

URZĄD PATENTOWY



COlg 53/02

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20453.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Kl. 12 n, 4.

12 n, 53/02

Sposób wytwarzania karbonylku niklu.

Zgłoszono 18 stycznia 1933 r.

Udzielono 27 sierpnia 1934 r.

Pierwszeństwo: 3 lutego 1932 r. (Niemcy).

Karbonylek niklu można, jak wiadomo, wytwarzać w ten sposób, że tlenkiem węgla lub gazami, zawierającymi tlenek węgla, działa się pod zwiększonym ciśnieniem na materiały, zawierające nikiel.

Obecnie stwierdzono, że w ten sposób z korzyścią można przetwarzać na karbonylek niklu materiały, zawierające nikiel i siarkę, otrzymane przez stapianie, a zwłaszcza produkty przejściowe, jak kamień niklowy, otrzymywane przy wytwarzaniu niklu z rud niklu. Związki powyższe składają się całkowicie lub częściowo z połączeń siarki, których skład waha się w szerokich granicach, co dotyczy zarówno substancji obcych, np. miedzi, żelaza, kobaltu lub ich połączeń, jako też zawartości siarki.

Tego rodzaju produkty zbite o wyglą-

dzie metalicznym, otrzymane ze stopu, reagują nadzwyczaj łatwo i szybko z tlenkiem węgla z wytworzeniem karbonylku niklu.

Korzyści, wynikające z zastosowania wymienionych materiałów wyjściowych, wynikają przede wszystkim z tego, że materiały wyjściowe są tanie, posiadają duży ciężar właściwy, wskutek czego uzyskuje się dobre wypełnienie przestrzeni w naczyniu reakcyjnym. Gdy materiały wyjściowe stosuje się w stanie zwartym, nie mają one skłonności do tworzenia kurzu, przez co ułatwiona jest praca ze strumieniem tlenku węgla w piecu szybowym pod ciśnieniem.

Do przeprowadzania sposobu niniejszego nadają się zwłaszcza takie materiały wyjściowe, które prócz niklu i siarki zawierają metale ciężkie, zdolne do wiązania

siarki, jak miedź, żelazo, kobalt i podobne. Siarka, w zależności od ilości, pozostaje całkowicie lub częściowo, prawdopodobnie, związana w materiale stałym, przez co oszczędza się znacznie na tlenku węgla, a urządzenia do usuwania lotnych związków siarki, jak tlenosiarczku węgla, stają się niepotrzebne.

Według wynalazku niniejszego można przerabiać kamień nikłowy najróżniejszego pochodzenia, składu i po dowolnym traktowaniu wstępnym.

Zawartość żelaza lub miedzi, kilkakrotnie większa od zawartości niklu, nie przeszkadza w reakcji. Przy wyborze, jako środka wyjściowego, skoncentrowanego lub czystego kamienia surowego znaczenie decydujące mają względy gospodarcze oraz fakt, czy miedź oddziela się w sposób znany całkowicie lub częściowo przez stapianie z siarczkiem sodu, przyczem otrzymuje się bogatą w nikiel warstwę dolną i bogatą w miedź warstwę górną. W pewnych przypadkach zawierające siarkę materiały wyjściowe, przy ich otrzymywaniu lub następnie, poddaje się specjalnemu traktowaniu, w celu zwiększenia powierzchni, a więc i zdolności reakcyjnej wobec tlenku węgla. Naprzykład, korzystnie jest nadać kamieniowi strukturę taką, aby posiadał banieczki i pęcherzyki, lub rozdrobnić go, np. przez wlewanie materiału stopionego do wody albo przez spryskiwanie. Ponadto, przed działaniem tlenku węgla materiał, można rozdrobnić, ewentualnie, mieląc go na proszek.

Podwyższaniu temperatury przy otrzymywaniu karbonyłku musi towarzyszyć odpowiedni wzrost ciśnienia, jeśli wydajność nie ma być mniejsza. Można pracować już z ciśnieniem od 2 — 5 atm przy dłuższym działaniu tlenkiem węgla; przeważnie jednak korzystnie jest stosować znacznie wyższe ciśnienie, np. 50 atm lub wyższe.

Nieraz, podczas działania tlenku węgla,

temperatury i ciśnienia, albo tylko ciśnienia, albo wreszcie tylko temperatury jest korzystnie zwiększać stopniowo lub stale.

Szybkość przepływu tlenku węgla lub gazu wodnego, generatorowego lub świetlnego, zawierających tlenek węgla, ma również wpływ na szybkość reakcji w tym sensie, że zwiększenie szybkości przepływu zwiększa w pewnych granicach wydajność reakcji. Jeśli gaz prowadzi się w obiegu kołowym, dobrze jest usuwać zanieczyszczenia, obecne lub utworzone, jak tlenosiarczki węgla, dwutlenek węgla i wodę, oraz, ewentualnie, regenerować tlenek węgla. Zaleta niniejszego sposobu polega na tem, że proces jest mało wrażliwy na substancje znane, jako szkodliwe, jak np. tlen.

Jeśli stosuje się kamień, zawierający prócz niklu inne metale, tworzące karbonyłki, np. żelazo, wówczas istnieją dwie możliwości: albo działa się tlenkiem węgla przy możliwie niskich ciśnieniach i temperaturach dla przeprowadzenia w karbonyłku tylko niklu albo przeważnie niklu, przyczem temperaturę i ciśnienie można podwyższyć dla całkowitego lub częściowego wydzielenia żelaza; albo pracuje się w takich warunkach, w których oddziaływa się na całkowitą zawartość żelaza lub jej część i następnie wydziela składniki z mieszaniny karbonyłków. To wydzielanie można już skutecznie przy wydzielaniu karbonyłków z strumienia gazu przez skraplanie frakcjonowane.

Przeróbka pozostałości po wytworzeniu karbonyłków następuje sposobem dowolnym. Pozostałości powyższe są często doskonałymi materiałami wyjściowymi do wyrobu miedzi lub metali szlachetnych, jak złota i platyny.

Wynalazek niniejszy stanowi zupełną nowość na polu uzyskiwania niklu z rud. Dotychczas wydobywanie niklu, zwłaszcza w obecności miedzi, na drodze metalurgicznej było nadzwyczaj uciążliwe i drogie,

również wytwarzanie najczystszej niklu dotychczasowym sposobem karboksylowym (proces Monda) jest również wskutek licznych zabiegów bardzo skomplikowane. Sposób niniejszy natomiast pozwala wytwarzać nikiel z rud tylko w 3 okresach: koncentracji przez stapianie kamienia, działania tlenku węgla na kamień pod ciśnieniem i termicznego rozszczepiania otrzymanego karbonyliku na metal i tlenek węgla.

Przykład I. Kamień surowy, zawierający 25% niklu, 55% żelaza i 20% siarki, otrzymany z rudy niklu, zawierającej żelazo, przez stopienie rudy tej z gipsem, wapnem i węglem, traktuje się przy 200 atm tlenkiem węgla. Traktowanie trwa 8 godzin, przyczem temperaturę podnosi się stopniowo z 200° do 275°. Szybkość przepływu tlenku węgla wynosi około 15 litrów (licząc na gaz, sprężony do 200 atm) na 1 kg kamienia surowego na godzinę. 99% niklu otrzymuje się w postaci karbonyliku. Pozostałość zawiera prawie całkowitą ilość siarki, związaną z żelazem. Po oddzieleniu wytworzonego równocześnie karbonyliku żelaza od karbonyliku niklu przez destylację, karbonylek niklu rozkłada się w ogrzanej przestrzeni i otrzymuje nikiel, jako drobny proszek.

Przykład II. Kamień niklowo-miedziany, składający się z około 38% niklu, 48% miedzi, 3% żelaza i w pozostałej części przeważnie z siarki, traktuje się przy 200°C i 200 atm przez 6 godzin strumieniem tlenku węgla. Otrzymany karbonylek wydziela się przez chłodzenie do 20° pod ciśnieniem i rozpręża stopniowo. Wydajność niklu jest równa 100%.

Przykład III. Czysty kamień niklowy, składający się z 75% niklu i w pozostałej części z siarki, stapia się z odpadkami miedzianymi. Kamień niklowo-miedziany zawiera 38% niklu, 50% miedzi i 10% siarki. Pod ciśnieniem 200 atm przy temperaturze od 200 — 275° z powyższego kamienia dzia-

łaniem tlenku węgla w ciągu 10 godzin otrzymuje się cały nikiel w postaci karbonyliku tak, iż w pozostałości nie można wykażać niklu.

Podobnie można przerabiać kamienie, otrzymywane przez stapianie produktów następujących: czystego kamienia, zawierającego żelazo, z odpadkami Monel'a; siarczku żelaza lub pirytu, albo siarczku miedzi z niklem lub stopami niklu, jak stopem Monel'a, Permalloy'em i podobnymi stopami.

Jeśli w kamieniu znajduje się bardzo dużo siarki, można ją częściowo usunąć przez utlenianie lub redukcję, poczem przy stapianiu uzyskuje się uboższy w siarkę kamień. Można również kamień całkowicie wyprażony stapiać z kamieniem, zawierającym siarkę, dla uzyskania materiału uboższego w siarkę.

Przykład IV. Pozostałość po traktowaniu tlenkiem węgla, skoncentrowanego kamienia niklowo-miedzianego, składającą się głównie z miedzi i siarki, stapia się z odpadkami niklu metalicznego. Uzyskany kamień przy traktowaniu tlenkiem węgla przy 200 atm i 200 — 300°C wytwarza prawie całkowicie niekiel w postaci karbonyliku. Pozostałość można ponownie stapiać z niklem.

Zamiast niklu, do stapiania można użyć, ewentualnie częściowo, związków niklu, jak tlenku niklu lub mieszaniny soli miedzi i niklu.

Przykład V. Czysty kamień niklowy, zawierający około 20% siarki, stapia się z niklem metalicznym. Produkt otrzymany traktuje się tak długo tlenkiem węgla (200 atm, 200°C), aż zawartość siarki w produkcie wzrośnie do 40%. Następnie przerywa się traktowanie pod ciśnieniem i pozostałość stapia z nowymi ilościami odpadków niklowych, poczem następuje ponownie wyrób karbonyliku niklu.

Przykład VI. Kamień surowy, zawierający nikiel i żelazo, traktuje się tlenkiem

węgla (200 atm i 200°C) raz przy użyciu kształtek o średnicy około 3 cm, drugi raz o średnicy 3 mm. W pierwszym przypadku wydajność karbonylku niklu wynosi 90%, w drugim — 98%.

Przykład VII. Materiał, zawierający 40% niklu, 40% molibdenu, 8% siarki oraz miedź, żelazo i inne zanieczyszczenia w drobnych ilościach, uzyskany przez stopienie odpadków, traktuje się tlenkiem węgla przy 200 — 300°C i 220 atm. Uzyskuje się przytem 95% obecnego niklu w postaci karbonylku niklu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania karbonylku niklu z materiałów wyjściowych, zawierających nikiel, działaniem tlenku węgla lub

gazów, zawierających tlenek węgla, znamienny tem, że produkty, zawierające nikiel i siarkę, uzyskane przez stapianie, traktuje się tlenkiem węgla lub gazami, zawierającymi tlenek węgla, pod zwiększonym ciśnieniem.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się takie materiały wyjściowe, które zawierają ciężkie metale, zdolne do wiązania siarki, jak miedź, kobalt lub żelazo.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że stosuje się kamień niklowy.

I. G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Dr. inż. M. Kryzan,
rzecznik patentowy.