



**David Friedmann**

**Zero-Waste Processing  
of Polymetallic Deep-Sea  
Nodules from the German  
License for Complete  
Manganese Recovery**

**IME**  
DIE METALLURGEN

**RWTHAACHEN  
UNIVERSITY**

**“Zero-Waste Processing of Polymetallic Deep-Sea Nodules from the  
German License for Complete Manganese Recovery”**

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der  
Rheinisch - Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Ingenieurwissenschaften**

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**David Friedmann, M.Sc. RWTH**

aus Essen

**Berichter:** Herr Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Bernd Friedrich  
Frau Prof. Dr.-Ing. Gabriella Tranell  
Herr Prof. Ari Jokilaakso

Tag der mündlichen Prüfung: 09.04.2021



Schriftenreihe des IME

Band 73

**David Friedmann**

**Zero-Waste Processing of Polymetallic  
Deep-Sea Nodules from the German License  
for Complete Manganese Recovery**

Shaker Verlag  
Düren 2021

**Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2021)

Copyright Shaker Verlag 2021

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-8047-6

ISSN 1610-0727

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • e-mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## **Danke!**

Die Zeit an der RWTH und insbesondere am IME und der Intzestraße in Aachen war für mich geprägt von intensiven Freundschaften, langen Nächten in der Hochschule und sehr viel Spaß (sowohl bei der Arbeit als auch drumherum). Ich bin äußerst froh und privilegiert, dass mir die Möglichkeit geboten wurde praxisnahe und angewandte pyrometallurgische Forschung zu betreiben. Auch wenn die Bürokratie einer deutschen Hochschule mich oft zur Verzweiflung getrieben hat, blicke ich auf fünf unvergessliche Jahre am IME und insgesamt 11 wundervolle Jahre in der Karlsstadt zurück. Ich werde mich der Stadt und der Uni immer verbunden fühlen.

Mein erster Dank gilt meiner Familie. Meine Eltern, Eva und Peter, haben mich seit meinem ersten Tag im Studium unaufhaltsam unterstützt und mir alle Freiheiten geboten. Ich kann euch nicht oft genug danken! Ich bin stolz auf meine kleinen Schwestern, Lea und Sara, die ihren eigenen Weg im Leben gehen und dabei unglaublich erfolgreich sind. Ich wünsche euch alles Glück der Welt!

Danke an all meine Kollegen und Freunde mit denen ich diese wunderbaren Jahre verbringen durfte. Ein besonderer Dank gilt meinen Bürokollegen Florian und Frank; die fachlichen sowie nicht so fachlichen Diskussionen und langen Abende mit euch sind unbezahlbar. Ebenso muss ich Simon, Regina, Daniel, Diana, Janik, Christoph, Martin und Ann-Kathrin erwähnen, ohne euch wäre die Arbeit nur halb so schön gewesen. Immenser Dank gilt ebenso meinen vielen Studenten - Marcus, Tobias, Jan, Leo und Gunnar, um nur Einige zu nennen.

Außerordentlicher Dank gilt natürlich Prof. Friedrich, der die Rahmenbedingungen sowie die fachliche und wissenschaftliche Freiheit für diese Arbeit geboten hat. Genauso dem gesamten Team des IME: insbesondere aus den Schmelzhallen Herrn Klinkenberg, Herrn Leuchter und Chris sowie dem analytischen Labor-Team! Ich danke meinen Prüfenden, Prof. Tranell und Prof. Jokilaakso, die die Arbeit bewertet haben.

Weiterer Dank gilt den Kollegen der BGR; Thomas, Carsten und Anna. Danke, dass eure Arbeit und Forschung diese Dissertation möglich gemacht haben. Es war eine großartige Zusammenarbeit! Ich wünsche euch weiterhin viel Erfolg. Danke an die Forschungs-Kollegen der mineralischen Aufbereitung am AMR; Martin, Klaus und Jutta.

Zusätzlicher Dank meinen langjährigen WG-Freunden! Johannes, Lukas, Jan-Simon, Jenny und Jolle - Ohne euch wären die Jahre in Aachen nicht das, was sie waren! Zugleich meinen Kindheitsfreunden Mathias und Johannes, ihr seid die Besten! Arne, Henning und Eileen, Danke für eure Freundschaft.

Jedoch gilt mein allergrößter Dank der Liebe meines Lebens. Anna, ohne dich wäre all dies niemals möglich gewesen. Jeden Tag zeigst du mir, dass es besser ist, gemeinsam durchs Leben zu gehen. Gemeinsam haben wir viel erlebt, viel gesehen, uns fachlich unterstützt und sind glücklich geworden. Du hältst mir immer den Rücken frei. Danke auch deiner tollen Familie. Ich weiß, dass ich mich uneingeschränkt auf dich und euch verlassen kann. Danke, dass du immer da bist. Ich hab dich lieb...

### **Eigene Publikationen**

Diese Dissertation umfasst meine eigene Forschungsarbeit, die in mehr als vier Jahren am Institut für Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling (IME) der RWTH Aachen University durchgeführt wurde. Während dieser Zeit wurden die folgenden „peer-review“-Publikationen veröffentlicht und hiermit dargelegt:

### **Pertaining own publications**

This dissertation compiles my own research work from more than four years at the Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling (IME) of RWTH Aachen University. During this time the following peer-reviewed publications were made and are hereby disclosed:

- (1) **Friedmann D, Pophanken AK, Friedrich B**  
Pyrometallurgical extraction of valuable metals from polymetallic deep-sea nodules  
In: Proceedings of EMC 2015. GDMB, Düsseldorf (2015)
- (2) **Friedmann D, Friedrich B**  
Optimized Slag Design for Maximum Metal Recovery during the Pyrometallurgical Processing of Polymetallic Deep-Sea Nodules  
In: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts (MOLTEN16). TMS, Seattle (2016)
- (3) **Friedmann D, Pophanken AK, Friedrich B**  
Pyrometallurgical Treatment of High Manganese Containing Deep Sea Nodules  
Journal of Sustainable Metallurgy (2017); 3:219–229  
doi:10.1007/s40831-016-0070-8
- (4) **Friedmann D, Friedrich B**  
Slag Design for Zero Waste Metallurgy of Marine Manganese Nodules  
In: Proceedings of the 5th International Slag Valorisation Symposium. KU Leuven, Leuven (2017)
- (5) **Friedmann D, Friedrich B, Kuhn T, Rühlemann C**  
Optimized, zero waste pyrometallurgical processing of polymetallic nodules from the German CCZ license area  
In: International Marine Minerals Society (IMMS) [ed]. Proceedings of the 46th Underwater Mining Conference, Berlin (2017)
- (6) **Sommerfeld M, Friedmann D, Kuhn T, Friedrich B**  
“Zero-Waste”: A Sustainable Approach on Pyrometallurgical Processing of Manganese Nodule Slags  
Minerals (2018); 8(12):544–557  
doi:10.3390/min8120544

## Contents

Kurzfassung.....	I
Short Abstract.....	II
Extended Abstract .....	III
1. Introduction.....	1
2. Polymetallic Deep-Sea Nodules - General Aspects .....	3
2.1 Occurrence, Deposits and Formation.....	3
2.2 Mineralogy, Chemical Composition and Resource Potential.....	5
2.3 Deep-Sea Mining: Mining Technologies.....	8
3. State of the Art in Nodule's Processing .....	10
3.1 Beneficiation: Mechanical and Thermal Conditioning.....	10
3.2 Developments in the 1970s and 80s .....	11
3.2.1 Hydrometallurgical Processing Routes .....	11
3.2.2 Pyrometallurgical Processing Route .....	13
3.3 Recent Developments in Metallurgical Processing.....	14
3.4 Summary and Assessment of Published Process Routes.....	18
4. Motivation and Needs for Further Research.....	21
5. Metallurgical Fundamentals of Nodule Smelting and Metal Recovery.....	24
5.1 Metallurgical Slags Particularly Manganese Containing Systems .....	24
5.1.1 Oxide Bonds and Slag Basicity .....	25
5.1.2 Thermochemical properties of the MnO-CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> system .....	30
5.1.3 Slag Viscosity.....	31
5.1.4 Electric Conductivity of Molten Slags .....	32
5.2 High Temperature Metal Reduction Equilibria .....	33
5.3 The Submerged Electric Arc Furnace (SAF) for Metal Reduction .....	37
5.3.1 Furnace construction and characteristics.....	38
5.3.2 Electrical and thermal specifics of SAFs .....	40
5.4 Ferro- and Silico-Manganese Production .....	42
5.5 Short Summary Metallurgical Fundamentals.....	46
6. Process Design for Polymetallic Deep-sea Nodules.....	47
6.1 Leaching Studies of PMN.....	47
6.2 Smelting Pre-Studies following of the Original INCO Process.....	47
6.3 Process Design Using FactSage™ Models.....	49



6.3.1	Modelling the First Step: (Fe)NiCuCo-Reduction .....	52
6.3.2	Modelling the Second Step: Manganese Reduction from Slag .....	56
6.4	Conclusions from the Thermochemical Modelling Work.....	62
7.	Experimental Work .....	64
7.1	Characterization of Nodule Samples for Metallurgical Trials .....	64
7.2	Calcination of Received Nodules.....	65
7.3	Used Submerged Electric Arc Furnaces .....	68
7.4	SAF Trials and Experimental Results.....	72
7.4.1	Smelting Trial Procedure.....	72
7.4.2	First Melting and Reduction Step – (Fe)NiCuCo Recovery .....	75
7.4.3	Second Melting and Reduction Step – FeMn Recovery .....	88
7.4.4	Third Melting and Reduction Step – SiMn Recovery.....	96
8.	Basic Layout and Critical Assessment of the Developed Process.....	102
8.1	Mass Balance and Energy Considerations.....	105
8.2	Economic Aspects.....	110
8.3	Produced Final Slag and Possibilities of Their Use .....	112
9.	Conclusion and Further Need for Research .....	117
10.	References .....	121
11.	List of Figures.....	135
12.	List of Tables .....	138
13.	List of Abbreviations .....	140
14.	Annex .....	142