

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningsskrift nr. 120209

Int. Cl. C 22 b 33/00 Kl. 40a-33/00

Patentsøknad nr. 4440/68 Inngitt 8.XI 1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 12.V 1969

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 14.IX 1970

Prioritet begjært fra: 10.XI-67 Sverige,
nr. 15.469/67

Boliden Aktiebolag,
Sturegatan 22, Stockholm, Sverige.

Oppfinner: Sten Tycho Henriksson,
Blåsaregatan 36, Skelleftehamn, Sverige.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte og apparat for
fremstilling av metallisk arsen.

Oppfinnelsen angår en ny fremgangsmåte ved fremstilling av krystallinsk arsen ved reduksjon av en arsenforbindelse i gassfase med ammoniakk, og et apparat for gjennomføring av fremgangsmåten.

Metallisk arsen kan fremstilles på flere forskjellige måter, som elektrokjemisk, ved termisk spaltning av en arsenforbindelse i gassfase og ved forskjellige reduksjonsprosesser.

Det er kjent å redusere en arsenforbindelse i gassfase. Som arsenforbindelse kan derved anvendes et halogenid, som AsCl_3 , et sulfid som As_2S_3 , et oxyd som As_2O_3 , arsenater, arsenitter og organiske arsenforbindelser. Som reduksjonsmiddel kan hydrogen-gass, carbonmonoxyd eller blandinger derav anvendes. En sammen-

stilling over forskjellige fremgangsmåter finnes i Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., 1952, del 17, Arsen, s. 87 - 97. Det er en vanlig teknisk fremgangsmåte å redusere arsen-trioxyd med carbon. Reaksjonen utføres i en stålsylinder etterat en blanding av arsen-trioxyd og carbon er blitt oppvarmet. Metallet kondenserer i den kaldere del av cylinderen. Fremgangsmåten er beskrevet i Chemical and Metallurgical Engineering 20, nr. 23, s. 957 - 960 (1920).

De praktiske erfaringer fra de nevnte fremgangsmåter viser at de er beheftet med flere ulemper. Det er således ønskelig å minske de hygieniske risikoer, f.eks. forgiftningsrisikoen og eksplosjonsrisikoen. Fremgangsmåten bør også gjøres hurtigere. Dessuten er arsen-damp meget korroderende spesielt under kondensasjon til fast, metallisk form. Apparatet har derfor en kort brukstid.

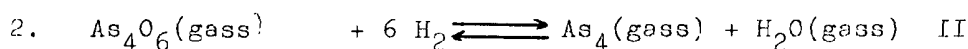
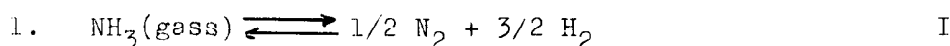
Det er derfor ønskelig å finne frem til et mer motstandskraftig konstruksjonsmateriale og til en fremgangsmåte som innebærer minst mulige korrosjonsangrep. Det fåes da også et renere arsenmetall. Ved kondensasjon, spesielt til den krystallinske modifikasjon, reagerer arsen lett med kondensatoroverflatens materiale. Dersom dette f.eks. er et høylegert stål av god kvalitet, innføres lett forurensninger, som Fe, Ni, Co, Cr, Mo, Cu og Mn i arsenet. Det er mulig at arsenet da reagerer med underlagets metall under dannelse av arsenider. Det er også ønskelig å oppnå en så stor mengde som mulig av det metall som kondenseres ut i krystallinsk form (trigonal og med en tetthet av 5,7 - 5,8). Metallet kondenserer hovedsakelig i to former, amorf og krystallinsk, men det er det krystallinske arsen som har den største tekniske anvendelse.

Det tas ved foreliggende oppfinnelse sikte på å tilveiebringe en forbedret fremgangsmåte og et for denne egnet apparat. Fremgangsmåten er særpreget ved en ny reaksjon hvorved en arsenforbindelse i homogen gassfase reduseres med hydrogen dannet in situ ved termisk spaltning av ammoniakk. Reaksjonen utføres i et spesielt apparat hvorved fåes en hurtig, kontinuerlig fremgangsmåte. Det fåes ifølge oppfinnelsen et høyt utbytte av metallisk arsen med ønsket krystallinsk form.

Som arsenutgangsmateriale anvendes fortrinnsvis arsen-trioxyd som er egnet som utgangsmateriale da det er billig og kan fåes

kommersielt i meget ren form og ikke etterlater andre biprodukter enn vann. Som nevnt kan imidlertid andre arsenforbindelser anvendes såfremt de har et tilstrekkelig damptrykk ved reaksjonstemperaturen. I den følgende beskrivelse vil det hovedsakelig henvises til anvendelse av arsentríoxyd.

Foreliggende fremgangsmåte gjennomføres på egnet måte ved at oxydet i form av et fint pulver innføres i en strøm av ammoniakk-gass. Hastigheten og turbulensen skal være slik at oxydkornene holdes svevende og jevnt fordelt. Blandingen varmes hurtig opp til 500 - 1000°C. Derved fordampes oxydet hurtig samtidig som ammoniakken spaltes til hydrogen og nitrogen (krackes). Det frigjorte hydrogen reduserer derved arsenoxydet, og elementært arsen, nitrogen og vanddamp dannes. Reaksjonen forløper i overensstemmelse med de følgende formler:



De termodynamiske betingelser for reaksjonen er sammenstilt på fig. 1 - 3. Ifølge fig. 1 angis log Kp for den omvendte reaksjon ifølge formel I, d.v.s.

$$\log \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

, og mol% H₂ i forhold til temperaturen. På fig. 2 er tilsvarende log Kp for reaksjonen ifølge formel II vist, d.v.s.

$$\log \frac{P_{\text{As}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^6}{P_{\text{As}_4\text{O}_6} \cdot P_{\text{H}_2}^6}$$

i forhold til temperaturen. På fig. 3 er damptrykket ved forskjellige temperaturer angitt for As₄O₆ og As₄.

Ved reaksjonstemperaturen foreligger ved likevekt praktisk talt all arsen i elementær form. Ved disse temperaturer har både oxydene og arsenet et betydelig damptrykk (fig. 3). Reaksjonene er hurtige da anvendelsen av ammoniakk gir en vesentlig hurtigere

reduksjon enn både hydrogen og carbonmonoxyd. Grunnen til dette antas å være at ved spaltning av ammoniakk i følge formel I dannes hydrogenatomer som er meget reaktive. Hydrogenet reagerer således straks ved dannelsesøyeblikket med oxydene i følge formel II. Kjederaksjonen i følge formelen I og II ved dannelsen av elementært arsen foregår derfor meget hurtig. Dersom ammoniakkspaltningen i reaksjonsapparatet måles under forøvrig de samme betingelser, men uten arsen, viser det seg at spaltningen er vesentlig langsommere. Arsenet eller oxydene gir således i en eller annen form en katalyserende virkning. Hydrogenpartialtrykket i reaksjonsapparatet blir lavt på grunn av hydrogenets reaktivitet og hurtige omsetning. Som et praktisk mål for hastigheten kan det angis at ved stökiometriske forhold eller et ammoniakkoverskudd trenges det en oppholdstid for gassblandingen av ca. 1 min. innen temperaturområdet 700 - 1000°C for praktisk talt fullstendig reduksjon av arsentrियोxydet til elementært arsen. Med de andre, vanlige anvendte reduksjonsmidler, som hydrogen og carbonmonoxyd, tar reaksjonen betraktelig l ngre tid av størrelsesordenen én eller flere potenser av ti og gir et dårligere utbytte.

Ved at finkornet oxyd innføres i en hurtig gasstrøm oppnåes det dels at det på en  nkel m te kan mates inn utgangsmaterialer i reaktoren og dels at disse fåes i en godt blandet form etter at oxydet er blitt fordampet. Reaksjonen ved dannelsen av elementært arsen er sv kt eksoterm ($\Delta^H_{1273^\circ K} = - 32,4 \text{ kcal/mol As}_4$). Varmebalansen for fremgangsmåten er derfor teknisk og økonomisk gunstig.

Etter reaksjonen inneholder gassblandingen elementært arsen, vann, nitrogen og noe ammoniakk (ved anvendelse av ammoniakkoverskudd) og spor av hydrogen. Ved reaksjonsbetingelsene kan arsenhydrogen ikke dannes hverken i selve reaktoren eller utenfor denne. Gassblandingen avkjøles deretter for utfelning av krystallinsk arsen. På fig. 3 er det vist at arsendamptrykket er lavt under 470°C, og en temperatursenkning til denne temperatur er således nødvendig. Elementært arsen forekommer i minst 4 forskjellige former, hvorav 3 er r ntgenamorfe og én r ntgenaktiv og krystallinsk. Den krystallinske form vil som regel oppnåes. Den dannes innen temperaturområdet 470 - ca. 250°C, og hurtigst ved en temperatur av 350 - 450°C. Ved 200°C kan kondensasjonen  nsees   være avsluttet. Likevektsdamptrykket er da $P_{As_4} = 6,31 \cdot 10^{-4} \text{ mm Hg}$. For utfelningen kan det regnes med betydelig l ngre oppholds-

tider for gassen enn ved selve reaksjonen. Selv om arsentapene blir større i den utgående gass enn de som tilsvarer likevektsdamptrykket, kan tapene holdes meget lave. Som nevnt korroderer kondenserende arsen, under dannelse av arsen, underliggende metall. Dette innebærer at metallet festes meget sterkt til underlaget og at det er vanskelig å løsne dette fra kondensatoroverflatene. Av denne grunn er valget av kondensasjonsoverflatemateriale sterkt begrenset, og ifølge foreliggende oppfinnelse har forskjellige glesstyper, fortrinnsvis borsilikatglass og kvarts samt aluminium, vist seg å gi de beste resultater. Arsenet kan uten vanskelighet løsnest fra disse materialer eller det løsnest av seg selv etter avkjøling. Det krystallinske arsen blir ved utfelning på denne måte meget rent og av høyeste kvalitet. Det samlede innhold forurensninger kan holdes på ca. 100 g/tonn (arsenmetall 99,99 %) ved anvendelse av vanlige handelsråmaterialer som utgangsmaterialer.

Etter kondensasjonen er det i gassen igjen små mengder arsenmetall i findelt form og i fast fase samt noe ureagert oxyd. Gassen avkjøles derfor til vanlig temperatur og vaskes med vann, hvorved gjenværende arsenforbindelser går bort med vaskevannet, og hvorfra arsen eventuelt kan utvinnes sammen med ammoniakk. Etter denne behandling inneholder restgassen bare nitrogen og hydrogen. Hydrogeninnholdet blir imidlertid lavt ved anvendelse av vanlig ammoniakkoverskudd under reaksjonen. Restgassen er således ufarlig både med hensyn til eksplosjonsrisiko og forgiftningsrisiko og kan uten fare slippes ut i atmosfæren. Metallutbyttet ved foreliggende fremgangsmåte er over 95 %. Anvendelsen av et visst overskudd av ammoniakk gir som regel de beste resultater, og det foretrekkes å anvende et ammoniakkoverskudd av ca. 10 - 20 %. Grunnen til dette fremgår av at hydrogentrykket forekommer i nevneren i likevektsligningen II.

Foreliggende fremgangsmåte har således, sammenlignet med de vanlige reduksjonsmidlene hydrogengass og carbonmonoxyd, sammenfatningsvis følgende fordeler: Fremgangsmåten er meget hurtig, gir et godt utbytte og har som følge derav en høy kapasitet ved anvendelse av et forholdsvis lite anlegg. Risikoene for forgiftning og eksplosjon er små. Fremgangsmåten kan også med fordel gjennomføres kontinuerlig.

Oppfinnelsen angår også et apparat for gjennomføring av fremgangsmåten. Apparatet er vist på fig. 4 og består av en til-

førselsanordning 1, en reaktor 2, en kondensator 3 og en gasskjøler 4. Tilførselsanordningen er av doserende type og består av en beholder 5 inneholdende den som utgangsmateriale anvendte arsenforbindelse. Beholderen står under trykk via ledningen 6. Under beholderen er det en celletilførselsanordning 7 av vanlig type for regulert tilførsel av arsenforbindelsen. Til celletilførselsanordningen 7 føres ammoniakk via ledningen 8 som delvis står i forbindelse med ledningen 6 og med en ikke vist lagringsbeholder for ammoniakk. Tilførselsanordningen kan også være forsynt med en annen type av en vanlig doseringsanordning, f.eks. av skruetypen.

Frå tilførselsanordningen føres arsenforbindelsen suspendert i ammoniakkgass til reaktoren 2. Denne består av en beholder 9 hvori er anordnet rør 10 av kvartsglass eller kanaler murt av kvartssten. Også andre materialer kan anvendes, men det foretrekkes å anvende kvartsmateriale da dette er gasstett, resistent mot arsen og tåler den høye temperatur. Reaktoren oppvarmes fortrinnsvis ved hjelp av elektriske motstandselementer 11. Ved innløpsiden er beholderen 9 utformet som et kammer 12 hvor arsenforbindelsen fordampes og gassblandingen homogeniseres. Temperaturen i kammeret 12 holdes fortrinnsvis innen området 200 - 700°C og i reaktorkanalene 10 innen området 700 - 1000°C.

Frå reaktoren overføres den reagerte gass til kondensatoren 3 som består av avkjølte overflater 13.

Disse overflater kan bestå av glass, kvarts eller aluminium og være utformet som vertikale staver eller rør. Ved formgivningen må det tas hensyn til forholdene mellom utvidelseskoeffisienten for arsen og kondensatoroverflatens materiale. Den lineære utvidelseskoeffisient

$$\frac{\Delta l}{l, t (1^{\circ}\text{C})} \cdot 10^{-6} \text{ er som følger:}$$

As 3,9; Al 23,7; stål 15,0; kvartsglass 0,5; "Pyrex"-glass 3,3.

Ved kondensasjonen på en konveks overflate, f.eks. på den ytre overflate av et rør, bør f.eks. underlagets utvidelseskoeffisient være større, som f.eks. for Al og stål, enn arsenets for at dette lett skal kunne løsne. Temperaturkontrollen som kan utføres med en egnet, kjent anordning, er av vesentlig betydning for at

kondenseringen av det krystallinske arsen kan reguleres med hensyn til utfellingshastighet og krystallstørrelse og form. Arsenet utfelles i metallisk form som trigonale krystaller. Ved å regulere temperaturen kan krystallenes størrelse reguleres således at det ved en høyere temperatur, 470°C og derover, fåes en finkrystallinsk kondensering, mens det ved lavere temperaturer fåes en grovere krystallstruktur. Kondensatorene arbeider innen temperaturområdet $200 - 470^{\circ}\text{C}$. I et kontinuerlig arbeidende anlegg finnes to eller flere parallellkoblede kondensatorer. Disse brukes vekselvis slik at når en kondensator er mettet, kan den frakobles og en tom enhet innkobles i stedet. Det er viktig at kondensatoren avkjøles under beskyttende gass før den åpnes. Så lenge arsenet er varmt, oxyderes det lett i luft. Den beskyttende gass kan være gassblandingen eller en spesiell gass, som nitrogengass. Når kondensatoren er avkjølt, har arsenet løsnet fra underlaget og kan lett oppsamles og forpakkes lufttett.

Etter kondensatoren ledes gassen til et kjøle- og vasketårn 4 hvor gassen avkjøles og vaskes. De fine partikler av amorf arsen orienterer seg gjerne i fasegrenseoverflater mellom luft og vann. I tårnet kan det derfor være skråstilte plater 18 med en vannfilm som absorberer arsenkornene, og vønggardiner mellom platene. Gassen ledes i motstrøm i forhold til en vannstrøm fra en spreder 15. Under tårnet oppsamles vaskevæsken i et sedimenteringsbasseng 17 hvorfra det amorfte arsen kan tas vare på. Til væsken kan det tilsettes et avsetningsmiddel, som "Separan", en vønnoopløselig, ikke-ionisk polymer av acrylamid, for å forbedre sedimenteringen. Anordningen for avkjøling og vasking kan eventuelt også kombineres med et vatelektrofilter som oppfanger de siste spor av arsen i gassen.

Temperaturområdet i tårnet er ved innløpet ca. 200°C og ved utløpet tilsvarende vaskevannets temperatur og omgivelsestemperatur. Restgassen består hovedsakelig av nitrogen og hydrogen som via en vannlås avledes via en ledning 16 til atmosfæren på egnet måte.

Det sedimenterte, amorfte arsen kan tilvaretes mens vaskevannet overføres til en egnet mottageranordning.

Eksempel 1

130 kg arsentrioxyd og 4 kg (55 m^3) ammoniakk pr. time ble

120209

8

tilført til et apparat som vist på fig. 4. Reaktoren var forsynt med 9 stk. kvartsrør med en diameter av 200 mm og en lengde av 2000 - 4000 mm, og kondensatorens kjøleoverflate var 90 m² og temperaturen ca. 1000°C. Det ble oppnådd en samlet mengde av ca. 100 kg arsen pr. time, hvorved den samlede reduksjonsgrad var 93-98 %. Det ble oppnådd ca. 90 kg krystallinsk arsen og 3 - 8 kg amorft arsen, og resten ble ført bort med vaskevannet. Restgassen fra vasketårnet inneholdt 70 % nitrogen og 30 % hydrogen.

Forurensninger i gram pr. tonn i:

	As ₂ O ₃	Metallisk arsen, krystallinsk form
Ag	<1	0,1
Al	7	1
Bi	2	2
Ca	9	3
Cd	<1	<1
Co	<1	<1
Cu	5	2
Mg	3	<1
Mn	<1	<1
Na	20	<10
Ni	<1	0,3
Pb	10	0,5
Sb	1000	0,2
Zn	3	3
Cr	<1	<1
Fe	20	8
Si	50	10
Sn	<1	<0,3
Te	<30	<10

Det fremgår av tabellen at det ved fremstilling også forekommer en viss raffinering slik at det krystallinske arsen er betraktelig renere enn det tilførte oxyd hva gjelder flere forurensninger.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved kontinuerlig fremstilling av krystallinsk, metallisk arsen, k a r a k t e r i s e r t v e d at arsentrioxyd suspenderes i en ammoniakkstrøm ved $500 - 1000^{\circ}\text{C}$, fortrinnsvis over 700°C , hvorved ammoniakken spaltes katalytisk av arsentrioxydet og det dannede hydrogen reduserer arsentrioxydet til elementært arsen ved en homogen gassfasereaksjon, hvorefter gassblandingen avkjøles og arsendampen kondenseres ut som krystallinsk arsen.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at ammoniakk tilsettes i et støkiometrisk overskudd av 10 - 20%.
3. Apparat for gjennomføring av fremgangsmåten ifølge krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det består av en tilførselsanordning (1) hvorfra en arsenforbindelse jevnt fordelt i finfordelt form i en ammoniakkgasstrøm doseres til en reaktor (2), hvor gasstrømmen først homogeniseres ved fordampning av arsenforbindelsen i gasstrømmen og deretter ved høyere temperatur reagerer, og en kondensator (3) for utkondensering av dannet arsen i elementær, krystallinsk form, og en gassrenseanordning (4) hvor gassen renses for gjenværende arsen.
4. Apparat ifølge krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at reaktoren er oppbygget delvis av et fordelingskammer (12) og delvis av en rørformet seksjon med ett eller flere rør (10) av kvarts, idet den rørformede seksjon kan utgjøres av kanaler av kvartssten, og at reaktoren er forsynt med en regulerbar, elektrisk oppvarmningsanordning.

Anførte publikasjoner:

Gmelin, Handbuch der anorg. Chemie, b 17, 8 oppl. (1952) s. 91

120209

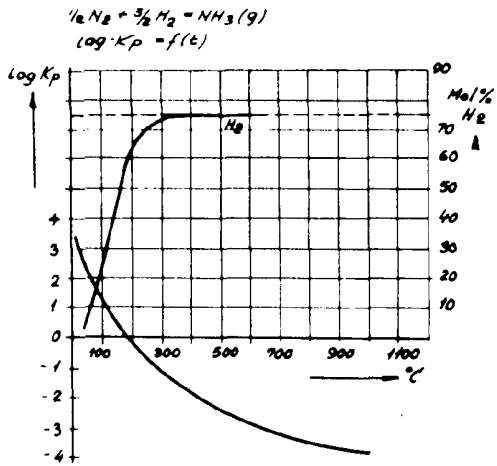


Fig. 1

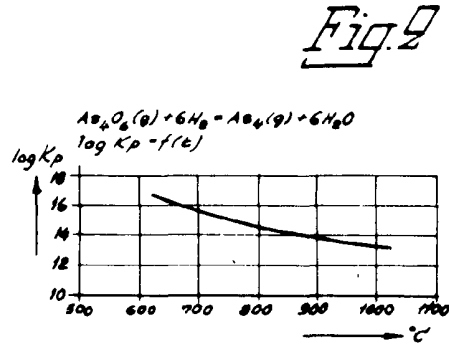


Fig. 2

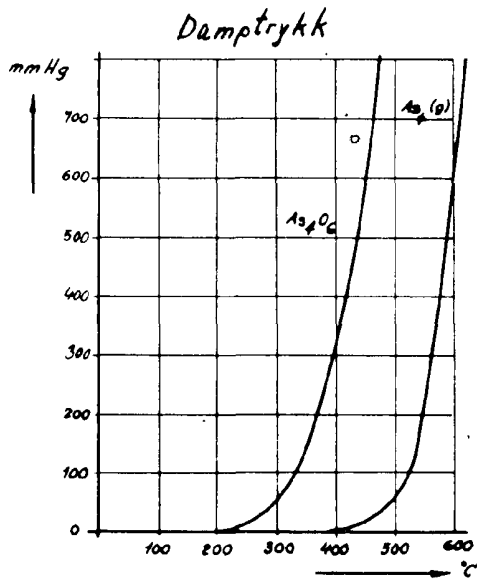


Fig. 3

