

Dieter Neuschütz, Ulrich Scheffler, Helmut Junghanß

Verfahren zur Aufarbeitung von Manganknollen durch schwefelsaure Drucklaugung

Für die Aufarbeitung von Manganknollen wurde ein vollständiges Verfahren entwickelt und in allen wesentlichen Teilen im Labormaßstab erprobt. Der Aufschluß der Knollen erfolgt durch schwefelsaure Drucklaugung bei 200°C, wobei Nickel, Kupfer, Kobalt und Zink selektiv gegenüber Eisen und Mangan in Lösung gebracht werden. Die anschließende Trennung und Gewinnung der Wertmetalle wird mit einer Kombination von Ionentausch- und Fällprozessen vorgenommen. Kostenschätzungen für dieses Verfahrenskonzept auf der Basis eines jährlichen Durchsatzes von 2 Mio. t Manganknollen (tr.) entsprechend einer Erzeugung von etwa 24000 t Nickel, 20000 t Kupfer und je 3000 t Kobalt und Zink führten zu dem Ergebnis, daß trotz aller Unsicherheit hinsichtlich der Erzkosten und der zukünftigen Metallpreise für eine wirtschaftliche Nutzung der Manganknollen realistische Chancen bestehen.

Manganknollen vom Boden der Tiefseemeere werden seit einigen Jahren als potentielle Erze für die Gewinnung vornehmlich von Nickel und Kupfer diskutiert. Es handelt sich um rein oxidische Mineralien mit den Hauptbestandteilen MnO_2 , SiO_2 und $FeOOH$ und Wertmetallgehalten in der Größenordnung von je 1% Nickel und Kupfer sowie etwa 0,2% Kobalt und 0,1% Zink. Der Gesamtvorrat an pazifischen Knollen soll 10^{11} bis 10^{12} t betragen. Als günstig gelten Belegungsflächen von >10 kg/m² und Gehalte an Cu + Ni $>2\%$. Hauptwertträger ist aufgrund seines Preises das Nickel. Das bei der Verarbeitung mit anfallende Kobalt kann voraussichtlich nicht mit seinem derzeitigen Marktpreis bewertet werden, da bereits eine Aufarbeitung von 2 Mio. jato Manganknollen etwa 3000 bis 4000 jato Kobalt, d. h. rund 15% der heutigen Weltproduktion, liefert. Das in den Knollen enthaltene Mangan kann nur bedingt als Wertträger angesehen werden, weil bei den anfallenden Mengen lediglich eine Verarbeitung zu Ferromangan in Frage käme und hierfür die Gesteungskosten für absehbare Zeit höher sein dürften als aus terrestrischen Lagerstätten.

Da die Wertmetalle überwiegend in die Kristallgitter der Hauptkomponenten MnO_2 und $FeOOH$ eingebaut sind, ist eine physikalische Aufbereitung der Manganknollen nicht möglich. Sie müssen also ohne Anreicherung verhüttet werden. Tabelle 1 gibt einen Überblick über einige mögliche Verfahrensvarianten.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von Agarwal u. Mitarbeitern [1] von Kennecott werden einige der inzwischen bekannt gewordenen Aufarbeitungsprozesse mit Schwerpunkt auf den Laugungsverfahren beschrieben und miteinander verglichen. Ein überwiegend pyrometallurgischer Weg zur Verarbeitung der Manganknollen ist von Sridhar, Jones u. Warner [2] von INCO angegeben worden.

Von den rein hydrometallurgischen Aufschlußverfahren ist die Drucklaugung mit Schwefelsäure im allgemeinen der kostengünstigste Aufschlußprozeß. Kennzeichnend ist, daß die Auflösung von Ni, Cu und Co selektiv so wohl gegen Eisen als auch gegen Mangan durchgeführt

werden kann und daher eine Vermarktung von Manganknollenprodukten nicht aus Kostengründen zwingend vorausgesetzt werden muß. Wie frühere Untersuchungen [3, 4] gezeigt haben, sind bei der Laugung unterhalb 200°C sowohl mit Salzsäure als auch mit Schwefelsäure entweder die Wertmetallausbeuten oder die Abtrennung von Eisen unbefriedigend. Die salzsaure Drucklaugung bei 200°C führt zwar zu brauchbaren Ergebnissen und erscheint auch technisch durchführbar, läßt jedoch nur unter speziellen Standort- und Marktbedingungen Vorteile gegenüber der schwefelsauren Drucklaugung erwarten.

Tabelle 1

Mögliche Wege zur Aufarbeitung von Manganknollen

Pyrometallurgische Verarbeitung

- Reduzierendes Einschmelzen
- Selektive Vorreduktion, Einschmelzen und Sulfidierung

Laugungsprozesse mit thermischer Vorbehandlung

- Chlorierung mit HCl
- Sulfatisierende Röstung
- Selektive Vorreduktion und ammoniakalische Laugung

Reine Laugungsprozesse

- Normaldrucklaugung ($\leq 100^\circ C$)
 - o „differentiell“ mit H_2SO_4 bei Umgebungstemperatur
 - o mit H_2SO_4 bei 80 bis $100^\circ C$
 - o mit HCl bei 80 bis $100^\circ C$
 - o mit Wasser + SO_2 -Gas
 - o mit ammoniakal. Mangansulfatlösung bei $60^\circ C$
- Drucklaugung ($> 100^\circ C$)
 - o mit HCl bei $200^\circ C$
 - o mit H_2SO_4 bei $200^\circ C$

Erste Ergebnisse zur Laugung unvorbehandelter Manganknollen mit Schwefelsäure bis $240^\circ C$ sind bereits mitgeteilt worden [3, 4, 5]. Im folgenden wird über Versuche zur Optimierung der Laugungsbedingungen und über Untersuchungen zur Gewinnung der Wertmetalle aus der anfallenden Rohlösung berichtet. Ab-

Dr.-Ing. D. Neuschütz, Dipl.-Ing. U. Scheffler, Fried. Krupp GmbH, Krupp Forschungsinstitut, Münchener Str. 100, 43 Essen, und Dr. H. Junghanß, Duisburger Kupferhütte, Werthausener Str. 220, 41 Duisburg 1.

Vorgetragen von D. Neuschütz auf dem 3. Internationalen Kongreß für Meerestechnik und Meeresforschung „Interocean '76“ in Düsseldorf am 16. Juni 1976.

schließend wird eine Kostenschätzung der Manganknollenaufarbeitung nach unserem derzeitigen Wissensstand gegeben.

Optimierung der Laugungsbedingungen

Die Versuche wurden in einem elektrisch beheizten 3,8-l-Autoklaven aus CrNiMo-Stahl mit Glaseinsatz und Titanrührer durchgeführt. Die Analysen der eingesetzten Manganknollenproben sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der Hauptteil der Untersuchungen wurde an den bereits früher verwendeten „Versuchsknollen IV“ durchgeführt. Zur Prüfung des Einflusses verschiedener Manganknollentypen auf die Laugungsergebnisse wurden in zusätzlichen Versuchsreihen zwei Monoknollen und eine Krustenprobe unterschiedlicher Herkunft eingesetzt.

Zur Optimierung der Laugungsbedingungen wurden getrocknete, auf <1 mm gemahlene Manganknollen mit spezifischen Säuremengen zwischen 25 und 45 g $H_2SO_4/100$ g MK bei Temperaturen von 200 bis 250°C, 1,5 bis 3 h Aufschlusszeit und 16 Gew.-% Feststoffkonzentration gelaugt.

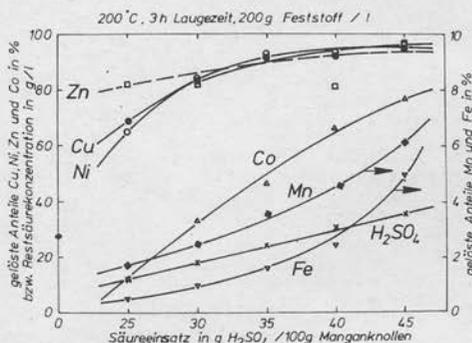


Bild 1. Einfluß des Säureeinsatzes bei der Drucklaugung von Manganknollen

Die Ergebnisse sind in den Bildern 1 bis 3 auszugsweise dargestellt. Bild 1 zeigt den Einfluß des spezifischen Säureeinsatzes bei 200°C und 3 h. Im Bereich zwischen 35 und 45 g $H_2SO_4/100$ g MK werden Nickel, Kupfer und Zink zu 90 bis 96% gelöst, während Mangan und Eisen nur sehr geringfügig in Lösung gehen. Lediglich die Kobaltausbeute hängt stark vom Säureeinsatz ab und steigt von 50 auf 77% an.

Eine Verkürzung der Laugungszeit von 3 auf 1,5 h führt gemäß Bild 2 zu erheblich schlechterer Kobaltauflösung und auch merklich niedrigeren Nickel- und Kupferausbeuten. Durch Erhöhung der Temperatur, Bild 3, ist

hinsichtlich Kupfer und Nickel keine, bei Kobalt dagegen wieder eine deutliche Steigerung der Ausbeute zu erzielen. Weitere Versuche bei 250°C, jedoch bei anderen Säureeinsätzen und Zeiten, bestätigten diese Tendenzen.

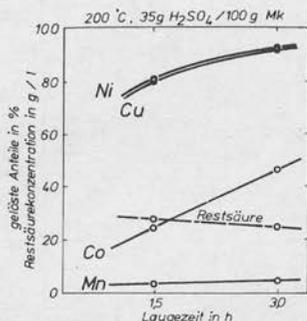


Bild 2. Einfluß der Zeit bei der Drucklaugung

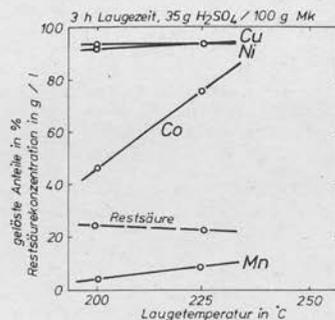


Bild 3. Einfluß der Temperatur bei der Drucklaugung

Sieht man zunächst vom Kobalt ab, so sind 200°C, 3 h und 35 g $H_2SO_4/100$ g MK die bei den Labortests geeigneten Aufschlußbedingungen. Bei der Übertragung der Säureeinsatzmengen auf einen kontinuierlichen Laugungsprozeß in technischem Maßstab ist zu berücksichtigen, daß die Feststoffkonzentration dort wesentlich höher sein kann. Da unsere Versuche in Übereinstimmung mit bereits veröffentlichten Messungen [4] gezeigt haben, daß die Ausbeuten im wesentlichen von der Restsäurekonzentration abhängen, erscheint es zulässig, den im technischen Prozeß erforderlichen Säureeinsatz aus den Laborversuchen auf der Basis

Tabelle 2

Zusammensetzung der untersuchten Manganknollenproben (Massengehalte in %, bezogen auf getrocknete Proben)

	Ni	Cu	Co	Zn	Mn	Fe	Mg	Al	Ca	Na
Versuchsknolle IV	1,1	0,94	0,23	0,18	21,9	6,9	2,1	2,8	2,0	2,0
Monoknolle VA08-1/51 GB	1,25	1,07	0,16	0,12	24,6	4,2	1,9	2,3	2,1	2,2
Monoknolle VA05-1/28 DK und 28 DK 20	1,35	1,13	0,21	0,10	25,4	5,2	2,05	2,4	2,2	1,7
Krusten VA05-1/45 DK	0,93	0,81	0,15	0,08	17,6	4,8	1,9	4,2	2,1	2,1

gleicher Restsäuregehalte zu berechnen. So ergibt sich z. B. für eine Restsäurekonzentration von 30 g/l beim technischen Verfahren mit einem Feststoffanteil von 35 Gew.-% ein Säureeinsatz von 300 kg/t MK im Gegensatz zu 40 g/100 g MK im Laborversuch mit 16 % Feststoffanteil.

Hinsichtlich Kobalt läßt sich die Ausbeute durch höhere Temperatur, längere Laugedauer oder höheren Säureeinsatz weiter steigern. Dabei kommt die Erhöhung der Säuremenge aus Kostengründen am ehesten in Betracht. Der optimale Säureeinsatz ergibt sich aus einem Vergleich der durch erhöhte Wertmetallauflösung erzielbaren Erlössteigerung mit den dabei entstehenden Mehrkosten, insbesondere dem zusätzlichen Bedarf an Schwefelsäure und Neutralisationsmittel und den erhöhten Trennkosten aufgrund des zunehmenden Eisen- und Mangangehalts der Aufschlußlösung. Das Ergebnis einer solchen Optimierung ist in Bild 4 für Schwefelsäurepreise von 55 bzw. 110 DM/t dargestellt. Der optimale Säureeinsatz liegt danach bei 300 bzw. 286 kg H_2SO_4 /t MK und hängt bemerkenswerterweise nur geringfügig vom Säurepreis ab.

Die zunächst nur an einer speziellen Manganknollensorte erhaltenen Ergebnisse wurden durch Vergleichstests mit drei anderen pazifischen Knollentypen auf allgemeine Gültigkeit überprüft. Von Interesse war dabei vor allem, ob das Aufschlußverfahren eine pro-

blemlose, schnelle Anpassung an Manganknollen unterschiedlicher Zusammensetzung und Herkunft ermöglicht. Die Anpassungsfähigkeit ist insbesondere dann gegeben, wenn bei unveränderter Laugungstemperatur und -dauer lediglich der spezifische Säureeinsatz entsprechend dem veränderten Gehalt an säureverbrauchenden Bestandteilen neu einzustellen ist und bei gleichen Restsäurekonzentrationen in der Rohlösung die gelösten Anteile an Wertmetallen, Eisen und Mangan weitgehend konstant bleiben.

Folgende drei, von Explorationsfahrten der „Valdivia“ im zentralen Pazifik südöstlich von Hawaii stammende Knollenproben* wurden getestet (Tabelle 2):

- a) Monoknollenprobe VA 08—1/51 GB, Areal 2 [6],
b) Monoknollenprobe VA 05—1/28 DK und 28 DK 20, Lokation 06 [7],
c) Krustenprobe VA 05—1/45 DK, Lokation 10 [7].

Die Laugungsversuche wurden einheitlich bei 200°C und 3 h mit jeweils 200 g auf <1 mm gemahlene, getrocknete Knollen je Liter unter Variation des Säureeinsatzes zwischen 40 und 48 g H_2SO_4 /100 g MK durchgeführt. In den Bildern 5a bis c sind die gelösten Anteile Ni, Cu, Co, Zn und Mn sowie die Eisengehalte der Rohlösung in Abhängigkeit von der Restsäurekonzentration aufgetragen. Zusätzlich enthalten die Bilder die entsprechenden Ergebnisse für die Versuchsknolle IV. Von gewissen Streuungen abgesehen, werden keine signifikanten Unterschiede im Laugungsverhalten der verschiedenen Knollentypen sichtbar. Die gelösten Anteile sind also bei gleichen Randbedingungen in erster Näherung unabhängig von der Knollenart und -zusammensetzung. Es erscheint demnach zulässig, bei der folgenden Kostenschätzung die Laugungsergebnisse auf eine hypothetische, in ihrer Zusammensetzung dem neueren Wissensstand entsprechende Standardknolle zu übertragen.

Abtrennung und Gewinnung der Wertmetalle

Für das Gesamtverfahren der Manganknollenverhüttung wurden zwei Prozeßvarianten (Bilder 6 und 7) entwickelt, die sich im wesentlichen in der Abtrennung von Nickel und Kobalt und deren Gewinnung voneinander unterscheiden. Die Verfahrensstufen von der Laugung bis zur Kupferextraktion sind für beide Varianten gleich.

* Diese Proben wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. G. Friedrich, Abt. für Angewandte Lagerstättenlehre der RWTH Aachen, zur Verfügung gestellt.

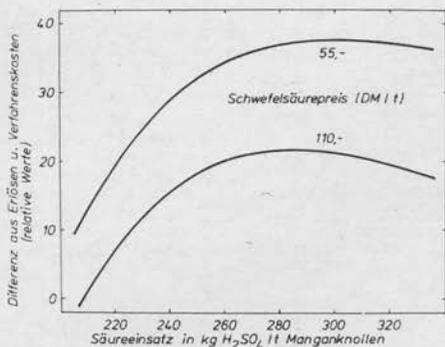


Bild 4. Abschätzung des optimalen Säureeinsatzes bei kontinuierlicher Drucklaugung mit 35 % Feststoffgehalt

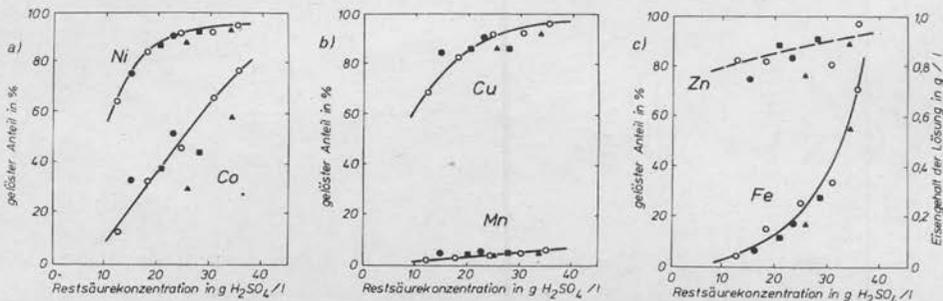


Bild 5a—c. Schwefelsäure Drucklaugung unterschiedlicher pazifischer Manganknollentypen bei 200°C und 3 h

- Monoknollen VA 08-1/51 GB
▲ Monoknollen VA 05-1/28 DK und 28 DK 20
● Krusten VA 05-1/45 DK

○ Versuchsknollen IV

Die auf <1 mm zerkleinerten Manganknollen werden mehrstufig unter Druck mit Schwefelsäure bei 200°C gelaut. Der Laugungsrückstand, der die Hauptmenge des Mangans, des Eisens und der Kieselsäure enthält, wird abgetrennt, gewaschen und deponiert. Ein Teil der anfallenden Waschlösung dient zum Anmaischen der Manganknollen vor der Drucklaugung, die restliche Waschlösung wird mit der Rohlösung vereinigt. Die Zusammensetzung der zur Weiterverarbeitung gelangenden Lösung ist in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3

Gelöste Anteile bei der schwefelsauren Drucklaugung unter optimalen Bedingungen und Zusammensetzung der Rohlösung nach der Laugung von „Versuchsknolle IV“

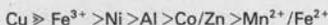
	gelöster Anteil %	Gehalte der Rohlösung ¹⁾ g/l
Ni	95	4,3
Cu	94	3,6
Co	67	0,6
Zn	90	0,7
Mn	5	4,5
Fe	ca. 1	0,3
Mg	95	8,3
Al	10	1,2
Ca	(90) ²⁾	0,4
Na	87	7,2
K	32	1,6
H ₂ SO ₄		20

1) Für 2,36 m³ Rohlösung je t trockene Knollen und 2,5% Waschverluste. —
2) Zu Calciumsulfat umgesetzter Anteil.

Die Abtrennung und Gewinnung des Kupfers erfolgt nach Teilneutralisation bis pH 2,2 in technisch erprobter Weise durch mehrstufige Solventextraktion, z. B. mit LIX-64N, und Reduktionselektrolyse. Für die Weiterverarbeitung des Raffinats, das noch etwa 5 bis 10% des vorlaufenden Kupfers enthält, sind zwei Alternativen vorgesehen.

Alternative 1

Die erste Alternative ist in Bild 6 dargestellt. Aus der weitgehend entkupferten Sulfatlösung werden das Restkupfer und anschließend gemeinsam Nickel, Kobalt und Zink durch zwei Ionenaustauschprozesse abgetrennt. Zur Verwendung gelangen in beiden Fällen chelatbildende Festbettaustauscher mit austauschaktiven Gruppen, die Iminodiessigsäure enthalten. Dieses Harz weist für die hier interessierenden Metallionen eine abnehmende Stärke der Chelatbildung in der Reihenfolge



auf. Im ersten Austauschschritt wird lediglich das restliche Kupfer im Ionentauscher fixiert. Durch Eluieren mit Schwefelsäure entsteht eine konzentrierte, saure Kupfersulfatlösung, die unmittelbar der Reduktionselektrolyse zugeführt werden kann. Durch eine besondere Schaltung der Ionenaustauschersäulen wird erreicht, daß das Harz der jeweils erstgeschalteten Säule praktisch nur Kupfer gebunden enthält, während die ablaufende Lösung annähernd kupferfrei (Restgehalte von wenigen mg Cu/l) ist. Der Ionentauscher nimmt etwa 60 kg Kupfer/m³ Harz auf.

Die kupferfreie Lösung wird dem zweiten Austauschschritt zugeführt, bei dem Nickel, Kobalt, Zink, Aluminium und das dreiwertig vorliegende Eisen fixiert werden, während die anderen Verunreinigungen vollständig durchlaufen. Die Elution erfolgt mit 5%iger Salzsäure. Der Übergang vom Sulfat- zum Chloridsystem ist für die anschließenden Prozesse zur Abtrennung der einzelnen Wertmetalle erforderlich. Gleichzeitig wird durch diesen Ionenaustauschprozess eine Reduzierung des Lösungsvolumens um den Faktor 10 erreicht. Über den Einsatz von Festbettaustauschern zur Aufarbeitung von Manganknollösungen liegen bereits halbertechnische Erfahrungen vor.

Die hier einzusetzenden chelatbildenden Harze werden stets in neutralisierter Form beladen und mit Säure eluiert, d. h. es wird jeweils die der eluierten Metallmenge entsprechende Menge an Säure und Neutralisationsmittel (zweckmäßigerweise Kalkmilch) verbraucht. Aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, die Hauptmenge des Kupfers vorab durch Solventextraktion abzutrennen.

Die Gewinnung der Wertmetalle Kobalt, Nickel und Zink aus dem salzsauren Eluat des zweiten Austauschschrittes erfolgt nach einer seit langem industriell erprobten Methode durch selektive Fällung. Das Kobalt wird aus dieser Lösung durch Einrühren von elementarem Chlor und Zugabe von Kalkmilch bei einem pH-Wert von 3,8 bis 4,0 gemeinsam mit Eisen und Aluminium als dreiwertiges Hydroxid gefällt, nach Abtrennung und Kalzinierung zu Kobalt reduziert und eingeschmolzen, wobei die Verunreinigungen Eisen und Aluminium verschlackt werden. Die verbleibende nickelhaltige Restlösung wird mit Kalkmilch bis pH ca. 7 neutralisiert, das anfallende Nickelhydroxid abgetrennt und zu Nickel verarbeitet. Die neutrale, wertmetallfreie Restlösung wird abgestoßen.

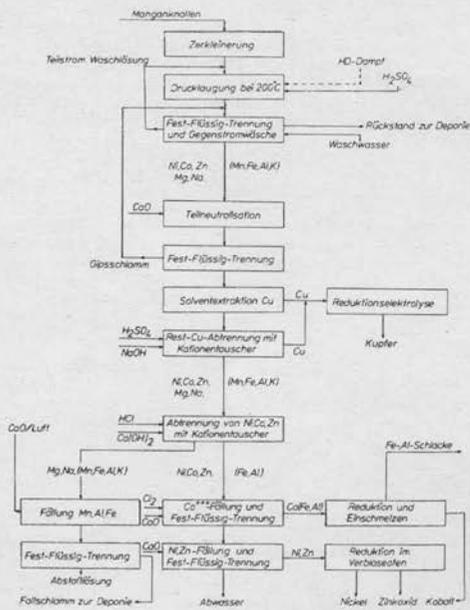


Bild 6. Verfahrensschema (Alternative 1 mit Kationentauscher)

Die nach der Wertmetallabtrennung verbleibende Sulfatlösung, die im wesentlichen noch Natrium, Magnesium und Mangan sowie geringe Mengen an Aluminium, Kalium, Calcium und Eisen enthält, wird mit Kalkmilch unter Einblasen von Luft voll neutralisiert, so daß die Schwermetalle Mangan und Eisen sowie das Aluminium als Hydroxide, ausfallen. Der Fällschlamm wird zur Deponie gegeben, die neutrale, lediglich noch Magnesium- und Alkalisulfate enthaltende Lösung wird abgestoßen.

Alternative 2

Die zweite Alternative zur Verarbeitung der durch Solventextraktion weitgehend entkupferten Lösung ist in Bild 7 dargestellt. Zunächst wird das Restkupfer ge-

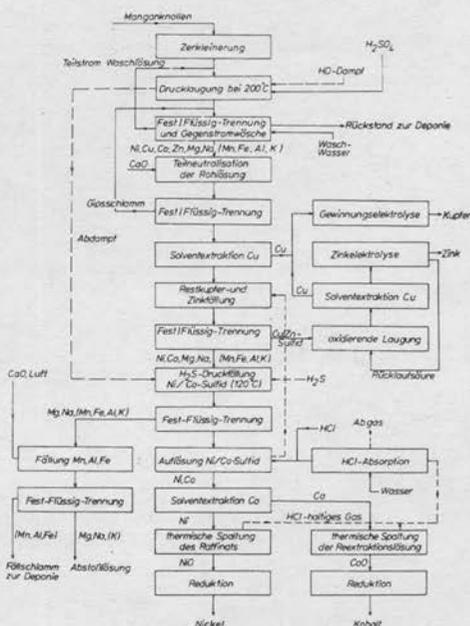


Bild 7. Verfahrensschema (Alternative 2 mit H₂S-Fällung)

meinsam mit dem Zink mit H₂S bei Umgebungstemperatur quantitativ gefällt. Die Sulfide werden durch oxidierende Laugung in Sulfate überführt. Das Kupfer wird aus der entstehenden Lösung durch Solventextraktion vom Zink getrennt und der vorhandenen Reduktions-elektrolyse zugeführt, während die verbleibende Zinksulfatlösung in einer eigenen Elektrolyse aufgearbeitet wird. Der abgereicherte Zinkelektrolyt wird zur oxidierenden Sulfidlaugung zurückgeführt. Anschließend werden Nickel und Kobalt durch Druckfällung mit H₂S bei 120° C abgetrennt. Die Sulfide werden in Salzsäure unter Chloridbildung und Freisetzung von H₂S wieder aufgelöst. Die Verwendung von Salzsäure ermöglicht weitgehend geschlossene Kreisläufe mit Rückgewinnung der Säure und des Schwefelwasserstoffs.

Zur Ermittlung der optimalen Verfahrensbedingungen und der erreichbaren Trenneffekte und Ausbeuten

wurde eine Reihe von Laborversuchen durchgeführt. Für die H₂S-Druckfällung wurde der bereits beschriebene Autoklav verwendet, der zur intensiven Dispergierung des Reaktionsgases mit einem speziellen Be-gasungsrührer ausgestattet ist. Die Auflösungsvor-suche wurden bei Normaldruck in beheizten und gerührten Glasgefäßen durchgeführt. Die Bedingungen für die Fällung von Nickel und Kobalt wurden in Anlehnung an vorhandene Betriebserfahrungen [8] gewählt. Für die Laugung wurde die Temperatur zur Verminderung von Korrosionsproblemen auf 90°C begrenzt und die Salzsäurekonzentration auf 200 g/l festgelegt, um einerseits die für die Kobaltextraktion mit tertiären Aminen erforderliche hohe Chloridkonzentration zu gewährleisten, andererseits eine kostengünstige Salzsäureregenerierung zu ermöglichen.

Tabelle 4 enthält die Versuchsbedingungen und typische Ergebnisse der Fällung und der Auflösung. Für die quantitative Fällung von Nickel und Kobalt als NiS und CoS sind erhöhte Temperaturen und H₂S-Partialdrücke erforderlich. Zur weitestgehenden Abtrennung von Eisen und Mangan sollte ein möglichst kleiner Anfangs-pH-Wert eingestellt werden, etwa 1,5 bis 2. Die Zugabe von Wasserstoff bei der Fällung erwies sich als vorteilhaft für eine bessere Wiederauflösung der Sulfide. Die vollständige Sulfidauflösung bei den aus verfahrenstechnischen Gründen festgelegten Temperaturen und Säurekonzentrationen gelingt nur unter streng nichtoxidierenden Bedingungen, insbesondere bei der Fest/Flüssig-Trennung. Diese Bedingungen sind großtechnisch leichter zu realisieren als im Labor. Als Hilfsmaßnahme, auf die in technischen Anlagen sicherlich verzichtet werden kann, wurde dem aufzulösenden Sulfidgemisch etwas Nickelpulver (Verhältnis zum Ni + Co im Sulfid 1:7) zugegeben. Dadurch war auch unter den ungünstigen Laborbedingungen eine praktisch quantitative Auflösung der Sulfide möglich.

Der Grund für die unter Umständen ungenügende Auflösung der Sulfide ist möglicherweise in der Bildung höherer, unlöslicher Sulfide oder in der Umwandlung zu

Tabelle 4

Versuchsergebnisse zur H₂S-Fällung von Nickel und Kobalt und zur Wiederauflösung der Sulfide in Salzsäure

Ausgangslösung:

(g/l) 4,29 Ni; 0,63 Co; 5,67 Mn; 0,58 Fe

Fällbedingungen:

Anfangs-pH: 1,5
Temperatur: 120°C
Partialdrücke: 7 bar H₂S; 2 bar H₂
Dauer: 30 min

Ergebnis der Fällung:

Gefällte Anteile (%): 99,6 Ni; > 99,9 Co; 0,1 Mn; 2 Fe
Gehalte in der Restlösung (g/l): 0,008 Ni; < 0,001 Co

Lösebedingungen:

Säurekonzentration	200 g HCl/l
Temperatur	90 °C
Dauer	3 h
HCl-Einsatz	3,9 g HCl/g Ni + Co
Zusatz Nickelpulver	0,15 g/g Ni + Co

Ergebnis der Auflösung:

gelöste Anteile (%): 99,3 Ni; 98,4 Co

Zusammensetzung der Chloridlösung:

(g/l) 50,1 Ni; 7,5 Co; 0,06 Mn; 0,14 Fe; 130 HCl

anderen, schlechtlöslichen Modifikationen zu suchen. In der Literatur werden zahlreiche ähnliche Beobachtungen erwähnt, jedoch ist noch keine eindeutige Erklärung bekannt [9].

Beim Übergang vom Sulfat- ins Chloridsystem durch H_2S -Druckfällung und Wiederauflösung in Salzsäure werden die Lösungsvolumina im Verhältnis 1:12 verkleinert, relativ konzentrierte Nickel- und Kobaltlösungen erzeugt (Tabelle 4) und Chloridkonzentrationen eingestellt, die für den folgenden Verfahrensschritt, die Kobaltextraktion mit tertiären Aminen, Voraussetzung sind. Als Extraktionsmittel für Kobalt kommen z.B. Triisooctylamin und Tri-n-octyl-/n-decylamin in Frage. Mit beiden Reagenzien läßt sich bei Chloridkonzentrationen von 3 bis 5 mol/l Kobalt quantitativ von Nickel abtrennen, da Kobalt in solchen Lösungen im Gegensatz zu Nickel anionische Chloridkomplexe bildet, die von der organischen Phase aufgenommen werden. In eigenen Laborversuchen wurde die gute Trennwirkung in den hier anfallenden Lösungen bestätigt.

Die Überführung der reinen Chloride des Nickels und des Kobalts in die entsprechenden Oxide erfolgt durch Sprühhösten der Lösungen unter Rückgewinnung der Salzsäure. Die Oxide werden reduziert und eingeschmolzen, können jedoch auch direkt vermarktet werden.

Die nach der H_2S -Druckfällung verbliebene Restlösung wird, wie bei Alternative 1 beschrieben, neutralisiert, der Fällschlamm deponiert und das Abwasser abgestoßen. Die in Alternative 2 beschriebene Kobalt/Nickel-Gewinnung durch Solventextraktion und Sprühhösten kann in modifizierter Form auch bei Alternative 1 angewendet werden.

Wirtschaftliche Gesichtspunkte

Zur Überprüfung der wirtschaftlichen Chancen einer zukünftigen Manganknollennutzung wurden für die erarbeiteten Verfahrenskonzepte Kostenschätzungen durchgeführt. Als Randbedingungen wurden gewählt

- eine hydrometallurgische Aufarbeitungsanlage mit einem Durchsatz von $2 \cdot 10^6$ jato Manganknollen (Trockenbasis),
- folgende Manganknollenzusammensetzung, basierend auf bisher vorliegenden Explorationsergebnissen (in Gew.-% bezogen auf trockene Knollen):

Ni	1,3	Mg	1,8	SiO_2	15,8
Cu	1,1	Al	2,9	SO_4^{2-}	0,28
Co	0,25	Ca	1,7	Cl^-	0,78
Zn	0,15	Na	2,2	Glühverl.	15,0
Mn	26,0	K	0,7		
Fe	6,0				

- Chemikalien- und Energiepreise von

60 DM/t Schwefelsäure	80 Dpfg/m ³	Prozeßwasser
300 DM/t Salzsäure	200 DM/t	Heizöl
280 DM/t Chlor	20 DM/t	Heizdampf elektr.
1500 DM/t Schwefelwasserstoff	5 Dpfg/kWh	Energie
70 DM/t Kalk		

Die Investitionskosten wurden auf rund 400 Mio. DM geschätzt. Darin eingeschlossen sind ca. 30% Infrastrukturkosten, die allerdings in Abhängigkeit von standortspezifischen Gegebenheiten erheblich höher oder niedriger sein können.

Für die gesamten Verfahrenskosten wurden 140,- DM/t trockene Knollen ermittelt, die sich etwa wie folgt aufteilen:

Betriebsmittel	50 bis 55 %
Löhne	4 bis 6 %
Instandhaltung	3 bis 4 %
Overhead	2 bis 3 %
Abschreibung und Kapitalverzinsung	25 bis 30 %
Deponie	7 bis 11 %

Zugrunde gelegt wurden

- Kapitalkosten von 20 % p. a., in denen pauschal Zinsen während der Bauzeit, Inbetriebnahmekosten und die Verzinsung des betriebsnotwendigen Umlaufkapitals eingeschlossen sind,
- direkte Lohnkosten von 40 000,- DM pro Mann und Jahr,
- Instandhaltung und Reparaturkosten von 3,5 % p. a., bezogen auf direkte Anlageninvestitionen, und
- Overheadkosten in Höhe von 50 % der Lohnkosten.

Die Kostendifferenzen zwischen den beiden Verfahrensalternativen sind unter den hier zugrundegelegten Randbedingungen relativ gering und liegen im Rahmen der Schätzgenauigkeit. Vereinfachend läßt sich feststellen, daß bei der Alternative H_2S -Fällung höhere Energiekosten und bei der Alternative Kationenaustauscher höhere Chemikalienkosten anfallen. Die Prozeßauswahl wird letztlich von standort- und marktabhängigen Gegebenheiten beeinflusst.

Den genannten Verfahrenskosten sind bei einem Gesamtausbringen von 91 % Ni, 90 % Cu und 64 % Co die Erlöse aus der Produktion von 23 600 jato Nickel, 19 800 jato Kupfer und 3 200 jato Kobalt gegenüberzustellen.

Für Zink wird vereinfachend angenommen, daß Trennkosten und Erlöse annähernd gleich sind. Dementsprechend wurde dieses Metall weder bei den Verfahrenskosten noch bei den Erlösen berücksichtigt. Der Mangengehalt der Knollen wird nicht bewertet, da das vorliegende Aufbereitungsverfahren seine Gewinnung nicht voraussetzt.

In Bild 8 sind die Aufarbeitungskosten den Erlösen aus der Nickel-, Kupfer- und Kobaltproduktion in Abhängigkeit von den Preisen für Kupfer und Nickel gegenüber-

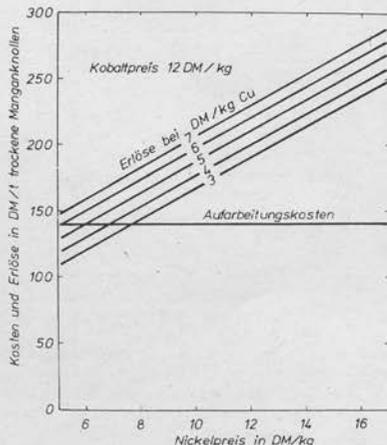


Bild 8. Kosten-/Erlös-Situation

gestellt. Bei Metallpreisen von beispielsweise 4 DM/kg Cu, 12 DM/kg Ni und ebenfalls 12 DM/kg Co — wobei für Kobalt ein möglicher Preisverfall berücksichtigt ist — bleibt zwischen Erlösen und Kosten ein Differenzbetrag von ca. 60 DM/t trockene Knollen, der für Exploration, Förderung vom Meeresgrund, Transport zur Aufarbeitungsanlage und eventuelle Abgaben an überstaatliche Organisationen zur Verfügung steht. Bezogen auf 1 t Rohknollen mit 30 % Feuchte erscheinen nach diesem Beispiel rund 40 DM „Bergbaukosten“ anlegbar. Obwohl die bisher veröffentlichten Kostenschätzungen für Exploration, Förderung und Transport in weiten Grenzen schwanken und die vorliegenden Berechnungen der Aufarbeitungskosten noch überwiegend auf Laboruntersuchungen basieren, läßt sich aus den dargestellten Ergebnissen die Folgerung ziehen, daß für eine wirtschaftliche Manganknollennutzung realistische Chancen bestehen. Eine fundierte Beurteilung der Wirtschaftlichkeit kann allerdings erst abgegeben werden, wenn für einen konkreten Standort und Zeitpunkt die Erzkosten, die Metallgehalte der Knollen, die Randbedingungen für die Aufarbeitung und die Metallpreise genauer bekannt sind.

Die Untersuchungen wurden im Rahmen eines vom Bundesministerium für Forschung und Technologie geförderten Vorhabens durchgeführt.

Schrifttum

- [1] Agarwal, J. C., N. Beecher, D. S. Davies, u. a.: *J. Metals* (1976) April, 24/31.
- [2] Sridhar, R., W. E. Jones u. J. S. Warner: *J. Metals* (1976) April, 32/37.
- [3] Ulrich, K. H., U. Scheffler u. M. J. Meixner: *Interocean '73*, Düsseldorf, Kongreß-Berichtswerk Bd. 1, S. 445/57.
- [4] Hänig, G.: *Interocean '73*, Düsseldorf, Kongreß-Berichtswerk Bd. 1, S. 432/44.
- [5] Hänig, G., u. M. J. Meixner: *Erzmetall* 27 (1974) 335/40.
- [6] Friedrich, G., u. W. Plüger: *Meerestechnik — Marine Technology* 5 (1974) 203/06.
- [7] Friedrich, G., H. Kunzendorf u. W. Plüger: *Symposium „Origin and Distribution of Manganese Nodules in the Pacific and Prospects for Exploration“*, Honolulu, 23.—25. 6. 1973, S. 31/43.
- [8] Carlson, E. T., u. C. S. Simons: *J. Metals* (1960) 206/13.
- [9] *Gmelin: Nickel*, Teil B Lief. 2 (1966) S. 668/70.