



(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 I531657 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：102128237

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 07 日

(51)Int. Cl. : C22B47/00 (2006.01) C22B3/06 (2006.01)

C22B3/46 (2006.01) C05D9/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/08/09 美國 61/681,193

(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：

US 2009/0241731A1

US 2010/0126313A1

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：30 項 圖式數：2 共 12 頁

(54)名稱

含錳材料之處理

TREATMENT OF MANGANESE-CONTAINING MATERIALS

(57)摘要

本發明係關於一種用於處理諸如海底錳團塊之含錳材料的改良方法，該方法係藉由用 HNO_3 及聚合氧化氮 $(\text{N}_2\text{O}_3)_x$ 水溶液瀝濾此等材料來達成；且更特定言之係關於自此等團塊回收有價值成分之方法，該等有價值成分特定言之為錳、鈷、鎳、鐵及銅。本發明亦提供一種瀝濾含錳材料以自該等錳氧化物釋放任何鈦、鈮、鈾及其他金屬且使其可用來回收之方法，以及提供一種製造肥料級硝酸鹽產物之方法。

An improved method for treating manganese-containing materials, such as seafloor manganese nodules, by leaching such materials with aqueous HNO_3 and polymerized nitric oxide $(\text{N}_2\text{O}_3)_x$, and more particularly to methods for recovering valuable constituents from such nodules, especially manganese, cobalt, nickel, iron, and copper. It also provides a method to leach manganese-containing material to release any titanium, vanadium, cerium, molybdenum and other metals from the manganese oxides and to make them available to be recovered, as well as providing a method of producing a fertilizer grade nitrate product.

指定代表圖：

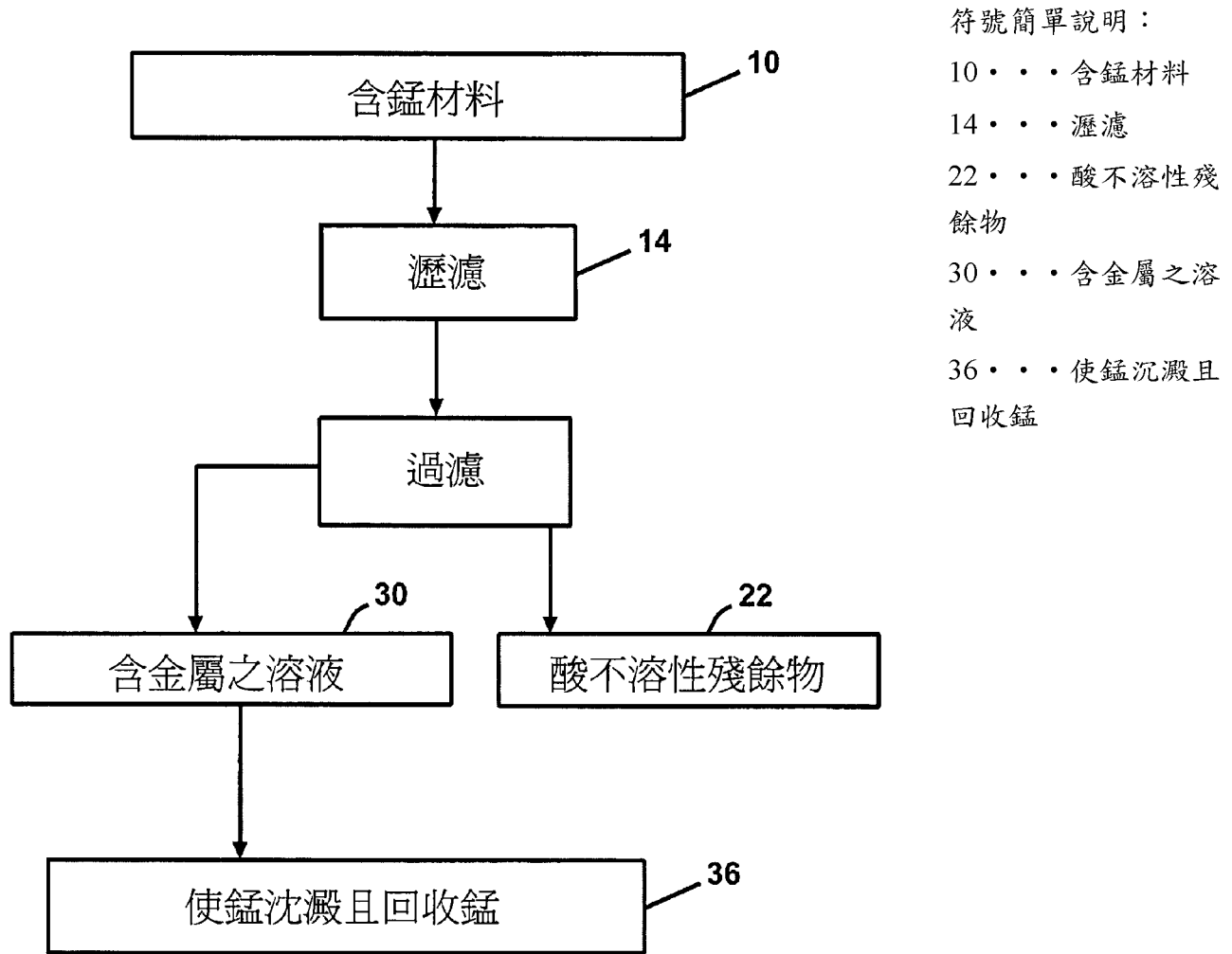


圖 1

公告本**發明摘要**

※ 申請案號：102128237

※ 申請日：102.8.7

※IPC 分類：

C22B47/00(2006.01)

C22B3/06(2006.01)

C22B3/46(2006.01)

C05D9/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

含錳材料之處理

TREATMENT OF MANGANESE-CONTAINING MATERIALS

【中文】

本發明係關於一種用於處理諸如海底錳團塊之含錳材料的改良方法，該方法係藉由用 HNO_3 及聚合氧化氮 $(\text{N}_2\text{O}_3)_x$ 水溶液瀝濾此等材料來達成；且更特定言之係關於自此等團塊回收有價值成分之方法，該等有價值成分特定言之為錳、鈷、鎳、鐵及銅。本發明亦提供一種瀝濾含錳材料以自該等錳氧化物釋放任何鈦、釩、鈾、鉬及其他金屬且使其可用來回收之方法，以及提供一種製造肥料級硝酸鹽產物之方法。

【英文】

An improved method for treating manganese-containing materials, such as seafloor manganese nodules, by leaching such materials with aqueous HNO_3 and polymerized nitric oxide $(\text{N}_2\text{O}_3)_x$, and more particularly to methods for recovering valuable constituents from such nodules, especially manganese, cobalt, nickel, iron, and copper. It also provides a method to leach manganese-containing material to release any titanium, vanadium, cerium, molybdenum and other metals from the manganese oxides and to make them available to be recovered, as well as providing a method of producing a fertilizer grade nitrate product.

本 告 公

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

10：含錳材料

14：瀝濾

22：酸不溶性殘餘物

30：含金屬之溶液

36：使錳沉澱且回收錳

【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)

含錳材料之處理

TREATMENT OF MANGANESE-CONTAINING MATERIALS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種處理含錳材料、諸如氧化物、碳酸鹽、礦物及礦石之方法。本發明極適於處理含錳工業材料，諸如含錳電池，以及自海底或湖底回收之含錳團塊。本發明特定言之係關於用於自此等材料瀝濾及回收有價值成分之方法，該等有價值成分特定言之為錳，及（若有的話）鈷、鎳、銅及/或鐵。

【先前技術】

【0002】 藉由本發明處理之含錳材料可包括：含二氧化錳電池，諸如鋅-碳電池、鹼性電池及鋰（LMO或 LiMn_2O_4 ）電池；及錳礦物，包括礦石或團塊。

【0003】 來自海底之多金屬團塊或錳團塊為由核心周圍之鐵及錳氫氧化物同心層形成之岩石凝結物。

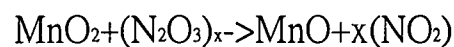
【0004】 海底錳團塊在其組成中至少包括Mn且通常包括Ni、Co、Cu、Zn及Fe，以及少量鈦、鈮、鉬及鈾。經常另外存在以下金屬中之一或多者：鎂、鋁、鈣、鎘、鉀、鈉、鋅、鈦、鉛、磷及鋇。

【0005】 錳團塊中之所有所需有價值金屬均與不溶性氧化錳（諸如 MnO_2 ）相結合。團塊中所含之錳的僅約9%為酸溶性的。因此作為第一步有必要藉由適合還原劑來還原 MnO_2 以回收金屬成分。在歷史上， SO_2 已用於此

目的。然而，此等先前技術方法經常未回收適合之錳產物，而能夠回收主要金屬價值的僅約80%至約92%，且經常產生大量廢料。鉛不可溶於硫酸鹽或氯化物中，因此，還原含鉛化合物需要附加高資金成本之大尺寸設備。

【發明內容】

【0006】 本發明為一種用於自包括深海錳團塊在內之具有至少5%錳之含錳材料回收錳及（若有的話）其他金屬價值之方法，其藉由用含聚合氧化氮 $(N_2O_3)_x$ 之水溶液處理含錳材料來達成。如下使聚合氧化氮 $(N_2O_3)_x$ 與 MnO_2 反應：



隨後使 MnO 與硝酸反應形成 $Mn(NO_3)_2$ ，從而釋放所捕集之所需有價值金屬。

本發明之目的

【0007】 本發明之主要目的在於提供一種自含錳材料回收錳之改良方法。

【0008】 本發明之另一目的在於提供一種用於自含錳材料回收金屬價值之有效瀝濾，該等金屬價值包括（若有的話）鎳、鈷、鋅、銅、鎂、鋁、鐵、鈣、鎘、鉀、鈉、鋅、鈦、鉛、銻、鉬、磷、銀及鈾。

【0009】 本發明之另一目的在於提供一種自包括海底或深海錳團塊在內之海底含錳材料回收金屬價值之有效方法。

【0010】 本發明之另一目的在於製造肥料級硝酸鹽材料。

【圖式簡單說明】

【0011】 藉由參考以下詳細敘述及所附圖式，前述目的及其他目的將變得更清楚易知，在該等隨附圖式中：

圖1為展示本發明方法之最基本步驟之本發明方法的示意性流程圖。

圖2為描繪一較佳具體實例之方法的示意性流程圖。

【實施方式】

【0012】 該方法以含錳材料10開始，該含錳材料具有超過5%之錳含量，諸如為深海錳團塊，其可獲自大洋、海或其他水體。有時，此等團塊見於大湖中。深海團塊經常含有超過20%的錳，通常約28%。

【0013】 除錳之外，此等深海團塊通常亦含有以下金屬中之至少一者：鎳、鈷、鋅、銅、鎂、鋁、鐵、鈣、鎘、鉀、鈉、鋅、鈦、鉛、銻、鉬、磷、鋇及鈾。含錳材料係選自包含以下之群組：氧化物、碳酸鹽及礦石。本發明方法包括有效瀝濾及回收許多此等金屬價值。

【0014】 視情況，粉碎或研磨12團塊以增大用於瀝濾之表面積。有利地，團塊中之任何氯化物（諸如來自鹽水的任何氯化物）均藉由任何便利方法（諸如洗滌，較佳用水洗滌）移除。此步驟可在任何粉碎之前、期間或之後進行，但較佳在之後進行。粉碎或研磨團塊可在瀝濾期間在濕磨機或濕式粉碎機中進行。

【0015】 較佳地，在引入了聚合氧化氮 $(N_2O_3)_x$ 16之硝酸水溶液中對含錳材料10（諸如團塊）進行瀝濾14。或者，首先可將聚合氧化氮 $(N_2O_3)_x$ 引入含有團塊之水溶液中，接著將 HNO_3 18引入溶液中以完成反應。

【0016】 使聚合氧化氮 $(N_2O_3)_x$ 與 MnO_2 反應以形成 MnO 及 NO_2 且自該等團塊釋放其他金屬。在此反應同時或之後可進行加熱20以完成金屬硝酸鹽

之形成。較佳將溶液加熱至30℃至150℃之溫度以達成反應。由於反應為放熱反應，所以僅在必要時另外施加熱。移除酸不溶性物質22，留下含有錳及其他合乎需要之金屬的溶液24。

【0017】 隨後使瀝濾溶液26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。所沈澱之鐵價值28係藉由過濾溶液來移除。此在26進行之pH值變化可以各種方式達成，包括向溶液中添加氨或鹼土金屬氫氧化物（諸如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）或氧化物或碳酸鹽。

【0018】 一旦成為溶液30，金屬價值即可以氧化物或硫化物形式沈澱。溶液中存在之任何銅、鉛、鎘、鎳及鋅均由此移除。較佳地，將溶液調節至1.0或小於1.0之低pH值，接著進行硫化物沈澱以使溶液中存在之任何銅、鉛、鎘、鎳及鋅以硫化物形式沈澱。隨後藉由過濾自溶液30移除所沈澱之金屬價值32。

【0019】 如有需要，將溶液之pH值升高至3.0至4.0之範圍，接著再進行硫化物沈澱，從而使鈷及鎳以硫化物形式沈澱。鋁及一些剩餘鋅亦可在此步驟以硫化物形式沈澱。

【0020】 較佳地，隨後將剩餘溶液34之pH值升高至約9以使錳價值沈澱。在過濾殘餘物以回收錳36之後，剩餘硝酸鹽溶液38為肥料級產物。確切之產物視所用pH值調節劑而定，該調節劑可為任何鹼性來源，諸如銨、鈣、鉀或鈉化合物。

替代具體實例

【0021】 或者，含錳起始材料10可源自於工業廢料或化學加工，或源自於來自陸地採礦操作之錳礦石。

達成本發明目的之概述

【0022】 根據前文顯而易知的是，吾等已發明一種用於處理含錳材料之改良方法，其包括處理藉由海底採礦回收之海底錳團塊以有效瀝濾該材料以製得氧化錳產物且釋放任何有價值金屬，且其比迄今為止可能之方法更有效地回收團塊中所含之金屬價值。吾等亦已發明一種自含錳材料回收錳之改良方法，其包括有效瀝濾以便自含錳材料回收金屬價值；以及一種自包括深海錳團塊在內之海底含錳材料回收金屬價值，及產生肥料級硝酸鹽材料之有效方法。

【0023】 應瞭解，前述描述及特定具體實例僅用於說明本發明之最佳模式及其原理，且熟習該項技術者可在不脫離本發明之精神及範疇之情況下對裝置進行各種修改及添加。

【符號說明】

【0024】

10：含錳材料

12：粉碎或研磨

14：瀝濾

16：聚合氧化氮(N_2O_3)_x

18： HNO_3

20：加熱

22：酸不溶性殘餘物

24：含有錳及其他合乎需要之金屬的溶液

26：改變 pH

28：所沈澱之鐵

30：含金屬之溶液

32：所沈澱之金屬

34：剩餘溶液

36：使錳沉澱且回收錳

38：肥料

申請專利範圍

- 1.一種自含錳材料回收錳之方法，其包括以下步驟：
 - a.獲得具有至少 5%之錳含量的含錳材料；
 - b.用含 HNO_3 及聚合氧化氮(N_2O_3)_x 之水溶液瀝濾該等含錳材料以形成 MnO 且釋放其他金屬；
 - c.自該溶液過濾酸不溶性殘餘物，將所需金屬價值留在溶液中；及
 - d.使錳沈澱且回收錳。
- 2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括在該瀝濾步驟期間或之後加熱該溶液以完成金屬硝酸鹽之形成及釋放。
- 3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中加熱該溶液包括將該溶液溫度升高至 30°C 至 150°C 範圍內。
- 4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在硝酸水溶液中瀝濾該等含錳材料，隨後向該硝酸水溶液中引入聚合氧化氮。
- 5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將該聚合氧化氮引入該水溶液中，接著添加該 HNO_3 以完成該瀝濾反應。
- 6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該含錳材料含有由以下組成之群組中之至少一種元素：鎳、鈷、銅、鎂、鋁、鐵、鈣、鎘、鉀、鈉、鋅、鈦、鋇、鋅、鉛、銻、鉬、磷、鋇及釩。
- 7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料為獲自任何水體之錳團塊，該任何水體包括海底或湖底。
- 8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其進一步包括在瀝濾之前自該等團塊移除氯化物。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料源自於電池，包括，鹼性電池及鋰-錳電池。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料源自於工業廢料或化學加工。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料為來自陸地採礦之含有錳之礦石或由加工此等礦石所產生之材料。

12.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等含錳材料係選自包含以下之群組：氧化物、碳酸鹽及礦石。

13.如申請專利範圍第 7 項之方法，其進一步包括在瀝濾之前粉碎或研磨該等團塊。

14.如申請專利範圍第 7 項之方法，其進一步包括在瀝濾期間在濕磨機或濕式粉碎機中粉碎或研磨該等團塊。

15.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中藉由洗滌該等材料來移除該等氯化物。

16.如申請專利範圍第 15 項之方法，其中藉由在瀝濾之前在濕磨機或濕式粉碎機中粉碎或研磨該等團塊，同時洗滌該等材料來移除該等氯化物。

17.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中在引入了聚合氧化氮(N_2O_3)_x 且隨後引入了該硝酸的水溶液中對該等團塊進行瀝濾以完成該反應。

18.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在瀝濾之後，將該瀝濾液之 pH 值改變為約 2.2 至 2.3 以使水合氧化鐵沈澱。

19.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中藉由向該溶液中添加氨或鹼土金屬氮氧化物、氧化物或碳酸鹽來改變該瀝濾液之 pH 值。

20.如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該等鹼土金屬氫氧化物為 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。

21.如申請專利範圍第 18 項之方法，其中自該溶液過濾該沈澱之氫氧化鐵。

22.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中藉由沈澱及過濾移除該溶液中存在之任何銅、鉛、鎘及任何鋅。

23.如申請專利範圍第 22 項之方法，其中藉由將該溶液調節至低 pH 值，接著使該溶液進行硫化物沈澱以使該溶液中存在之任何銅、鉛、鎘及鋅以硫化物形式沈澱，隨後藉由過濾移除該等沈澱之金屬價值來達成沈澱。

24.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中使任何鈷及鎳沈澱且移除。

25.如申請專利範圍第 24 項之方法，其中藉由升高該溶液之 pH 值且將硫化物引入該溶液中來使鈷及鎳硫化物沈澱，該硫化物係選自由以下組成之群組：硫化銨、硫化鈣、硫化鉀或硫化鈉。

26.如申請專利範圍第 25 項之方法，其中在該鈷-鎳沈澱步驟中一些鋁及鋅沈澱。

27.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中藉由使該溶液 pH 值升高至約 9 來使錳沈澱。

28.一種製造肥料級硝酸鹽產物同時自含錳材料回收錳之方法，其包括以下步驟：

a.獲得具有至少 5%之錳含量的含錳材料；

b.用含 HNO_3 及聚合氧化氮 $(\text{N}_2\text{O}_3)_x$ 之水溶液瀝濾該等含錳材料以形成 MnO 且釋放其他金屬；

- c.自該溶液過濾酸不溶性殘餘物，將所需金屬價值留在溶液中；及
- d.使錳沈澱且回收錳，留下含有肥料級硝酸鹽產物之溶液。

29.如申請專利範圍第 28 項之方法，其進一步包括在該瀝濾步驟期間或之後加熱該溶液以完成金屬硝酸鹽之形成及釋放。

30.如申請專利範圍第 28 項之方法，其中在硝酸水溶液中瀝濾該等含錳材料，隨後向該硝酸水溶液中引入聚合氧化氮。

圖式

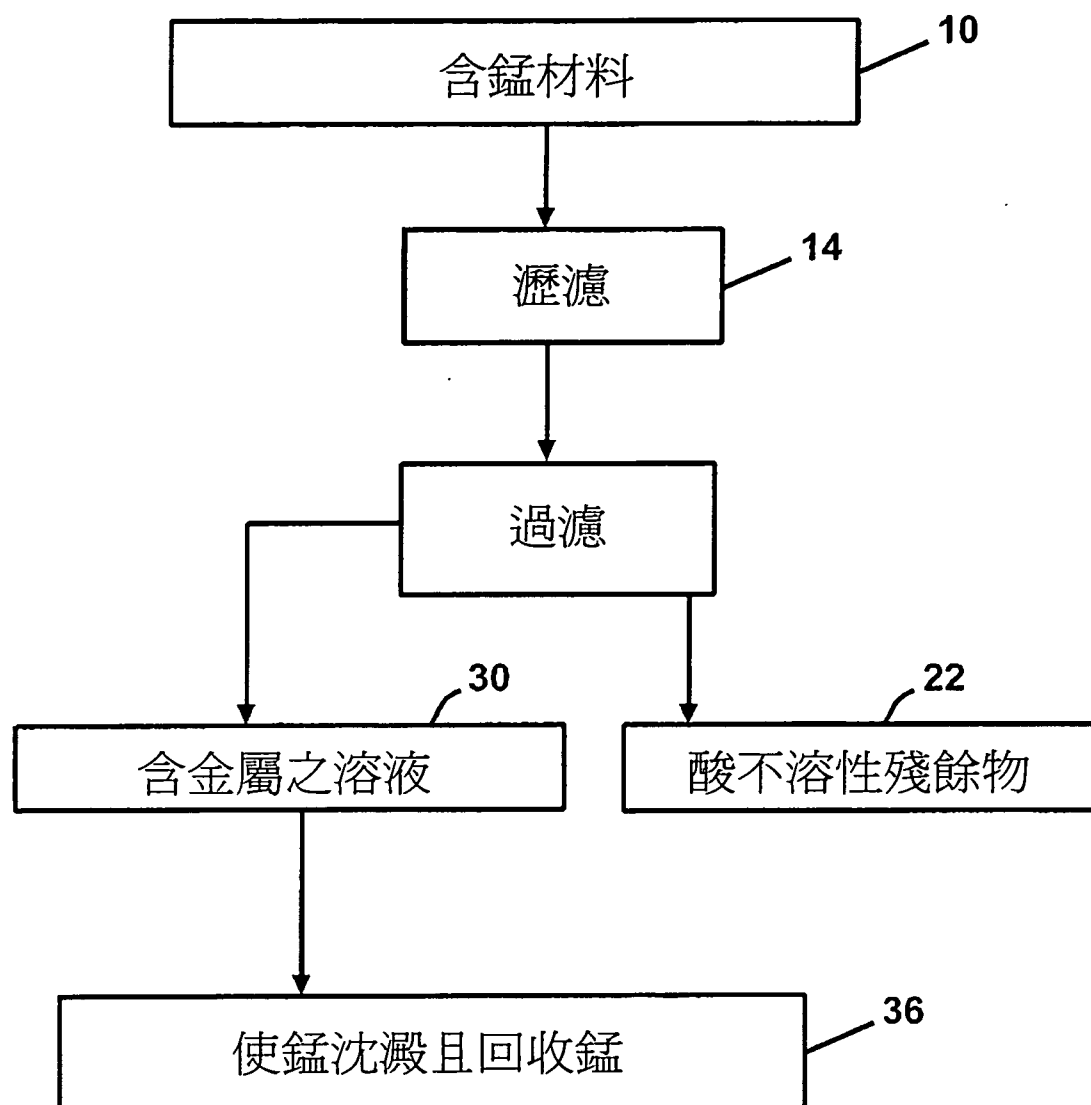


圖 1

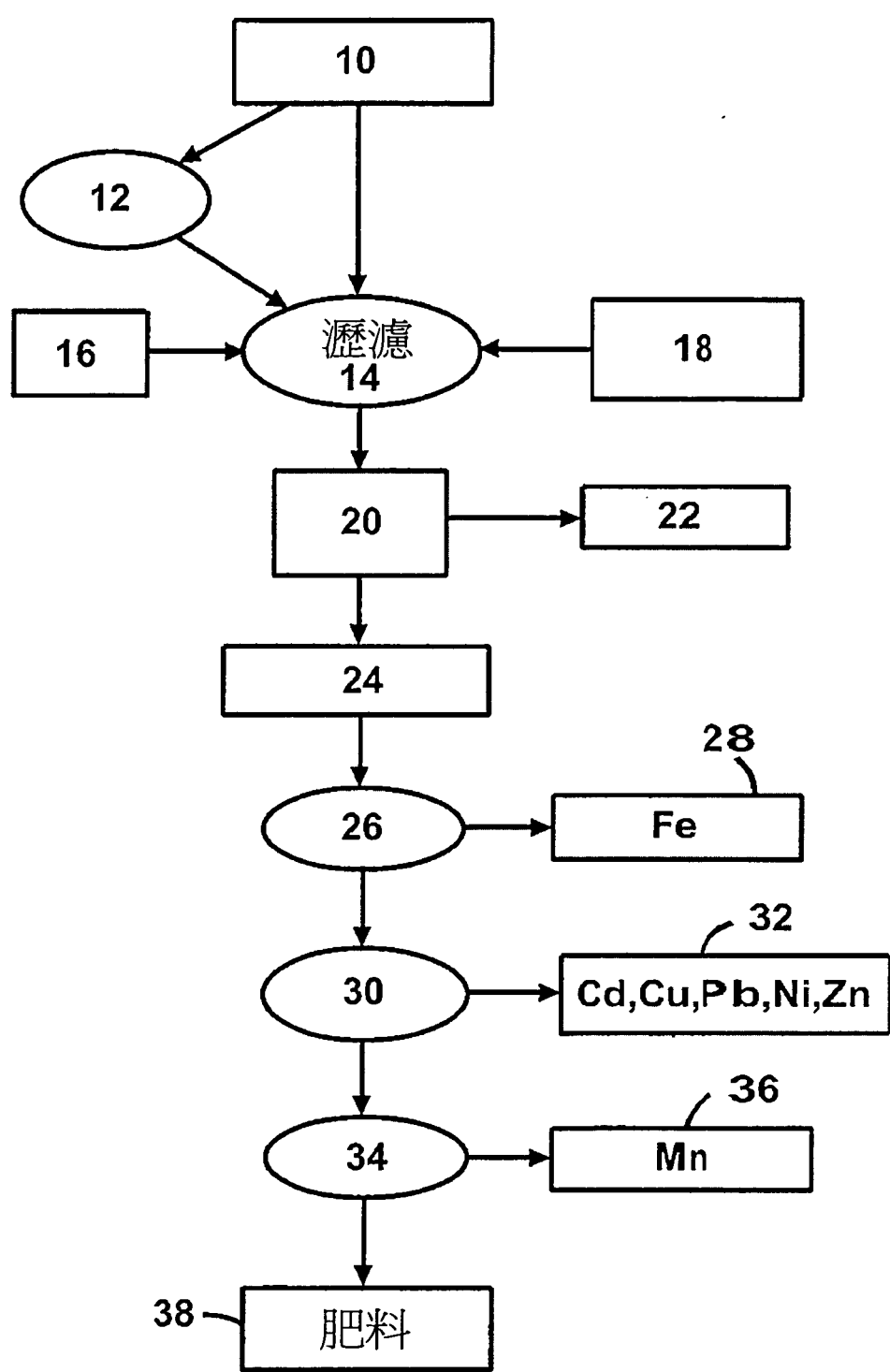


圖 2