

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131176



(51) Int. cl.² C 22 B 3/00

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr. 2714/71
(22) Inngitt 15.7.1971
(23) Løpedag 15.7.1971
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 18.1.1972
(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 6.1.1975
(30) Prioritet begjært fra: 16.7.1970 USA,
nr. 55608

-
- (71)(73) KENNECOTT COPPER CORPORATION, (a Corporation of New York),
161 East 42nd Street, New York, N.Y., USA.
- (72) WILDER, Thomas Cunningham, Cambridge og
ANDREOLA, John Joseph, Reading, begge: Mass., USA.
- (74) Cand. mag. Johan H. Gørbitz.
- (54) Fremgangsmåte til utvinning av kobber, nikkel,
kobolt og molybden fra dypvannsmangannoduler.

Som følge av at mengden og kvaliteten av verdens reser-
ver av kobber, nikkel, kobolt og molybden hurtig avtar, har den
metallurgiske industri til stadighet søkt etter bedre måter til
å øke utvinningen fra de foreliggende mineralkilder, og har gått
sterkt inn for å utvikle økonomisk tilfredsstillende prosesser
for utvinning av metallverdier fra malmer som man hittil har
trodd hadde liten økonomisk verdi. Pelagiske sedimentære materi-
aler som inneholder betydelige metallverdier, har vært kjent siden
slutten av det nittende århundre, men ingen forsøk er imidlertid blitt
utført for å utvinne metallverdiene fra slike materialer. Disse
pelagiske sedimentære materialer har man antatt er komplekse malmer

som ikke egner seg for de for tiden kjente metallurgiske utvinningsmåter. Hittil er disse komplekse malmer bare blitt funnet på dypt havvann og i dype innsjøer. Malmleier som inneholder mangan, jern, kobber, nikkel, molybden, kobolt etc. hvor malmen har lignende fysikalske egenskaper som malmene på havbunnen, er hittil ikke funnet på landjorden. Imidlertid er det ikke usannsynlig at den samme eller lignende type av komplekse malmer vil bli funnet på landjorden. I det følgende skal disse komplekse malmer betegnes som dypvanns-noduler, dypvanns-mangannoduler, mangan-noduler eller noduler.

Malmen på havbunnen foreligger som noduler, og løstliggende sedimenter foreligger på bunnen av ferskvann, som korn i sedimenter på havbunnen, som skorper på harde steinoverlag på havbunnen, som fyllinger i kalkholdige avfallsavleiringer og som animalske rester, og i andre mindre viktige former. Prøver av slikt malmmateriale kan utvinnes fra havbunnen ved trålskraping, en arbeidsmåte som i mange år har vært anvendt av oseanografer, eller ved oppmudring, en arbeidsmåte som kan anvendes ved kommersiell drift for bryting eller utgravning av disse avleiringer. Mekanisk utstyr for disse formål er beskrevet i US-patent nr. 3 480 326 og 3 504 943.

Nodulene oppviser alltid en konsentrisk lagstruktur og er ofte oolitiske innenfor individuelle lag. Nodulene har imidlertid ingen generell krystallinsk struktur. I litteraturen angis det at nodulene består av et antall av intimt og vilkårlig sammenvokste krystallitter av mange mineraler, og blant disse er barytt, rutil, anatas, goetitt og flere tilsynelatende nye manganmineraler. Forsøk er blitt gjort på å karakterisere eller kjenne-tegne disse nye manganmineraler ved hjelp av røntgendiagrammer, elektrondiffraksjon og andre elektronstråle-undersøkelser, imidlertid uten særlig tilfredsstillende resultater. Kobber- og nikkelmalm er ikke tilstede i nodulene i den vanlige form som finnes i malmer på jordoverflaten. Det er blitt antydnet at kobber og nikkel foreligger i nodulene som et resultat av en substitusjonsmekanisme. Det har derfor ikke vært mulig å komme frem til den beste arbeidsmåte for utvinning av mineralverdiene fra slike mangannoduler, særlig kobber, nikkel, kobolt og molybden.

Nodulenes karakter og kjemiske innhold kan variere innen vide grenser alt etter det område hvorfra nodulene fåes. For en detaljert kjemisk analyse av noder fra Stillehavet skal det henvises til sidene 449 og 450 i Encyclopedia of Oceanography, redigert av R.W. Fairbridge, Reinhold Publishing Corp., N.Y., 1966, og US-patent 3 169 856. For foreliggende oppfinnelses formål skal disse komplekse malmer antas å ha følgende metallinnhold på tørrstoff-basis:

ANALYSEOMRÅDE FOR METALLINNHALDET

Kobber	0,8 - 1,8%
Nikkel	1,0 - 2,0%
Kobolt	0,1 - 0,5%
Molybden	0,03 - 0,1%
Mangan	10,0 - 40,0%
Jern	4,0 - 25,0%

Resten av malmen består av leirmineraler med mindre mengder av kvarts, apatitt, biotitt og natrium- og kaliumfeltspat. Av de mange bestanddeler som utgjør mangannodulene fremheves kobber og nikkel, som ut fra et økonomisk synspunkt er de mest betydningsfulle metaller i de fleste malmer fra havbunnen.

Utvinningen av de uhyre reserver av mangannoder fra havbunnen er mest økonomisk berettiget hvis det kan tilveiebringes en mere økonomisk fremgangsmåte for å bevirke fraskillelse og utvinning av kobber- og nikkelementene. Utvinningen av molybden og kobolt fra disse komplekse malmer har også økonomisk interesse.

US patent nr. 3 088 820 beskriver en hydrometallurgisk prosess til utvinning av nikkel, kobber og kobolt fra en pyritt-malm, hvor en blanding av jernsulfider og sulfider av ikke-jernmetaller utlutes med en vandig ammoniakkalsk oppløsning. Denne malm inneholder imidlertid ikke mangan, som er det overveiende metall i den malm som anvendes i henhold til den foreliggende oppfinnelse. Tilstedeværelse av mangan i en malm er kjent og forårsaker problemer ved hydrometallurgisk ekstraksjon av jern- og ikke-jern-mineraler fra malmen. Det kan i denne forbindelse eksempelvis vises til US patent nr. 2 074 013, nr. 3 169 856 og nr. 3 471 285. I henhold til patent nr. 3 088 820 blir malmen etter røstingen, i hvilken pyritt og pyrotitt reduseres til jern-

131176

forbindelser som inneholder mindre svovel enn pyrrotitt, utlutet med en ammoniakkalsk ammoniumsulfat-oppløsning ved forhøyet temperatur, fortrinnsvis 56-94°C, under et oksygen-partialtrykk på ca. 1,5-3,5 atmosfærer.

Fra ovennevnte US patent nr. 3 169 856 er det forøvrig kjent å bryte opp malmen til mindre nodulstørrelser. Fra det nevnte US patent nr. 3 471 285 er det kjent en fremgangsmåte til opparbeidelse av dypvanns-mangannoduler hvor mangan- og jernforbindelser etter en høy-temperatur-reduksjon av malmen utlutes med ammoniumsulfat-oppløsning, hvorved mangan- og jernforbindelser oppkonsentreres i den vandige fase.

Den foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til utvinning av kobber, nikkel, kobolt, molybden eller blandinger derav fra dypvanns-mangannoduler, hvor jern, kobber, nikkel, kobolt og molybden foreligger som oksyder eller blandede oksyder og mangan foreligger som mangandioksyd, og hvor nodulenes partikkelstørrelse reduseres til under 6,5 mm diameter, nodulene røstes i blanding med karbonmateriale med et karboninnhold på 3-10 vekt% beregnet på nodulene ved en temperatur på 230-1000°C i minst 15 minutter, hvorved mangandioksyd reduseres til manganoksyd, og hvorved kobber, nikkel, kobolt og molybden gjøres oppløselig, og hvor nodulene utlutes med en oppløsning inneholdende ammoniakk og et ammoniumsalt, og fremgangsmåten er karakterisert ved at de røstede noduler utlutes ved atmosfærisk trykk, fortrinnsvis først uten lufttilgang og deretter under lufting, med en vandig utlutingsoppløsning inneholdende minst 2% ammoniakk og minst 0,2 mol/l av et ammoniumsalt, som kan være ammoniumklorid, ammoniumkarbonat eller ammoniumsulfat, hvorved man får en utlutingsoppløsning som er rik på kobber, nikkel, kobolt, molybden eller blandinger derav og som er hovedsakelig fri for mangan og jern, hvilken oppløsning skilles fra nodul-residuet, hvorefter kobber, nikkel, kobolt, molybden eller blandinger derav utvinnes fra utlutingsoppløsningen.

En foretrukken utførelsesform går ut på at det anvendes en vandig utlutingsoppløsning som inneholder 10% ammoniakk og ammoniumkarbonat i en konsentrasjon på 1 mol/l.

Den malm det her er tale om, har et komplisert mineral-karakteriseringsmønster som ikke er helt klarlagt. Hittil har undersøkelser vist at manganet i malmen hovedsakelig foreligger som fireverdig, og jernet er hovedsakelig i den treverdige tilstand. De øvrige

metaller i malmen foreligger i form av sterkt sammensatte, substituerte forbindelser hvis natur ikke er blitt klarlagt. Man antar imidlertid at disse metaller foreligger bundet til eller assosiert med oksygen og oksyder. For utvinningsformål antas malmen å bestå av mangandioksyd, jern(III)-oksyd, kobolt(III)-oksyd, molybden(VI)-oksyd, nikkel(IV)-oksyd og kobber(II)-oksyd, med mindre mengder av andre oksyder og varierende mengde av leire. Søkeren har funnet at denne sammensatte malm ikke er egnet til effektiv ekstraksjon ved kjente smelte- eller hydrometallurgiske prosesser. For å utvinne de verdifulle metaller fra en slik malm må de verdifulle metaller kobber, nikkel, kobolt og molybden skilles fra de mindre verdifulle metallene mangan og jern. Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen tar man således sikte på selektift å fraskille nikkel, kobber, kobolt og molybden fra den sammensatte malm, mens de mindre verdifulle metaller jern og mangan blir tilbake i residuet. En overfladisk undersøkelse av termodynamikken ved reduksjon av en blanding av de ovennevnte oksyder ved hjelp av et hvilket som helst reduksjonsmiddel viser imidlertid at den nevnte selektive reduksjon helt klart ikke er mulig. Dette er særlig tilfelle i betraktning den kjennsgjerning at FeO og MnO lar seg utlute i en ammoniakkalsk oppløsning.

Når det anvendes en tilstrekkelig mengde av karbonholdig material ved røstningen for å bevirke en tilfredsstillende utvinning av de fire verdifulle metaller, er en betydelig mengde jern og mangan også i en utlutbar form. Oppløst jern og mangan i en ammoniakkalsk oppløsning vil imidlertid når den utsettes for luft, oksyderes så at det dannes uoppløselige utfelninger. Meget lite av de verdifulle metaller i oppløsningen utfelles samtidig. Det har også vist seg ved laboratorieforsøk at det røstede kalsinerte produkt, når det utlutes i fravær av luft, vil oppvise en merkbar del av jernet og manganet i oppløst tilstand. Når den samme utlutingsoppløsning pluss kalsinert blanding derpå utsettes for luft, vil den metalliske del (f.eks. kobber, nikkel, osv.) oppløses, mens jern og mangan umiddelbart blir utfelt med liten virkning på ekstraksjonen av de verdifulle metaller.

De karbonholdige materialer som kan anvendes innenfor rammen av foreliggende oppfinnelse, omfatter karbon, benkull, kull, koks, veivkasseolje, bunker C-brenselolje, bek, petroleumkoks og cellulose. De foretrukne materialer er av økonomiske årsaker antrasittkull, bituminøst kull, bunker C-brenselolje og koks. av den art som fåes ved tørrdestillasjon av kull. og som vanligvis inneholder ca. 90-95% fast karbon.

Ved den foretrukne utførelsesform av oppfinnelsen blir den komplekse malm malt og blandet med et karboninnholdende materiale. Blandingen røstes derpå f.eks. en sjaktovn ved en temperatur fra ca. 350°C, fortrinnsvis ca. 650°C, opp til blandingens sintringstemperatur.

Mengden av karbonholdig materiale som blandes med nodulene er kritisk når det kreves en høy utvinning av kobber og nikkel. Det har vist seg at en økonomisk utvinning av kobber og nikkel kan oppnås når nodulene bringes til å reagere med et karbonholdig materiale med karboninnhold på 3,0-10 vekt% av nodulene. En optimal utvinning av kobber og molybden oppnås når nodulene røstes med et karbonholdig material med karboninnhold på ca. 3 vekt% av nodulene. Kobolt og nikkelutvinningen er maksimal når det anvendes et karbonholdig materiale med karboninnhold på ca. 6 vekt% av mangannodulene. Større mengder av det karbonholdige materiale kan anvendes, men kan faktisk være skadelig for utvinning av kobber og molybden.

Det karbonholdige materiale pluss nodulblandingen fra havbunnen lar man forbli ved den valgte reaksjonstemperatur på fra 650°C til fortrinnsvis ca. 800°C i minst 15 minutter. Reaksjonsproduktet utlutes derpå med en oppløsning av et ammoniumsalt i ammoniumhydroksyd. Under passende betingelser kan det oppnås ekstraksjoner på over 80% av kobberet og nikkelet. Økonomisk tilfredsstillende utvinning av kobolt og molybden kan også oppnås. Nesten alt manganet og jernet forblir i residuet, hvilket letter utvinningen av nikkel, kobber, kobolt og molybden fra den ammoniakalske oppløsning.

Nodulene kan tørkes for å fjerne ikke bundet vann før de blandes med det karboninnholdende materiale. Hvis nodulene ikke for-
tørkes, innføres en ytterligere mengde av karbonholdig material for å fjerne det ikke bundne vann.

Nikkel, kobber, kobolt og molybden i utlutningsoppløsningen eller det utlutede produkt kan utvinnes ved hjelp av i og for seg kjente fremgangsmåter, f.eks. ved utfelling og filtrering, elektrolyse, hydrogenreduksjon, ioneutveksling eller membransepareringsteknikk.

Eksempel 1

Tørkede mangannoduler fra havbunnen med analyse av verdifulle bestanddeler som følger: nikkel 1,75%, kobber 1,39%, kobolt 0,33% og molybden 0,08% ble malt til mindre enn 60 mesh og røstet med 3 til 6 vekt% av antrasittkull med 86-98% karbon ved 800°C i omtrent 30 minutter.

A. En første charge av kalsinerte eller røstede noduler ble derpå utlutet med en 1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 10% vandig ammoniakkopløsning i ca. 4 timer, og de første to timer i fravær av luft. De neste to timer i nærvær av luft ved en temperatur av 80°C . Ekstraksjonene er vist nedenfor.

Prosent karbon under røstning- gen	<u>Prosentuelle ekstraksjoner</u>			
	Ni	Cu	Co	Mo
3	12,8	94,9	---	---
4	52,5	98,9	26,0	80,0
5	86,4	89,5	58,7	80,0
6	91,4	82,6	82,0	89,3

B. En annen charge av kalsinerte noduler ble også utlutet med den samme utlutningsoppløsning i firetimer i nærvær av luft ved romtemperatur (23°C). Ekstraksjonene er vist nedenfor:

Prosent karbon under røstning- gen	<u>Prosentuelle ekstraksjoner</u>			
	Ni	Cu	Co	Mo
3	16,0	98,5	5,7	88,1
4	51,6	97,9	25,8	86,1
5	86,2	88,5	47,4	94,9
6	90,4	84,7	84,8	90,0

I utlutningsoppløsningene fra røstning med 6% karbon, var både mangan- og jernkonsentrasjonene mindre enn en tyvendedel av nikkel eller kobber, hvilket viser at reagensforbruket er meget lavt og at mindre enn 0,3% av Mn og 1% av Fe er oppløselig i utlutningsoppløsningen.

EKSEMPEL II

Mangannoduler ble blandet med antracittkull og røstet ved ca. 800°C i en nitrogenatmosfære i ca. 30 minutter. Nodulene hadde etter røstningen et innhold av verdifulle bestanddeler av ca. 1,95% nikkel, 1,68% kobber, 0,21% kobolt og 0,09% molybden. De røstede noduler ble utlutet ved 80°C i 1 time i fravær av luft og derpå i 3 timer i luft med 1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 10% vandig ammoniakk utlutningsoppløsning. Ekstraksjonene var:

Prosent karbon under røstning	Prosentuelle ekstraksjoner			
	Ni	Cu	Co	Mo
4	53,3	98,8	26,0	83,6
5	87,1	84,1	55,8	94,0
6	91,7	83,9	60,9	90,0
8	86,9	87,6	67,7	---

EKSEMPEL III

Mangannoduler med et innhold av verdifulle bestanddeler som anført i eksempel I ble røstet med antrasittkull ved 650°C i en nitrogenatmosfære i ca. 2 1/2 timer. En utlutningsoppløsning bestående av 1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 10% vandig ammoniakk ble anvendt for å utlute de røstede noduler i 1 time i fravær av luft ved 80°C, og derpå i 3 timer i luft ved romtemperatur. Ekstraksjonene var:

	Prosent karbon under røstning	Prosentuelle ekstraksjoner			
		Ni	Cu	Co	Mo
c	6	47,3	98,2	29,8	82,3
	10	79,2	90,2	50,0	84,1

EKSEMPEL IV

Noduler fra havbunnen ble malt til mindre enn 60 mesh og blandet med 7 vekt% bituminøst kull. Kullet og nodulblandingen ble røstet ved ca. 800°C i 1/2 time. Etter røstningen ble nodulene avkjølt, og det kalsinerte produkt ble utlutet i fire timer under anvendelse av 1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 10% vandig ammoniakkoppløsning, i luft ved romtemperatur. Ekstraksjonene var 92,3% kobber, 88,2% nikkel, 71,1% kobolt.

En mengde av kalsinerte noduler fra samme røstning ble utlutet i 8 timer. De første fire timer av utlutningen var i fravær av luft, og de andre fire-timers utlutning var det tilstedeværelse av luft med frisk utlutningsoppløsning som ble innført under flere tidsintervaller. Ekstraksjonene var 93,1% kobber, 90,2% nikkel, 78,7% kobolt.

EKSEMPEL V

Mangannoduler ble malt til mindre enn 60 mesh, tørket og blandet med 7 vekt% antrasittkull. Blandingen ble derpå røstet ved 800°C i 1/2 time. Det kalsinerte produkt lot man avkjøle i røste-

karet under en nitrogenatmosfære. En utlutningsoppløsning av 1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 10% vandig ammoniakk ble innført i røstekaret på en slik måte at luft ikke kom i kontakt med det kalsinerte produkt før oppløsningen kom i kontakt. Den utlutede oppløsning pluss det kalsinerte produkt ble overført til en kolbe og utlutet i 4 timer ved romtemperatur. De første to timer av utlutningstiden var i fravær av luft. Ekstraksjonene var: 94,0% nikkel, 92,7% kobber og 72,9% kobolt.

En annen mengde av kalsinerte noder fra den samme røstning ble utsatt for luft i ca. 30 minutter før den ble utlutet med den samme utlutningsoppløsning. Ekstraksjonene var: 85,2% nikkel, 80,5% kobber og 77,1% kobolt.

Det vil således sees at det er en liten ekstraksjonsfordel ved å unngå at de røstede noder utsettes for luft før utlutningen.

EKSEMPEL VI

Mangannoder ble malt til mindre enn 60 mesh og tørket. 20 g av disse tørkede noder ble oppslemmet med en oppløsning av 2 g metylcellulose i 20 ml vann. Slammet lot man henstå ved 70°C inntil i alt vesentlig alt vannet var fordampet. Det tørkede slam ble derpå røstet ved 800°C i ca. 1/2 time. Utlutningsoppløsning, 1 mol $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 10\% \text{NH}_3$, ble innført i røstekaret på en slik måte at luftkontakt med de røstede noder ble utelukket før utlutningen begynte. Blandingen ble utlutet i 4 timer ved romtemperatur, de første 2 timer i fravær av luft. Ekstraksjonene var 94,9% nikkel, 95,6% kobber, og 81,7% kobolt. Det vil således sees at et hvilket som helst karbonholdig material kan anvendes for å tilveiebringe karbonet for røstning av mangannoder fra havbunnen.

EKSEMPEL VII

Mangannoder ble malt til mindre enn 60 mesh og tørket. De malte noder ble derpå blandet med en 90 vektprosent veivasseolje. Mengden av veivasseoljen var 7 vekt% av nodulene. Oljenodulblandingen ble derpå røstet i ca. 1/2 time ved 800°C i en nitrogenatmosfære. Etter avkjølingen ble de røstede noder utlutet med én mol ammoniumkarbonat i 10% vandig ammoniakkoppløsning.

131176

<u>Utlutningsbetingelser</u>	<u>Prosentuell ekstraksjon</u>		
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>
A. 2 timer i fravær av luft etterfulgt av 2 timer i nærvær av luft ved romtemperatur	92,9	90,7	85,5
B. 4 timer ved romtemperatur i nærvær av luft	95,6	92,2	79,8

EKSEMPEL VIII

Mangannoduler ble malt til mindre enn 60 mesh og blandet med 7 vektprosent av kulene av rå olje og røstet under en nitrogenatmosfære i ca. 1/2 time. Temperaturene under røstningen var mellom 350 og 1050°C som vist i den nedenstående tabell. Etter at nodulene var avkjølt ble det pulverformede reduserte kalsinerte produkt utlutet i 2 timer i fravær av luft og derpå i 2 timer under luftning. Den vandige utlutningsoppløsning inneholdt 1 mol ammoniumkarbonat og 10% ammoniakk. Ekstraksjonene er vist i den stående tabell:

<u>Røstningstemperatur °C</u>	<u>Prosentuell ekstraksjon</u>		
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>
350	81,6	46,6	27,8
445	98,6	67,2	31,0
505	97,1	53,5	20,1
610	96,6	87,1	41,8
685	96,5	91,7	45,0
800	88,1	91,8	82,4
1050	31,7	39,2	42,6

EKSEMPEL IX

Tørkede mangannoduler ble etter å ha blitt malt til mindre enn 60 mesh blandet med 30 vekt% av nodulene av rå olje. Blandingen ble opphetet under en nitrogenatmosfære til 800°C i ca. 1/2 time. Etter avkjøling til romtemperatur ble de reduserte noduler derpå utlutet med 1 mol ammoniumkarbonatoppløsning i en 10% vandig ammoniakk-utlutningsoppløsning. Ekstraksjonene var 94,4% kobber, 97,0% nikkel og 80,5% kobolt.

EKSEMPEL X

Tørkede og malte mangannoduler ble blandet med 7 vekt% av nodulene med bunker C-brenselolje (den laveste flyktige fraksjon av petroleum, som også er kjent som nr. 6 brenselolje) og opphetet under en nitrogenatmosfære til temperaturer i området fra ca. 425 til ca. 900°C i 1/2 time. Etter avkjøling ble reaksjonsblandingene utlutet med 1 mol ammoniumkarbonat 10% vandig ammoniakk-utlutningsoppløsning i ca. 2 timer uten luft og i ca. 2 timer under luftning av utlutningsoppløsningen. Prosentuelle ekstraksjoner er vist i den nedenstående tabell:

<u>Temperatur av røstningen °C</u>	<u>Prosentuell ekstraksjon</u>		
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>
425	97,4	68,9	33,3
503	97,4	71,1	32,0
545	98,2	44,9	14,5
600	96,4	90,7	49,0
650	97,1	96,3	70,8
705	96,7	96,9	78,7
800	94,5	96,2	85,3
900	82,0	27,1	12,7

En annen gruppe av pulveriserte, reduserte noduler, røstet som beskrevet, ble utlutet i 4 timer under luftning under anvendelse av en vandig utlutningsoppløsning av 1 mol ammoniumkarbonat og 10% ammoniakk ved romtemperatur. De prosentuelle ekstraksjoner er oppført i den nedenstående tabell:

<u>Røstningstemperatur °C</u>	<u>Prosentuell ekstraksjon</u>		
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>
425	95,1	53,8	28,4
503	97,3	45,8	22,4
545	95,4	67,8	20,2
600	97,3	80,3	28,9
650	97,5	95,9	61,7
705	98,0	95,8	71,4
800	96,4	95,4	75,8
900	79,8	19,4	8,0

EKSEMPEL XI

Mangannoduler tørket og malt til mindre enn 60 mesh ble blandet med 4 vekt% av nodulene av bunker C-brenselolje (nr. 6 brenselolje) og opphetet under en nitrogenatmosfære i ca. 1/2 time til 700 eller 800°C i særskilte røsteprosesser. Den avkjølte reaksjonsblanding ble derpå utlutet i 2 timer i fravær av luft, og derpå i 2 timer under luftning med en 1 mol ammoniumkarbonat 10% vandig ammoniakk-utlutningsoppløsning. Ekstraksjonene er oppført i den nedenstående tabell:

<u>Røstningstemperatur °C</u>	<u>Prosentuell ekstraksjon</u>		
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>
700	94,9	88,1	40,4
800	94,6	93,6	76,0

En annen gruppe kalsinerte, produkter, røstet som beskrevet, ble utlutet i en periode av 4 timer med luftning i en 1 mol ammoniumkarbonat 10% vandig ammoniakkoppløsning ved romtemperatur. Ekstraksjonene er vist nedenfor:

<u>Røstningstemperatur °C</u>	<u>Prosentuell ekstraksjon</u>		
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>
700	95,4	85,0	29,9
800	95,8	91,5	67,1

EKSEMPEL XII

Tørkede mangannoduler ble knust eller malt til 10 størrelsesfraksjonsområder fra mindre enn 6,3 mm pluss 4 mesh til mindre enn 115 mesh. Hver av de 10 størrelsesfraksjoner ble blandet sammen med ca. 7 vektprosent av noduler av bunker C-brenselolje og opphetet til 800°C under en nitrogenatmosfære. Etter at de røstede noduler var avkjølt ble produktet siktet og en 5 g's del av hver av de ti størrelsesfraksjoner ble utlutet med 100 ml av en utlutningsoppløsning som inneholdt 1 mol ammoniumkarbonat og 10% vandig ammoniakk i 2 timer i fravær av luft etterfulgt av 2 timer utlutning under luftning. De prosentuelle ekstraksjoner som er oppført i den nedenstående tabell viser at størrelsen av nodulene som reduseres ikke nødvendigvis er kritisk for mengden av ekstraksjonen av de verdifulle metaller i nodulene.

<u>Størrelsesaksjon</u>	<u>Prosentuell ekstraksjon</u>		
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>
-6,3 mm + 4 mesh	89,1	91,7	80,7
-4 + 6 mesh	76,8	88,1	70,3
-6 + 8 mesh	72,8	88,0	71,8
-8 + 10 mesh	65,6	89,4	71,7
-10 + 14 mesh	90,4	91,5	81,4
-14 + 20 mesh	89,6	91,0	79,2
-20 + 32 mesh	84,4	90,3	76,7
-32 + 60 mesh	86,4	90,6	77,9
-60 + 115 mesh	83,2	89,0	76,9
-115 mesh	78,9	93,3	77,8

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåte til ekstrahering av kobber, nikkel, kobolt, molybden eller blandinger derav fra dybvanns-mangannoduler, hvor jern, kobber, nikkel, kobolt og molybden foreligger som oksyder eller blandede oksyder og mangan foreligger som mangandioksyd, og hvor nodulenes partikkelstørrelse reduseres til under 6,5 mm diameter, nodulene røstes i blanding med karbonmateriale med et karboninnhold på 3-10 vekt% beregnet på nodulene ved en temperatur på 230-1000°C i minst 15 minutter, hvorved mangandioksydet reduseres til manganoksyd, og hvorved kobber, nikkel, kobolt og molybden gjøres oppløselig, og hvor nodulene utlutes med en oppløsning inneholdende ammoniakk og et ammoniumsalt, k a r a k t e r i s e r t v e d at de røstede noder utlutes ved atmosfærisk trykk, fortrinnsvis først uten lufttilgang og deretter under lufting, med en vandig utlutingsoppløsning inneholdende minst 2% ammoniakk og minst 0,2 mol/l av et ammoniumsalt, som kan være ammoniumklorid, ammoniumkarbonat eller ammoniumsulfat, hvorved man får en utlutingsoppløsning som er rik på kobber, nikkel, kobolt, molybden eller blandinger derav, og som er hovedsakelig fri for mangan og jern, hvilken oppløsning skilles fra nodul-residuet, hvoretter kobber, nikkel, kobolt, molybden eller blandinger derav utvinnes fra utlutingsoppløsningen.

Fremgangsmåten ifølge krav 1. k a r a k t e r i s e r t v e d at det anvendes en vandig utlutingsoppløsning som inneholder 10% ammoniakk og ammoniumkarbonat i en konsentrasjon på 1 mol/l.

(56) Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 3088820 (75-7), 3169856 (75-119), 3471285 (75-103)