



Manganknollen – zukünftige Rohstoffbasis für Technologiemetalle?

Dipl.-Ing. Ann-Kathrin Pophanken; B.Sc. David Friedmann;
Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Bernd Friedrich

Dr. Christina Heller

RWTH Aachen University
IME Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling
Intzestraße 3
52072 Aachen

Bundesanstalt für Geowissenschaften
und Rohstoffe
Stilleweg 2
30655 Hannover

1 Einleitung

Polymetallische Rohstoffe stehen zurzeit stark im Fokus verschiedener Forschungsarbeiten. Insbesondere für Nationen wie Deutschland, die wenig bis keinen eigenen Erzabbau haben und somit stark vom Import von Rohstoffen abhängig sind, stellen polymetallische Rohstoffe ein sehr interessantes Ausgangsmaterial für die Metallindustrie dar, um die steigende Nachfrage und Bedarf an den unterschiedlichsten Metallen zu decken.

Die in der Tiefsee auftretenden Manganknollen können den polymetallischen Rohstoffen zugeordnet werden und stellen folglich ein großes Potential an Wertmetallen dar. In der Vergangenheit sind infolgedessen unterschiedliche Prozesstechniken entwickelt und erprobt worden, um Wertmetalle aus Manganknollen zu extrahieren.

Dieser Artikel soll einen Überblick über die verschiedenen Technologien und deren Potential der Wertmetallextraktion mit Hinblick auf die Extraktion von Technologiemetallen wie Kobalt, Molybdän oder Vanadium liefern.

2 Manganknollen als Rohstoff

Manganknollen bilden sich in der Tiefsee zwischen 4000 und 6000 m aus dem Sediment aus. Der Bildungsmechanismus ist eine Fällung aufgrund von lokalen Überschreitungen des Löslichkeitsproduktes von im Meerwasser gelösten Elementen. Das Wachstum von Manganknollen ist sehr langsam (2 – 100 mm/Millionen Jahre). Die Manganknollen weisen in der Regel Durchmesser von 1 bis 15 cm und einen schichtartigen (zwiebelartigen) Aufbau auf. In Abbildung 1 ist ein Querschnitt einer Manganknolle abgebildet. [1]



Bild 1: Manganknollen; Oberfläche und Querschnitt einer circa 7 cm großen Knolle [2]

Verschiedene Oxide, Silikate und Hydroxide, hauptsächlich aus Eisen und Mangan, bilden die Matrixphasen der Manganknollen. Die Zusammensetzung jedoch variiert stark in Abhängigkeit des Ortes, an dem die Manganknollen auftreten. Selbst innerhalb einer Lagerstätte sind beachtliche Unterschiede in der Zusammensetzung zu bemerken. Die Mineralien, welche die Matrix der Manganknollen formen, sind feinkörnig verteilt, oft metastabil, wenig kristallin und die Zusammensetzung ist meist nicht stöchiometrisch. Enthaltene Wertmetalle, wie Nickel, Kobalt und Kupfer treten nicht als eigenständige Phase auf, sondern sind größtenteils in der Manganphase und teilweise in der Eisenphase substitutionell eingelagert. Insbesondere Ni^{2+} , Co^{2+} und Cu^{2+} Ionen weisen ähnliche Radien wie Mn^{2+} auf. Daher ersetzen sie Mn^{2+} Ionen in der Kristallstruktur. Co^{3+} substituiert vor allem Mn^{4+} und Fe^{3+} Ionen. [1][3]

In Tabelle 2 sind verschiedene Zusammensetzungen aus unterschiedlichen Literaturquellen von Manganknollen dargestellt. Aus dieser Tabelle verdeutlicht sich eine große Herausforderung der Prozessentwicklung zur Metallextraktion aus Manganknollen. Die Ausgangsstofflage in einem metallurgischen Prozess kann hier nicht als konstant betrachtet werden. Aus diesem Grund muss ein Prozess, welcher es ermöglicht Wertmetalle zu extrahieren, anpassungsfähig und idealerweise auch batchweise betreibbar sein.

Tabelle 2: Durchschnittliche Zusammensetzung von Manganknollen aus verschiedenen Literaturquellen (nach [3][4][5][6])

Ø [Gew.-%]	Mn	Fe	Ni	Cu	Co	Al	Mo	V	Zn
Halbach [4]	26,20	6,60	1,21	1,00	0,26	4,76	k.A.	k.A.	0,12
Haynes [3]	21,60	10,40	0,90	0,66	0,26	2,80	0,04	0,05	0,11
Cardwell [5]	24,20	14,00	0,99	0,53	0,35	2,90	0,05	0,05	0,05
Fürstenu [6]	20,03	16,99	1,26	0,80	0,37	2,01	0,004	k.A.	k.A.



3 Überblick über die verschiedenen Prozesstechniken

In der Vergangenheit haben sich einige Forschungsprojekte mit der Entwicklung eines geeigneten Prozesses zur Wertmetallextraktion aus Manganknollen auseinandergesetzt, jedoch meistens mit dem Fokus auf der Basismetallextraktion. Im Bereich Technologiemetalle existieren wenige bis gar keine Forschungsarbeiten, ebenso wie deren Verteilung innerhalb der vorgeschlagenen Prozesse. Es sind sowohl pyrometallurgische Prozesse als auch hydrometallurgische untersucht worden, über die im Folgenden ein kurzer Überblick gegeben wird.

3.1 Der INCO Prozess

Der INCO Prozess geht zurück auf Forschung der kanadischen International Nickel Company Ltd. Ein Fließbild der gesamten Prozesskette ist in Abbildung 2 gegeben. Der INCO Prozess ist ähnlich der metallurgischen Primäroute der Nickelgewinnung. Dies liegt darin begründet, dass Manganknollen eine ähnliche Zusammensetzung und Mineralogie zu lateritischen Nickelerzen aufweisen und somit dieser Prozess dem der Gewinnung von Nickel aus lateritischen Erzen angelehnt worden ist. Im INCO Prozess werden die Manganknollen erst in Anschluss an eine Abtrennung des Eisens und Mangans mit anschließender Umwandlung der restlichen Phase in eine Steinphase gelaugt. Dazu wird das Material vorreduziert und in einem EAF eingeschmolzen. Die im EAF produzierte Schlacke soll alle sauerstoffaffineren Elemente, die unedler als Kobalt und Molybdän sind, aufnehmen und von der Metallphase abtrennen. Dieser Trennungsschritt ermöglicht eine Reduzierung der eingesetzten Masse in die Laugung um 95 % im Vergleich zu einer direkten Laugung der Manganknollen. Folglich muss nur noch ein Bruchteil des Ausgangsmaterials gelaugt werden, welches in kleineren Anlagendimensionen (somit auch geringeren Kosten), geringerem Umwelteinfluss und weniger Laugungsrückständen resultiert. Jedoch darf in diesem Prozess der Energieeintrag nicht vernachlässigt werden, da die Knollen getrocknet, reduziert, geschmolzen, versteint und gelaugt werden. Im Folgenden werden die einzelnen Schritte des INCO Prozesses näher erläutert. [4][7]

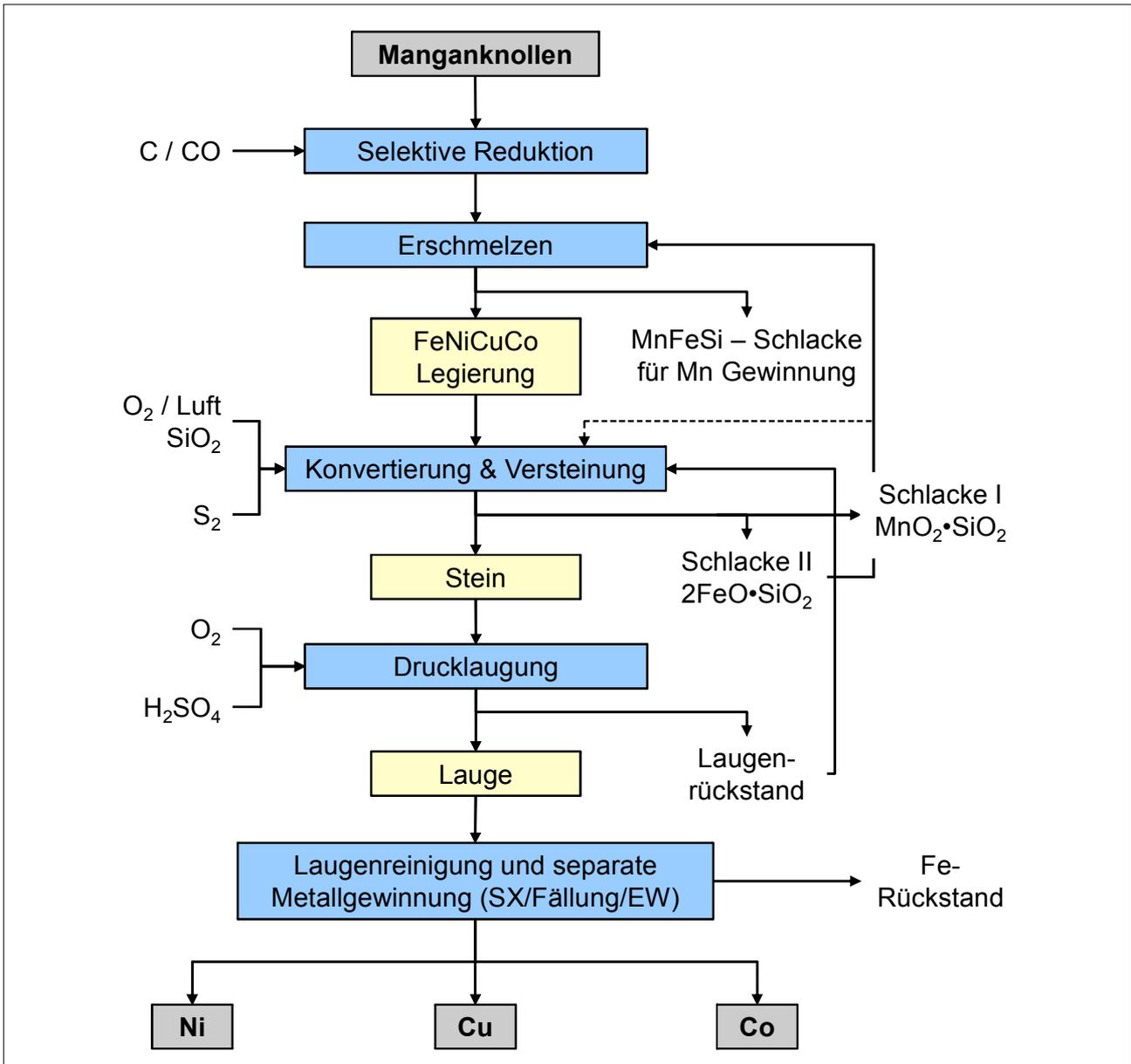


Bild 2: Fließbild des INCO Prozesses (nach [8])

3.1.2 Einschmelzen im EAF

Für die pyrometallurgische Verarbeitung werden die Manganknollen zunächst bei ca. 1000 °C in einem Drehrohr im Festen selektiv vorreduziert. Luft wird hierbei unterstöchiometrisch zugeführt. Die weniger sauerstoffaffineren Elemente Nickel, Kupfer, Kobalt werden reduziert, Mangan (MnO_2) beziehungsweise Eisen (Fe_2O_3) dagegen nicht. Das Drehrohr wird dabei im Gegenstrom befeuert, wodurch die Knollen auf der Eintragsseite getrocknet werden. Als Reduktionsmittel dienen zugefügter elementarer Kohlenstoff oder dessen Verbrennungsgase (CO). [8]

Anschließend werden die vorreduzierten Manganknollen im EAF bei ca. 1380 bis 1420 °C unter reduzierenden Bedingungen eingeschmolzen. Dabei entstehen eine FeNiCuCo-Metalllegierung und eine



manganreiche Schlacke aus der Gangart und nicht reduzierten Oxiden. Es müssen keine Schlackebildner hinzugegeben werden, da diese (insbesondere SiO₂ und Al₂O₃) bereits im Ausgangsmaterial ausreichend vorhanden sind. Tabelle 3 können die durchschnittlichen Zusammensetzungen der Metall- und Schlackenphase entnommen werden. Es wird deutlich, dass Vanadium zum Großteil während des Prozesses verschlackt, eine Vanadiumextraktion müsste also aus der hier erzeugten Schlackenphase ansetzen. Die erzeugte Legierung macht lediglich 6 – 8% des Ausgangsgewichtes aus, die Schlacke 72 – 80%. [8]

Tabelle 3: Zusammensetzung der Metall- und Schlackenphase nach dem EAF

	Metallphase [Gew.-%]	Schlackenphase [Gew.-%]
Mn	0,3 – 6	25 – 33
Fe	60 – 70	0,7 – 1,7
Ni	13 – 21	0,05 – 0,15
Cu	9 – 12	0,04 – 0,12
Co	2 – 3	0,006 – 0,015
Mo	~ 0,6	< 0,01
V	~ 0,002	0,04

3.1.3 Konvertierung und Versteinung

Die erzeugte Metalllegierung direkt zu Laugen ist prozesstechnisch nicht unkritisch, da sich bei Untersuchungen gezeigt hat, dass der Säureverbrauch vergleichsweise hoch ist, es zu starker H₂-Bildung kommen kann und die Materialvorbereitung der Legierung für die Laugung nicht einfach ist. Daher wird die Metallphase in einem Zwischenschritt unter Zugabe von elementarem Schwefel oder Pyrit (FeS₂) in eine Steinphase überführt. Beim Versteinen laufen dann unter Zugabe von elementarem Schwefel folgende Reaktionen ab: [8]



Vor dem Versteinungsschritt muss das enthaltende Mangan, nach dem Versteinungsschritt ein Großteil des enthaltenden Eisens abgetrennt werden. Mangan ist stark schwefelaffin, würde also die Versteinung negativ beeinflussen. Eisen geht in der nachgeschalteten Laugung neben den Wertmetallen ebenfalls in Lösung. Um diesen Wert möglichst klein zu halten und in Anschluss an die Laugung aufwendig Fällungen zu minimieren, wird an dieser Stelle soweit wie möglich Eisen entfernt.



Die Abtrennung an dieser Stelle erfolgt durch gezielte Verschlackung von Mangan und Eisen. Die Endzusammensetzung der erzeugten Steinphase kann Tabelle 4 entnommen werden. [8]

Tabelle 4: Chemische Zusammensetzung der Steinphase [8]

	Ni	Cu	Co	Fe	S	Mn	Mo	V
[Gew.-%]	~ 40	~ 25	~ 5	~ 5	20-25	< 0,01	0,002	< 0,005

3.1.3 Drucklaugung

Die Laugung des pyrometallurgisch gewonnenen Steins erfolgt im Autoklaven. Um ein möglichst hohes Oberflächen-Volumen Verhältnis zu realisieren wird der Stein feingemahlen. Weitere Prozessparameter der Laugung sind Tabelle 5 zu entnehmen. [8]

Tabelle 5: Prozessparameter der Drucklaugung [8]

Säurekonzentration:	$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$
Temperatur:	$T = 110 \text{ °C}$
O₂-Partialdruck:	$p_{(\text{O}_2)} = 10 \text{ bar}$
Laugungszeit:	$t = 2\text{h}$
Feststoff-Flüssigkeitsverhältnis:	$S/L = 90 \text{ g/l}$

Die Extraktion der Wertmetalle liegt bei diesen Prozessparametern für Nickel, Kupfer und Kobalt über 99 %. Durch eine Temperaturerhöhung auf 140 °C kann die Eisenauflösung auf 9% gesenkt werden, was unter Umständen gewünscht sein könnte, da so weniger Eisen wieder aus der Lösung gefällt werden muss. Der entstehende Laugungsrückstand wird nach der Laugungszeit abfiltriert und ausgewaschen. Sollten sich Edelmetalle in den Manganknollen befinden, würden sie sich in diesem Zwischenprodukt des Prozesses wiederfinden. Eine Gewinnung aus dem Rückstand sollte bei ausreichend hoher Konzentration leicht möglich sein. [3][8]

3.1.4 Metallgewinnung aus der Lauge

Um die Zielmetalle in möglichst reiner Form aus der Lauge zu gewinnen, muss zunächst das gelöste Eisen (~ 5 g/l) entfernt werden. Die Zusammensetzung der eisenfreien Lauge ist Tabelle 6 zu entnehmen. Alle anderen in der Steinphase vorhandenen Spurenelemente sind nach der Laugung und Eisenfällung nur noch in Konzentrationen kleiner 10 ppm in der Lösung zu finden. Entweder verbleiben sie im Laugungsrückstand, welcher ca. 1 Gew.-% der Steinphase ausmacht, oder im Eisenfällungsprodukt. [8]

Tabelle 6: Zusammensetzung der Laugungslösung [8]

	Ni	Cu	Co	Fe
[g/L]	~ 40	~ 24	~ 5	< 0,01



Durch Standardgewinnungsverfahren können die Wertmetalle Nickel, Kupfer und Kobalt extrahiert werden. Ist eine hohe Reinheit der Metalle gefordert, muss eine Solventextraktion mit einer entsprechenden Gewinnungselektrolyse im Anschluss kombiniert werden. Andererseits wäre eine Fällung der Metalle als Salze oder Hydroxide denkbar. Dieser Prozess wäre einfach und kostengünstig zu realisieren. Jedoch wären so kaum hohe Reinheiten erreichbar. [8][9]

3.2 Hydrometallurgische Prozesse

Es existieren diverse hydrometallurgische Ansätze Wertmetalle aus Manganknollen zu separieren. In diesem Bereich ist in der Vergangenheit umfangreich geforscht worden. Eine Laugung mittels Schwefel- oder Salzsäure ermöglicht einen Großteil der Metalle simpel aus den Manganknollen in Lösung abzutrennen. Jedoch werden hierbei Bulklösungen erzeugt, denen unterschiedliche Extraktionswege mit unterschiedlichen Ausbeuten und Aufwänden folgen müssen. Neben einfachen Laugungsverfahren mittels Schwefel- oder Salzsäure sind auch einige Komplettprozesse zur Metallextraktion entwickelt worden. Im Folgenden wird auf zwei in der Vergangenheit als vielversprechende und patentierte Prozesse eingegangen sowie deren Vor- und Nachteile im Vergleich zum INCO Prozess.

3.2.1 Der Cuprion Process

Der sogenannte Cuprion Prozess ist 1976 von der Kennecott Copper Corporation entwickelt worden. Der Prozess stellt ein rein hydrometallurgisches Verfahren dar, in dem die aufgemahlene Manganknollen direkt mit einer basischen Ammoniumcarbonatlösung unter Druck gelaugt werden. Kohlenmonoxid wird hierbei als Reduktionsmittel eingesetzt, um Manganoxid zu Mangancarbonat (MnCO_3) zu reduzieren und auszufällen und damit eine manganfreie Lösung zu erzeugen. Der Name des Prozesses ergibt sich daraus, dass Kupfer-Ionen katalytisch auf die MnCO_3 -Produktion wirken. Aufgrund des Aufbrechens der Manganmatrix mittels CO werden sowohl Nickel als auch Kupfer gelöst. Die Eisenmatrix jedoch wird während des Prozesses nicht angegriffen. Folglich können auch nur circa 50 % des Kobalts gelöst werden. Nickel und Kupfer werden anschließend mittels Solventextraktion separiert und per Elektrolyse gewonnen. Eine Darstellung der gesamten Prozessroute ist in Abbildung 3 gegeben. [4][10][11]

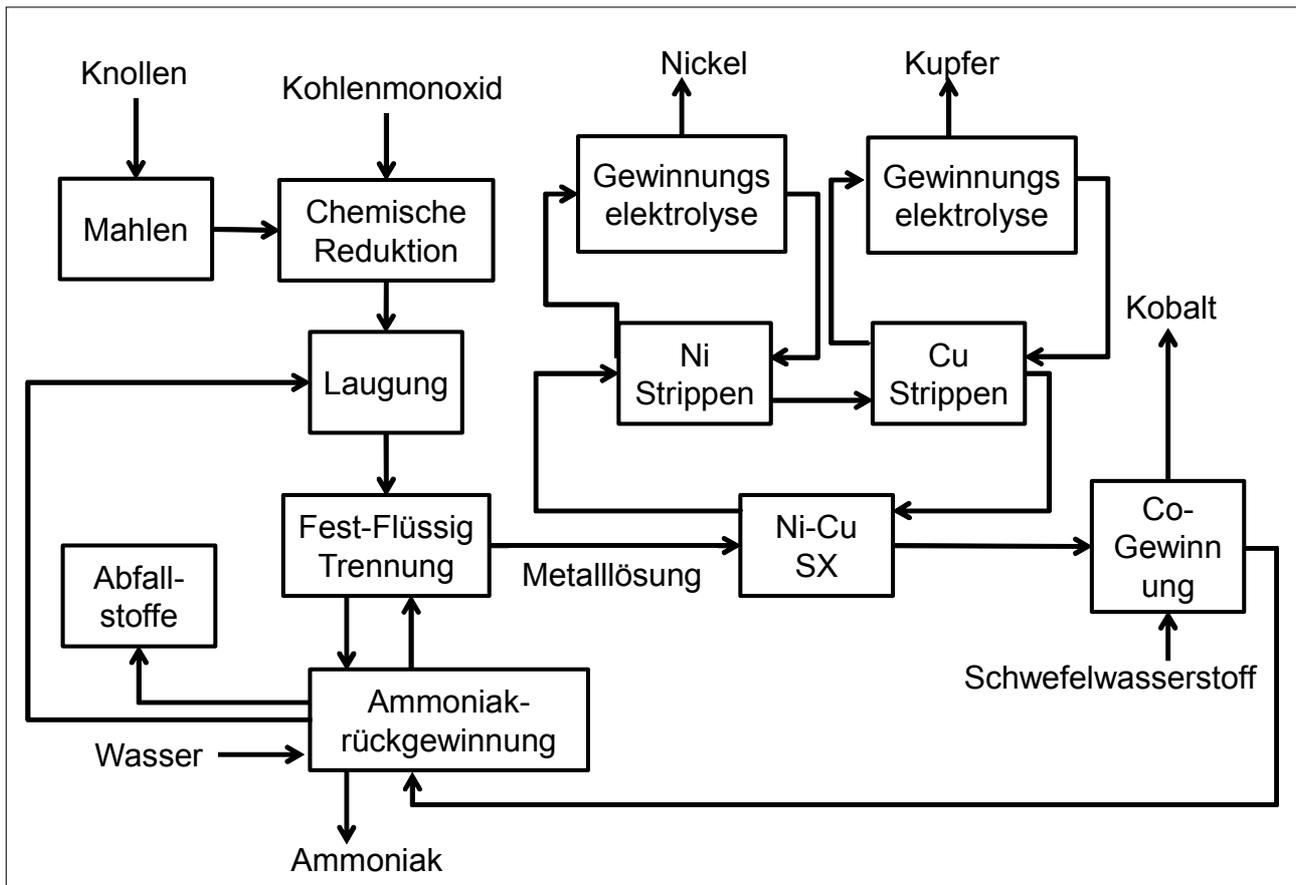


Bild 3: Der Cuprion Prozesses (nach [3])

3.2.2 DeepSea Venture Prozess

Dieser Prozess ist von einem Konsortium verschiedener Firmen unter dem Namen DeepSea Ventures Incorporated entwickelt und patentiert worden. Die Manganknollen werden auch hier im Vorfeld aufgemahlen. Anschließend werden die gemahlene Knollen in einer Wirbelschichtröstung mit HCl - Gas bei 500 °C chloriert. Die so entstehenden leichtlöslichen Metallchloride können daraufhin gelaugt werden. Kupfer, Nickel und Kobalt werden nacheinander mittels Solventextraktion extrahiert und per Elektrolyse metallisch gewonnen. Mangan löst sich bei diesem Prozess auch vollständig und kann am Ende als Manganchlorid auskristallisiert und in einer Schmelzflusselektrolyse metallisch gewonnen werden. Dies stellt allerdings einen sehr energieaufwendigen Prozess dar. Der komplette DeepSea Venture Prozess ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt. [3][4][12]

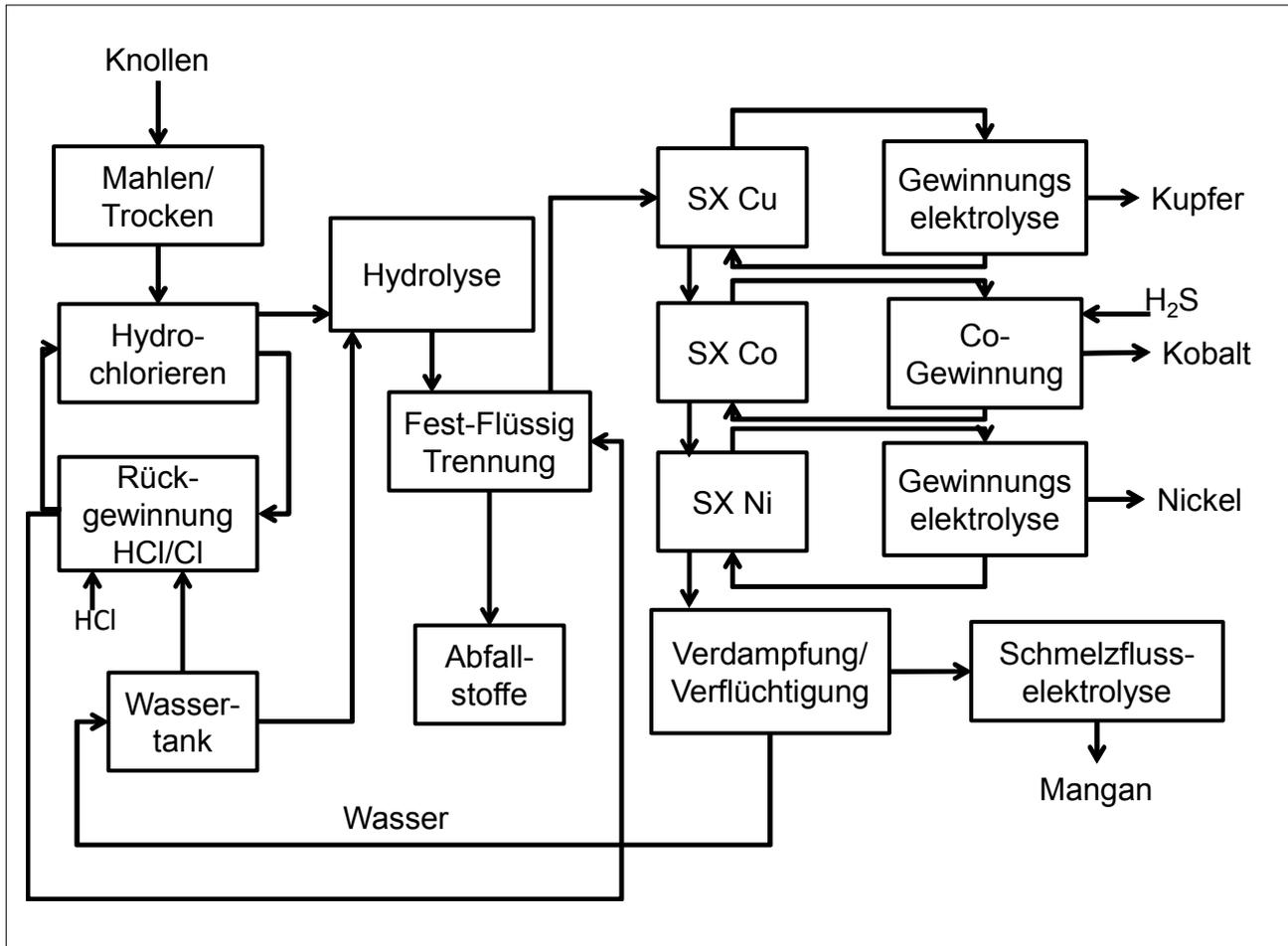


Bild 4: Der DeepSea Venture Prozess [3]

3.3 Vergleich der Prozesse

Der entscheidende Vorteil des INCO Prozesses gegenüber rein hydrometallurgisch arbeitenden Prozessen liegt darin, dass die gewonnene Steinphase lediglich 5 % des Ausgangsgewichtes der eingesetzten Knollen ausmacht. Durch die pyrometallurgische Anreicherung der Wertmetalle in der Steinphase muss eine wesentlich geringere Menge Material hydrometallurgisch weiterverarbeitet werden. Hierdurch ergeben sich einige Vorteile wie ein geringerer Säure- und Wasserverbrauch, geringere Abwassermengen, weniger Laugungsrückstände und Fällungsprodukte und eine erleichterte Wertmetallgewinnung (Verunreinigungen sind bereits in der Lauge geringer). Des Weiteren ist auch eine energieminierte Mangan- oder Ferromangangewinnung möglich, da das Material vor diesem Schritt nicht mehr getrocknet werden muss. [6][8][13]

Nachteile der pyrometallurgischen Route liegen jedoch in einem erhöhten Energieeinsatz, der insbesondere der Trocknung der 20 – 30 % Wasser enthaltenden Manganknollen geschuldet ist. Jedoch relativiert sich das wieder, da bei den hydrometallurgischen Routen ebenfalls Energie notwendig ist, um die im Vergleich zum INCO Prozess viel größeren Laugenvolumina zu erwärmen. Im INCO



Prozess könnte diese Energie zusätzlich aus der Abwärme der pyrometallurgischen Schritte kommen. [6][13]

Sowohl der Kennecott als auch der DeepSea Ventures Prozess sind dahingehend problematisch zu betrachten, als das große Mengen Wasser und Laugungsmedium benötigt werden, da die gesamte Fördermenge an Manganknollen der Laugung unterzogen wird. Des Weiteren sind umwelttechnische Probleme mit der Verwendung von Ammoniak beziehungsweise Chlorwasserstoff verbunden. Im Cuprion Prozess ist zusätzlich zu beachten, dass lediglich 50% des Kobalts gewinnbar verwertet werden. [13][14]

Sowohl der Cuprion als auch der DeepSea Venture Prozess ist zwar technisch realisierbar, aber in der Vergangenheit nicht ausreichend technisch erprobt worden. Alle Prozessschritte des INCO Prozesses hingegen sind in anderen metallurgischen Industriezweigen bereits weitestgehend bekannt. [9][11][15]

Die anschließende Wertmetallgewinnung ist in allen drei Prozessen ähnlich. Sollte die Gewinnung reiner Metalle erwünscht sein, müssen Elektrolyseverfahren zur kathodischen Abscheidung genutzt werden. Im INCO Prozess könnte die Gewinnung einer Ferromanganlegierung aus der Schlacke des Einschmelzprozesses simpel mittels eines EAFs durchführbar sein. In den beiden anderen Prozessen ist dies nicht ohne weiteres möglich, da die Fällungsprodukte getrocknet werden müssten, wodurch wiederum Energie notwendig wäre, was dies vielleicht unwirtschaftlich machen könnte. Im INCO Prozess könnte zudem das Gewinnen anderer Wertmetalle, wie Molybdän und Vanadium, aus den entstehenden Schlacken möglich sein.

4 Potentiale von Manganknollen in Hinblick auf Technologiemetalle

Insbesondere Kobalt, Molybdän und Vanadium stellen ein großes Potential dar, als Technologiemetalle aus Manganknollen extrahiert zu werden. Im Rahmen der zurzeit am IME durchgeführten Forschungsarbeiten sind Vorversuche zum Verhalten dieser Elemente in verschiedenen Prozesstechnologien untersucht worden. Die ersten Ergebnisse dieser Studie werden hier einmal kurz zusammengefasst.

4.1 Laugungsuntersuchungen

Zur Validierung der unterschiedlichen Laugungsverfahren sind beispielhaft einige Laugungsversuche durchgeführt worden. Der Versuchsaufbau ist in allen Versuchen identisch, es sind jeweils 100 g Manganknollen (<500 µm) mit 1 Liter Laugungsmedium (Schwefel- beziehungsweise Salzsäure) in Kontakt gebracht worden und während der kompletten Versuchsdauer immer wieder Proben entnommen worden. Alle Versuche sind an atmosphärischem Druck durchgeführt worden. In



Zukunft sollen noch Laugungsversuche, die dem Cuprion Prozess sowie der ammoniakalische Laugung entsprechen, durchgeführt werden.

Abbildung 5 zeigt das Ausbringen von Eisen, Nickel, Kupfer und Molybdän bei Verwendung einer starken Salzsäure bei gleichen Temperaturen. Kobalt und Mangan sind hier nicht aufgeführt, da diese Metalle unter diesen Laugungsbedingungen nahezu vollständig (< 98 %) gelöst werden.

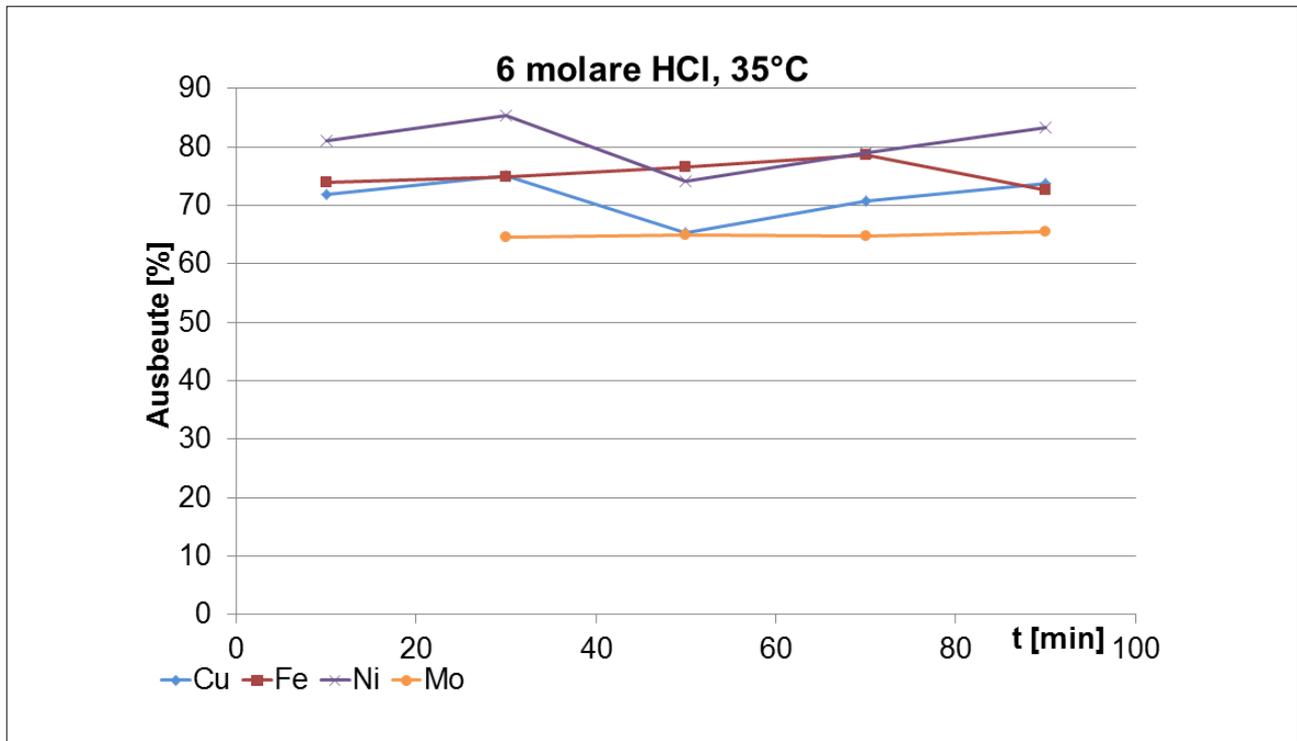


Bild 5: Ausbringen der Metalle Kupfer, Eisen, Nickel und Molybdän bei Laugung mit sechs molarer Salzsäure und einer Temperatur von 35 °C

Es wird deutlich, dass starke Salzsäure es ermöglicht sowohl die Eisen- als auch die Manganmatrix zu brechen und somit sämtliche Wertmetalle zu extrahieren. So wird zum Beispiel mittels einer schwächeren Säure kein Molybdän gelöst, bei einer starken Säure jedoch lösen sich fast 65%. In Bezug auf die Ausbeuten der Laugung wäre folglich ein Prozess unter Verwendung starker Salzsäuren zu favorisieren. Allerdings müssten dieser Laugung viele Trennverfahren angeschlossen werden, um reine Metallösungen zu erhalten. Sollten hier nun zum Beispiel als Technologiemetalle Kobalt und Molybdän extrahiert werden, so müssen Forschungsarbeiten in der selektiven Extraktion von Kobalt und Molybdän aus einer salzsauren Lösung ansetzen.

Abbildung 6 ist zu entnehmen, dass die Ausbeuten einer atmosphärischen schwefelsauren Laugung zwar niedriger sind im Vergleich zu einer Salzsäuren Laugung, jedoch hier durchaus die Möglichkeit besteht selektiver zu laugen. So kann zum Beispiel ein vergleichsweise hohes Ausbringen an Kobalt erzeugt werden, wohingegen weder Mangan noch Molybdän in Lösung übergehen. Dementsprechend würde eine anschließende Separation der Wertmetalle in diesem Falle einen geringeren Aufwand im Vergleich zu der salzsauren Laugung bedeuten.

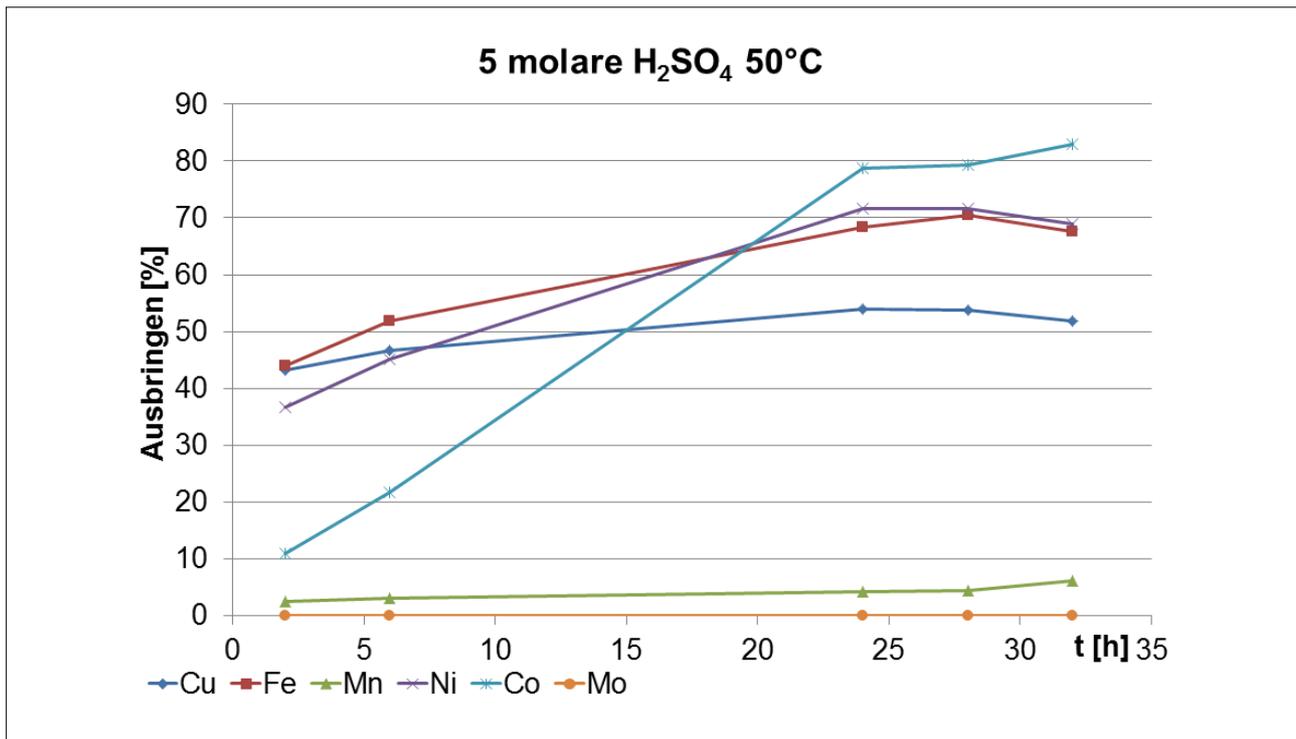


Bild 6: Ausbringen eines Laugungsversuches mit fünfmolarer Schwefelsäure und einer Temperatur von 50 °C

Die Separation von Kobalt als Technologiemetall aus einer schwefelsauren Laugung ist durch die Nickelmetallurgie bekannt und könnte auch hier angewendet werden. In Bezug auf Molybdän wäre hier ein Forschungsansatz zu Extraktion zu sehen, entweder in dem auch Molybdän in Schwefelsäure durch Änderung der Prozessparameter versucht wird zu lösen, oder in Anschluss an die schwefelsaure Laugung eine Laugung des Rückstandes durchgeführt wird, um Molybdän selektiv zu lösen. Das hierfür verwendete Laugungsmedium muss allerdings ebenfalls noch ermittelt werden.

Im Falle eines Lösen von Molybdän ebenfalls in Schwefelsäure, existieren bereits Studien zur selektiven Extraktion von Molybdän aus schwefelsauren Laugen mittels Solventextraktion. Die Ausbeuten für Molybdän betragen bei einer zweistufigen Extraktion hierbei 95 %. Zur Rückextraktion des Mo⁴⁺ aus der geladenen Organik sind theoretisch zwei Stufen notwendig um 99,9% des extrahierten Molybdäns aus der Organik zu entfernen. Das Solvent extrahiert Molybdän sehr selektiv aus der Laugungslösung, was in Anschluss andere Extraktionen (zum Beispiel Kupfer oder Nickel) ermöglicht. Diese selektive Extraktion von Molybdän aus einer schwefelsauren Lösung ermöglicht ebenfalls eine Präparation von MoO₃ mit einer Reinheit von 99,9 %. [16]



4.2 Pyrometallurgische Untersuchungen

Gemäß dem in Abschnitt 3 erläuterten INCO-Prozess wird zuerst die Festreduktion von Manganknollen durchgeführt und untersucht. Hierzu werden Manganknollen, gemahlen auf $<500\ \mu\text{m}$, in einem widerstandsbeheizten Ofen und überstöchiometrischer Zugabe von Kohlenstoff in Form von Holzkohle auf $1000\ \text{°C}$ erhitzt. Die zugegebene Kohlenstoffmenge wird so berechnet, dass größtenteils nur die Metalle Kupfer, Kobalt, Nickel und Molybdän reduziert werden sollten. Ziel dieser Vorversuche ist es, eine Metallphase zu erzeugen, die möglichst wenig Mangan und Eisen enthält. Im Anschluss an die Vorreduktion wird das vorreduzierte Material in einem Gleichstromelektrolichtbogenofen eingeschmolzen, so dass sich die Schlacke- und Metallphase trennen können. Anschließend werden beide Phasen auf ihre Zusammensetzung hin analysiert. Der Einschmelzprozess im Elektrolichtbogenofen kann Abbildung 7 entnommen werden.

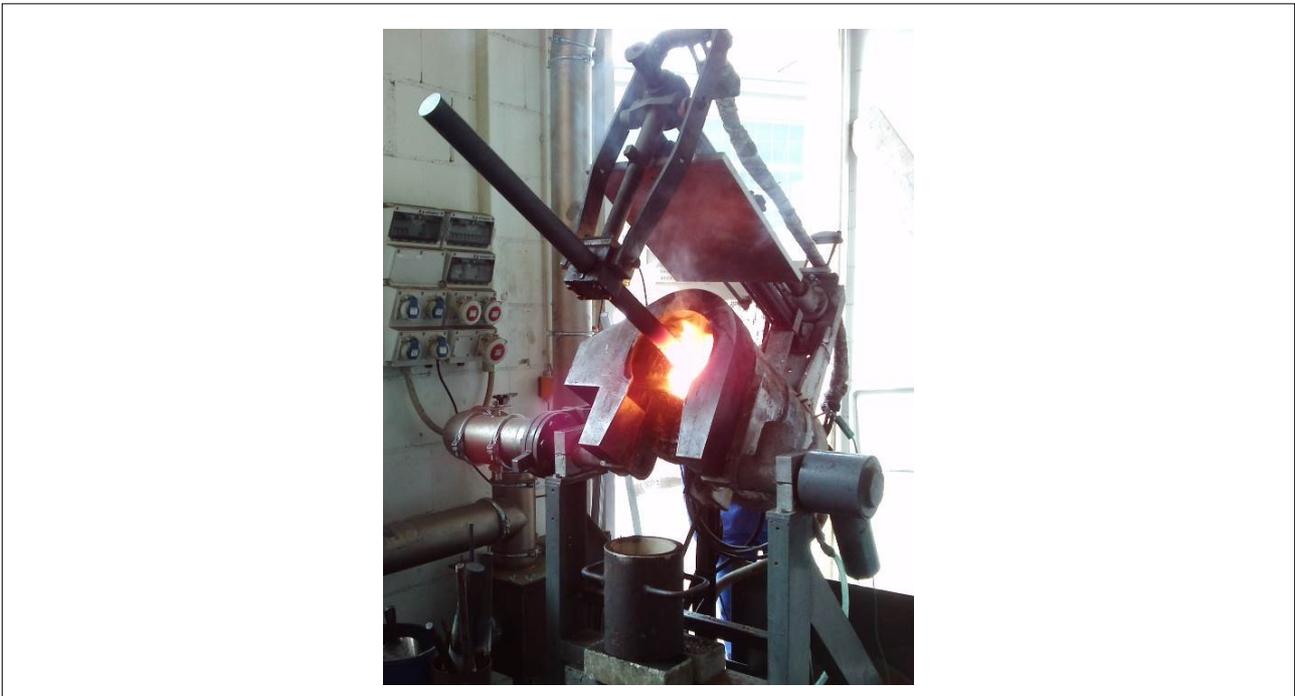


Bild 7: E-Ofen bei Abguss nach Einschmelzversuch

Die so erzeugten Schlacken und Metallphasen weisen im Durchschnitt die in Abbildung 8 und 9 aufgeführte Zusammensetzung auf. Der Zusammensetzung lässt sich entnehmen, dass neben einer vollständigen Reduktion von Kupfer, Nickel, Molybdän und Kobalt auch ein Großteil des Mangans und Eisens ebenfalls reduziert wird und in die Metallphase übergeht. Um den Prozess etwas zu vereinfachen und ein nachgeschaltetes Aufblasen auf die Metallphase zur Abtrennung des Mangans zu vermeiden, ist dieses Verhalten jedoch unerwünscht, allerdings aufgrund der Gleichstromkonstruktion des am IME vorhandenen Lichtbogenofens nicht vermeidbar. Hier muss mit Einsatz eines Kohlenstoffiegels gearbeitet werden, um den Strom über die Bodenelektrode abzuführen. Zurzeit werden weitere Einschmelzversuche an induktiv- und widerstandsbeheizten Öfen durchgeführt, um im Labormaßstab eine Alternative zum LBO zu ermitteln.

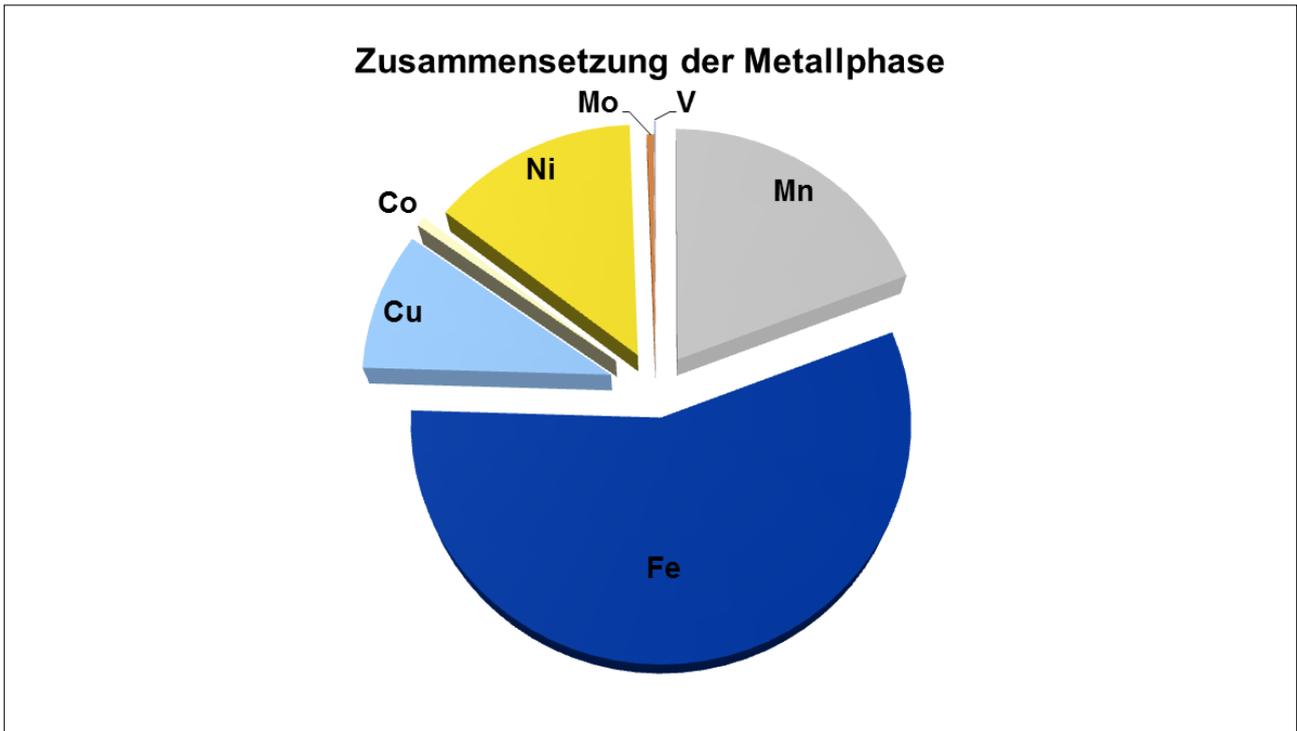


Bild 8: Zusammensetzung der Metallphase nach Einschmelzen der vorreduzierten Knollen im LBO

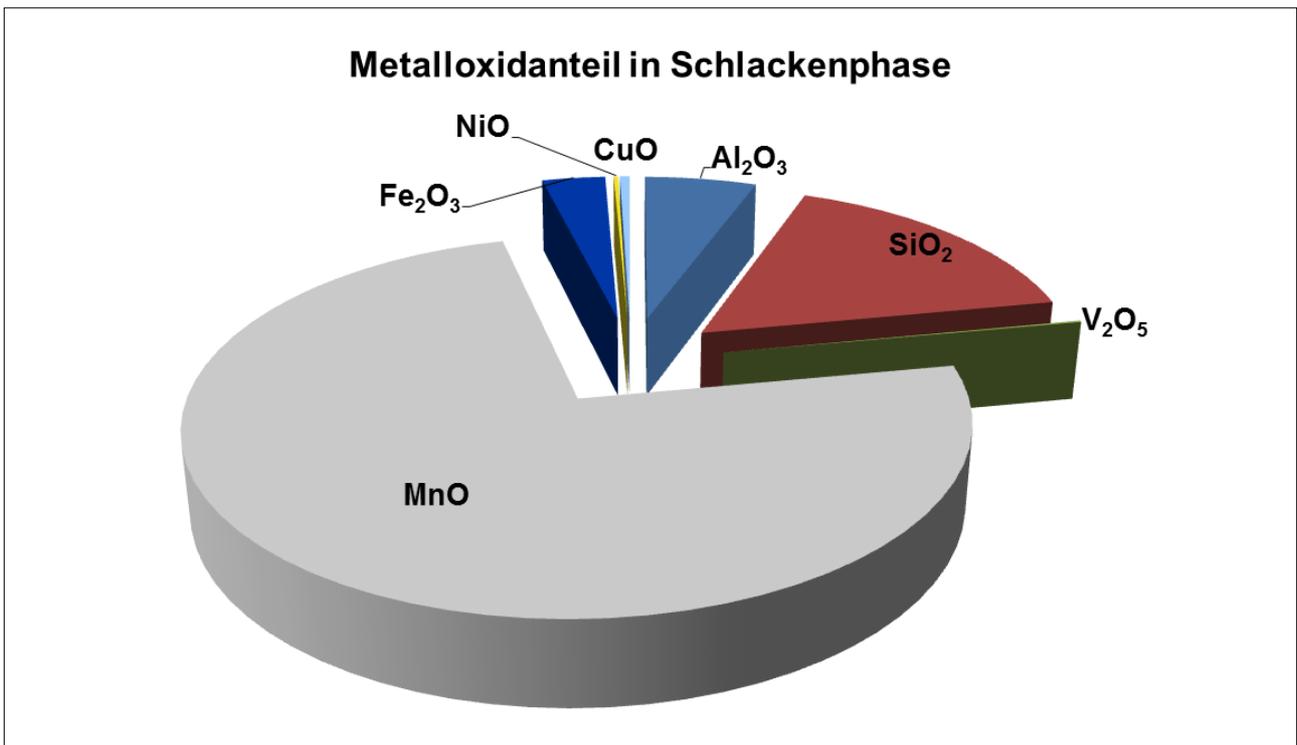


Bild 9: Zusammensetzung der Schlackenphase nach Einschmelzen der vorreduzierten Knollen im LBO

Kobalt und Molybdän gehen nahezu vollständig in die Metallphase während des Einschmelzens über. Vanadium hingegen verteilt sich über beide Phasen. Im weiteren Verlauf des INCO Prozesses sollte



Kobalt zusammen mit Nickel und Kupfer extrahierbar sein (siehe Abschnitt 3.1). In Bezug auf Vanadium wäre zur Extraktion sinnvoll an der hier untersuchten Stelle anzusetzen und das Vanadium komplett gezielt zu verschlacken um es über eine weitere Behandlung der Schlackenphase extrahieren zu können. Eine Überführung des Vanadiums in die Metallphase wäre an dieser Stelle aufgrund des unedlen Charakters von Vanadium weniger sinnvoll. Gemäß Sridhar et. al ([8]) verschlacken im Schritt der Überführung in die Steinphase und der anschließenden Konvertierung 99 % des Molybdäns. Eine gezielte Molybdängewinnung könnte also hier ansetzen, um es metallisch aus der Schlacke oder gegebenenfalls als Eisen-Molybdänlegierung für die Stahlindustrie zu gewinnen.

5 Zusammenfassung

Es existieren viele mögliche Wege Wertmetalle aus Manganknollen zu gewinnen, die alle unterschiedliche Vor- und Nachteile aufweisen. In Bezug auf Technologiemetalle gibt es jedoch kaum Vorschläge und Untersuchungen an welchen Stellen der Prozessketten diese sinnvoll aus den Manganknollen extrahiert werden könnten. Es sind allerdings, insbesondere in dem INCO Prozess, einige Ansatzpunkte zu erkennen, an denen Technologiemetalle aufkonzentriert und somit als (Zwischen-) Produkt aus dem Prozess entnommen werden könnten. Hier ist Forschungseinsatz gefordert, um geeignete Verarbeitungsschritte zu identifizieren und zu evaluieren.

Literatur

- [1] INTERNETPRÄSENS DER BUNDESANSTALT FÜR GEOWISSENSCHAFTEN UND ROHSTOFFE (BGR): http://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/Commodity_Top_News/Rohstoffwirtschaft/40_marine-mineralische-rohstoffe-tiefsee.pdf?__blob=publicationFile&v=3
Stand: 01.10.2013
- [2] INTERNETPRÄSENZ DES PORTALS FÜR ORGANISCHE CHEMIE: Biominalisation lässt Manganknollen in Tiefsee entstehen,
<http://www.organische-chemie.ch/chemie/2009mai/manganknollen.shtm>, Stand: 01.10.2013
- [3] HAYNES, B.W.; LAW, S.L.; BARRON, D.C.; KRAMER, G.W.; MAEDA, R.: Pacific Manganese Nodules: Characterization and Processing - U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 679, 1985
- [4] HALBACH, P.; FRIEDRICH, G.; VON STACKELBERG, U.: The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean - Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1988, ISBN: 3-432-96381-5
- [5] CARDWELL, P.H. (DEESEA VENTURES INC.): Extractive Metallurgy of Ocean Nodules - Mining Congress Journal, American Mining Congress, Nov. 1973, S. 38-43, ISSN: 0277-8688
- [6] FÜRSTENAU, D.W.; HAN, K.N.: Metallurgy and Processing of Marine Manganese Nodules - Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Gordon and Breach Science Publishers, 1983, Vol. 1, Issue 1-2, S. 1-83, ISSN: 0882-7508 (print)



- [7] SEN, P.K.; Metals and materials from deep sea nodules: an outlook for the future - International Materials Reviews (2010) Vol. 55, No. 6, 364 – 391
- [8] SRIDHAR, R.; JONES, W.E.; WARNER, J.S. (INTL. NICKEL COMPANY LTD.); Extraction of copper, nickel and cobalt from sea nodules - Journal of Metals (JOM), Springer, 1976, Vol. 28, S. 32-37, ISSN: 1047-4838 (print)
- [9] HABASHI, F.; Handbook of Extractive Metallurgy (insb. Vol. 2 Kap. 12 & Vol. 4 Kap. 47.8) - Wiley-VCH, 1997, ISBN: 3-527-28792-2
- [10] AGRAWAL, J.C.; BEECHER, N.; DAVIES, D.S. U.A. (KENNECOTT COPPER CORP.): Processing of ocean nodules: A technical and economic review - Journal of Metals (JOM), Springer, 1976, Vol. 4, S. 24-31, ISSN: 1047-4838 (print)
- [11] HUBRED, G.L.: Manganese Nodule Extractive Metallurgy Review 1973-1978 - Marine Mining, CraneRussak& Company Inc., 1980, Vol. 2, Issue 3, S. 191-212, ISSN: 0149-0397
- [12] CARDWELL, P.H.; KANE, W.S. (DEEPSEA VENTURES INC.): Method for separating metal constituents from ocean floor nodules - U.S. Patent 3950486 A, 1976
- [13] JANA, R.K.: Processing of Polymetallic Sea Nodules: An Overview - Proceedings of the 3rd Ocean Mining Symposium, International Society off Offshore and Polar Engineers (ISOPE), 1999, S. 237-245, ISBN10: 1-880653-45-1
- [14] U.N. – OCEAN ECONOMICS AND TECHNOLOGY BRANCH: Seabed Minerals Series (9 Volume Set) – hier relevant: Vol. 3: Analysis of Processing Technology for Manganese Nodules, Graham & Trotman Ltd., 1986, ISBN10: 0-86010-349-8
- [15] CRUNDWELL, F.; MOATS, M.; RAMCHANDRAN, V.; ROBINSON, T.; DAVENPORT, W.G.: Extractive Metallurgy of Nickel, Cobalt and Platinum-Group Metals - Elsevier Ltd., 2011, ISBN13: 978-0-08-096809-4
- [16] PARHI, P.K.; PARK, K.-H.; KIM, H.-I.; PARK, J.-T.: Recovery of molybdenum from sea nodule leach liquor by solvent extraction using alamine 304-1 - Hydrometallurgy 105 (2011) 195 - 200