, 舒方霞^{1,2}, 赵宣泊^{1,2}

(1. 中国有色矿业集团有限公司, 北京 100029; 2. 沈阳有色金属研究院有限公司, 辽宁 沈阳 110141;

3. 招商局海洋装备研究院有限公司, 广东 深圳 518000)

[摘要] 深海多金属结核中主要金属元素有锰、铁、镍、钴、铜,其主要赋存形式为硅铝锰氧化矿物。为了实现该矿石中目标金属(锰、镍、钴、铜)的绿色高效提取,本文采用氯化焙烧-水浸工艺,利用氯化铵焙烧将矿物中目标金属矿物转化为可溶性氯化盐,再通过水浸实现目标金属与脉石及杂质的分离。研究采用单因素试验优化了工艺参数,并采用多种表征分析方法探究了目标金属元素的赋存状态变化规律。热力学分析表明,在温度 300℃ 时,结核矿中 CoO、NiO、CuO、MnO₂ 均可发生氯化反应变成氯化盐, Fe₂O₃ 的氯化转化反应 ΔG 远大于 0, 不能自发进行;在深海多金属结核原料与氯化铵质量比为 1:1.6、焙烧温度 300℃、焙烧时间 90 min、液固比(mL/g) 6:1、水浸温度 40℃、水浸时间 60 min 条件下,锰、镍、钴、铜的浸出率均可达 99% 以上,铁浸出率 20% 左右,有效地将锰、镍、钴、铜与铁分离,方便后续目标金属的分离提纯;多个分析表征结果显示,焙烧后产物的氯元素成功嵌入焙烧产物晶格,原矿中 Mn⁴⁺ 和 Mn³⁺ 氧化物变成 Mn²⁺, 同时伴随着 Fe₂O₃ 的生成;水浸渣主要物相为 SiO₂, 仅伴随微弱的 Fe₂O₃ 特征峰,锰元素提取接近完全。该研究结果可为深海多金属结核资源的工业化利用提供理论依据与工艺参考。

[关键词] 深海多金属结核; 锰镍钴铜提取; 氯化铵焙烧; 水浸; 反应机理; 绿色冶炼

[中图分类号] P744; TF81 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)04-0011-10

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.04.002

0 引言

深海多金属结核作为富含锰、铁、镍、钴、铜等金属的重要矿产资源,是应对陆地资源枯竭、保障全球关键金属供应链安全的核心储备之一。随着全球新能源、高端制造产业对镍、钴等金属需求的

爆发式增长,开发高效、清洁的深海多金属结核提取技术,已成为资源与材料领域的研究重点。

结核矿中金属矿物主要为硅铝锰氧化矿物,分散嵌布于脉石矿物中,或者边缘,或者与脉石矿物混生。典型的火法工艺(还原熔炼法等)具有原料适应性强、处理规模大等优势,但是设备投资大、能耗高,湿法工艺(亚铜离子催化氨浸、还原酸浸等方法)具有设备简单、条件温和、金属综合回收率高等优势,但是试剂成本高,产生大量废水废渣,同时 Fe 等杂质亦会被大量浸出,给后续处理造成压力,难以满足绿色冶金的发展需求。氯化铵焙烧技术因具有反应条件温和、焙烧产物易分离(如氯化铵可循环利用)、对环境友好等优势,为解决传统工艺痛点提供了新思路。其核心原理是通过焙烧过程中

[收稿日期] 2026-02-26 [修订日期] 2026-04-15

[录用日期] 2026-04-18 [出版日期] 2026-08-01

[第一作者] 路文(1998—),男,硕士,初级工程师,主要研究方向为有色金属冶金。

[通信作者] 施善林(1982—),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为有色金属冶金。

[基金项目] 辽宁省重点研发项目—产业技术创新类(编号: 2024 JH2/102400008); 中国有色集团战新专项科技项目(编号: 2024KJZX08)。

氯化铵分解产生的氯化氢气体,与结核中的金属氧化物发生氯化反应,实现目标金属从复杂矿相到可溶性氯化物的转化,为后续分离提纯奠定基础。目前,氯化铵焙烧过程中矿相转化路径不明确、关键反应(如金属氧化物氯化、杂质相稳定机制)的调控规律尚未清晰,成为制约氯化铵焙烧技术工业化应用的核心瓶颈。因此,系统研究氯化铵焙烧过程中结核矿的物相演变规律,揭示温度、时间、氯化铵用量等参数对矿相转化的影响机制,明确目标金属与杂质的分离机理,对优化焙烧工艺参数、提升金属提取效率具有重要理论与实践意义。

基于上述分析,本文提出氯化焙烧-水浸工艺处理深海多金属结核矿,实现目标金属锰、镍、钴、铜的浸出,并抑制铁的浸出,为后续锰、镍、钴、铜的处理提供良好的提取环境。研究通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)等表征手段,结合热力学分析,探究焙烧条件对抑制铁浸出的影响,并阐明目标金属元素的赋存状态变化规律,旨在为深海多金属结核的绿色高效提取提供理论支撑与技术参考。

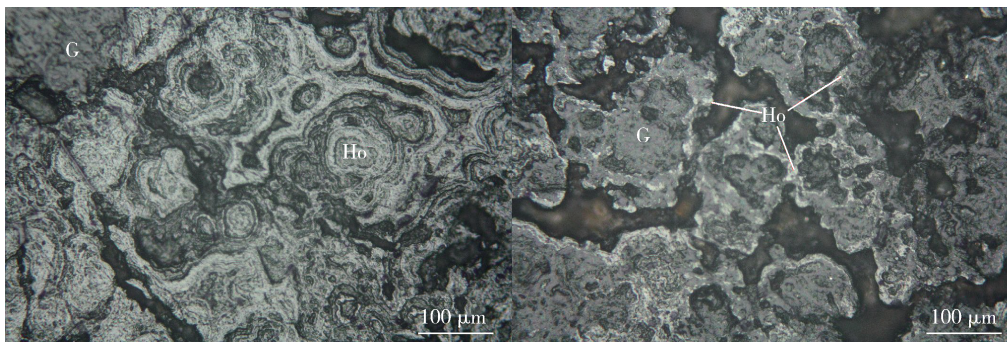


图1 深海多金属结核矿石金相图

Fig. 1 Petrographic diagram of deep-sea polymetallic nodule ore

图2为矿石的X射线衍射分析(XRD)结果。图中出现强度较高且尖锐的石英(SiO_2)衍射峰,锰物相主要以硅铝锰矿($\text{Mn}_2(\text{Si}, \text{Al})_{10}\text{O}_{23}(\text{OH})_9$)、水合氧化锰钡($\text{Ba}_2\text{Mn}_{14}\text{O}_{27} \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、水合氧化锰钙($(\text{Mn}, \text{Ca})_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{27} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)和铁铝尖晶石(FeAl_2O_4)等形式存在。

图3为深海多金属结核矿物中Mn元素XPS分析。在644 eV和642 eV附近出现狭窄的 $\text{Mn}2p_{3/2}$ 主峰,该峰具有明显的 MnO_2 和 Mn_2O_3 尖峰特征,655 eV

1 试验部分

1.1 试验原料

试验使用的深海多金属结核矿石样品来自东太平洋某海域,呈灰褐色不规则球状,粒径范围5~30 mm,矿石研磨至 $-74 \mu\text{m}$ 占比90%作为试样。

矿石的主要化学成分见表1。

表1 矿石主要化学成分(质量分数)

Table 1 Main chemical components of ore

	(mass fraction)								%
元素	Mn	Ni	Co	Cu	Fe	Si	Ca	Mg	Al
含量	27.42	1.22	0.156	1.03	6.00	10.47	1.36	1.58	2.02

图1为深海多金属结核矿石金相图,由图可知,锰结核的金属矿物主要为硅铝锰氧化矿物,硅铝锰氧化矿物主要以葡萄状、球粒状、同心环带状和胶状的集合体产出,集合体颗粒较致密、粗大,集合体中分散散布细粒状和细脉状的脉石矿物;有的硅铝锰氧化矿物以皮壳状和壳层状产出,分布在脉石矿物的边部,有的以短脉状充填在脉石矿物中,还有部分铁锰氧化矿物以土状产出,与脉石矿物混生。

和654 eV处 $\text{Mn}2p_{1/2}$ 峰与 MnO_2 和 Mn_2O_3 次峰高度拟合,说明矿物中锰元素主要以 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 的氧化物矿物形式存在。

1.2 主要试剂及设备

试验中用到的主要试剂氯化铵为分析纯试剂,由国药化学药品有限公司生产。

试验中用到的主要仪器包括电子天平(JMA20001,余姚纪铭称重校验设备有限公司)、电磁恒温加热炉(MYP11-2,上海梅颖浦仪器仪表制

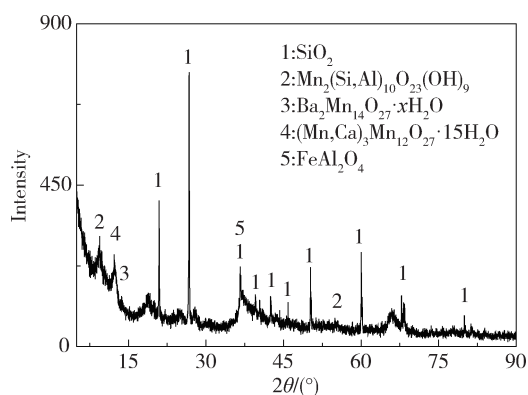


图2 深海多金属结核矿石XRD分析结果

Fig. 2 XRD analysis results of deep sea polymetallic nodule ore

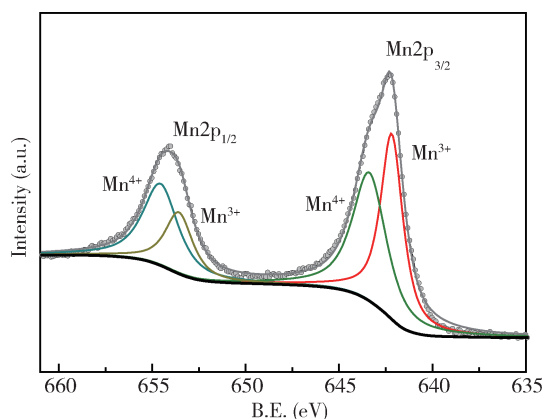


图3 深海多金属结核矿石XPS分析结果

Fig. 3 XPS analysis results of deep sea polymetallic nodule ore

造有限公司)、电动搅拌器(D2015 W,上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司)、pH测定仪(YHBJ-262,上海仪电科仪)、烧杯(上海市梅特勒-托利多仪器有限公司,中国)、KQ5200DE 超声波清洗器(昆山市舒美超声仪器有限公司,中国)、管式炉(上海科恒实业发展有限公司,中国)、JSM-IT800扫描电子显微镜(日本电子株式会社,日本)、D8 Advance X射线衍射仪(德国布鲁克公司,德国)、DF-101S磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司,中国)、HCT-1热重仪(北京恒久科学仪器厂,中国)和 Model Axis Supra+X射线光电子能谱仪(日本岛津公司,日本)。

1.3 试验方法

本研究通过“原料预处理-焙烧试验-多维度表征-热力学分析-机制推导”的系统流程开展矿相转化机制研究,具体为:先对深海多金属结核原矿进

行定量分析与XRD初始矿相识别,经破碎研磨至粒径 $\leq 75 \mu\text{m}$ 以保证原料均一性;随后在马弗炉中采用单因素变量法进行焙烧试验并收集产物;再通过XRD分析产物矿相变化以识别氯化物相及残留杂质相、SEM-EDS观察微观形貌与元素分布;同时结合水浸试验,探究深海多金属结核中有价金属浸出效果。最终综合试验数据与热力学结果,明确焙烧核心反应、工艺参数对转化的影响规律及微观形貌演变与元素迁移特征,构建完整的深海多金属结核氯化铵焙烧矿相转化机制。

称取预处理后的深海多金属结核矿粉,按设定比例与氯化铵充分混合均匀,将混合物置于管式炉反应区;在不同温度、不同时间条件下进行焙烧反应;焙烧结束并冷却至室温后,收集焙烧产物,用于后续试验。

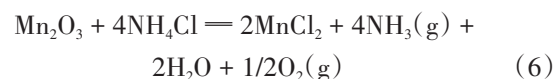
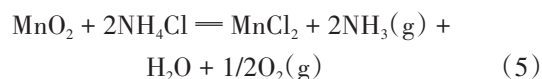
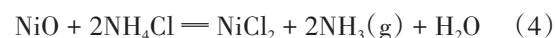
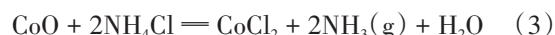
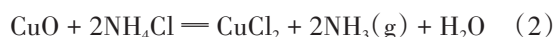
称取上述完整焙烧产物转入烧杯中,按不同液固比加入去离子水,随后将烧杯置于加热炉,以不同的搅拌速度持续搅拌浸出;浸出过程结束后,采用真空抽滤装置对固液混合物进行分离,最终收集到浸出渣、浸出液及洗液,浸出渣用于后续成分分析。渣计金属浸出率计算公式见式(1)。

$$\eta_{\text{渣计}} = \left(1 - \frac{m_2 \times w_2}{m_1 \times w_1} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: $\eta_{\text{渣计}}$ 表示有价金属元素浸出率,%; m_1 表示反应前多金属结核质量,g; w_1 表示反应前多金属结核试样中金属质量分数,%; m_2 表示反应后浸渣质量,g; w_2 表示反应后浸渣中金属质量分数,%。

1.4 反应原理

多金属结核与氯化铵共同焙烧过程中可能发生的氯化转化反应见式(2)-(7)。



利用 HSC Chemistry 6.0 软件对上述反应进行热力学分析,焙烧过程各反应过程标准吉布斯自由能 ΔG 与温度关系见图4。从图4可以看出,在多金属结核与氯化铵共同焙烧过程中,金属氧化物发生

氯化转化的温度由低到高依次为 CoO 、 NiO 、 CuO 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 , 在温度 300°C 时, 结核矿中 CoO 、 NiO 、 CuO 、 MnO_2 均可发生氯化反应变成氯化盐, 再通过水浸将锰镍钴铜提取出来, 铁的浸出得到了抑制。

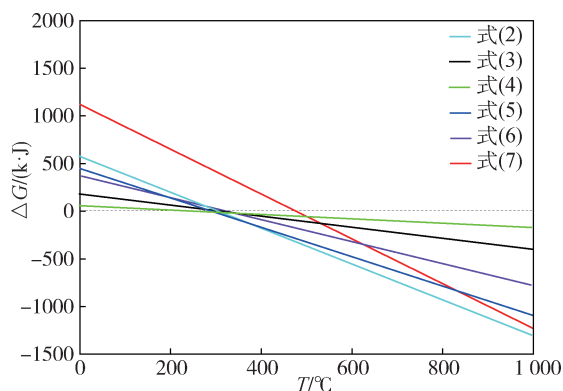


图4 金属氧化物氯化铵焙烧反应 ΔG 与温度关系

Fig. 4 Relationship between ΔG of the metal oxide ammonium chloride roasting reaction and temperature

2 结果与讨论

2.1 焙烧试验

2.1.1 焙烧温度的影响

在深海多金属结核原料与氯化铵质量比为 1:1.6、焙烧时间 120 min、液固比 (mL/g) 10:1, 浸出温度 50°C , 浸出时间 60 min 条件下, 探究不同焙烧温度对金属浸出率的影响, 结果见图 5。

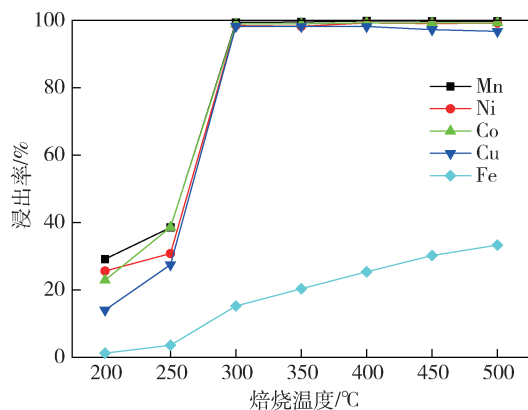


图5 金属浸出率与焙烧温度关系

Fig. 5 Relationship between metal leaching rate and roasting temperature

由图 5 可知, 锰、镍、钴、铜的浸出率随焙烧温度升高呈快速上升趋势, 当温度突破 300°C 后, 四种金属的浸出率均迅速攀升至 99% 以上, 且后续温度继

续升高时, 浸出率基本维持在该高值区间; 而铁的浸出率变化则相对平缓, 仅随温度升高出现小幅上升, 整体始终处于较低水平。分析原因, 300°C 以下时温度升高能加速锰、镍、钴、铜的原生矿物分解, 并转化为易被浸出剂溶解的活性形态, 300°C 时该转化过程已基本完全, 因此浸出率达到 99% 的峰值; 铁在焙烧过程中生成稳定的 Fe_2O_3 , 在较高温度下也难以被常规浸出剂破坏, 仅少量游离态铁参与浸出, 故浸出率提升缓慢, 同时也实现了锰、镍、钴、铜与杂质铁的初步分离, 为后续提纯工艺奠定基础。综上所述, 最佳焙烧温度为 300°C 。

2.1.2 氯化铵加入量的影响

在焙烧温度为 300°C 、焙烧时间 120 min、液固体积质量比 (mL/g) 10:1, 浸出温度 50°C , 浸出时间 60 min 条件下, 探究氯化铵加入量 (氯化铵与深海多金属结核质量比) 对金属浸出率的影响, 结果见图 6。

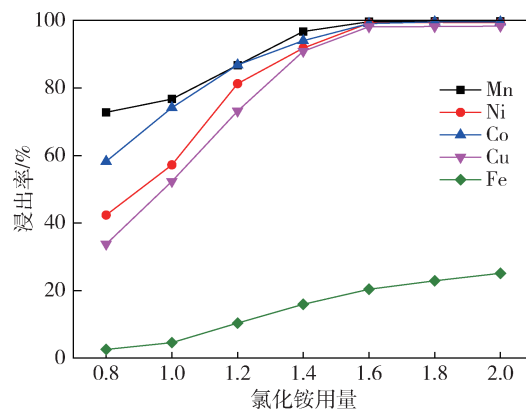


图6 金属浸出率与氯化铵用量关系

Fig. 6 Relationship between metal leaching rate and the amount of ammonium chloride

由图 6 可知, 当氯化铵用量较低时, 锰镍钴铜四种金属的浸出率处于中等水平, 且随用量增加不断提升; 当氯化铵与深海多金属结核质量比达到 1.6:1 时, 攀升至 99% 以上, 此后即便继续增加氯化铵用量, 浸出率也基本稳定在这一高值区间, 未出现明显波动。与之形成鲜明对比的是, 铁的浸出率虽同样随氯化铵用量增加有所上升, 但整体上升速率极为缓慢, 且始终维持在较低水平, 与锰、镍、钴、铜的高浸出率形成强烈反差。

氯化铵作为浸出体系中的关键反应物与助溶剂, 其用量直接决定了体系内有效浸出活性物种的

浓度。在氯化铵用量未达1.6倍时,难以充分与锰、镍、钴、铜的原生矿物相发生反应,此时仅部分金属物相能转化为易溶于水的氯配合物,导致浸出率偏低;而当氯化铵用量达到1.6倍时,能充分破坏金属矿物的晶体结构,因此四种金属的浸出率得以快速达到99%的极限值;继续增加氯化铵用量,体系内活性物种浓度已处于过饱和状态,反应平衡不再移动,故浸出率趋于稳定。

在浸出过程中,铁更倾向于与体系中的氧元素结合,形成结构稳定的氧化铁,这类物相的晶格能较高,化学稳定性强。因此铁的浸出率仅呈现缓慢上升趋势且始终处于低位。这一过程不仅实现了锰、镍、钴、铜与铁的高效分离,也为后续提纯工艺减少了杂质干扰,同时1.6倍的氯化铵用量也为实际工业生产提供了关键的工艺参数参考,既能保证目标金属的高浸出效率,又可避免因氯化铵过量导致的原料浪费与后续废水处理压力。综上所述,氯化铵与深海多金属结核原料质量比最佳为1.6:1。

2.1.3 焙烧时间的影响

在深海多金属结核原料与氯化铵质量比为1:1.6、焙烧温度300℃、液固体积质量比(mL/g)10:1,浸出温度50℃,浸出时间60 min条件下,探究不同焙烧时间对金属浸出率的影响,结果见图7。

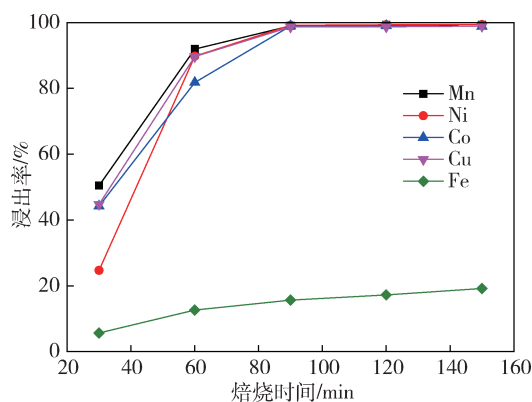


图7 金属浸出率与焙烧时间关系

Fig. 7 Relationship between metal leaching rate and roasting time

由图7可知,锰、镍、钴、铜的浸出率随焙烧时间延长逐步升高,当时间达到90 min时,浸出率快速升至99%并趋于稳定;而铁的浸出率仅随时间缓慢上升,始终维持在较低水平。由于时间延长能逐步破坏锰、镍、钴、铜的原生矿物结构,使其转化为易

浸出的氯化盐。90 min左右基本完全转化成氯化盐,故浸出率达99%;若继续延长时间,物相无进一步转化空间,浸出率稳定。而铁在焙烧初期便形成稳定的难溶物相,后续延长难以破坏其结构,仅少量游离铁参与浸出,因此浸出率上升缓慢。综上所述,选择最佳焙烧时间为90 min。

2.2 浸出试验

2.2.1 液固体积质量比的影响

在深海多金属结核原料与氯化铵质量比为1:1.6、焙烧温度300℃、焙烧时间90 min、浸出温度50℃、浸出时间60 min条件下,探究水浸过程中不同液固体积质量比(mL/g)对金属浸出率的影响,结果见图8。

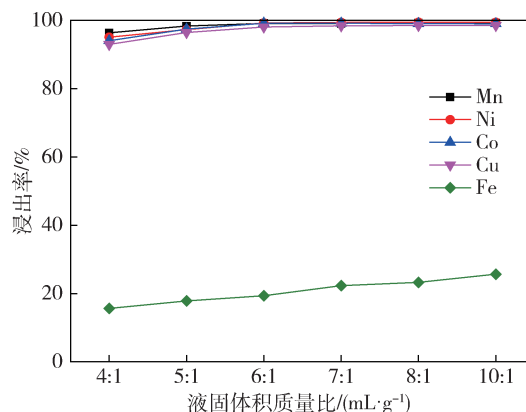


图8 金属浸出率与液固体积质量比关系

Fig. 8 Relationship between metal leaching rate and solid-liquid volume mass ratio

由图8可知,锰、镍、钴、铜的浸出率在液固体积质量比(mL/g)6:1以上时始终保持在99%的高水准,而铁的浸出率虽也随液固比增加缓慢提升,但全程处于较低水平,与四种目标金属的高浸出率形成鲜明差距。由于锰、镍、钴、铜在试验体系中已完全转化为易被溶解的氯化盐,浸出反应已基本接近完全。 Fe_2O_3 的化学稳定性强,即便液固比增大,也难以破坏其晶格结构,仅少量游离态铁离子可与浸出剂反应,导致铁浸出率缓慢上升却始终偏低。这种调控效果既进一步优化了目标金属的浸出效率,又维持了铁的低浸出水平,有效保障了目标金属与杂质铁的分离效果,为后续工艺奠定了良好基础。

2.2.2 浸出温度的影响

在深海多金属结核原料与氯化铵质量比为1:1.6、焙烧温度300℃、焙烧时间90 min、浸出液固

体积质量比(mL/g)6:1、浸出时间60 min条件下,探究水浸过程中不同温度对金属浸出率的影响,结果见图9。

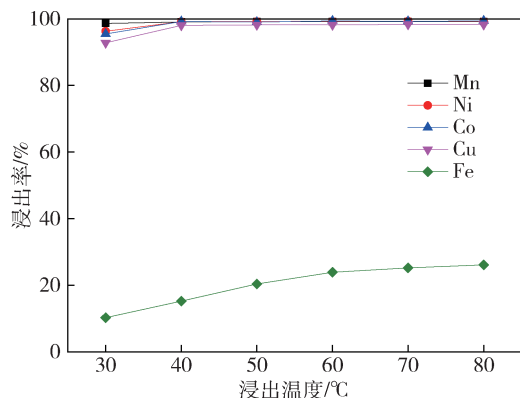


图9 金属浸出率与浸出温度关系

Fig. 9 Relationship between metal leaching rate and leaching temperature

由图9可知,温度在40℃以上时锰、镍、钴、铜的浸出率始终保持在99%,整体随着浸出温度增大,呈缓慢上升的趋势;而铁的浸出率虽也随浸出温度增加缓慢提升,但全程处于较低水平,与四种目标金属的高浸出率形成鲜明差距。锰、镍、钴、铜的物相已完全转化为易浸出形态。温度升高虽能加快浸出剂与目标金属的传质速率,减少固液界面的反应阻力,轻微推动未完全反应的微量金属溶解,但因浸出率已达99%的极限值,故仅表现为缓慢上升,无大幅突破。铁的难溶物相特性未被温度突破。常规浸出温度范围内,温度升高不足以破坏其晶体结构,仅能促使少量表面游离态或弱结合态的铁离子加速溶解,因此铁浸出率仅缓慢上升且始终偏低。

2.2.3 浸出时间的影响

在深海多金属结核原料与氯化铵质量比为1:1.6、焙烧温度300℃、焙烧时间90 min、浸出液固体积质量比(mL/g)6:1、浸出温度40℃条件下,探究水浸过程中不同浸出时间对金属浸出率的影响,结果见图10。

由图10可知,锰、镍、钴、铜的浸出率随着浸出时间的增加,呈上升趋势。60 min后始终稳定在99%的高值区间;而铁的浸出率虽同样随时间增加缓慢上升,但全程维持在远低于目标金属的低位水平,两者浸出效率的差距始终清晰。锰、镍、钴、铜的物相已提前转化为易被溶解的活性形态,因此浸

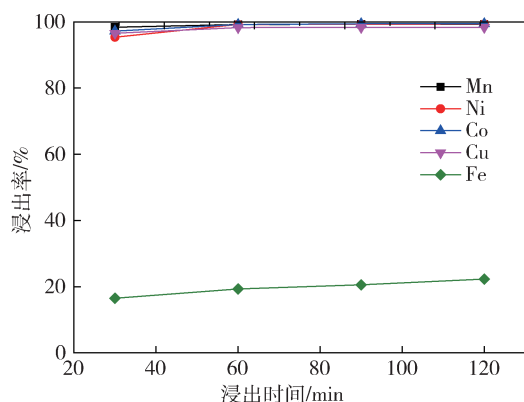


图10 金属浸出率与浸出时间关系

Fig. 10 Relationship between metal leaching rate and leaching time

出率较高。延长浸出时间虽能让浸出剂更充分地接触物料中微量未完全反应的目标金属,减少固液界面的吸附残留,轻微提升溶解效率,但因浸出率已达99%的极限值,故仅表现为缓慢上升,无大幅突破。铁的难溶物相稳定性未被时间打破,因此铁浸出率仅缓慢上升且始终偏低。

综上,浸出时间的调控在此工艺中,既能在目标金属高浸出率基础上进一步优化效果,又能维持铁的低浸出水平,保障了目标金属与杂质铁的高效分离,为后续提纯工艺提供了稳定的物料条件。

2.3 表征分析

2.3.1 不同焙烧温度产物XRD

图11为多金属结核原矿及氯化铵混合物(质量比1:1.6)在不同温度下焙烧产物的XRD分析。从图11中可以看出,深海多金属结核配入氯化铵后,出现氯化铵强衍射峰。焙烧温度对物料物相组成具有显著调控作用,其中300℃是物相转化的关键节点:当焙烧温度达到300℃时,原料中 NH_4Cl 的特征衍射峰完全消失,同时新出现 MnCl_2 与 Fe_2O_3 的特征衍射峰,且峰形尖锐、强度较高,表明这两种物相已实现高效生成并具备良好的结晶度;而低于300℃的焙烧产物中,仍能观测到氯化铵的特征峰,且氯化锰、三氧化二铁的特征峰未出现,说明物相转化尚未完全。

随着焙烧温度增大,氯化铵特征峰消失、氯化锰特征峰出现;物料中的铁元素在焙烧过程中,受氧气与温度的共同作用,逐渐氧化为稳定的 Fe_2O_3 ,由于 Fe_2O_3 的晶格能较高、化学稳定性强,在300℃下

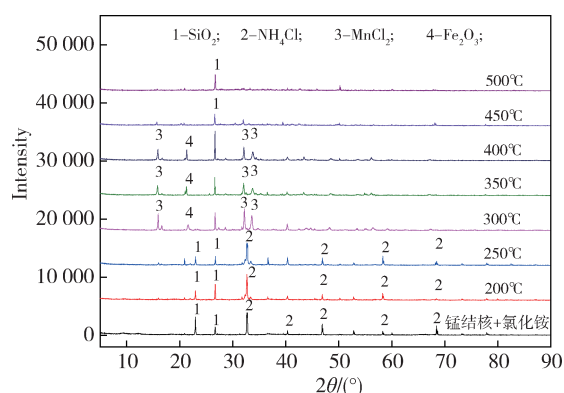
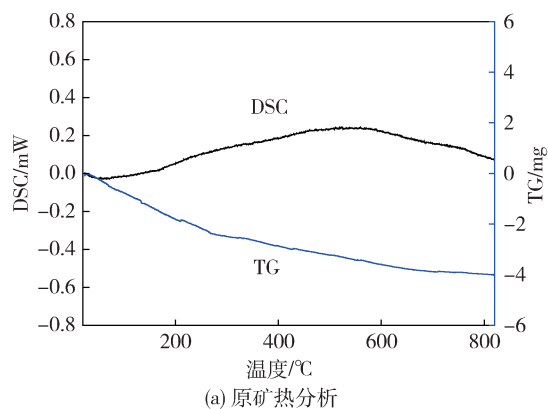


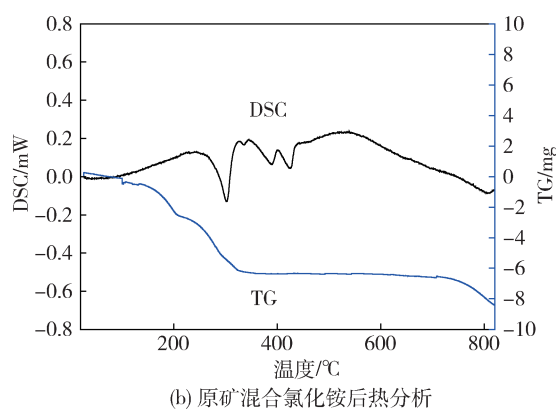
图11 不同温度下焙烧产物XRD分析

Fig. 11 XRD analysis of roasting products at different temperatures

即可完成高效转化并形成结晶态产物,故出现明显的 Fe_2O_3 特征峰。这一物相转化过程与此前浸出试验中300℃后锰浸出率达99%、铁浸出率低位稳定的



(a) 原矿热分析



(b) 原矿混合氯化铵后热分析

图12 深海多金属结核原矿及混合物料的热分析结果

Fig. 12 Thermal analysis results of deep-sea polymetallic nodule raw ore and mixed materials

混合体系的TG曲线存在两个明显的平台段,分别出现在200℃与300℃附近,平台段内失重速率显著减缓,表明这两个温度区间内物料的热失重过程暂时停滞或进入缓慢反应阶段;平台段前后则伴随明显失重,对应不同阶段的热分解过程。混合体系的DSC曲线在300℃附近出现一个尖锐且强度较高的特征峰,表明此温度下体系发生剧烈的热化学反应,伴随显著的能量变化。200℃附近的TG平台,对应氯化铵初步分解为 NH_3 和 HCl 的初期阶段,此时 HCl 开始与原矿中锰发生轻度氯化反应,但反应速率较慢, NH_3 逸出与 HCl 参与反应基本平衡,故呈现失重平台;300℃附近的TG平台与DSC特征峰,则对应氯化铵的剧烈分解与深度反应阶段,此时 HCl 大

结果相印证:氯化锰的生成保障了锰的高效浸出,而三氧化二铁的稳定存在则抑制了铁的浸出,为后续目标金属与杂质铁的分​​离奠定了物相基础。

2.3.2 热重分析

对深海多金属结核原矿及氯化铵混合物料进行热重分析,结果见图12。原矿TG曲线全程呈持续向下的趋势,无明显平台段,表明原矿在试验温度范围内仅发生单一的热失重过程,属于原矿中吸附水、结晶水的逐步脱除,或少量易分解弱结合态组分的缓慢分解,且失重过程连续无阶段性中断。DSC曲线呈现“先上升后下降”的变化规律,先出现微弱的吸热峰,对应原矿中水分脱除或弱键断裂的吸热过程;随后曲线下降,出现微弱放热峰或无明显峰形,可能是原矿中部分组分缓慢氧化但放热不显著,整体热效应较弱,说明原矿单独受热时无剧烈热化学反应。

量生成,与原矿中锰、镍、钴等金属发生充分氯化反应,生成 MnCl_2 ,同时铁元素氧化为 Fe_2O_3 ;DSC峰对应氯化反应的剧烈吸热,而TG平台则因“氯化铵分解失重”与“金属氯化反应固体重组”的速率匹配,暂时形成失重稳定状态。

这也与此前XRD分析中“300℃时 NH_4Cl 消失、 MnCl_2 与 Fe_2O_3 生成”的物相转化结果相印证,说明300℃是混合体系热化学反应与物相转化的关键温度节点。

2.3.3 焙烧产物及浸出渣SEM-EDS分析

在焙烧温度300℃,深海多金属结核原料与氯化铵质量比为1:1.6、焙烧时间90 min的适宜条件下对深海多金属结核进行焙烧-水浸试验,对焙烧

前后的矿物及浸出渣进行SEM-EDS分析,产物形貌及主要元素分布情况见图13。SEM-EDS分析结果显示,相较于焙烧前,焙烧后产物中氯元素明显增加,这表明在此焙烧后,氯元素成功结合到焙烧产

物中;而经过水浸处理后,浸出渣中锰元素与铜元素的能谱强度明显减弱,说明焙烧产物中的锰、铜元素在水浸过程中实现了有效溶出,进一步印证了该焙烧-水浸工艺对深海多金属结核中锰、铜元素

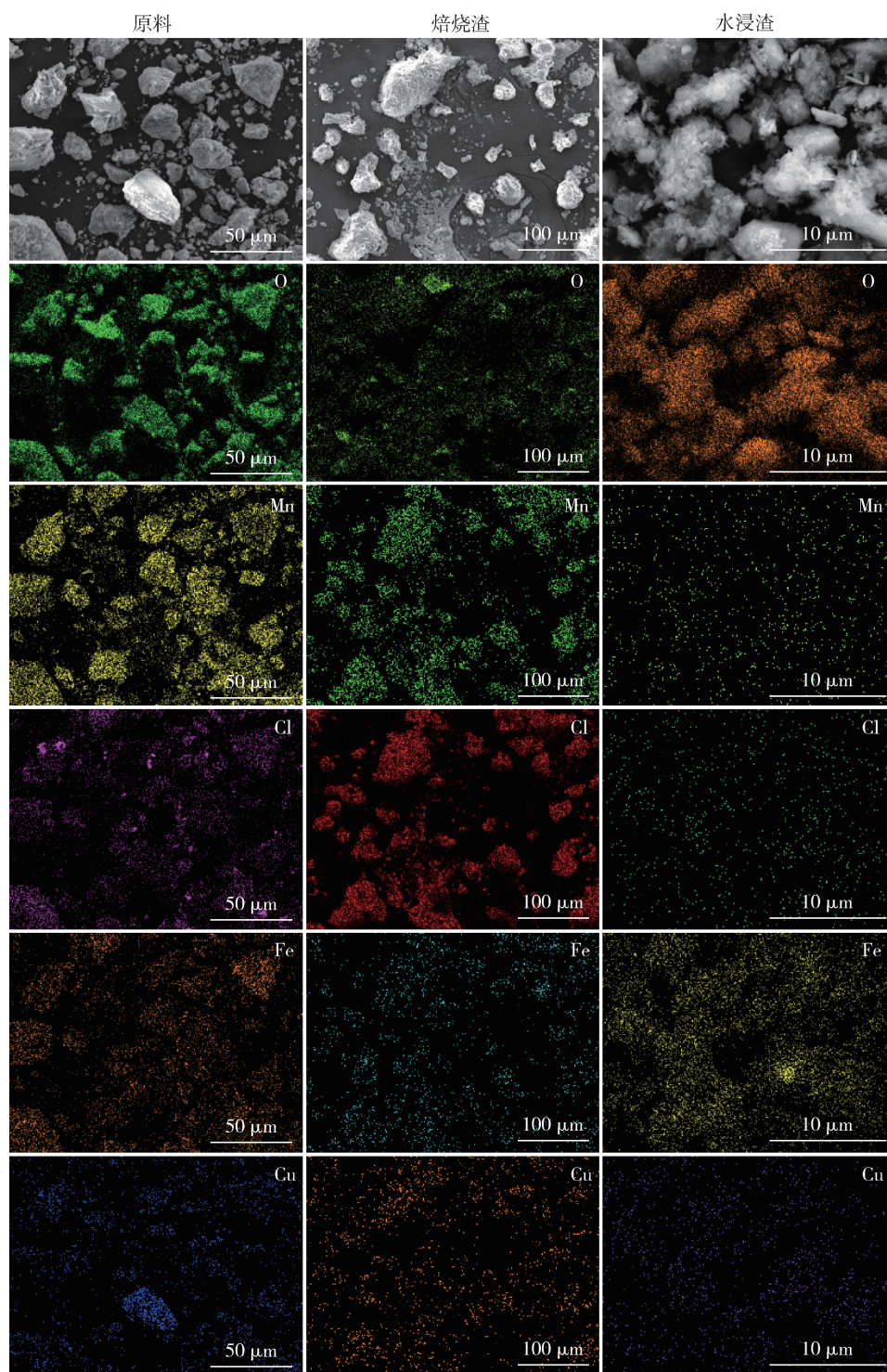


图13 原料、焙烧产物、浸出渣形貌及主要元素分布情况

Fig.13 Morphology and distribution of main elements of raw material, roasting product and leaching residue

的提取效果。浸出渣中铁元素的能谱强度没有明显减弱。说明浸出前后铁仅有少量被浸出。

2.3.4 浸出渣XRD分析

图14为水浸渣XRD分析结果。图14显示,水浸渣中主要物相为 SiO_2 ,以及少量 Fe_2O_3 。这一结果表明,在既定的工艺条件下,深海多金属结核中锰镍钴铜元素已通过焙烧反应与后续水浸过程实现有效溶出,原料中铁因焙烧生成 Fe_2O_3 并留在浸渣中;而原料中硅元素则未参与焙烧反应,最终以化学性质稳定的 SiO_2 形态在水浸渣中富集,成为浸渣的主要成分,也说明该工艺无法实现对硅元素的有效提取与分离。

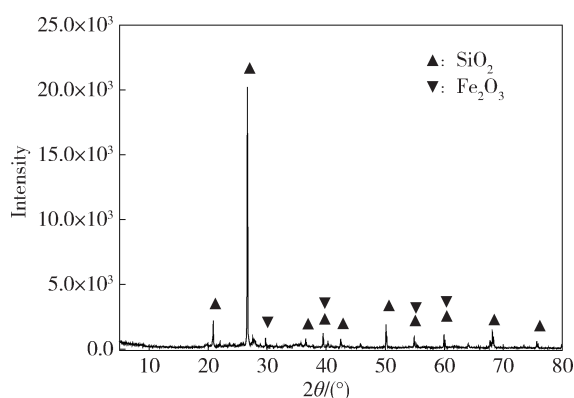


图14 浸出渣XRD分析

Fig. 14 XRD analysis of leach residue

3 结论

针对深海多金属结核中金属矿物与脉石混生、嵌布复杂的特征,本研究提出氯化焙烧-水浸工艺处理深海多金属结核矿,目标是实现金属锰、镍、钴、铜的浸出,并抑制铁的浸出。通过单因素试验得出较优工艺参数,并通过表征分析及热重分析探究目标金属元素的赋存状态变化规律,得出以下主要结论。

1)深海多金属结核主要金属组分为Mn、Si、Fe、Al等,金属矿物含量高,但种类少,主要为硅铝锰氧化矿物,矿物中锰元素主要以 Mn^{4+} 的氧化物矿物形式存在,金属矿物分散嵌布于脉石矿物中,或者边缘,或者与脉石矿物混生。

2)热力学分析表明,金属氧化物发生氯化转化的温度由低到高依次为 CoO 、 NiO 、 CuO 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 ,在温度 300°C 时,结核矿中 CoO 、 NiO 、 CuO 、

MnO_2 均可发生氯化反应变成氯化盐, Fe_2O_3 的氯化转化反应 ΔG 远大于0,不能自发进行。

3)在深海多金属结核原料与氯化铵质量比为1:1.6、焙烧温度 300°C 、焙烧时间90 min、液固比(mL/g)6:1、水浸温度 40°C 、水浸时间60 min条件下,锰、镍、钴、铜的浸出率均可达99%以上,铁浸出率20%左右,有效将锰镍钴铜与铁分离,方便后续目标金属的分离提纯。

4)热重分析及XRD分析结果验证了焙烧试验,焙烧温度在 300°C 时 NH_4Cl 分解成 NH_3 和 HCl ,原矿中 Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 氧化物变成 Mn^{2+} ,同时伴随着部分 Fe_2O_3 的生成。

5)SEM-EDS表征结果显示,焙烧后产物的氯元素能谱峰强较原料显著提升,证实深海多金属结核与氯化铵在该条件下发生深度反应,氯元素成功嵌入焙烧产物品格;水浸渣主要物相为 SiO_2 ,仅伴随微弱的 Fe_2O_3 特征峰,说明锰元素提取率接近完全,铁元素焙烧过程大部分形成 Fe_2O_3 ,水浸后仅少量进入到溶液。

[参考文献]

- [1] 谢思源,蒋伟,汪胜东,等. 含钛高炉渣氯化铵焙烧活化试验[J]. 有色金属(冶炼部分),2024(5):68-75.
Xie Siyuan, Jiang Wei, Wang Shengdong, et al. Activation test of titanium-bearing blast furnace slag by roasting with ammonium chloride [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2024 (5): 68-75.
- [2] 吴潇平,赵广涛,徐翠玲,等. 东南太平洋秘鲁海盆DEA区浅层埋藏型铁锰结核的矿物学和地球化学特征及成因类型[J]. 中国海洋大学学报(自然科学版),2023,53(2):94-106.
Wu Xiaoping, Zhao Guangtao, Xu Cuiling, et al. Mineralogical and geochemical characteristics and genetic types of shallow buried iron-manganese nodules in the DEA area of the Peru Basin, Southeast Pacific Ocean [J]. Periodical of Ocean University of China, 2023, 53(2): 94-106.
- [3] 冯茹,童张法,郑帅飞,等. 氯化铵焙烧菱锰矿制备高纯碳酸锰的工艺研究[J]. 无机盐工业,2011,43(8):33-35,41.
Feng Ru, Tong Zhangfa, Zheng Shuaifei, et al. Preparation of high-purity manganese from rhodochrosite by ammonium chloride roasting method [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011, 43 (8): 33-35, 41.
- [4] 符芳铭,胡启阳,李新海,等. 氯化铵-氯化焙烧红土镍矿工艺及其热力学计算[J]. 中南大学学报(自然科学版),2010,41(6):2096-2102.
Fu Fangming, Hu Qiyang, Li Xinhai, et al. Ammonium chloride-chloride roasting process of laterite nickel ore and its thermodynamic calculations [J]. Journal of Central South

- University (Science and Technology), 2010, 41(6): 2096–2102.
- [5] 朱国才, 田君, 池汝安, 等. 氯化铵法处理氟碳铈矿原矿提取稀土[J]. 中国有色金属学报, 2000(5): 701–704.
Zhu Guocai, Tian Jun, Chi Ru'An, et al. Ammonium chloride method for processing fluorocarbon cerium ore to extract rare earths [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000(5): 701–704.
- [6] 巨金荣. 大洋富钴结壳硫酸铵焙烧-水浸综合回收有价金属的研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2025.
Ju Jinrong. Research on the comprehensive recovery of valuable metals from oceanic cobalt-rich nodules by ammonium sulfate roasting and water leaching [D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2025.
- [7] 周小舟, 彭俊, 沈裕军, 等. 大洋多金属结核低温氢还原-酸浸新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(10): 2881–2888.
Zhou Xiaozhou, Peng Jun, Shen Yujun, et al. New process for low-temperature hydrogen reduction-acid leaching of deep-sea polymetallic nodules [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(10): 2881–2888.
- [8] Ye L, Tang K, Zhang L, et al. Separation of cobalt and tungsten from grinding waste of cemented carbide by a mildly process of chloridizing roasting and water leaching combining [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2025, 132: 107303.
- [9] Fan Y Z, Wang L, Zhang Y R, et al. Research and application mechanism of chlorination roasting for polymetallic minerals and waste [J]. Minerals Engineering, 2025, 232: 109493.
- [10] Shi J, Hou C, Dong J, et al. Low-temperature chlorination roasting technology for the simultaneous recovery of valuable metals from spent LiCoO_2 cathode material [J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2024, 32(1): 80–91.

Extraction and separation of valuable metals from deep-sea polymetallic nodules based on ammonium chloride roasting-water leaching process

Lu Wen^{1,2}, Shi Shanlin^{1,2}, Zhang Xiuzhan³, Shu Fangxia^{1,2}, Zhao Xuanbo^{1,2}

(1. China Nonferrous Metal Mining (Group) Co., Ltd., Beijing 100029, China;

2. Shenyang Nonferrous Metals Research Institute Co., Ltd., Shenyang 110141, China;

3. China Merchants Marine and Offshore Research Institute Co., Ltd., Shenzhen 518000, China)

Abstract: The main metal elements in deep-sea polymetallic nodules include manganese, iron, nickel, cobalt, and copper, mainly existing in the form of silicate-aluminum-manganese oxides. To achieve green and efficient extraction of the target metals (manganese, nickel, cobalt, copper) from this ore, this study employs an ammonium chloride roasting-leaching process. Ammonium chloride roasting can convert the target metal ores into soluble chlorides, which can then be separated from gangue and impurities through water leaching. Single-factor experiments were used to optimize the process parameters, and various characterization methods were applied to investigate the changes in the occurrence states of the target metals, leading to the following main conclusions. Thermodynamic analysis indicates that at 300°C, CoO , NiO , CuO , and MnO_2 in the nodules can undergo chlorination to form chlorides, while the chlorination reaction of Fe_2O_3 has a ΔG much greater than 0, so it cannot occur spontaneously. Under the conditions of a mass ratio of deep-sea polymetallic nodules to ammonium chloride of 1:1.6, roasting temperature of 300°C, roasting time of 90 minutes, liquid-solid ratio (mL/g) of 6:1, leaching temperature of 40°C, and leaching time of 60 minutes, the leaching rates of manganese, nickel, cobalt, and copper can reach over 99%, while the leaching rate of iron is about 20%, effectively separating manganese, nickel, cobalt, and copper from iron, facilitating subsequent purification of the target metals. Multiple characterization analyses show that the chlorine element is successfully incorporated into the lattice of the roasted products, Mn^{4+} and Mn^{3+} oxides in the raw ore convert to Mn^{2+} , accompanied by the formation of Fe_2O_3 . The main phases in the leach residue were SiO_2 , with only weak characteristic peaks of Fe_2O_3 , and the extraction of manganese was nearly complete. These results can provide theoretical and technological references for the industrial utilization of deep-sea polymetallic nodule resources.

Key words: deep-sea polymetallic nodules; extraction of manganese nickel cobalt copper; ammonium chloride roasting; water leaching; reaction mechanism; green metallurgy