

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 596

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 12n,53/02

Zgłoszono: 30.VI.1969 (P 134 530)

Pierwszeństwo: 01.VII.1968 Niemiecka
Republika
Demokratyczna

MKP C01g 53/02

Opublikowano: 15.VIII.1973

UKD

Współtwórcy wynalazku: Gerhard Heinicke, Norbert Bock

Właściciel patentu: VEB Mansfeld Kombinat Wilhelm Pieck, Lutherstadt Eisleben
(Niemiecka Republika Demokratyczna)

Sposób wytwarzania czterokarbonyliku niklu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czterokarbonyliku niklu z organicznych lub nieorganicznych związków niklu, takich jak szczawian niklu lub węglan niklu, prażonej rudy niklowej lub koncentratu rudy zawierającego nikiel przez redukcję związków niklu, a w przypadku szczawianu niklu przez jego rozkład w atmosferze gazu obojętnego lub z mechanicznie rozdrobnionego niklu lub koncentratu zawierającego metaliczny nikiel przez działanie na surowiec tlenkiem węgla lub gazami zawierającymi tlenek węgla przy jednoczesnej obróbce mechanicznej.

Znany jest szereg sposobów wytwarzania czterokarbonyliku niklu. Np. w niemieckim opisie patentowym nr 827 798 podany jest sposób wytwarzania czterokarbonyliku niklu, który nadaje się jako surowiec do otrzymywania proszku niklowego stosowanego w metalurgii proszkowej.

Taki czterokarbonylek niklu wytwarza się z niklu metalicznego w postaci brył, który rozdrabnia się mechanicznie i na rozdrobniony nikiel metaliczny działa się tlenkiem węgla lub gazami zawierającymi tlenek węgla w stosunkowo niskiej temperaturze, na przykład 70°C, 120°C, 170°C i pod stosunkowo niskim ciśnieniem, na przykład 70 at. Mechaniczne rozdrobnienie zbrylonego niklu metalicznego niespodziewanie zwiększa szybkość reakcji karbonylowania tak, że technicznie zadowalającą wydajność na jednostkę czasu uzyskuje się już przy temperaturze i ciśnieniu niższym niż temperatura i ciśnienie stosowane przy wprowadzeniu nierozdrobnionego niklu metalicznego w postaci bryłek. Otrzymuje się bardzo czysty czterokarbonylek niklu jedynie przy stosowaniu czystego niklu metalicznego.

Ponadto w niemieckim opisie patentowym DAS

2

nr 1253 255 podany jest sposób wytwarzania czterokarbonyliku niklu oparty na stwierdzeniu, że reakcja karbonylowania ulega przyspieszeniu w obecności siarki. Do wytwarzania czterokarbonyliku niklu stosuje się głównie wyprażoną rudę niklową lub koncentrat rudy zawierający nikiel, przy czym produkt prażenia zawierający utleniony nikiel redukuje się w temperaturze 350–500°C, nasącza się zredukowany materiał do zawartości 0,8–2,5% siarki, w temperaturze 60–300°C, przez wprowadzenie mieszaniny wodoru i dwutlenku siarki zawierającej 0,5–25% objętościowych dwutlenku siarki, następnie otrzymany produkt traktuje się w ciągu 90 godzin tlenkiem węgla w temperaturze 50°C pod ciśnieniem atmosferycznym, przy czym około 90% niklu reaguje z tlenkiem węgla.

W opisie patentowym NRD nr 27596 podany jest sposób utrzymania i zwiększenia reaktywności i katalitycznego działania substancji stałych oraz reaktywowania osłabionych i nieczynnych katalizatorów. Podany sposób polega na traktowaniu stałym lub okresowym powierzchnią ciał stałych i katalizatorów drobno sproszkowanymi materiałami ściernymi, na przykład korundem, karborundem itp., korzystnie w postaci aerozoli lub zawiesin w ogólnie znanych urządzeniach, na przykład młynach kulowych, młynach wahadłowych lub strumieniowych.

Taka obróbka zwiększa reaktywność substancji stałych i katalizatorów, przy czym reakcje katalizowane w porównaniu z odpowiednimi reakcjami nie katalizowanymi przebiegają w łagodniejszych warunkach lub przebiegają z dobrą wydajnością już w normalnej temperaturze pod zmniejszonym ciśnieniem.

W przytoczonym opisie patentowym NRD w jednym z przykładów reakcje karbonylowania niklu prowadzi się w normalnych warunkach, w młynie zawierającym kule z materiału ściernego, a jako katalizator stosuje się rudę niklu w postaci proszku i drobnopłynisty węgiel krzemowy. W toku obróbki katalizatora wprowadza się do młyna w sposób ciągły sproszkowany nikiel a jednocześnie przez młyn przepływa oczyszczony tlenek węgla z szybkością 400 l/godz. Wytworzony czterokarbonylnik niklu unoszony przez tlenek węgla oddziela się od tlenku węgla, który zawraca się w obiegu zamkniętym do młyna. Wytwarza się czterokarbonylnik niklu w ilości 450 g/godz. Znany sposób ma tę wadę, że proces należy prowadzić przy stosunkowo wysokiej temperaturze i stosunkowo wysokim ciśnieniu lub stosować bardzo czysty nikiel metaliczny lub prowadzić reakcję karbonylowania w obecności siarki lub związków zawierających siarkę lub innych katalizatorów, przy czym ewentualnie zredukowany materiał najpierw siarkuje się lub karbonylowanie niklu prowadzi się w obecności związków zawierających siarkę i przy jednoczesnym stałym lub okresowym oddziaływaniu drobnopłynistych materiałów ściernych w postaci aerozoli lub zawieszin.

Celem wynalazku jest sposób wytwarzania czterokarbonylniku niklu, który można przeprowadzać w stosunkowo niskiej temperaturze, pod niskim ciśnieniem bez stosowania katalizatorów i/lub materiałów ściernych z wysoką wydajnością czterokarbonylniku niklu na jednostkę czasu przy prawie całkowitym przereagowaniu sproszkowanego niklu lub sproszkowanych surowców zawierających nikiel.

Sposób według wynalazku wytwarzania czterokarbonylniku niklu z organicznych lub nieorganicznych związków niklu zwłaszcza szczawianu lub węglanu niklu wyprężonej rudy niklu lub koncentratu rudy zawierającego nikiel przez redukcję związków niklu i utlenionych związków niklu lub rozkład szczawianu niklu w atmosferze gazu obojętnego lub z mechanicznie rozdrobionego niklu lub koncentratu niklu przez oddziaływanie tlenkiem węgla lub gazami zawierającymi tlenek węgla oraz obróbkę mechaniczną charakteryzuje się tym, że zredukowany materiał, proszek niklu lub materiały sproszkowane zawierające nikiel lub sproszkowane koncentraty niklu doprowadza się w sposób ciągły do przestrzeni reakcyjnej i w niej, w temperaturze 45–60°C, poddaje mieleniu wahadłowemu lub strumieniowemu bez katalizatorów i materiałów ściernych przy ciągłym doprowadzaniu tlenku węgla nie zawierającego tlenu i dwutlenku węgla lub gazów zawierających tlenek węgla w ilości co najmniej 10% objętościowych wolnych od tlenu i dwutlenku węgla, przy czym utrzymuje się szybkość przepływu gazu, przy której przereagowuje co najmniej 20% objętościowych tlenku węgla, następnie odprowadzany z przestrzeni reakcyjnej strumień gazu odpyla się i wydziela się z niego czterokarbonylnik niklu przez ochłodzenie do niskiej temperatury a nieprzereagowany gaz ewentualnie miesza się ze świeżym gazem w celu podwyższenia zawartości tlenku węgla i zawraca się do przestrzeni reakcyjnej. Jako gaz zawierający tlenek węgla można stosować gaz generatorowy zawierający co najmniej 30% objętościowych tlenku węgla, wolny od tlenu i dwutlenku węgla.

Reakcja z niklem w znacznym stopniu uzależniona jest od obecnych domieszek w gazowym tlenku węgla, na przykład tlenu lub dwutlenku węgla. W przypadku stosowania tlenku węgla praktycznie wolnego od tlenu i dwutlenku węgla stopień przereagowania niklu przy przemiale wahadłowym wynosi co najmniej 98%, a przemiale strumieniowym co najmniej 95%. Nieznaczne resztki niklu są zatrzymywane w od-

pylaczu lub pozostają w młynie wahadłowym lub strumieniowym.

Czterokarbonylnik niklu otrzymany sposobem według wynalazku nie zawiera jako zanieczyszczeń siarki, selenu, jodu, które w katalitycznym sposobie przedostają się do karbonylniku w wyniku reakcji ubocznych. Przy stosowaniu bardzo czystego materiału niklowego jako surowca wyjściowego czystość czterokarbonylniku niklu wynosi co najmniej 99,5%, a przy odpowiedniej wykładzinie młyna wahadłowego lub strumieniowego osiąga się czystość prawie analityczną.

Sposób według wynalazku bliżej objaśniają podane przykłady, nie ograniczając jednak jego zakresu.

Przykład I. Wilgotny węgiel niklu otrzymany z hut niklu, suszony i zmielony na drobny proszek, doprowadzono poprzez rozdzielacz w sposób ciągły do pieca obrotowego, w którym węgiel niklu redukowano w temperaturze 380–400°C gazowym wodorem.

Zredukowany proszek niklowy zawierający 99% niklu wychodzący z pieca obrotowego podawano do dozownika, z którego proszek niklu w ilości 3,1 kg/godzinę podawano nieprzerwanie do młyna wahadłowego poprzez przewód rurowy połączony z dozownikiem. Przewód rurowy był zaopatrzony w króciec do dopływu wolnego od tlenu i dwutlenku węgla tlenku węgla, który przepływał w sposób ciągły przez młyn wahadłowy z szybkością przepływu wynoszącą 8000 l/godzinę. Sproszkowany nikiel przesuwiał się przez skośną rurę młyna wahadłowego o intensywności mielenia około 1400 wahań na minutę, w temperaturze 45–60°C i przereagowywał w karbonylnik niklu. Strumień gazu odchodzący z młyna wahadłowego przepływał przez odpylacz do dwustopniowego urządzenia chłodzącego, w którym w pierwszym stopniu gaz chłodzono do temperatury –25°C. W pierwszym stopniu kondensowała większość czterokarbonylniku niklu (około 65% objętościowych), który odprowadzano do podziemnego magazynu. Pozostały czterokarbonylnik niklu usuwano w drugim stopniu urządzenia chłodzącego w temperaturze –70°C do –100°C, a nieprzereagowany tlenek węgla zawracano za pomocą pompy obiegowej do młyna wahadłowego.

W zależności od celowości można stosować drugie urządzenie chłodzące, które stosuje się na zmianę z pierwszym urządzeniem, ponieważ w temperaturze między –90° i –100°C czterokarbonylnik niklu zestala się, co powoduje po pewnym czasie zatkanie się drugiego stopnia pierwszego urządzenia chłodzącego. Przez podgrzewanie nie używanego urządzenia do około –23°C czterokarbonylnik niklu w postaci ciekłej spływa do podziemnego zbiornika (magazynu). Wydajność czterokarbonylniku niklu wynosiła około 9 kg/godzinę, a stopień przereagowania zredukowanego proszku niklu metalicznego wynosił 98,5%.

Analiza: 99,8% Ni, 0,15% Fe, 0,05% H₂O; inne pierwiastki, na przykład siarka, selen, jod w ilościach leżących poniżej granicy wykrywania metodą analityczną.

Przykład II. Wilgotny szczawian niklu, wytworzony znany sposóbem osuszono, zmielono na drobny proszek i poprzez dozownik doprowadzono w sposób ciągły do pieca obrotowego, w którym szczawian niklu ulegał termicznemu rozkładowi, w strumieniu azotu wolnego od tlenu, w temperaturze 390–395°C. Sproszkowany nikiel wychodzący z pieca obrotowego spadał do dozownika, z którego w ilości 1,5 kg/godzinę spływał do młyna wahadłowego poprzez przewód rurowy połączony z pojemnikiem. Przewód rurowy zaopatrzony był w króciec do tlenku węgla wolnego od tlenu i dwutlenku węgla, który przepływał przez młyn wahadłowy z szybkością 4500 l/godzinę. Sproszkowany nikiel prze-

suwał się w skośnej rurze młyna wahadłowego, w którym utrzymywano temperaturę 45–60°C i intensywność wahań wynoszącą około 1400 wahań na minutę i przereagowywał w czterokarbonylek niklu. Uzyskiwano około 4,5 kg/godz. czterokarbonylniku niklu przy stopniu przereagowania surowca wynoszącym 98%.

Analiza: 99,7% Ni, 0,25% Fe, 0,05% H₂O, inne pierwiastki jak siarka, selen, jod, poniżej granicy wykrywania metodą analityczną.

Przykład III. Wzbogaconą rudę niklu zmieloną na drobny proszek podawano w sposób ciągły poprzez dozownik do pieca obrotowego, w którym rudę niklu redukowano w temperaturze 380–400°C za pomocą gazowego wodoru. Zredukowany proszek o zawartości niklu 82% wprowadzono w sposób ciągły do młyna strumieniowego, przez który przepuszczano przez układ dysz z szybkością 150 m/sekundę tlenek węgla wolny od tlenu i dwutlenku węgla, sprężony do ciśnienia około 7 at, za pomocą sprężarki przeponowej. Strumień tlenu węgla powoduje zderzenie się wzajemne cząstek niklu oraz zderzenie ze ścianami młyna, przy czym nikiel przereagowuje w czterokarbonylek niklu. Strumień gazu wychodzący z młyna strumieniowego poprzez odpylacz przechodził do dwustopniowego urządzenia chłodzącego, w którym w pierwszym stopniu gaz ulegał ochłodzeniu do temperatury –25°C, przy czym kondensowała się część czterokarbonylniku niklu (około 30% objętościowych) i spływała do podziemnego zbiornika. Większą część czterokarbonylniku niklu usuwano w drugim stopniu urządzenia chłodzącego w temperaturze –90 do –100°C, a nieprzereagowany tlenek węgla doprowadzano do sprężarki przeponowej.

Tak jak podano w przykładzie I celowa jest również instalacja drugiego dwustopniowego urządzenia chłodzącego pracującego w zastępstwie pierwszego agregatu chłodzącego. Wydajność czterokarbonylniku niklu wynosiła 10 kg/godzinę przy stopniu przereagowania sproszkowanego niklu wynoszącym 85%. Pozostałość po mieleniu zwracano do młyna wahadłowego.

Analiza: 98,4% Ni, 1,3% Fe, 0,4% H₂O, inne pierwiastki jak siarka, selen, jod poniżej granicy wykrywania metodą analityczną.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czterokarbonylniku niklu z rozdrobnionego niklu otrzymanego z organicznych lub nieorganicznych związków niklu takich jak szczawian lub węglan niklu, prażonej rudy niklowej lub koncentratu rudy zawierającego nikiel, przez redukcję związków niklu, a w przypadku szczawianu niklu przez jego rozkład w atmosferze gazu obojętnego lub z mechanicznie rozdrobnionego niklu metalicznego lub koncentratu zawierającego metaliczny nikiel przez działanie na surowiec tlenkiem węgla lub gazami zawierającymi tlenek węgla, przy jednoczesnej obróbce mechanicznej, znamienny tym, że rozdrobniony zredukowany surowiec, proszek niklowy lub sproszkowane materiały zawierające nikiel doprowadza się w sposób ciągły do przestrzeni reakcyjnej, w której poddaje się je w temperaturze 45–60°C obróbce mechanicznej w młynie wahadłowym lub strumieniowym bez katalizatorów i materiałów ściernych i jednocześnie w sposób ciągły doprowadza tlenek węgla wolny od tlenu i dwutlenku węgla lub gazy zawierające tlenek węgla w ilości co najmniej 10% objętościowych, wolne od tlenu i dwutlenku węgla, przy czym utrzymuje się szybkość przepływu gazu, przy której przereagowuje co najmniej 20% objętościowych tlenku węgla, następnie strumień gazu wychodzący z przestrzeni reakcyjnej po odpyleniu uwalnia od czterokarbonylniku niklu przez ochłodzenie do niskiej temperatury, a nieprzereagowany gaz zwraca do przestrzeni reakcyjnej ewentualnie po zwiększeniu w nim stężenia tlenku węgla przez doprowadzenie gazu świeżego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako gaz zawierający tlenek węgla stosuje się gaz generatorowy zawierający co najmniej 30% objętościowych tlenku węgla wolny od tlenu i dwutlenku węgla.