

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 144682 B

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET



- (21) Ansøgning nr. 3533/71
(22) Indleveringsdag 16. jul. 1971
(24) Løbedag 16. jul. 1971
(41) Alm. tilgængelig 17. jan. 1972
(44) Fremlagt 10. maj 1982
(86) International ansøgning nr. -
(86) International indleveringsdag -
(85) Videreførelsesdag -
(62) Stamansøgning nr. -
(30) Prioritet 16. jul. 1970, 55608, US

(51) Int.Cl.³ C 22 B 3/00
// C 22 B 15/10
C 22 B 23/04
C 22 B 34/34

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

(72) Opfinder Thomas Cunningham Wilder, US: John Joseph Andre-
ola, US.

(74) Fuldmægtig Firmaet Chas. Hude.

- (54) Fremgangsmåde til udvinding af
kobber, nikkel, kobolt, molyb-
dæn eller blandinger af disse
metaller fra dybhavsmanganno-
duler.

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til udvinding af kobber, nikkel, kobolt, molybdæn eller blandinger af disse metaller af dybhavsmangannoduler, hvori jern, kobber, nikkel, kobolt og molybdæn foreligger som oksyder eller blandede oksyder, og mangan foreligger som mangandioksyd, ved hvilken nodulerne findeles til en partikelstørrelse på højst ca. 6,4 mm i diameter og ristes i blanding med et kulstofholdigt materiale med et kulstofindhold på 3-30 vægt% beregnet på nodulernes vægt ved en temperatur på 350-1000°C i mindst 15 minutter, hvorved mangandioksydet reduceres til manganoksyd, og hvorved kobber, nikkel, kobolt og molybdæn gøres opløselige, og nodulerne udludes med en vandig opløsning indeholdende ammoniak og et

DK 144682 B

ammoniumsalt.

Med den svindende mængde og kvalitet af verdens reserver af kobber, nikkel, kobolt og molybdæn er den metallurgiske industri til stadighed på jagt efter bedre måder til at forøge udvindingen af de tilstedeværende mineralkilder, og gør ivrigt forsøg på at udvikle industrielt tiltalende fremgangsmåder til udvinding af metalværdier fra malme, der anses for at have ringe økonomisk værdi. Pelagiske sedimentære materialer indeholdende kendelige mængder metalværdier, har været kendt siden slutningen af det nittende århundrede, men ingen forsøg er blevet gjort for at udvinde metalværdierne deraf. Disse pelagiske sedimentære materialer anses for at være komplekse malme, der ikke egner sig til de i øjeblikket kendte ekstraktive metallurgiske processer. Indtil idag er disse komplekse malme kun blevet fundet på bunden i dybe have 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 endnu ikke blevet opdaget. Det er dog ikke usandsynligt at samme eller lignende type komplekse malme kan blive fundet som aflejringer på landjorden. Til den foreliggende ansøgnings formål vil disse komplekse malme blive omtalt som dybhavsnoduler, dybhavsmangannoduler, mangannoduler eller noduler.

Aflejringer på havbunden findes som noduler, løstliggende på overfladen af det bløde sediment på bunden, som korn i sedimenter på havbunden, som skorper på fremspringende klipper på havbunden, som replacement fyldninger i kalkholdige nedbrydningsprodukter og dyrerester og i andre mindre vigtige former. Prøver af dette malmmateriale kan let udvindes på 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 drift til udvinding af disse aflejringer. Maskiner til mekanisk udvinding af dybhavsnoduler er beskrevet i de amerikanske patentskrifter nr. 3.480.326 og 3.504.943.

Nodulerne udviser uvægerligt en løgskælstruktur eller koncentrisk lagstruktur og er hyppigt oolitiske indenfor de enkelte lag. Nodulerne har dog ingen samlet krystallinsk struktur. Litteraturen oplyser, at nodulerne består af nogle intimt og tilfældigt i hinanden voksede krystallitter af mange mineraler, blandt hvilke der fin-

des barit, rutil, anatas, goethit og flere tilsyneladende nye mineraler af mangan. Der er gjort forsøg på at karakterisere disse nye manganmineraler ved røntgendiffraktion, elektrondiffraktion og elektronsonde undersøgelse men uden meget held. Kobber- og nikkelmalm findes ikke i noder i den sædvanlige form, der findes i malme på landjorden. Det har været hævdet at kobber og nikkel findes i nodulet som følge af en substitutionsmekanisme. Det har derfor ikke været muligt at bestemme den bedste metode til udvinding af mineralværdierne fra dybhavsmangannoder, især kobber, nikkel, kobolt og molybdæn.

Karakteren og det kemiske indhold af dybhavsnoderne kan variere meget alt efter området, hvorfra noderne fås. Med hensyn til detaljeret kemisk analyse af noderne 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 amerikansk patentskrift nr. 3.169.856. For den foreliggende opfindelses formål vil de komplekse malme blive betragtet som indeholdende følgende metalindhold på tør basis.

Metalindhold analyseinterval

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 lermineraler med mindre mængder kvartsapatit, biotit og natrium- og kaliumfeldspat. Af de mange bestanddele, der udgør mangannoderne 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.

Udvindingen af de store reserver af dybhavsmangannoder, 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. Udvinning af molybdæn og kobolt af disse komplekse malme er også af økonomisk interesse.

Det er derfor opfindelsens formål at skabe en ny og forbedret fremgangsmåde til udvinding af bl.a. kobber og nikkel fra dybhavsmangannoduler, en fremgangsmåde, der er simpel og let at udføre, og som samtidig gør det lettere at udvinde kobolt og molybdæn indeholdt i nodulerne.

Når komplekse malme indeholdende mangan, jern, kobber, nikkel, molybdæn, kobolt, såsom mangannodulerne opvarmes med et materiale med højt kulstofindhold, såsom kul, koks, trækul og udvalgte petroleumsprodukter, såsom krumtaphusolier, bunker C brændselsolie, beg og petroleumskoks, kan næsten alt kobberet og nikkelet udluges med en opløsning af et ammoniumsalt i ammoniakvand. Det har vist sig, at økonomisk udvinding af kobber, nikkel, kobolt og molybdæn opnås når de komplekse malme ristes med et kulstofholdigt materiale.

Fra USA-patentskrift nr. 1.487.145 kendes en fremgangsmåde til udvinding af nikkel, kobolt og kobber ud fra jern- og manganholdig nikkel-, kobolt- og kobbermalm. Ved denne fremgangsmåde underkastes malmen en reducerende ristning med et luftformigt eller fast reduktionsmiddel ved ca. 750°C eller mere. Efter reduktionen afkøles den ristede malm og nikkelet, kobolten og kobberet udluges med en ammoniakalsk opløsning af et ammoniumsalt. Udvindingsprocenterne af de ønskede metaller er ikke angivet. Fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse ligner i nogen grad den ovenfor beskrevne fremgangsmåde, men der er afgørende forskelle. Blandt andet er egenskaberne af de behandlede malme væsensforskellige. Det er blevet fundet, at man kan opnå særligt høje udvindingsprocenter af Cu, Ni, Co og Mo, når der gås frem som beskrevet i krav 1.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er ejendommelig ved, at de ristede noduler udluges ved atmosfæretryk, fortrinsvis først uden lufttilgang, men til slut i alle tilfælde med lufttilførsel, i en vandig opløsning indeholdende mindst 2 vægt% ammoniak og mindst 0,2 mol/liter ammoniumsalt, fortrinsvis ammoniumklorid, ammoniumkarbonat eller ammoniumsulfat, således at man får en udludningsopløsning indeholdende kobber, nikkel, kobolt, molybdæn eller blandinger af disse stoffer, som er i hovedsagen fri for manganet og jernet, og udludningsopløsningen skilles fra resten af nodulmaterialet, og kobber, nikkel, kobolt, molybdæn eller blandinger af disse stoffer udvindes af udludningsopløsningen.

Fra beskrivelsen til U.S.A. patent nr. 3.471.285 kendes der ganske vist en fremgangsmåde til udvinding af mangan og jern fra malme, såsom havnoduler, ved hjælp af udludning af med H_2 eller CO for-reducerede noduler med en 0,1-4 mol-opløsning af $(NH_4)_2SO_4$. Ved denne fremgangsmåde er det imidlertid hensigten at få netop mangan og jern ind i udludningsopløsningen, således at der udluges ved et pH 5-6,5 (selv om det generelt angives, at pH op til 9 kan anvendes). Hensigten ved den i kravene omhandlede opfindelse derimod er at få kobber, nikkel, kobolt og molybdæn ind i udludningsopløsningen, hvilket netop opnås ved at gå frem som i krav 1 angivet.

En særlig foretrukken variant af fremgangsmåden ifølge opfindelsen er karakteristisk ved det i krav 2 omhandlede. Herved muliggøres særligt høje udvindingsprocenter af Cu.

Studier i karakterisering af mineraler har vist, at i hovedsagen alt manganet i den nævnte komplekse malm er i tetravalent tilstand, og at jern er i trivalent tilstand. Det kan derfor antages, at alle metaller af interesse i den komplekse malm er i deres højst forekommende valenstilstand. Det kan også antages, at disse metaller er forbundet med ilt i oksyder, blandede oksyder, eller mere sandsynlig i stærkt komplekse substituerede forbindelser, hvis karakter ikke er blevet bestemt.

Til ekstraktionsformål kan malmen alligevel betragtes som bestående af mangandioksid, ferrioksid, kobaltioksyd, molybdænoxid, nikkeloksyd og kuprioksyd med mindre mængde af andre oksyder og varierende mængder ler. Ideelt ville det være ønskeligt at finde et sæt reducerende betingelser, som kunne gøre det værdifulde nikkel, kobber, kobolt og molybdæn udludeligt i f.eks. ammoniakopløsning og samtidig ikke danne opløselige former af jern og mangan. Et kort overblik over termodynamikken vedrørende reduktion af en blanding af de førnævnte oksyder med et hvilket som helst reduktionsmiddel, viser imidlertid, at den anførte selektive reduktion ikke ville være mulig. Dette gælder især fordi ferrooksyd (FeO) og manganooksyd (MnO) er udludelige i ammoniakopløsning.

Når der anvendes tilstrækkeligt kulstofholdigt materiale til ristningen for at bevirke tilfredsstillende udvinding af de fire værdifulde metaller, er en betydelig mængde jern og mangan også i en udludelig form. Opløst jern og mangan i ammoniakopløsning bliver imidlertid, når de udsættes for luft, iltet til dannelse af uopløselige bundfald. Meget lidt af de værdifulde metaller i opløsning bliver medudfældet. Det er blevet vist i laboratoriet at det ristede materiale, når det er udludet i fravær af luft, har en kendelig del af sit jern og mangan opløst. Når samme udludningsopløsning plus ristet blanding så udsættes for luft, vil den metalliske del (f.eks. kobber, nikkel o.s.v.) opløses medens samtidig jern og mangan straks udfældes med ringe virkning på udvindingerne af de værdifulde metaller.

De kulstofholdige materialer, der kan anvendes indenfor opfindelsens rammer, indbefatter kulstof, trækul, kul, koks, krumtaphusolie, bunker C brændselsolie, beg, petroleumskoks og cellulose. De foretrukne materialer af økonomiske grunde, er antracitkul, bituminøse kul, bunker C brændselsolie og koks, således som det fremstilles ved destruktiv destillation af kul, og i reglen indeholder fra ca. 90-95% fikseret eller fast kulstof.

I den foretrukne udførelsesform ifølge opfindelsen bliver den komplekse malm eksemplificeret ved dybhavsnoduler formålet og blandet med et kulstofholdigt materiale. Materialet ristes så i en ovn til en temperatur fra ca. 350°C, fortrinsvis ca. 650°C op til blandings sintringstemperatur.

Den mængde kulstofholdigt materiale, som blandes med dybhavsnodulerne er af afgørende betydning, når der kræves en høj udvinding af kobber og nikkel. Det har vist sig at økonomisk udvinding af kobber og nikkel kan opnås, når nodulerne bringes til at reagere med et kulstofholdigt materiale, hvis kulstofindhold er fra ca. 3,0 til ca. 30 vægt% af nodulerne. Optimal udvinding af kobber og molybdæn opnås, når nodulerne ristes med et kulstofholdigt materiale, hvis kulstofindhold er ca. 3 vægt% af nodulerne. Udvinning af kobber og nikkel er maksimal, når der anvendes et kulstofholdigt materiale, hvis kulstofindhold er ca. 6 vægt% af mangannodulerne. Større mængder kulstofholdigt materiale kan anvendes, men kan faktisk være skadelig for udvinding af kobber og molybdæn.

Blandingen af kulstofholdigt materiale og dybhavsnoduler får lov at forblive ved den valgte reaktionstemperatur på ca. 650- fortrinsvis 800°C i mindst 15 minutter. Reaktionsproduktet udluges så med en opløsning af et ammoniumsalt i ammoniakvand. Med de i krav 1 omhandlede betingelser kan der opnås udvindinger af mere end 80% af kobberet og nikkelet i dybhavsnodulerne. Økonomisk udvinding af kobolt og molybdæn kan også foretages. Næsten alt manganet og jernet forbliver i remanensen og generer derfor ikke udvindingen af nikkel, kobber, kobolt og molybdæn fra den ammoniakalske opløsning.

Nodulerne kan tørres for at fjerne ubundet vand, før de blandes med det kulstofholdige materiale. Hvis nodulerne ikke tørres forud, bør der tilsættes en yderligere mængde kulstofholdigt materiale for at opnå fjernelse af det ubundne vand.

Ammoniumsaltet i ammoniakvandet, der tjener som udludningsopløsning, kan f.eks. være ammoniumklorid (NH_4Cl) i vandig ammoniak (NH_3) eller ammoniumkarbonat [$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$] i vandig ammoniak.

Nikkel, kobber, kobolt og molybdæn i udludningsopløsningen kan udvindes på enhver af de kendte metoder, såsom udfældning efterfulgt af filtrering, elektroudvinding, hydrogenreduktion, ionbytning eller membranadskillelse.

Eksempel 1.

Tørrede dybhavsmangannoduler med et indhold af værdifulde metaller ifølge analyse på ca. : nikkel 1,75%, kobber 1,39%, kobolt 0,33% og molybdæn 0,08%, blev formalet til 0,25 mm og ristet med fra 3,5 til 6 vægt% antracitkul indeholdende fra ca. 86-88% kulstof ved 800°C i ca. 30 minutter.

a. En første portion kalcinerede eller ristede noduler blev så udludet med 1 molær $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 10% vandig ammoniakopløsning i ca. 4 timer, de første to timer i fravær af luft og de sidste to timer i nærværelse af luft ved en temperatur på 80°C. Ekstraktionerne er vist nedenfor.

<u>% Kul i risteblanding</u>	<u>% Ekstraktioner</u>			
	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Co</u>	<u>Mo</u>
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 anden portion kalcinerede noder blev også udludet med samme udludningsopløsning i 4 timer i nærværelse af luft ved stuetemperatur (23°C). Ekstraktionerne er vist nedenfor.

<u>% Kul i risteblanding</u>	<u>% Ekstraktioner</u>			
	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Co</u>	<u>Mo</u>
3	16,0	98,5	5,7	88,1
4	51,6	97,9	25,8	86,1
5	86,2	97,5	47,4	94,9
6	90,4	84,7	84,8	90,0

I udludningsopløsningerne fra ristematerialet med 6% kul, var både mangankoncentrationen og jernkoncentrationen mindre end 1/20 af nikkelet eller kobberet, hvilket viser, at reagensforbruget er meget lavt og at mindre end 0,3% af Mn og 1% af Fe er opløseligt i udludningsopløsningen.

Eksempel 2.

Mangannoder blev dannet med, som anført i eksempel 1, antracitkul og ristet ved ca. 800°C i en kvælstofatmosfære i ca. 30 minutter. Noderne havde efter ristning et indhold af værdifuldt metal på ca. 1,95% nikkel, 1,68% kobber, 0,21% kobolt og 0,09% molybdæn. De ristede noder blev udludet ved 80°C i en time i fravær af luft, og derefter i tre timer i luft med 1 molar (NH₄)₂CO₃ i 10% vandig ammoniakopløsning. Ekstraktionerne var:

<u>% Kul i risteblanding</u>	<u>% Ekstraktioner</u>			
	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Co</u>	<u>Mo</u>
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 3.

Mangannoduler med et værdifuldt metalindhold, som anført i eksempel 1, blev ristet med antracitkul ved 650°C i en kvælstofatmosfære i ca. 2½ time. En udludningsopløsning bestående af 1 molær $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 10% vandig ammoniak, blev anvendt til at udlude de ristede noder en time i fravær af luft ved 80°C og derpå tre timer i luft ved stuetemperatur. Ekstraktionerne var.

<u>% Kul i risteblanding</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Co</u>	<u>Mo</u>
6	47,3	98,2	29,8	82,3
10	79,2	90,2	50,0	84,1

Eksempel 4.

Dybhavsnoduler blev formalet til 0,25 mm og blandet med 7 vægt% bituminøse kul. Blandingen af kul og noder blev ristet ved ca. 800°C i ½ time. Efter at de ristede noder var afkølet blev det kalsinerede materiale udludet i fire timer under anvendelse af 1 molær $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 10% vandig ammoniakopløsning i luft ved stuetemperatur. Ekstraktionerne var 92,3% kobber, 88,2% nikkel og 71,1% kobolt.

Et parti kalsinerede noder fra samme ristning blev udludet i otte timer. De første fire timer af udludningen var i fravær af luft og i de øvrige fire timer skete udludningen i nærværelse af luft, idet frisk udludningsopløsning blev indført flere gange med visse mellemrum. Ekstraktionerne var 93,1% kobber, 90,2% nikkel og 78,7% kobolt.

Eksempel 5.

Mangannoduler blev formalet til 0,25 mm tørret og blandet med 7 vægt% antracitkul. Blandingen blev så ristet ved 800°C i $\frac{1}{2}$ time. Det kalcinerede materiale fik lov at afkøle i ristebeholderen under en kvælstofatmosfære. En udludningsopløsning af 1 molær $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i 10% vandig ammoniak blev indført i ristebeholderen på en sådan måde, at luft ikke kom i berøring med det kalcinerede materiale før opløsningen. Udludningsopløsningen plus det kalcinerede materiale blev overført til en kolbe og udludet i fire timer ved stuetemperatur. De første to timer udludningstid var i fravær af luft. Ekstraktionerne var 94,0% nikkel, 92,7% kobber og 72,9% kobolt.

Et andet parti kalcinerede noduler fra samme ristning blev udsat for luft i ca. 30 minutter før det blev udludet med samme udludningsopløsning. Ekstraktionerne var 85,2% nikkel, 80,5% kobber og 77,1% kobolt.

Det vil således ses, at der er en lille fordel ved at undgå, at de ristede noduler udsættes for luft før udludningen.

Eksempel 6.

Mangannoduler blev formalet til 0,25 mm og tørret. 20 g af disse tørrede noduler blev opslemmet med en opløsning af 2 g metylcellulose i 20 ml vand. Opslemningen fik lov at henstå ved 70°C indtil i hovedsagen alt vandet var fordampet. Den tørrede opslemning blev så ristet ved 800°C i ca. $\frac{1}{2}$ time. En udludningsopløsning af 1 molær $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 10\% \text{NH}_3$, blev indført i ristebeholderen, således at luft blev udelukket fra at komme i berøring med de ristede noduler før udludningen begyndte. Blandingen blev udludet i fire timer ved stuetemperatur, de første to timer i fravær af luft. Ekstraktionerne var 94,9% nikkel, 95,6% kobber og 81,7% kobolt. Det vil således ses, at ethvert kulstofholdigt materiale kan anvendes til at give det kulstof, der tjener til ristning af dybhavsmangannodulerne.

Eksempel 7.

Mangannoduler blev formaleet til 0,25 mm og tørret. De formalede noduler blev så blandet med en krumtaphusolie. Mængden af krumtaphusolie var 7% af nodulernes vægt. Blandingen af olie og noduler blev så ristet i ca. $\frac{1}{2}$ time ved 800°C i en kvælstofatmosfære. Efter afkøling blev de ristede noduler udludet med 1 molær ammoniumkarbonat i 10% vandig ammoniak.

<u>Udludningsbetingelser</u>	<u>% Ekstraktion</u>		
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>
A. 2 Timer i fravær af luft efterfulgt af 2 timer i nærværelse af luft ved stuetemperatur.	92,9	90,7	85,5
B. 4 Timer ved stuetemperatur i nærværelse af luft.	95,6	92,2	79,8

Eksempel 8.

Mangannoduler blev formaleet til 0,25 mm og blandet med 7 vægt% råolie og ristet under en kvælstofatmosfære i ca. $\frac{1}{2}$ time. Temperaturen ved ristningen var mellem 350 og 850°C som vist i nedenstående tabel. Efter at nodulerne var afkølet, blev det reducerede kalcinerede materiale udludet i 2 timer i fravær af luft, og derefter 2 timer under luftning. Den vandige udludningsopløsning indeholdt 1 molær ammoniumkarbonat og 10% ammoniak. Ekstraktionerne er vist i nedenstående tabel.

<u>Ristetemperatur °C</u>	<u>% Ekstraktion</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 9.

Tørrede mangannoduler blev efter formaling til 0,25 mm blandet med 30 vægt% råolie. Blandingen blev opvarmet under en kvælstofatmosfære til 800°C i ca. $\frac{1}{2}$ time. Efter afkøling til stuetemperatur blev de reducerede noduler så udludet med 1 molær ammoniumkarbonatopløsning i en 10% vandig ammoniakopløsning. Ekstraktionerne var 94,4% kobber, 97,0% nikkel og 80,5% kobolt.

Eksempel 10.

Tørrede og formalede mangannoduler blev blandet med 7 vægt% bunker C brændselsolie (den lavest flygtige fraktion af jordolie også kaldet nummer 6 brændselsolie) og opvarmet under en kvælstofatmosfære til en temperatur i intervallet fra ca. 425 til ca. 900°C i $\frac{1}{2}$ time. Efter afkøling blev reaktionsblandingerne udludet med 1 molær ammoniumkarbonat i 10% vandig ammoniakopløsning i ca. 2 timer uden luft og i ca. 2 timer med luftning af udludningsopløsningen. De procentiske ekstraktioner er vist i nedenstående tabel.

<u>Ristetemperatur °C</u>	<u>% Ekstraktion</u>		
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>
425	97,4	68,9	33,3
503	97,4	71,1	32,0

Tabel fortsat:

<u>Ristetemperatur °C</u>	<u>% Ekstraktion</u>		
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>
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 anden gruppe pulveriserede reducerede noduler, ristet som beskrevet, blev udludet i 4 timer med luftning under anvendelse af en vandig udludningsopløsning af 1 molær ammoniumkarbonat og 10% ammoniak ved stuetemperatur. De procentiske ekstraktioner er vist i nedenstående tabel.

<u>Ristetemperatur °C</u>	<u>% Ekstraktion</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 11.

Mangannoduler tørret og formalet til 0,25 mm blev blandet med 4 vægt% bunker C brændselsolie (nummer 6 brændselsolie) og opvarmet under en kvælstofatmosfære i ca. $\frac{1}{2}$ time til 700 eller 800°C i adskilte ristninger. Den afkølede reaktionsblanding blev så udludet i 2 timer i fravær af luft og derpå i 2 timer med luftning med 1 molær ammoniumkarbonat i 10% vandig ammoniak som udludningsopløsning. Ekstraktionerne er vist nedenfor.

<u>Ristetemperatur °C</u>	<u>% Ekstraktion</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 anden gruppe kalcinerede produkter, ristet som ovenfor beskrevet, blev udludet i en periode på 4 timer med luftning i 1 molær ammoniumkarbonat med 10% vandig ammoniak ved stuetemperatur. Ekstraktionerne er vist nedenfor.

<u>Ristetemperatur °C</u>	<u>% Ekstraktion</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 12.

Tørrede mangannoduler blev knust til ti størrelsesfraktioner fra 6,3-4,7 mm til under 0,13 mm. Hver af de ti størrelsesfraktioner blev sammenblandet med ca. 7 vægt% bunker C brændselsolie og opvarmet til 800°C under en kvælstofatmosfære. Efter at de ristede noder var afkølet, blev produktet sigtet, og portioner på 5 g af hver af de ti størrelsesfraktioner blev udludet med 100 ml af en udludningsopløsning indeholdende 1 molær ammoniumkarbonat og 10% vandig ammoniak i 2 timer i fravær af luft efterfulgt af 2 timer under luftning. De procentiske ekstraktioner er anført i nedenstående tabel og viser, at størrelsen af noderne ikke nødvendigvis er af afgørende betydning for den ekstraktion af værdifulde metaller, som opnås.

<u>Størrelsesfraktion</u>	<u>% Ekstraktion</u>		
	<u>Cu</u>	<u>Ni</u>	<u>Co</u>
6,3 - 4,7 mm	89,1	91,7	80,7
4,7 - 3,3 mm	76,8	88,1	70,3
3,3 - 2,4 mm	72,8	88,0	71,8
2,4 - 2,0 mm	65,6	89,4	71,7
2,0 - 1,4 mm	90,4	91,5	81,4
1,4 - 0,84 mm	89,6	91,0	79,2
0,84 - 0,55 mm	84,4	90,3	76,7
0,55 - 0,25 mm	86,4	90,6	77,9
0,25 - 0,13 mm	83,2	89,0	76,9
Under 0,13 mm	78,9	93,3	77,8

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåde til udvinding af kobber, nikkel, kobolt, molybdæn, eller blandinger af disse metaller af dybhavsmangannoduler, hvori jern, kobber, nikkel, kobolt og molybdæn foreligger som oksyder eller blandede oksyder, og mangan foreligger som mangandioksyd, ved hvilken nodulerne findeles til en partikelstørrelse på højst ca. 6,4 mm i diameter og ristes i blanding med et kulstofholdigt materiale med et kulstofindhold på 3-30 vægt% beregnet på nodulernes vægt ved en temperatur på 350-1000°C i mindst 15 minutter, hvorved mangandioksydet reduceres til manganoksyd, og hvorved kobber, nikkel, kobolt og molybdæn gøres opløselige, og nodulerne udludes med en vandig opløsning indeholdende ammoniak og ammoniumsalt, k e n d e t e g n e t ved, at de ristede noduler udludes ved atmosfæretryk, fortrinsvis først uden lufttilgang, men til slut i alle tilfælde under lufttilførsel i en vandig opløsning indeholdende mindst 2 vægt% ammoniak og mindst 0,2 mol/liter ammoniumsalt, fortrinsvis ammoniumklorid, ammoniumkarbonat eller ammoniumsulfat, således at man får en udludningsopløsning indeholdende kobber, nikkel, kobolt, molybdæn eller blandinger af disse stoffer, som er i hovedsagen fri for manganet og jernet, og udludningsopløsningen skilles fra resten af nodulmaterialet, og kobber, nikkel, kobolt, molybdæn eller blandinger af disse metaller udvindes af udludningsopløsningen.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at udludningen foretages med en vandig opløsning indeholdende 10% ammoniak og 1 mol/liter ammoniumkarbonat.

Fremdragne publikationer:

US patenter nr. 1487145, 3088820, 3169856, 3471285.