



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I494439 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：102138049

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 22 日

(51)Int. Cl. : C22B3/06 (2006.01)

C22B3/22 (2006.01)

C01G45/02 (2006.01)

C01B21/48 (2006.01)

C05C5/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/10/23 美國

61/717,160

(71)申請人：迪普格林工程有限公司 (新加坡) DEEPGREEN ENGINEERING PTE. LTD (SG)
新加坡(72)發明人：德林卡德 威廉 F DRINKARD, WILLIAM F. (US) ; 沃爾納 漢斯 J WOERNER,
HANS J. (DE) ; 尼克森 威廉 M NIXON, WILLIAM M. (US)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

CN 1310239A

JP 6-158186A

US 4020143

審查人員：潘煒琳

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 11 頁

(54)名稱

用於從含錳材料之氧化物回收價值金屬之方法

PROCESS FOR RECOVERING METAL VALUES FROM OXIDES OF MANGANESE-CONTAINING MATERIALS

(57)摘要

本發明揭示一種用於處理含錳材料，諸如藉由海底採礦回收之結核的改良方法，其包括使該等材料與氨反應，及用無機酸瀝濾；及用於從該等結核回收有價值成分，尤其錳、鈷、鎳、鐵、銅、鈦、釩、鈾及鉬之方法。本發明亦揭示一種用於生產硝酸鹽產物之方法。

An improved method for treating manganese-containing materials, such as nodules recovered by undersea mining, including reacting the materials with ammonia, and leaching with a mineral acid, and to methods for recovering valuable constituents from such nodules, especially manganese, cobalt, nickel, iron, copper, titanium, vanadium, cerium, and molybdenum. A method for the production of nitrate products is also disclosed.

發明摘要

※ 申請案號：102138049

※ 申請日：102.10.22

※IPC 分類：C22B3/06(2006.01)
C22B3/22(2006.01)
C01G45/02(2006.01)
C01B21/48(2006.01)
C05C5/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

用於從含錳材料之氧化物回收價值金屬之方法

PROCESS FOR RECOVERING METAL VALUES FROM OXIDES OF
MANGANESE-CONTAINING MATERIALS

【中文】

本發明揭示一種用於處理含錳材料，諸如藉由海底採礦回收之結核的改良方法，其包括使該等材料與氨反應，及用無機酸瀝濾；及用於從該等結核回收有價值成分，尤其錳、鈷、鎳、鐵、銅、鈦、鈆、銻及鉬之方法。本發明亦揭示一種用於生產硝酸鹽產物之方法。

【英文】

An improved method for treating manganese-containing materials, such as nodules recovered by undersea mining, including reacting the materials with ammonia, and leaching with a mineral acid, and to methods for recovering valuable constituents from such nodules, especially manganese, cobalt, nickel, iron, copper, titanium, vanadium, cerium, and molybdenum. A method for the production of nitrate products is also disclosed.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於從含錳材料之氧化物回收價值金屬之方法

PROCESS FOR RECOVERING METAL VALUES FROM OXIDES OF
MANGANESE-CONTAINING MATERIALS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種藉由利用氨氣處理含錳材料，諸如氧化物、碳酸鹽及礦石之方法。本發明非常適合於處理藉由海底採礦回收之多金屬含錳結核，且特定言之，用於從該等結核回收有價值成分，尤其錳、鈷、鎳、銅及鐵之方法。

【先前技術】

【0002】 多金屬或錳結核由核心周圍之鐵及錳氫氧化物之同心層形成之岩石結核。

【0003】 在海底之海底結核其組成中包括錳(Mn)，且通常含有Ni、Co、Cu、Zn及Fe，具有少量鈦、鈮、鉬及鈾。另外常常存在一或多種以下金屬：鎂、鋁、鈣、鎘、鉀、鈉、鋅、鈦、鉛、磷及鋇。深海結核一般含有約28% Mn、約10% FeO、約1% Cu及約1.2% Ni。

【0004】 錳結核中大多數所需之有價值金屬與不溶性氧化錳，諸如 MnO_2 密切相關。結核中所含之少於10%之錳為酸溶性的。因此，必需由適合還原劑還原 MnO_2 作為第一步驟，以回收金屬成分。歷史上， SO_2 已用於此目的，且一氧化碳(CO)已用於銅回收方法中。然而，該等先前技術方法常常無法回收適合的錳產物且僅能夠回收約80%至約92%之初級價值金

屬，且常常產生大量廢物，其可能包括未完全移出之金屬組分。

【發明內容】

【0005】 由本發明處理之含錳材料可不僅包括礦石或深海結核，而且包括帶有氧化錳之電池，諸如鋅-碳、鹼性及鋰（LMO 或 LiMn_2O_4 ）電池，或呈任何形式之其他含錳礦物或材料。

【0006】 本發明為一種藉由用氨處理含錳材料而從包括深海錳結核之海底含錳材料回收錳及其他價值金屬（「有價金屬（pay metal）」）（若存在）之方法。氣態 NH_3 與礦石反應



釋放截留之所需有價值金屬。一噸 NH_3 比 8 噸 SO_2 更有效。

【0007】 用氨氣還原 MnO_2 之後，可使用任何無機酸從起始含錳材料瀝濾並回收錳及其他金屬。硝酸為較佳瀝濾材料，因為一些硝酸在氨反應中由 H_2O 及 NO_2 形成。

【0008】 本發明尤其適用於製造硝酸鹽產物，諸如炸藥、肥料或其他硝酸鹽。

本發明之目標

【0009】 本發明之主要目標為提供一種從帶有錳之材料，包括從海底錳結核回收錳之改良方法。

【0010】 本發明之另一目標為提供一種用於從帶有錳之材料回收價值金屬之有效方法，該等價值金屬包括（若存在）任何鎳、鈷、銅、鎂、鋁、鐵、鈣、鎘、鉀、鈉、鋅、鈦、鋇、鋅、鉛、銻、鉬、磷、鋇及鈾。

【0011】 本發明之另一目標為提供一種從海底含錳材料，包括深海錳

結核回收其他價值金屬之有效方法。

【0012】 本發明之另一目標為生產硝酸鹽產物。

【圖式簡單說明】

【0013】 藉由參考以下【實施方式】及隨附圖式，前述及其他目標將變得更顯而易見，在圖式中：

【0014】 唯一圖式為本發明方法之一個較佳具體實例的圖解流程圖。

【實施方式】

【0015】 現參考圖式，該方法以諸如深海錳結核之含錳材料 10 開始，其可獲自海洋、海或其他水體。有時該等結核存在於大湖中。深海結核含有超過 20%之錳，通常為約 28%。

【0016】 除錳以外，該等深海結核可含有至少一種以下金屬：鎳、鈷、銅、鎂、鋁、鐵、鈣、鎘、鉀、鈉、鋅、鈦、鋅、銻、鉬、磷、鋇、鉛及釩。本發明方法包括許多此等價值金屬之有效瀝濾及回收。

【0017】 視情況，將結核或其他含錳材料壓碎或研磨以為稍後反應增加表面積。有利地，藉由任何適宜方法，諸如洗滌，較佳用水洗滌來移除結核中之任何氯化物。可在任何壓碎之前、期間或之後，但較佳在壓碎之後進行此步驟。

【0018】 在 12 中結核與氨在高溫下反應。氣態 NH_3 與氧化錳礦石根據以下反應式反應：



【0019】 在步驟 14 中 NH_3 與 MnO_2 反應形成 MnO 、水及 NO_2 且從結核釋放其他金屬。可以氣體形式移除 NO_2 或使其反應形成硝酸。

【0020】 用氨還原 MnO_2 之後，在瀝濾步驟 16 中可使用任何無機酸從起始含錳材料瀝濾並回收錳及其他金屬鹽 18。硝酸為較佳瀝濾材料，因為一些硝酸在氨反應中形成。

【0021】 在 20 中從瀝濾步驟中形成之金屬鹽沈澱並回收有價金屬。在瀝濾之後，隨後將溶液之 pH 值改變至約 2.2-2.3 以使水合氧化鐵 ($\text{FeOOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 沈澱。藉由過濾溶液來移出沈澱之價值鐵。可依各種方式達成此 pH 值改變，包括添加氨或諸如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之鹼土金屬氫氧化物、諸如 MgO 或 CaO 之鹼土金屬氧化物或諸如 $\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ 或 $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ 之鹼土金屬碳酸鹽至溶液中。

【0022】 亦從溶液移出存在於溶液中之任何銅、鉛、鎘及鋅。一旦處於溶液中，價值金屬即可以氧化物或硫化物形式沈澱。較佳地，將溶液調節至低 pH 值，將硫化氫 (H_2S) 或 NaHS 引入溶液中以使存在於溶液中之任何銅、鉛、鎘及鋅以硫化物形式沈澱，且藉由過濾移除沈澱之價值金屬。

【0023】 隨後升高溶液之 pH 值，再次添加硫化氫或 NaHS 至溶液中以使鈷及鎳以硫化物形式沈澱。亦可在此步驟中使鋁及一些剩餘鋅以硫化物形式沈澱。

【0024】 較佳地，隨後將溶液之 pH 值升至約 9 以在 22 中沈澱並回收錳氧化物及氫氧化物。過濾殘餘物之後，剩餘溶液為硝酸鹽產物 26，其可用作肥料，或作為在該方法中再使用之硝酸鹽的來源。

替代性具體實例

【0025】 或者，含錳材料可來源於工業廢物或化學處理，或來自土地採礦操作之礦石，該等礦石含有由處理該等礦石而產生之錳或含錳材料。

含錳材料可藉由預先化學或冶金處理獲自任何水體之多金屬結核來獲得。

【0026】 可加熱 NH_3 或含錳材料或兩者來增強反應。此外，可在該方法中使用液態氨，但氣態氨較佳。

達成本發明目標之概述

【0027】 由前文顯而易見，吾人已發明一種改良方法，該方法用於處理含錳材料，其包括處理藉由海底採礦回收之海底錳結核，以使該材料與氨有效反應，從而產生氧化錳產物且釋放任何有價值金屬；及用於有效回收結核中所含之價值金屬。吾人亦已發明一種從帶有錳之材料回收錳，包括從帶有錳之材料回收其他價值金屬之改良方法，該等價值金屬包括（若存在）鎳、鈷、銅、鎂、鋁、鐵、鈣、鎘、鉀、鈉、鋅、鈦、鋅、鉛、銻、鉬、磷、鋇及釩；以及從包括深海錳結核之海底含錳材料回收價值金屬，及用於生產硝酸鹽產物之有效方法。

【0028】 應瞭解，以上描述及特定具體實例僅說明本發明之最佳模式及其原理，且在不背離本發明之精神及範疇的情況下可由熟習此項技術者對裝置作出各種修改及添加。

【符號說明】

【0029】

10：含錳材料

12：與氨反應

14： MnO 及其他金屬

16：無機酸滷濾

18：金屬鹽

20：從金屬鹽沈澱並回收有價金屬

22：沈澱並回收錳氧化物及氫氧化物

26：硝酸鹽產物

申請專利範圍

1. 一種從含錳材料回收價值金屬之方法，其包含以下步驟：
 - a. 獲得亦含有其他金屬之含錳材料；
 - b. 使該等含錳材料與 NH_3 反應形成 MnO 且釋放該等其他金屬；
 - c. 用無機酸瀝濾該等反應之材料，形成金屬鹽；
 - d. 從該等金屬鹽沈澱並回收有價金屬；及
 - e. 沈澱並回收錳氧化物及氫氧化物。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料為獲自任何水體之多金屬結核。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中該等含錳材料為深海錳結核。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料為藉由海底採礦回收之含錳結核。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料係藉由化學或冶金處理獲自任何水體之多金屬結核而獲得。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之方法，其進一步包含壓碎或研磨該等結核。
7. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含藉由洗滌該等含錳材料而從該等材料移除氯化物。
8. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 b 在高溫下進行。
9. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料亦含有由以下組成之群組中的至少一種金屬：鎳、鈷、鐵、銅、鎂、鋁、鈣、鎘、鉀、鈉、鋅、鈦、鋅、鉛、銻、鉬、磷、鋇及釩，該方法進一步包含：添加鹼土金屬氧化物、氫氧化物或碳酸鹽至溶液中以使任何鐵以氫氧

化鐵形式沈澱；

從該溶液過濾殘餘物；

使存在於該溶液中之任何銅、鉛及鎘以硫化物形式沈澱；及

使任何鈷及鎳硫化物沈澱，從而留下鹼土金屬硝酸鹽。

10. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中任何銅、鉛或鎘從溶液中沈澱係藉由將該溶液調節至低 pH 值且將 H_2S 或 $NaHS$ 引入該溶液中且形成硫化物來實現。
11. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中鈷及鎳硫化物之沈澱係藉由升高溶液之 pH 值且向其中引入額外 H_2S 或 $NaHS$ 來進行。
12. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中錳氧化物及氫氧化物之沈澱係藉由將溶液之 pH 值升至約 9 來進行。
13. 一種硝酸鹽產物，其係根據申請專利範圍第 1 項之方法生產。
14. 一種可再循環硝酸鹽，其係根據申請專利範圍第 1 項之方法生產。
15. 一種硝酸鹽肥料產物，其係根據申請專利範圍第 1 項之方法生產。
16. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料亦含有鐵，該方法進一步包含：

添加鹼土金屬氧化物、氫氧化物或碳酸鹽至溶液中以使氫氧化鐵沈澱；及

從該溶液過濾殘餘物。
17. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料亦含有銅、鉛及鎘，該方法進一步包含使存在於溶液中之銅、鉛及鎘以硫化物形式沈澱。

18. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料亦含有鈷及鎳，該方法進一步包含使鈷及鎳硫化物沈澱，從而留下鹼土金屬硝酸鹽之步驟。

圖式

