



MARINE MINERALISCHE ROHSTOFFE AN DER BGR



Abb. 1: BGR-Logo aus dem extrahierten Kupfer von Massivsulfiden aus dem deutschen Lizenzgebiet im Indischen Ozean.

EINLEITUNG

Die Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) hält im Auftrag des Bundesministeriums für Wirtschaft und Energie zwei Explorationslizenzen bei der Internationalen Meeresbodenbehörde (IMB) in Jamaika zur Erkundung von Manganknollen und Massivsulfiden. Die Manganknollen-Lizenz gilt seit Juli 2006 bis Juli 2021 für ein Gebiet von ca. 75.000 km² Größe im östlichen äquatorialen Pazifik. Die Erkundungslizenz für Massivsulfidvorkommen im Indischen Ozean läuft seit Mai 2015 bis Mai 2030 und gilt für ein Gebiet von insgesamt 10.000 km², aufgeteilt in 100 Blöcke zu jeweils 100 km². Beide Lizenzen sichern der Bundesrepublik Deutschland die exklusiven Rechte zur Erkundung und Erforschung dieser Gebiete und sie ermöglichen eine zielgerichtete Mitgestaltung anspruchsvoller internationaler Regelwerke und Standards für einen umweltverträglichen Tiefseebergbau.

Seit 2016 informiert die BGR in einem jährlichen Newsletter über die aktuellen Ergebnisse dieser Erkundungsarbeiten. Der diesjährige Newsletter informiert über den aktuellen Stand der Studien zur Aufbereitung und metallurgischen Verarbeitung von Manganknollen und Tiefsee-Massivsulfiden.

Bei der Erstellung von Konzepten zur Aufbereitung und Metallurgie arbeitet die BGR mit den folgenden wissenschaftlichen Institutionen eng zusammen:

- Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME) sowie Lehr- und Forschungsgebiet Aufbereitung Mineralischer Rohstoffe (AMR) der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule RWTH Aachen
- Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik der TU Clausthal
- Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik der TU Bergakademie Freiberg
- Department of Earth and Environmental Sciences der Jacobs University Bremen.

AUFBEREITUNG UND METALLURGISCHE VERARBEITUNG VON TIEFSEE-MASSIVSULFIDEN

Für Massivsulfiderze gibt es bereits eine gängige Aufbereitungspraxis, welche auf Erzkonzentrate aus Landlagerstätten angewendet wird. Die am Meeresboden auftretenden Massivsulfide können sich allerdings hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von diesen unterscheiden (z. B. Oxidation, Spurenmittelkonzentrationen oder die physischen Eigenschaften). Zur Ermittlung der Wirtschaftlichkeit eines

zukünftigen Abbaus von polymetallischen Sulfiden im deutschen Lizenzgebiet als Metallrohstoff ist es erforderlich, den Aufbereitungsprozess zur metallurgischen Gewinnung des Metallinhalts experimentell darzustellen. Zunächst soll versucht werden, etablierte Verfahren wie die pyrometallurgische Kupferextraktion zu realisieren. Im Labormaßstab soll anschließend eine Optimierung der verschiedenen Optionen der Metallextrakti-

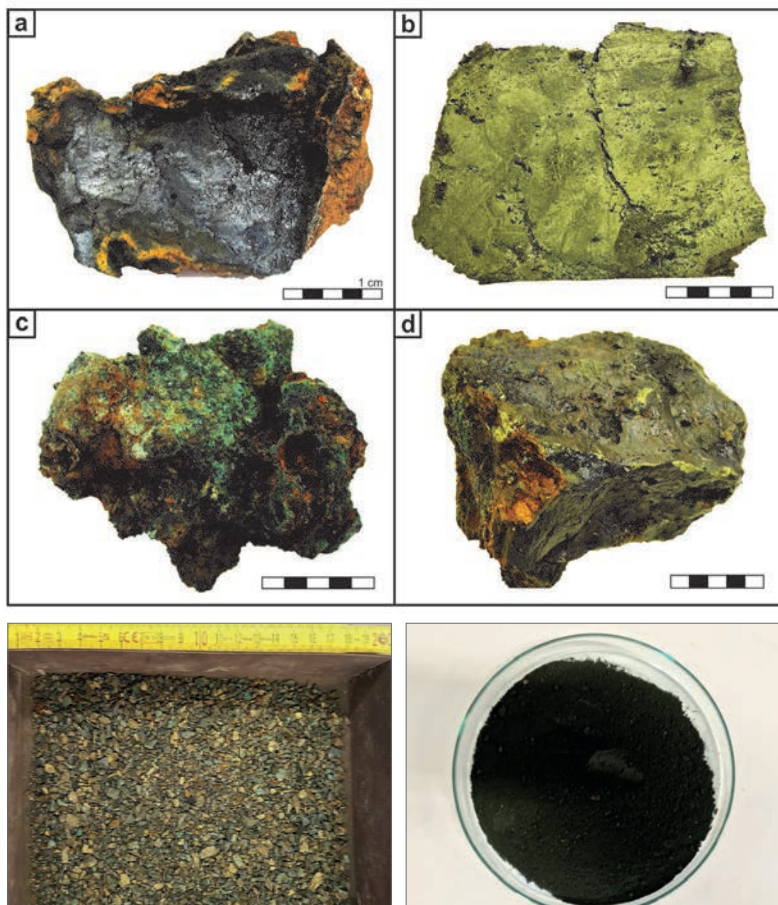


Abb. 2: SMS aus dem Kairei-Hydrothermalfeld im deutschen Lizenzgebiet. Oben: Handstücke aus massivem Chalkopyrit-Erz mit unterschiedlichen Oxidationsstufen. Unten: gebrochenes (<5 mm) Erzmaterial (links) und fein gemahlenes (<100 µm) Chalkopyrit-Konzentrat (rechts).

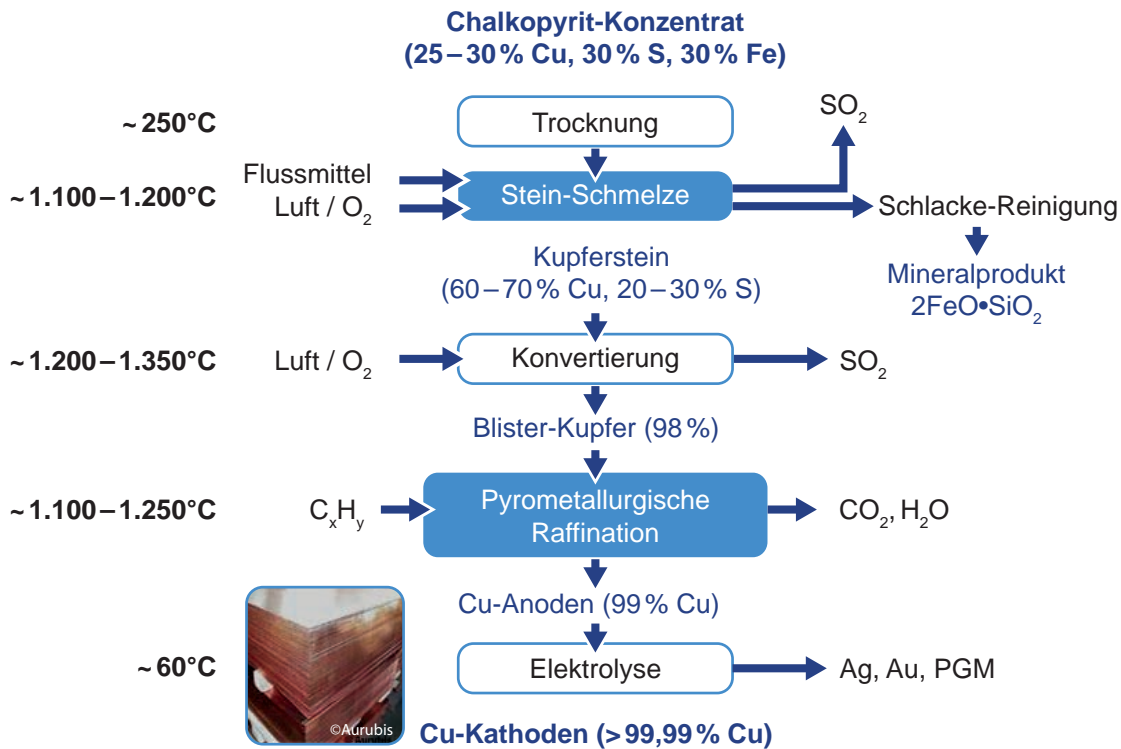


Abb. 3: Fließbild einer pyrometallurgischen Kupfergewinnung.

on sowie die Wertmetallgewinnung durch hydrometallurgische Verfahren durch praktische Versuche ermittelt werden.

Ziel einer ersten Studie ist die Untersuchung einer möglichen Übertragbarkeit existierender metallurgischer und aufbereitungstechnischer Methoden auf die marinen Sulfiderze (SMS – Seafloor-Massive-Sulfides). Dazu wurden Anteile einer Großprobe aus dem Umfeld des Kairei-Hydrothermalfeldes (Abb. 2) exemplarisch metallurgisch verarbeitet. Bei dem Ausgangsmaterial handelt es sich um ein sehr hochkonzentriertes Chalkopyrit-Erz (bis 95 vol.-% CuFeS₂).

Die pyrometallurgische Route, die beispielhaft auf die Kairei-Probe aus dem deutschen Lizenzgebiet angewendet wurde, verfolgt das Ziel, einen für die Kupfer-Elektrolyse geeigneten Ausgangsstoff mit einem Kupfergehalt von > 96 Gew.-% herzustellen. Die Gewinnung von Kupfer aus Chalkopyrit-Konzentrat erfolgt durch die pyrometallurgische Bearbeitung mit anschließender Raffination mittels Elektrolyse. So gewonnenes Kathodenkupfer ist das Vorprodukt zahlreicher industrieller Anwendungen, bspw. für Kupferkabel, Messing- & Bronzelegierungen, Kupferrohre und -profile. Kathoden werden zudem (in verschiedenen Qualitäten) an den weltweiten Metallbörsen (z. B. London Metal Exchange – LME) gehandelt.

Abbildung 3 zeigt das Fließbild einer klassischen pyrometallurgischen Gewinnung von Kupfer aus Chalkopyrit-Erzen beziehungsweise einem Kupfererz-Konzentrat. Dieses Verfahren wird industriell beispielsweise von der Firma Aurubis eingesetzt.

Steinschmelze

Nach der Trocknung erfolgt das sogenannte Steinschmelzen mit dem Ziel, das Chalkopyrit-Erz in einen flüssigen sulfidischen Kupferstein zu überführen, dessen Kupfergehalt zwischen 60 und 70 % liegt. Hierfür wird der Eisenanteil des Erzes weitgehend verschlackt und abgetrennt. Der Schwefelanteil wird meist durch sogenannte Röstung ausgetragen. Rösten bedeutet in der Metallurgie die Umwandlung

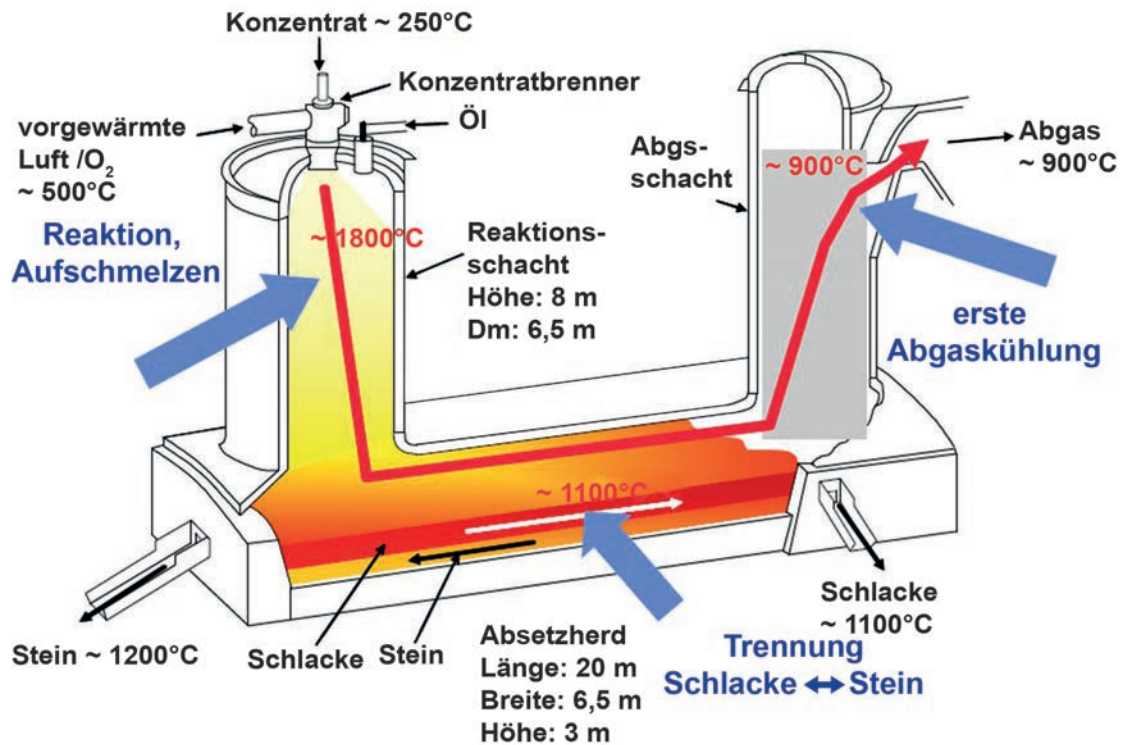


Abb. 4: Schematische Darstellung eines Outokumpu-Ofens für Kupferkonzentrat (Grafik: RWTH Aachen).

von schwefel- und arsenhaltigen Erzen zu Oxiden durch Erhitzen auf 500 bis 1.100°C unter Luftzufuhr. Dieses Verfahren wird durchgeführt, da die Reduktion von Metallsulfiden mittels Kohlenstoff oder anderer Reduktionsmittel aus technischer und wirtschaftlicher Sicht nicht sinnvoll durchzuführen ist. Nebenprodukte des Steinschmelzens sind eine möglichst kupferarme Schlacke sowie Flugstaub und ein stark mit Schwefeldioxid angereichertes Abgas. Der Flugstaub enthält hohe Kupferanteile und wird dementsprechend mittels Filtern aus dem Abgasstrom entfernt und danach wieder in den Ofen zurückgeführt. Das Schwefeldioxid kann als Kalziumsulfat in der Bauindustrie Verwendung finden. Der Prozess des Steinschmelzens findet im sogenannten Outokumpu-Verfahren in gleichnamigen Öfen statt (Abb. 4).

Konvertierung

Da der Kupferstein noch Verunreinigungen bis zu einem Gehalt von vierzig Prozent aufweist, stellt ein Konvertierungsprozess den nächsten Schritt in der Kupfergewinnung dar. Dabei erfolgt das gezielte Einblasen von Sauerstoff in die Steinphase, um die unedlen Begleitelemente, insbesondere Eisen, zu verschlacken und den restlichen Schwefel zu entfernen (Abb. 5). Häufig kommt hier ein mehrstufiger Prozess zum Einsatz, um eine wertmetallreiche Schlacke zu erhalten, die anschließend in einem ei-

genen Aggregat aufgearbeitet wird. Endprodukt des Konvertierungsprozesses stellt das sogenannte Blisterkupfer mit 96 bis 98 % Kupfer dar.

In der ersten Stufe, dem sogenannten „Slag Blow“, werden das Eisen und ein Teil des Schwefels oxidiert und in eine Schlacke bzw. in Schwefeldioxid überführt. In der zweiten Prozessstufe, dem „Copper Blow“, wird der restliche Schwefel fast vollständig aus der Kupferphase entfernt. Beim „Slag Blow“ werden dem Kupferstein die Restschlacke aus dem zweiten Prozessschritt sowie mit Sauerstoff angereicherte Luft und Schlackenbildner, die den Angriff der Schlacke auf den Ofen reduzieren sollen, zugegeben. Die Konvertierung findet in drehbar gelagerten Öfen statt. Dies ist wichtig, da der Sauerstoff ausschließlich in die Steinphase geblasen wird. Die Schlacke würde anderenfalls einfrieren, da sich hochschmelzende Eisenoxidverbindungen bilden können. Die Metallphase würde oxidieren und aufgrund höherer Schmelzpunkte des Oxids ebenfalls einfrieren.

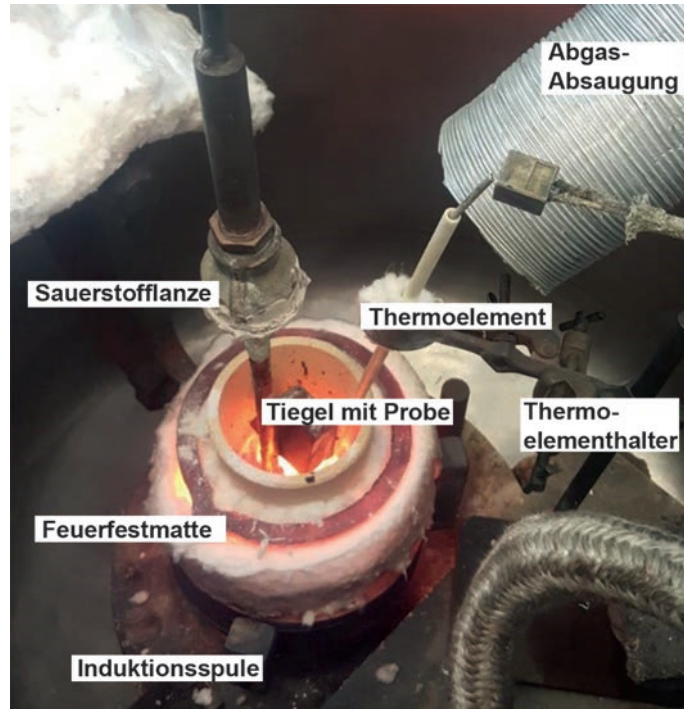


Abb. 5: Versuchsaufbau zum Schmelzen und Einblasen von Sauerstoff im Labormaßstab am IME.

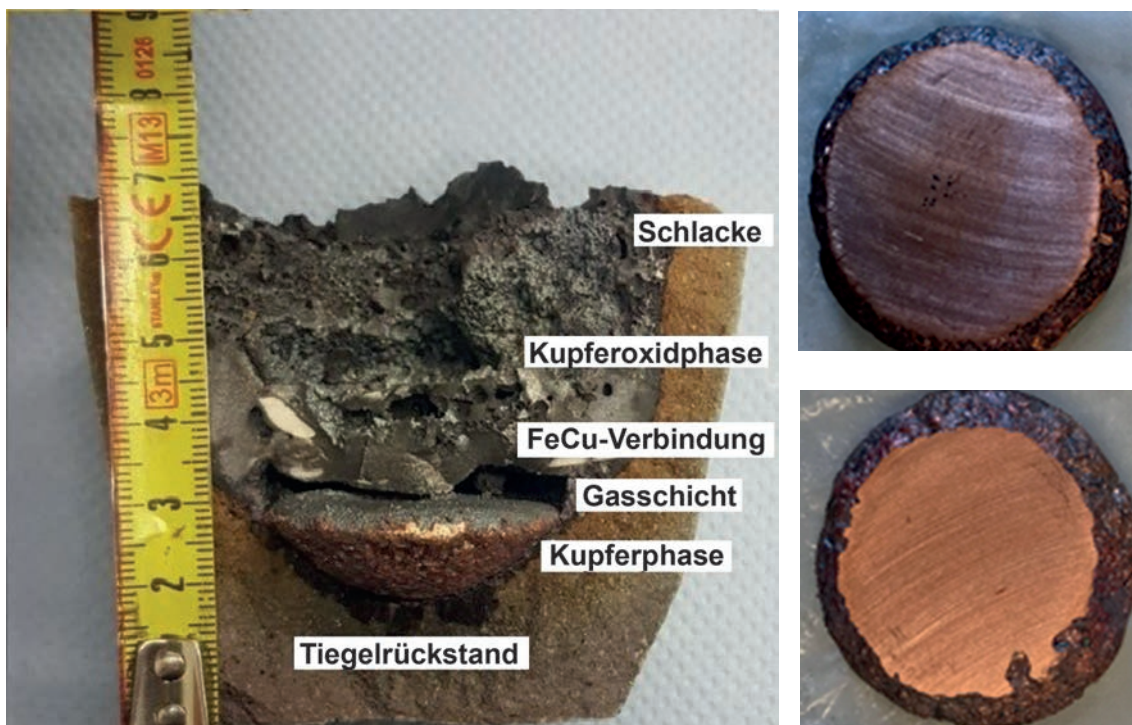


Abb. 6: Aufgebrochener Tiegel nach der Konvertierung (links) und erfolgreich erzeugte Kupferphasen (rechts).

25. JAHRESTAGUNG DER INTERNATIONALEN MEERESBODENBEHÖRDE (IMB)

Die Jahrestagung 2019 der IMB in Kingston/Jamaika, zugleich das 25-jährige Jubiläum seit der Gründung 1994, war in zwei Teile gegliedert. Vom 25.2. bis 1.3. und vom 15.7. bis 19.7.2019 tagte der Rat und vom 22.7. bis 26.7.2019 die Versammlung. Unmittelbar vor den beiden Ratssitzungen hatte sich jeweils eine Arbeitsgruppe zur Diskussion des Finanzmodells für den Abbau getroffen. Den Schwerpunkt aller Beratungen im Frühjahr und Sommer bildete wie im Vorjahr der Entwurf der Regularien für den Abbau mineralischer Ressourcen in der Tiefsee (Abbauregularien), der mittlerweile in der dritten Entwurfsfassung vorliegt (<https://www.isa.org.jm/document/isba25cwp1-0>). Auch wenn noch zentrale rechtsverbindliche Instrumente des Umweltschutzes fehlen, wird der aktuelle Text hinsichtlich Struktur und Inhalt allgemein als gute Basis für die nun folgende detaillierte Ausarbeitung der einzelnen Regularien gewertet. Während der 25. Sitzungsperiode wurden jedoch keine wesentlichen Fortschritte erzielt, so dass die ursprünglich geplante Annahme des Regelwerkes im Juli 2020 zunehmend unrealistisch erscheint. Vor der Annahme müssen zudem noch „Standards“ und „Guidelines“ zum Schutz der Meeresumwelt und der Biodiversität entwickelt werden, die nach Dringlichkeit auf Grundlage der Ergebnisse eines Workshops in Pretoria im Mai 2019 sortiert wurden. Hinsichtlich des Finanzmodells wurde die im ersten Teil der Jahrestagung sehr sachliche und zielorientierte Debatte während des zweiten Teils zunehmend durch politische Fragen zur Verteilung der erwarteten zukünftigen Einnahmen dominiert. Ein weiteres Diskussionsthema war die Operationalisierung der „Enterprise“ der IMB, zu der eine Studie angefertigt wurde. Die „Enterprise“ ist das (noch nicht gegründete) Organ der IMB, das sich in Form eines Joint Ventures mit einem Kontraktor am Abbau der im Gebiet gewonnen Rohstoffe beteiligen kann. Weiterhin wurde während der 25. Sitzungsperiode das Datenmanagementsystem „DeepDATA“ der IMB für die Öffentlichkeit freigeschaltet. In dieser Datenbank sollen die Lizenznehmer in Zukunft ihre Daten zur Umwelt ablegen. Die IMB hat auf Basis des Beschlusses im Juli außerdem den 30. Explorationsvertrag mit der chinesischen Beijing Pioneer Hi-Tech Development Corporation zur Erkundung von Manganknollen im Westpazifik abgeschlossen.

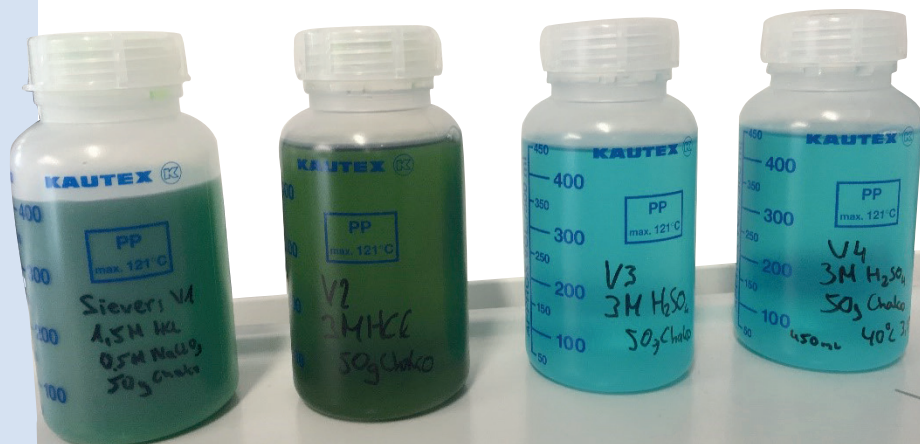
Der so gewonnene Kupferstein wird in einer weiteren Versuchsreihe weiter verblasen. Hierzu wird der Kupferstein wiederum eingeschmolzen und mit SiO_2 als Schlackenbildner und O_2 -Einblasen durch die Keramiklanze vom Eisen und Schwefel befreit. Durch starkes Überhitzen ($\sim 1450^\circ\text{C}$) und eine Maßstabsverkleinerung (lediglich 500 g Stein je Versuch) konnten zwei erfolgreiche Versuche erfolgen. Das Ergebnis ist in Abbildung 6 dargestellt.

Durch die starke Oxidation kommt es allerdings zu starken Kupferverlusten und zur Bildung einer Kupfereisenphase mit potenziell hohen Spurenmetallkonzentrationen. Die Metallphasen im Fall des Kairei-Erzes bestehen jedoch aus nahezu reinem Kupfer und entsprechen hiermit einem industriellen Anodenkupfer mit sehr hoher Qualität. Dies ist auf das reine, fast monomineralische Ausgangserz zurückzuführen.

Ausblick: Hydrometallurgische Verarbeitung von Massivsulfiden

SMS können experimentell auch hydrometallurgisch verarbeitet werden, jedoch ist die hydrometallurgische Verarbeitung von schwefelhaltigen Kupfermineralen nicht Stand der industriellen Technik und wird großtechnisch nicht umgesetzt, da das pyrometallurgische Verfahren zumindest im Bereich der Chalkopyrit-Verarbeitung viele Vorteile bietet. Hydrometallurgische Verfahren werden jedoch zur Verwertung oxidischer Kupfererze vielfach verwendet, da sich diese nicht oder nur schwer pyrometallurgisch verarbeiten lassen. Dennoch sind in der Ver-

Abb. 7: Gewonnene Laugen der durchgeführten Versuchsreihe.



gangenheit aufgrund der SO_2 - und Energieintensitäts-Problematik bei der Pyro-Route immer wieder auch hydrometallurgische Verfahren in der Forschung entwickelt worden.

Zum jetzigen Zeitpunkt konnten mit den Kairei-Erzen Laugungsversuche durchgeführt werden, die aber noch nicht vollständig ausgewertet sind. Die Laugen der Versuchsreihe sind in Abbildung 7 zu sehen. Als Säuren wurden Salz- und Schwefelsäure verwendet.

Die nächsten Schritte zur Laugenreinigung hängen stark von den gelösten Verunreinigungen ab. Eine Lösungsextraktion mit organischem Extraktionsmittel für Kupfer (bspw. LIX oder Kelex) könnte erfolgreich sein, wenn die Verunreinigungen gering sind. Dies muss allerdings in mehreren Stufen durchgeführt werden, da die Kupferkonzentration ebenfalls erhöht werden muss, um Kupfer in einer Gewinnungselektrolyse kathodisch abzuscheiden. Diese Versuche werden in den kommenden Monaten durchgeführt.

AUFBEREITUNG UND METALLURGISCHE VERARBEITUNG VON MANGANKNOLLEN

Manganknollen bestehen aus fein miteinander verwachsenen Manganoxiden und Eisenoxihydroxiden (Abb. 8), wobei die Manganoxide die Hauptwertträger für die Zielmetalle Kobalt, Nickel, Kupfer und Molybdän sind (für die Gehalte siehe Tabelle 1). Es gibt keinen Rohstoff aus terrestrischen Lagerstätten, der ähnlich aufgebaut ist wie die Manganknollen. Daher müssen Verfahren zu deren Aufbereitung und zur Extraktion der Metalle von Grund auf neu erarbeitet werden. Zu diesem Zwecke kooperiert die BGR seit 2012 mit den in der Einleitung des Newsletters genannten wissenschaftlichen Instituten.

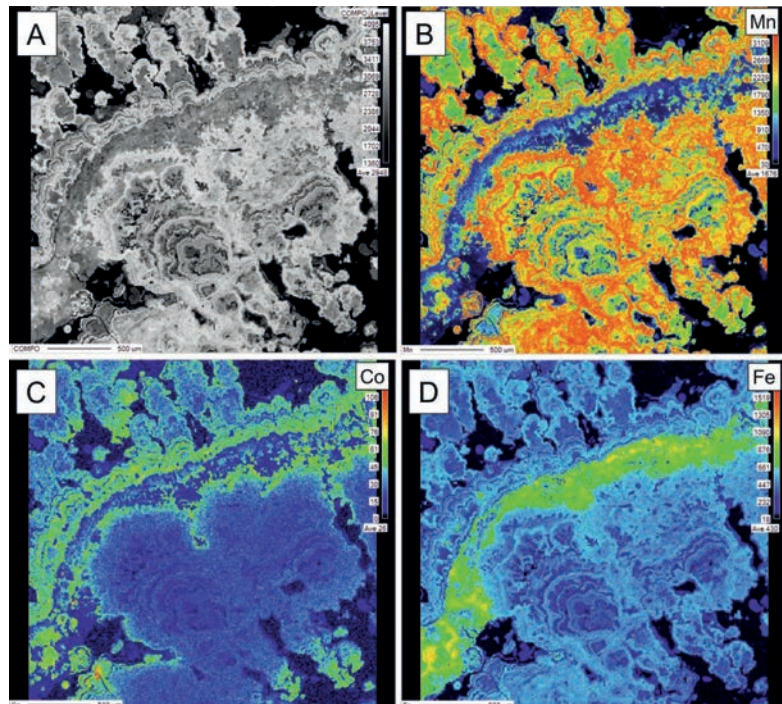


Abb. 8: Das Elementmapping mittels Elektronenstrahlmikrosonde zeigt den lagigen Aufbau der Manganknollen sowie die Bindung der Metalle an bestimmte Lagentypen. (A) Rückstreuelektronenbild einer Manganknolle. (B), (C) Mangan- und kobaltreiche diagenetische Lagen. (D) Eisenreiche, hydrogenetische Lage (Aus WEGORZEWSKI et al., 2017).

Tababelle 1: Durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Manganknollen des deutschen Lizenzgebietes (N~ 870).

	Mn	Ni	Cu	Co	Mo	Fe	Si	Al	Mg	Ca	SEY*	Li	Zr	Pb
Gew. %	30,8	1,4	1,2	0,17	0,06	6,2	6,1	2,4	1,9	1,7	0,07	0,01	0,03	0,04

* SEY= Seltene Erden Elemente und Yttrium

Aufbereitung

Unter der Aufbereitung von Manganknollen wird hier die mechanische Zerkleinerung und die folgende Anreicherung von Zielmetallen verstanden. Ziel ist die Verkleinerung des Massenstroms bei gleichzeitiger Voranreicherung der Wertmetalle, um die nachfolgenden metallurgischen Verfahren finanziell, technisch und energetisch günstiger zu gestalten.

Manganknollen bestehen aus sog. diagenetischen, poröseren, manganreicheren Schichten mit hohen Nickel-, Kupfer- und Molybdänanteilen und den sog. hydrogenetischen, dichteren, eisenreicheren Lagen mit erhöhten Kobaltgehalten. Ein Ziel dieser Untersuchungen war es, die diagenetischen von den hydrogenetischen Lagen zu trennen. Dafür wurden Erkenntnisse über die Bruchfestigkeit und das Zerkleinerungsverhalten der Manganknollen im Rahmen einer Masterarbeit an der TU BA Freiberg erarbeitet (A. HIRTE, 2013). Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die noch feuchten Knollen am effektivsten mit einem Prallzerkleinerer (z. B. mittels Hammerbecher) vorzerkleinert und mittels Planeten- oder Rührwerksmühle feinerzkleinert werden können (Abb.9). Zielpartikelgrößen $< 10 \mu\text{m}$ lassen sich so problemlos erreichen, wobei Mahldauer und Partikelgröße nahezu linear voneinander abhängig sind. Eine Trennung zwischen den manganreichen, porösen Lagen und den eisenreichen, dichten Lagen war jedoch nicht möglich.

Alternativ wurde daher eine thermische Vorbehandlung der Knollen mit anschließender Wertstoffanreicherung untersucht. Am Lehr- und Forschungsgebiet „Aufbereitung Mineralischer Rohstoffe“ (AMR) der RWTH Aachen wurde den Manganknollen verschiedene Mengen an Quarz und Schwefel zugegeben, allen Proben wurden variierende Mengen an Koks als Reduktionsmittel zugegeben. Diese Gemische wurden auf Temperaturen zwischen 800°C und 1350°C erhitzt. Die Ergebnisse wurden hinsichtlich der Bildung von wertmetallangereicherten Partikeln, deren Größe und Häufigkeit untersucht. Schließlich wurde versucht, die Partikel mittels Flotation von der Matrix zu trennen und anzureichern (siehe WEGORZEWSKI et al., 2018).

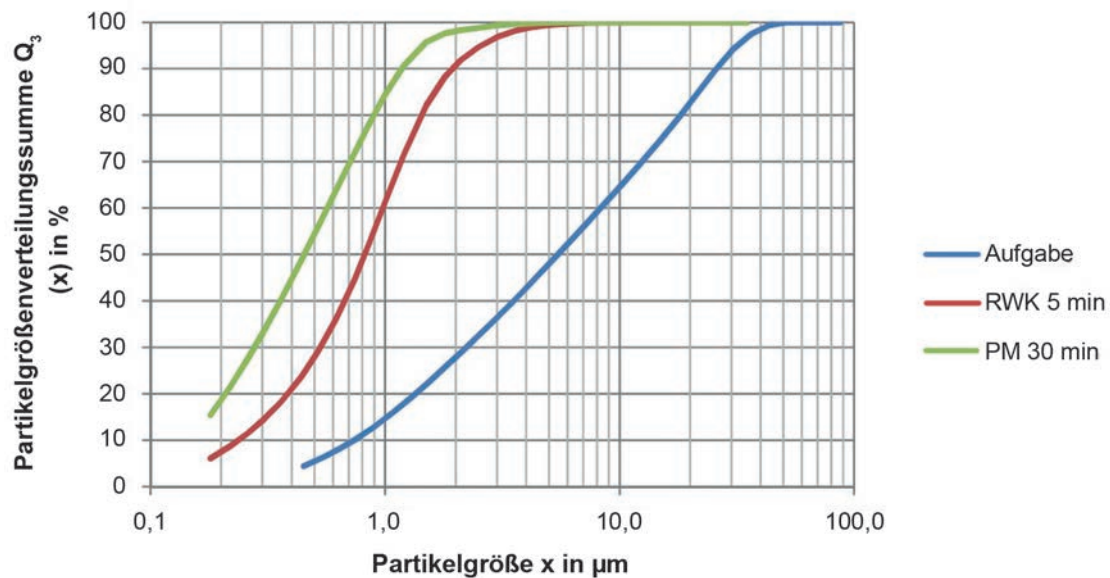


Abb. 9: Vergleich der Partikelgrößenverteilungen der Versuche an der Planetenmühle (PM)- und der Rührwerkskugelmühle (RWK) zur Feinmahlung von Manganknollen (Hirte, 2013).

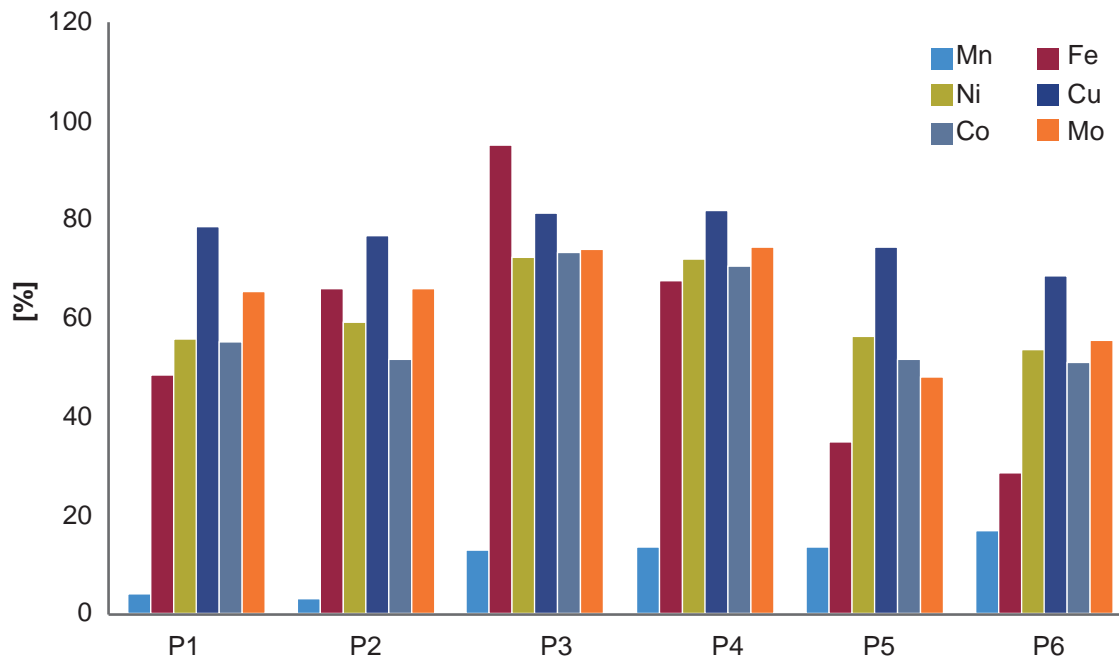


Abb. 10: Metallisierungsgrad verschiedener thermisch vorbehandelter Manganknollen (Wegorzewski et al., 2018).

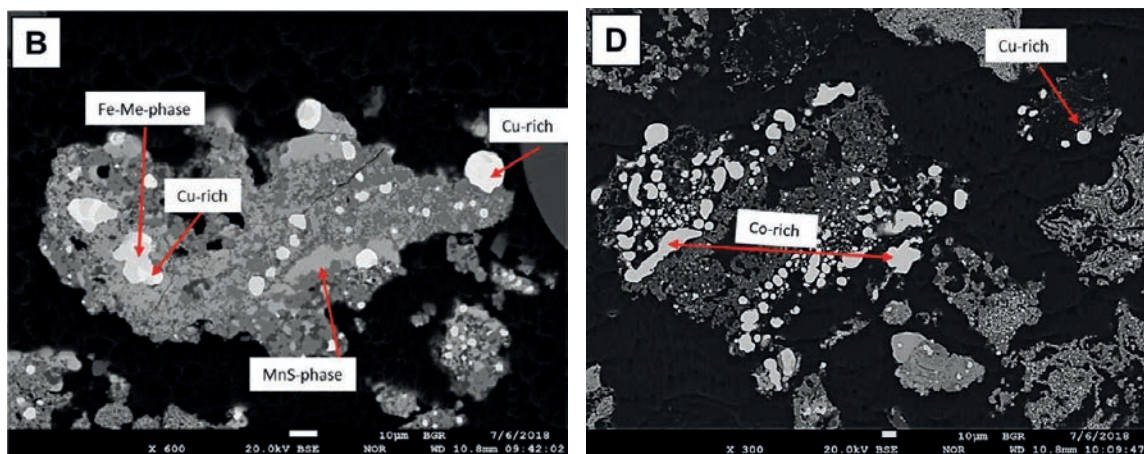


Abb. 11: Detailaufnahmen von metallreichen Partikeln in einer Manganknolle nach thermischer Vorbehandlung. Man beachte die geringe Größe der Partikel (Rückstreuerelektronen-Bilder; WEGORZEWSKI et al., 2018).

Durch die thermische Vorbehandlung konnten sowohl Metallpartikel als auch wertstofftragende sulfidische Minerale erzeugt werden. Der Metallisierungsgrad der einzelnen Zielmetalle, d. h. die prozentuale Anreicherung in Metall- oder Metallsulfidpartikeln, liegt zwischen ca. 50 % und 80 %. Der Median der erzeugten Partikelgrößen liegt größtenteils in einem Bereich von 5 µm (siehe Abb. 10 und 11). Allerdings ergaben die Flotationsversuche keine positiven Resultate, was an der geringen Partikelgröße, den sehr unterschiedlichen Partikelzusammensetzungen und dem verwendeten Flotationsschema liegt. Hier gibt es noch erhebliches Optimierungspotenzial.

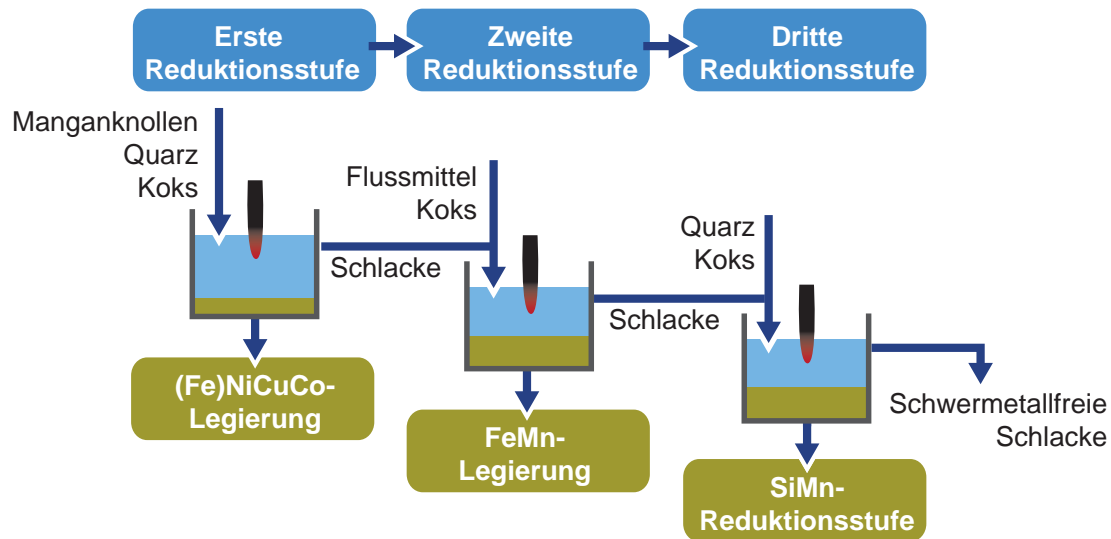


Abb. 12: Prinzipielles Fließschema zur metallurgischen Verarbeitung von Manganknollen.

SONNE-EXPEDITION SO-268

Im Rahmen des europäischen Projektes MiningImpact¹ (Joint Programming Initiative – Oceans) fand zwischen Februar und Mai 2019 die Forschungsfahrt SO-268 mit dem Forschungsschiff Sonne im Nordost-Pazifik statt, mit Beteiligung der BGR auf dem zweiten Fahrabschnitt. MiningImpact setzt sich aus einem multinationalen, interdisziplinären Konsortium mit 30 Partnern aus 9 europäischen Ländern sowie der internationalen Meeresbodenbehörde zusammen und wurde initiiert, um wissenschaftlich unabhängig die Umweltauswirkungen des ersten industrienahen Tests eines Manganknollen-Kollektorsystems der belgischen Firma DEME-GSR in der Clarion-Clipperton-Zone zu untersuchen. Im Fokus der wissenschaftlichen Untersuchungen stehen die zeitliche und räumliche Erfassung und die Quantifizierung der durch den Kollektor erzeugten Sedimentwolke, das Ausmaß der Sedimentablagerung am Meeresboden sowie die damit induzierten Effekte auf das abyssale Ökosystem. Die Durchführung des Tests wurde für April 2019 im deutschen sowie im belgischen Manganknollen-Lizenzgebiet geplant, dabei sollten auf einer Fläche von je 0,1 km² Manganknollen am Meeresboden einsammelt werden. Aufgrund technischer Probleme am Versorgungskabel musste der Kollektortest

¹ <https://miningimpact.geomar.de/>

Metallurgische Verarbeitung

Aufgrund der geringen Erfolge bei der konventionellen Aufbereitung der Manganknollen wird nach aktuellem Stand davon ausgegangen, dass die oxidische Matrix der Knollen vollständig aufgeschlossen werden muss, um die darin enthaltenen Wertmetalle separieren zu können. Dies kann entweder pyrometallurgisch erfolgen, also durch vollständiges Aufschmelzen der Knollen bei 1400°C bis 1500°C, hydrometallurgisch, d. h. durch Auflösen der Knollen in Schwefel-, Salzsäure-, Ammoniumsulfat- oder karbonatischer Lösung oder biohydrometallurgisch durch bakterielle Aktivität. Welche Prozessroute sich schließlich durchsetzen wird oder ob verschiedene Routen parallel betrieben werden, lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt nicht sagen. Jeder dieser Ansätze hat Vor- und Nachteile, die technischer, ökologischer und ökonomischer Natur sind. Fakt ist jedoch, dass neben der Wirtschaftlichkeit der Metallurgie auch die öffentliche Akzeptanz eine entscheidende Rolle spielt. Beides kann nur erreicht werden, wenn der Abraum der Manganknollenverarbeitung möglichst gering gehalten wird oder im Idealfall kein Abraum anfällt, wenn die ökologischen Kosten klein sind, genutzte Reagenzien recycelt werden können und die Investitions- und laufenden Kosten jenen bereits existierender Anlagen ähnlich sind.

Die BGR hat sich nach den verschiedenen Voruntersuchungen gemeinsam mit ihren Partnern zu einer kombinierten pyrometallurgisch-hydrometallurgischen Verarbeitung

der Knollen entschlossen (Abb. 12). Dabei werden die lediglich grob gebrochenen Knollen zunächst bei ca. 800°C in einem Drehrohr getrocknet und vorreduziert. Anschließend werden sie bei ca. 1450°C unter Zugabe von Fluß- und Reduktionsmitteln in einem Elektrolichtbogenofen vollständig eingeschmolzen. Bei diesen Temperaturen werden die Zielmetalle Kobalt, Kupfer, Nickel und Molybdän zu nahezu 100 % reduziert (sowie ein Teil des Eisens) und in einer flüssigen Metallphase angereichert. Das Mangan sowie alle silikatischen Phasen verbleiben in der Schlackephase. Die flüssige Metallphase mit den Zielmetallen kann dann von der flüssigen Schlackephase aufgrund ihrer höheren Dichte einfach getrennt werden. In einem Konvertierungsschritt wird das Eisen entfernt und die Metalle entweder in eine Metalllegierung (als Granulat <~ 1 cm oder verdüst zu Pulver mit <~ 5 mm Korngröße) oder in eine Steinphase (Metallsulfid) überführt (SOMMERFELD et al., 2018). Bezogen auf die chargierten Manganknollen beträgt der Masseanteil der Metalllegierung noch 4,5 % und stellt somit eine erhebliche Reduzierung des Massestroms für die nachfolgende hydrometallurgische Weiterverarbeitung dar. Letztere erfolgt konventionell über die Lösung der Metallphase mittels Drucklaugung sowie nachgeschalteter Eisenentfernung (z. B. Eisenfällung als Goethit) und schrittweiser Separation der Zielmetalle über Solventextraktion, Gewinnungselektrolyse und Präzipitation. Die Metalllegierung bzw. die Steinphase nach der Konvertierung stellen allerdings bereits verkaufsfähige Produkte dar.

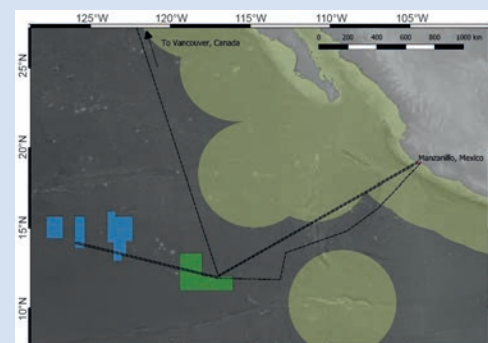
Die im ersten Schmelzschrift produzierte Schlacke enthält ca. 49 Gew.-% MnO und ist manganreichen Primärerzen ähnlich (z. B. aus der Lagerstätte Comilog, Gabun). Durch weiteres Aufschmelzen der Schlacke bei zunächst ca. 1550°C und später bei 1650°C unter Zugabe zusätzlicher Flussmittel kann Ferromangan und Silicomangan zur Verwendung in der Stahlindustrie hergestellt werden. Da die verbleibende Restschlacke frei von toxischen Substanzen sowie chemisch und mineralogisch stabil ist, könnte sie z. B. als Zementzusatz, als Bau- oder Füllstoff Verwendung finden.

Der Vorteil der skizzierten Verhüttung der Manganknollen besteht vor allem darin, dass für alle Prozessschritte bewährte Verfahren genutzt werden können, die bereits in der großtechnischen Anwendung sind. Der Nachteil liegt im hohen Energiebedarf sowie dem großen CO₂-Fußabdruck aufgrund der Nutzung von Kohlenstoff als Reduktionsmittel. Diese Nachteile könnten durch Nutzung

jedoch im März 2019 durch DEME-GSR abgesagt werden ².

Ursprünglich dazu geplant, diesen Test wissenschaftlich zu begleiten, wurde die Fahrt SO-268 nun dazu genutzt, umfangreiche Umwelthintergrunddaten in den beiden Lizenzgebieten zu erheben und Geräte, Technologien und Strategien zum Umweltmonitoring zukünftiger Tiefseebergbauaktivitäten zu testen. Es wurden ozeanographische, biologische, mikrobiologische, biogeochemische und geologische Untersuchungen durchgeführt. So wurde durch den 12-stündigen Einsatz einer Kettensackdredge am Meeresboden eine Sedimentwolke erzeugt und die Ausdehnung des Sediments in der Wassersäule mit einem Netzwerk aus 30 akustischen und optischen Sensoren untersucht. Die erste Auswertung der Ergebnisse bestätigte die Anwendbarkeit und Auslegung der für den Kollektortest geplanten Untersuchungen zur Erfassung, Quantifizierung und Charakterisierung der durch den Kollektor erzeugten Sedimentwolke.

Der Kollektortest wird nun laut Aussagen von DEME-GSR nach Entwicklung eines neuen Versorgungskabels und weiteren Funktionsprüfungen des Kollektors voraussichtlich in Oktober 2020 stattfinden. Eine unabhängige, wissenschaftliche Untersuchung der Umweltauswirkungen ist mit einem gecharterten Schiff der BGR und in enger Zusammenarbeit mit dem MiningImpact Konsortium geplant.



Fahrtverlauf SO268 Leg 2 (30.3.2019 – 27.5.2019). In Grün dargestellt ist das deutsche Lizenzgebiet und in Blau das belgische Lizenzgebiet im Manganknollengürtel des Nordost-Pazifiks. In Gelb dargestellt sind die AWZs von Mexiko und USA.

² <https://www.deme-group.com/gsr/news>

regenerativ erzeugter Energie (Wasserkraft, Windenergie, Solarstrom) und z. B. Wasserstoff als Reduktionsmittel verringert werden.

Das beschriebene Verfahren wurde bis zu einem erweiterten Labormaßstab (20 kg bis 30 kg eingesetzte Manganknollen pro Versuch) entwickelt. Es befindet sich derzeit in einem Demonstrationsversuch im Technikumsmaßstab (Umsatz von 11 Tonnen Manganknollen), der bis Anfang 2021 abgeschlossen werden soll. Ziel dieses Projektes ist es, die Machbarkeit einer großtechnischen Umsetzung des beschriebenen Verfahrens nachzuweisen sowie ökonomische Parameter zur Bewertung seiner Wirtschaftlichkeit zu gewinnen. Sofern der Nachweis der Machbarkeit und Wirtschaftlichkeit gelingt, wäre der Bau einer Pilotanlage der nächste Schritt.

Spurenmehalle in Manganknollen

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass neben den Hauptmetallen auch wirtschaftlich interessante Spurenmehalle in den Manganknollen enthalten sind. Dazu zählen zum Beispiel die Seltenen Erden Elemente (SEY), Lithium, Zirkon und Blei, wobei insbesondere die SEY und Lithium im Rahmen der Energiewende und der Elektromobilität als besonders wichtig anzusehen sind. Diese Elemente werden mit dem oben beschriebenen Verfahren nicht gewonnen. Daher wurde in Zusammenarbeit mit der Jacobs University Bremen untersucht, ob die Metalle unter Verwendung von organischen Komplexbildnern (z. B. mit der Siderophore Desferrioxamine B – DFOB) selektiv aus den Manganknollen mobilisiert werden können, bevor die Knollen aufgeschmolzen werden. DFOB ist ein organisches Molekül, das von Pflanzen, Pilzen und Bakterien produziert wird und sehr selektiv Eisen und andere drei- bis vierwertige Kationen binden kann. Es wurde getestet, ob DFOB auch die Seltenen Erden Elemente, Zirkon und Blei selektiv aus den Knollen mobilisieren kann. Leider konnten die Experimente diesen Ansatz zur Extraktion nicht bestätigen. DFOB hat jedoch Lithium mit bis zu 66 % und Molybdän mit bis zu 30 % selektiv aus den Knollen gelöst. Andere organische Komplexbildner wie z. B. sog. Rhamnolipide und Polyoxometallate wurden ebenfalls getestet, aber auch damit war eine selektive Lösung von Metallen aus den Manganknollen nicht möglich.

TERMINE • TAGUNGEN • WORKSHOPS

12.02. – 14.02.2020

The First International Conference in South East Asia on the Future of Maritime Technology & Use of the Sea. (Pattaya/Thailand): SEA the Future 2020. <http://www.sea-future.com/>

16.02. – 21.02.2020

(Bremen) Winter School: Ocean Governance for Sustainable Marine Ecosystems. <http://www.interridge.org/node/17895>

17.02. – 21.02.2020:

Jahrestagung der Internationalen Meeresbodenbehörde (IMB), Teil 1, Rat.

22.04. – 23.04.2020

(BGR Hannover): 4th Symposium on Massive Sulphide and Manganese Nodule Exploration at BGR.

06.07. – 10.07.2020:

(Freiberg/Sa.) EIT Raw Materials International Summer School: "From dredging to deep-sea mining". Technical University Freiberg (Termin ist vorläufig).

20.07. – 31.07.2020:

Jahrestagung der IMB, Teil 2, Rat und Versammlung.

Herbst 2020

Explorationsfahrt MAN-GAN2020: Umweltuntersuchungen im Rahmen eines Kollektorkomponententests

September 2020: 49th Underwater Mining Conference 2020, Florida, USA.

10.10. – 29.11.2020:

Explorationsfahrt INDEX2020 Polymetallische Sulfide – Indischer Ozean.

REFERENZEN UND LINKS

HIRTE, A. (2013): Zerkleinerungsuntersuchungen an Manganknollen. Masterarbeit TU Bergakademie Freiberg, 98 S.

SOMMERFELD, M., D. FRIEDMANN, T. KUHN, B. FRIEDRICH (2018): "Zero-Waste": A sustainable approach on pyrometallurgical processing of manganese nodule slags. *Minerals*, 8, 544, doi:10.3390/min8120544.

SOMMERFELD, M., FRIEDMANN, D., FRIEDRICH, B., SCHWARZ-SCHAMPERA, U. (2019): Mineralogical Characterization and Metallurgical Processing of Seafloor Massive Sulphides from the German License Area in the Indian Ocean. Proceedings of the 58th Conference of Metallurgists Hosting Copper 2019 (COM 2019), August 19 - 21, 2019 Vancouver, Canada

WEGORZEWSKI, A., HELLER, C., KUHN, T. (2017): SO₂-Der Einfluss von vergrabenen Manganknollen auf die Mobilität von Metallen in Tiefseesedimenten. Sonne-Statusseminar 2017, Oldenburg, S. 138-142.

WEGORZEWSKI, A., KÖPCKE, M., KUHN, T., SITNIKOVA, M.A., WOTRUBA, H. (2018): Thermal pre-treatment of polymetallic nodules to create metal (Ni, Cu, Co)-rich individual particles for further processing. *Minerals*, 8, 523, doi:10.3390/min8110523.

IMPRESSUM

Herausgeber:

© **Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, November 2019**

B1.2 Geologie der mineralischen Rohstoffe

B1.4 Marine Rohstofferkundung

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR)

Stilleweg 2 • 30655 Hannover

E-Mail: mineralische-rohstoffe@bgr.de

www.bgr.bund.de