

(19) DANMARK



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 143908 B

- (21) Ansøgning nr. 3534/71 (51) Int.Cl.³ C 22 B 3/00
(22) Indleveringsdag 16. jul. 1971
(24) Løbedag 16. jul. 1971
(41) Alm. tilgængelig 17. jan. 1972
(44) Fremlagt 26. okt. 1981
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 16. jul. 1970, 55304, US

(71) Ansøger KENNECOTT COPPER CORPORATION, New York, US.

(72) Opfinder Michael John Redman, US.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

(54) Fremgangsmåde til udvinding af kobber, nikkel, kobolt og molybdæn af mangannoduler fra havbunden.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til udvinding af kobber, nikkel kobolt og molybdæn af mangannoduler fra havbunden, hvori kobber, nikkel, kobolt og molybdæn foreligger som oksyder eller blandede oksyder og mangan som mangandioksyd, ved hvilken nodulerne reduceres med en gasblanding indeholdende som reducerende bestanddel karbonmonoksyd og/eller hydrogen ved en temperatur mellem 250 og 900°C under dannelse af noduler, som indeholder hovedsagelig alt mangan i divalent form og er tilnærmelsesvis uden metallisk jern.

Med den svindende mængde og kvalitet af verdens reserver af kobber, nikkel, kobolt og molybdæn er den metallurgiske industri til stadig-

DK 143908 B

hed på udkig efter bedre måder til at forøge udvindingen udfra de eksisterende mineralkilder, og er ivrige efter at udvikle økonomisk tiltalende fremgangsmåder til udvinding af metalværdier af malme, der anses for at være af ringe økonomisk værdi. Pelagiske sedimentære materialer indeholdende kendelige mængder metalværdier har været kendt siden slutningen af nittende århundrede, men ingen forsøg er blevet gjort for at udvinde metalværdier deraf. Disse pelagiske sedimentære materialer anses for at være komplekse malme, der ikke egner sig til de i øjeblikket kendte metallurgiske udvindingsprocesser. Hidtil er disse komplekse malme kun blevet fundet på havbunden af oceaner og søer. Malmlejer på landjorden indeholdende mangan, jern, kobber, nikkel, molybdæn, kobolt og andre metalværdier, hvor malmen har fysiske egenskaber svarende til malme på havbunden, er ikke blevet opdaget endnu. Det er dog ikke usandsynligt, at samme eller lignende type komplekse malme kan blive fundet som aflejringer på landjorden. Til den foreliggende beskrivelses formål vil disse komplekse malme blive omtalt som dybhavsnoduler, dybhavsmangannoduler, mangannoduler eller noduler.

Havbundsaflejringer findes som noduler løstliggende på overfladen af det bløde sediment på havbunden, som korn i sedimenter på havbunden, som skorper på hårde klippefremspring på havbunden og som replacement fyldninger i kalkholdigt nedbrudt materiale og dyrerester, og i andre mindre vigtige former. Prøver af dette malmmateriale kan let udvindes af havbunden ved at trække skrabevod, en metode der har været anvendt af oceanografer i mange år, eller ved dybhavshydraulisk opmudring, en metode der kunne anvendes til industriel minedrift af disse aflejringer. Mekaniske apparater til indhøstning af dybhavsnoduler er beskrevet i de amerikanske patentskrifter nr. 3.480.326 og 3.504.943.

Nodulerne udviser uvægerlig en løgskælstruktur eller struktur med koncentriske lag, og er hyppigt oolitiske i de individuelle lag. Nodulerne har dog ingen samlet krystallinsk struktur. Litteraturen oplyser at nodulerne består af nogle intimt og tilfældigt ind i hinanden voksede krystallitter af mange mineraler, blandt hvilke der findes barit, rutil, anatas, goethit og flere tilsyneladende nye manganmineraler. Der er blevet gjort forsøg på at karakterisere disse nye manganmineraler ved røntgendifraktion, elektrondifraktion eller elektronsondeundersøgelse uden meget held. Kobber- og nikkelmalm findes ikke i nodulerne i den sædvanlige form der findes i malme på landjorden. Det er

blevet hævdet at kobber og nikkel findes i nodulerne som følge af en substitutionsmekanisme. Det har ikke hidtil været muligt at bestemme den bedste metode til udvinding af mineralværdier fra dybhavsmangannoduler især kobber, nikkel, kobolt og molybdæn.

Karakteren og det kemiske indhold af dybhavsnoduler kan variere meget alt efter området, hvorfra nodulerne fås. Med hensyn til en detaljeret kemisk analyse af nodulerne fra Stillehavet kan henvises til side 449 og 450 i The Encyclopedia of Oceanography, udgivet af R.W. Fairbridge, Reinhold Publishing Corp., New York, 1966, og U.S. patentskrift nr. 3.169.856. Til den foreliggende opfindelses formål vil de komplekse malme blive anset for at indeholde følgende metalindhold på tør basis.

<u>Metalindhold</u>	<u>Interval</u>
Kobber	0,8 - 1,8 %
Nikkel	1,0 - 2,0 %
Kobolt	0,1 - 0,5 %
Molybdæn	0,03 - 0,1 %
Mangan	10,0 - 40,0 %
Jern	4,0 - 25,0 %

Resten af malmen består af lermineraller med mindre mængder kvarts, apatit, biotit og natrium- og kaliumfeldspat. Af de mange bestanddele der udgør mangannodulerne understreges kobber og nikkel, fordi de ud fra et økonomisk synspunkt er de mest betydningsfulde metaller i de fleste af malmene på havbunden. Kobolt og molybdæn kan også udvindes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Udvinding af de store reserver af dybhavsmangannoduler, der ligger på havbunden, kan bedst retfærdiggøres økonomisk, hvis der fandtes en mere økonomisk fremgangsmåde til at bevirke adskillelse og endelig udvinding af kobber og nikkel. Udvinding af molybdæn og kobolt af disse komplekse malme har også økonomisk interesse.

Det er derfor blandt opfindelsens formål at angive en ny og enkel forbedret fremgangsmåde til adskillelse af kobber og nikkel fra komplekse malme

af typen dybhavsmangannoduler. Et andet formål er at angive en ny og forbedret fremgangsmåde til adskillelse af kobber og nikkel, således som de findes i dybhavsmangannoduler, hvilken fremgangsmåde samtidig letter udvindingen af kobolt og molybdæn indeholdt i nodulerne.

Det er kendt som vist i amerikansk patentskrift nr. 1.487.145, at jern-, mangan- og kobberholdige nikkel- og koboltnikkelmalme først kan underkastes en reducerende ristning med et luftformigt eller fast reduktionsmiddel, såsom trægass eller enhver anden egnet generatorgas. Reduktionstemperaturen afhænger af den behandlede malm og må være ca. 750°C eller højere. Efter reduktion afkøles den ristede malm og behandles med en ammoniakalsk ammoniumsaltopløsning. Hvis nikkelet og kobolten er blevet passende reduceret, er de letopløselige i den ammoniakalske ammoniumsaltopløsning. Af disse opløsninger kan nikkel og kobolt udvindes i ren form, f.eks. ved at destillere de flygtige ammoniumforbindelser bort, således at metallet efterlades som basisk metalkarbonat. Udvindingsprocenterne af de ønskede metaller (Ni, Cu, Co) er ikke angivet. Det fremgår ikke, at man kan udvinde molybdænet ved denne kendte fremgangsmåde.

Fremgangsmåde ifølge den foreliggende opfindelse ligner til en vis grad den ovenfor beskrevne fremgangsmåde, men der er afgørende forskelle. Bl. a. er egenskaberne af de behandlede malme væsentligt forskellige. Malmene, der er behandlet ifølge det ovennævnte amerikanske patent, har et lavt kobberindhold og i almindelighed også et lavt manganindhold. Det har ikke været muligt fuldstændigt at karakterisere mangannodulerne, men det har været muligt at vise, at kobber- og nikkelmineraliseringen i nodulerne er yderst fint udbredt. Ethvert fast reduktionsprodukt eller andet produkt, der gør kobberet og nikkelet udludeligt i en ammoniumopløsning, må derfor også være findelt. En sådan fin partikkelstørrelse fremmer i høj grad kemisk behandling af reaktionsdygtigt materiale.

Det er blevet fundet, at man kan opnå særligt høje udvindingsprocenter af Cu, Ni, Co og Mo, når man går frem som i krav 1 angivet.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at de reducerede noduler udludes med en vandig opløsning indeholdende 0,5-2,0 mol pr. liter ammoniumkarbonat og 5-25% ammoniak, hvorved kobber, nikkel, kobolt og molybdæn selektivt fjernes fra nodulerne og går i opløsning, medens manganet og jernet forbliver i nodulresten, og at der fra res-

ten adskilles en udludningsopløsning, som indeholder de metaller, der skal udvindes, men er fri for jern og mangan, hvilke metaller derefter udvindes af udludningsopløsningen.

En særlig fordelagtig variant af fremgangsmåden ifølge opfindelsen er karakteristisk ved det i krav 2 omhandlede. Herved muliggøres udvinding af $\geq 90\%$ Cu og $\geq 80\%$ Ni.

De komplekse malme indeholdende mangan, jern, kobber, nikkel, kobolt, molybdæn og mindre mængder af andre metalværdier reduceres med forskellige luftformige reduktionsmidler i intervallet $300-800^{\circ}\text{C}$ og udluges med en vandig opløsning af ammoniumsalt i ammoniakvand. Det er blevet opdaget, at ved de lavere reduktionstemperaturer, d.v.s. $300-400^{\circ}\text{C}$, har sammensætningen af den reducerende gas ringe virkning på den påfølgende udvinding af kobber og nikkel. I det øvrige interval af reduktionstemperaturene, d.v.s. over $500-800^{\circ}\text{C}$, skal der anvendes en svagt reducerende gas for at forhindre overreduktion af jernet. Overreduktion resulterer i at mangan og jern bliver opløselige i udludningsopløsningen, og kan bevirke, at en del af det i øvrigt udvindelige kobber og nikkel forbliver i den komplekse malmrest under udludningen eller genaflejres i den komplekse malmrest under fraskillelsen af den kobber- og nikkelrige udludningsvæske fra den komplekse malmrest.

Komplekse malme eksemplificeret ved dybhavsmangannoduler blev formalet og spaltet op i størrelsesfraktioner. Der blev udført forsøg med nodulerne formalet til under $0,074$ mm og i intervallet $0,84-0,35$ mm. I reglen blev nodulerne reduceret uden forudgående tørring, men forudgående tørring i luft op til 200°C var ikke skadelig for metaludvindingen. Nodulprøverne blev afvejede i kvartsbåde og anbragt inde i et Vycor rør, som igen blev anbragt i en rørovn. Forskellige gasarter blev tilført fra tanke ledet gennem strømningsmålere og derpå over prøverne og til slut ud i det frie. Efter en kendt reduktionstid fik de reducerede moduler lov at afkøle i en ikke-reducerende atmosfære såsom kuldioksid eller kvælstof. Kendte vægtmængder af reducerede noduler blev så udludet med kendte rumfang udludningsopløsning ved forskellige temperaturer og med forskellig grad af luftning. Færdige udludningsopløsninger og udludningsrester blev analyseret for de grundstoffer der har interesse (kobber, nikkel, kobolt og molybdæn) under anvendelse af atomabsorptionsspektrometri.

Reducerende gasblandinger anvendt ved forsøgene indbefattede blandinger af kulilte og kuldioksyd, blandinger af kulilte og brint og syntesegas. Andre reducerende gasarter, såsom vandgas eller forbrændingsgas fra reguleret forbrænding af brændselolie og naturgas, kan anvendes uden at der afviges fra opfindelsen. Sammensætningerne af syntesegas kan ligge fra ca. 3 til 18% brint, 2 til 25% kulilte og 2 til 25% kuldioksyd, idet resten af syntesegassen er kvælstof og vanddamp.

Eksempel 1.

Idet den ovenfor skitserede almene fremgangsmåde blev fulgt, blev der anvendt en blanding af 50 dele kuldioksyd og 20 dele kulilte til at lede over flere nodulprøver i en rørovn. Reduktionstemperaturen varierede fra ca. 250°C til 900°C, medens reduktionstiden var 6 timer for alle prøvers vedkommende. Fire gram noder reduceret ved hver af de nedenfor viste temperaturer blev udludet i 100 ml udludningsopløsning i ca. 16 timer under anvendelse af en vandig udludningsopløsning indeholdende 11% ammoniak og 6,2% kuldioksyd. Udludningen blev udført ved stuetemperatur med luftning. Tabel 1 viser resultaterne under anvendelse af denne reducerende gas ved forskellige reduktionstemperaturer. Det fremgår klart af tabellen, at i det lave temperaturinterval, og især i intervallet ved 350°C, opnås der høj udvinding af kobber ($\geq 90\%$), og nikkeludvindingerne er noget over 80%.

Tabel 1.

Gasreduktion og udludning med ammoniumkarbonat og ammoniakvand.

Kulilte (20 dele) kuldioksyd (50 dele) reduktionsblanding.

Reduktions- temperatur (°C)	Reduktions- tid (timer)	Udludnings- tid (timer)	Udvundet % Cu	Udvundet % Ni
899	6	16	60,0	78,9
799	6	16	61,0	85,0
749	6	16	46,5	74,9
649	6	16	57,5	81,5
549	6	16	38,0	71,0
449	6	16	61,3	87,2
343	6	16	93,7	85,6
249	6	16	42,0	46,0

Det antages, at ved de lavere reduktionstemperaturer med gasblandingerne af kulilte og kuldioksyd, bliver jernet, der findes i nodulprøverne, sandsynligvis ikke reduceret under Fe_3O_4 .

Eksempel 2.

Formalede noduler blev reduceret i ca. 3 timer ved 350°C med en gas af sammensætningen 50 dele CO_2 og 20 dele CO . Udludningsopløsningens sammensætning var 6,2% CO_2 som ammoniumkarbonat og 11% NH_3 i vand. Udludningen blev udført i berøring med luft ved stuetemperatur. Udvinningerne er vist i tabel 2.

Tabel 2.

Udludningstid	% Ni udvundet	% Cu udvundet
6 minutter	3,3	77,0
1 time	17,3	81,0
3 timer	53,0	95,0
16 timer	85,6	98,7
2 adskilte 16 timers udludning	98,5	≥ 99

Udludning af samme reducerede noduler ved 65°C i 3 timer resulterede i en udvinding på 95% kobber og 80% nikkel.

Der blev udført flere forsøg under anvendelse af andre blandinger af kuldioksyd og kulilte. Når kuliltekoncentrationen i gassen voksede op til 75 dele kulilte til 25 dele kuldioksyd voksede nikkeludvinningerne op til 88% efter 3 timers udludning ved 65°C , medens kobberudvinningerne blev i hovedsagen i intervallet 90-99%.

Eksempel 3.

Idet den almene fremgangsmåde, der er skitseret ovenfor til reduktion af komplekse malme, blev fulgt, blev der udført en reduktion med en reducerende gasblanding af kulilte og brint. Gasblandingen indeholdt ca. 50 dele kulilte og ca. 50 dele brint. Reduktionerne blev udført

ved 350°C i så kort tid som 7½ minut op til 1 time. De reducerede noder blev udludet i samme tider, som vist i nedenstående tabel 3, med en vandig udludningsopløsning af ammoniak og kuldioksyd. Tabel 3 viser resultaterne, nemlig at der på meget kort reduktionstid, ved lav reduktionstemperatur, kan udvindes tilstrækkelige mængder kobber, nikkel, kobolt og molybdæn af de komplekse malme.

Tabel 3.

Udludning af noder efter CO/H₂ (1:1) reduktion ved 350°C.

	% Cu udvundet	% Ni udvundet	% Co udvundet	% Mo udvundet
<u>20-45 Mesh materiale</u>				
(a) 7½ min. reduktion, 1 time udludning ved 60°C 6,2% CO ₂ 11% NH ₃ udludningsopløsning	97	88	27	67
(b) ½ times reduktion, 1 times udludning ved 60°C 6,2% CO ₂ 11% NH ₃ udludningsopløsning	94	89	--	--
	% Cu udvundet	% Ni udvundet	% Co udvundet	% Mo udvundet
(c) ½ times reduktion, ½ times udludning ved 60°C, med en 7% CO ₂ , 18% NH ₃ udludningsopløsning	97,5	92,5	--	--
<u>Materiale mindre end 100 Mesh</u>				
½ times reduktion, 1 times udludning ved 60°C med 6,2% CO ₂ , 11% NH ₃ udludningsop- løsning	98	82	--	--

Eksempel 4.

Andre gasreduktionsforsøg blev udført under anvendelse af syntesegas som reduktionsblanding. Syntesegas er i almindelighed enhver blanding af kulilte og brint. Kulilte og brint kan findes i forskellige mængdeforhold. Syntesegas kan fremstilles ved højtemperaturindvirkning af damp på kulstof eller naturgas ved delvis oksydation af naturgas eller brændselsolie eller på andre måder. Syntesegas kan også betegnes som vandgas, hvor en typisk sammensætning ville være ca. 40% kulilte, 50% brint, 3% kuldioksyd og ca. 3% kvælstof.

Under anvendelse af en syntesegas, fremstillet ved delvis oksydation af brændselsolie og med en gassammensætning på ca. 1,5% kuldioksyd, 15% brint, 24% kulilte og resten kvælstof, blev nodulprøver reduceret ved 350°C, 600°C og 750°C. I forsøg med reduktionstider så korte som 15 min. og med syntesegas indeholdende op til 30% vanddamp blev opnået gode udvindinger.

De udvindinger, der er vist i tabel 4, fremkom under anvendelse af en vandig udludningsopløsning indeholdende 6,2% CO₂ som ammoniumkarbonat og 11% NH₃ efter 30 min. reduktion.

Tabel 4 viser at reduktion ved 750°C med en syntesegas, der anses for at være stærkt reducerende, nedsætter virkningsgraden af udvindingerne. Fortyndning af syntesegassen med kuldioksyd for at gøre gassen mindre stærkt reducerende, resulterer i en højere udvinding af kobber og nikkel ved en reduktionstemperatur på 750°C. Forskellen mellem prøve nr. 1 og 2 samt 4 og 5 antages at skyldes, at metalindholdet i de oprindelige prøver varierede.

Tabel 4.

Nodul prøve	Reduktions- temperatur	udludnings- betingelser	% Udvinding			
			Cu	Ni	Co	Mo
1	350°C	1 time ved 65°C	95,0	88,5	29,0	77,0
2	350°C	1 time ved 65°C	96,0	88,0	50,0	70,0
3	600°C	1 time ved 65°C efterfulgt af 1 time ved stuetem- peratur	96,0	92,0	65,6	84,5
4	750°C	2 timer ved stue- temperatur	39,2	57,0	40,0	57,0
5	750°C	2 timer ved stue- temperatur	63,0	82,0	44,0	75,0
6	750°C*	2 timer ved stue- temperatur	82,0	86,2	---	---

* 25 Vol. % CO₂ sat til syntesegas.

Eksempel 5.

Dybhavsmangannoduler blev formalet til minus 60 mesh og reduceret ved at lede en syntesegas over dem ved reduktionstemperatur på 350°C, 600°C og 750°C. Syntesegassen blev fremstillet ved delvis oksydation af brændselsolie, og havde en sammensætning på ca. 1,5% kuldioksyd, 15% brint, 24% kulilte og resten kvælstof. Efter reduktion i en time fik nodulerne lov at afkøle i en kvælstofatmosfære til stuetempera- tur. De reducerede noduler blev så overført og udludet under en kvæl- stofatmosfære i en udludningsopløsning, indeholdende 6,2% kuldioksyd og 11% ammoniak i 3 timer. De procentiske udvindinger er vist i ne- denstående tabel.

Reduktionstemperatur	% Udvinding				
	Cu	Ni	Co	Mo	Zn
350°C	94,1	92,2	53,2	94,6	77,4
600°C	88,2	90,6	71,7	83	41,2
750°C	88,1	84,6	75,7	88,4	20,8

Portioner af nodulerne fra ovenstående forsøg blev underkastet flere udludninger. Hver enkelt udludning blev foretaget med en frisk udludningsopløsning. Den samlede udludningstid og de opnåede udvindinger er vist i nedenstående tabel.

Reduktions- temperatur	totan udlud- ningstid	Cu	% Udvinding		
			Ni	Co	Mo
350°C	64 timer	98	91,5	54,8	93
600°C	102 "	98,2	95	79,7	88,2
750°C	102 "	96	92	77,2	84,6

Udludningsopløsningerne der fremkom i de fleste tilfælde havde lavt jernindhold og manganindhold. I almindelighed var manganindholdet ca. 0,03 gram pr. liter og jernindholdet ca. 0,001 gram pr. liter. Disse tal viser den selektive karakter af fremgangsmåden.

Endvidere eksemplificeres opfindelsen ved hjælp af tegningen.

Tegningen viser et strømndiagram af en halvkontinuerlig fremgangsmåde til gasreduktion under anvendelse af en syntesegas eller anden gasreduktionsblanding.

I det følgende refereres til tegningen i forbindelse med en beskrivelse af en fuldstændig fremgangsmåde til udvinding af kobber, nikkell, kobolt og molybdæn af komplekse malme, såsom dybhavsmangannoduler. Ved fremgangsmåden knuses nodulerne til passende størrelse og føres til et reduktionstrin. Reduktionen kan fortrinsvis udføres i et fluidiseret leje. Reduktion kan dog også udføres i et statisk leje af dybhavsnoduler, hvor den reducerende gas perkolerer opad eller nedad gennem lejet eller på en vandrerist med reducerende gas passerende over nodulerne. Den reducerende gas kan være syntesegas, vandgas, blandinger af kulilte og kuldioksyd, blandinger af kulilte og brint og gasarter fremstillet ved reguleret forbrænding af naturgas og brændselolier.

Nodulerne kan reduceres i reduktionstrinnet ved temperaturer i intervallet fra ca. 300 til 800°C. Reduktionstemperaturen afhænger af karakteren af den anvendte reducerende gasart. Reduktionen reguleres fortrinsvis for at forhindre dannelse af metallisk jern, som er opløseligt i udludningsopløsningerne. Ved passende valg af reducerende gasarter og reduktionstemperaturer kan de værdifulde metaller, kobber,

nikkel, kobolt og molybdæn, bringes til at reagere på en selektiv udludning, ved at formindske den mængde jern som kan opløseliggøres. Ved lavere reduktionstemperaturer fra 300-600°C kan reducerende gasblandinger, som de der er anvendt i eks. 1, 2, 3 og 4, anvendes. Da temperaturerne er væsentligt lavere, vil kun uanseelige mængder jern i den komplekse malm eller nodulerne blive reduceret til metal. Over 600°C bør reduktionsevnen af gassen nedsættes, for at forhindre dannelse af store mængder metallisk jern. Dette kan opnås ved tilsætning af et fortyndingsmiddel såsom kuldioksyd, vanddamp eller andet fortyndingsmiddel til den reducerende gas.

Når først den komplekse malm eller nodulerne er blevet reduceret, overføres de til udludningstrinnet. Udludningsopløsningen er ammoniumkarbonat i vandig ammoniak. Koncentrationen af udludningsopløsningen ligger fra 0,05 til 2 molær ammoniumsalt og fra 5% til 25% ammoniak. Udludning kan foretages ved omgivelsernes temperatur op til den temperatur, ved hvilken ammoniak uddrives af udludningsopløsningen. Luftning af udludningsopslemning kan anvendes for at nedsætte den nødvendige udludning. Luftning af udludningsopslemningen understøtter geniltningen af nikkel og kobber og opløseliggør dem således. Samtidig vil eventuelt mangan og/eller jern, der er blevet reduceret til opløselig form, blive geniltet til uopløselig form og blive udfældet af den kobber- og nikkelrige udludningsvæske.

Udludningsvæske og remanens eller slam adskilles så på enhver bekvem måde, såsom ved dekantering eller filtrering. Slammet kan kasseres eller oparbejdes yderligere for at udvinde de mineraler, som bliver tilbage deri. Udludningsvæsken, der er rig på kobber, nikkel, kobolt og molybdæn, føres til et afdestillations- og udfældningstrin. Ethvert bekvemt og økonomisk middel anvendes til at hæve temperaturen af den metalrige udludningsvæske til det punkt, hvor luftformig ammoniak og kuldioksyd frigøres af væsken. Når ammoniakken og kuldioksydet forlader udludningsvæsken, udfælder metalværdierne som basiske karbonater. De udfældede metalværdier pumpes så som en opslemning til metaludvindningstrinnet. Metalværdierne udvindes på kendte måder. Ved lave reduk-

tionstemperaturer, d.v.s. ca. 350°C, er virkningen af gassammensætningen på både den endelige udvinding og udvindingshastigheden ikke af så afgørende betydning som ved højere temperaturer, d.v.s. ca. 750°C, når indflydelsen af reduceret jern på kobberudvindingen træder frem. Det er klart, at når den reducerende gas indstilles til at forhindre dannelsen af en betydelig mængde metallisk jern, kan reduktionsprocessen ved høj temperatur anvendes til at udvinde ikke blot kobber og nikkel men også det meste af kobolten og molybdænen i den komplekse malm.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til udvinding af kobber, nikkel, kobolt og molybdæn af mangannoduler fra havbunden, hvori kobber, nikkel, kobolt og molybdæn foreligger som oksyder eller blandede oksyder og mangan som mangandioksyd, ved hvilken nodulerne reduceres med en gasblanding indeholdende som reducerende bestanddel karbonmonoksyd og/eller hydrogen ved en temperatur mellem 250 og 900°C under dannelse af noduler, som indeholder hovedsagelig alt mangan i divalent form og er tilnærmelsesvis uden metallisk jern, k e n d e t e g n e t ved, at de reducerende noduler udløses med en vandig opløsning indeholdende 0,5-2,0 mol pr. liter ammoniumkarbonat og 5-25% ammoniak, hvorved kobber, nikkel kobolt og molybdæn selektivt fjernes fra nodulerne og går i opløsning, medens manganet og jernet forbliver i nodulresten, og at der fra resten adskilles en udludningsopløsning, som indeholder de metaller, der skal udvindes, men er fri for jern og mangan, hvilke metaller derefter udvindes af udludningsopløsningen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man udfører reduktionen ved 300-400°C og efter udludningen af de reducerede noduler fjerner ammoniakken og karbondioksydet fra udludningsopløsningen og udvinder kobber og nikkel fra den derved fremkomne opslemning.

Fremdragne publikationer:

USA patenter nr. 1487145, 1937508, 2074013, 3471285.

