

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 130015



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(51) Int. Cl. C 22 b 5/00

(52) Kl. 40a-5/00

(21) Patentsøknad nr. 3257/72

(22) Inngitt 13.9.1972

(23) Løpedag 13.9.1972

(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 15.3.1973

(44) Søknaden utlagt og
utlegningsskrift utgitt 24.6.1974

(30) Prioritet begjært fra: 14.9.1971 Frankrike,
nr. 7133011

-
- (71)(73) LE NICKEL,
1, Boulevard de Vaugirard,
Paris 15^e, Frankrike.
- (72) Serge Solar, 15, rue du Château de Carency og
Louis Gandon, 34, avenue Foch, begge:
76 Le Havre, Frankrike.
- (74) A/S Oslo Patentkontor Dr. ing. K. O. Berg.
- (54) Fremgangsmåte for fremstilling av nikkelpulver med høy renhet
og med forut bestemte fysikalske egenskaper.

Nærværende oppfinnelse vedrører en forbedret metode for fremstilling av nikkelpulver med høy renhet, som er fritt for blant annet klor, svovel, alkalimetaller og jordalkalimetaller. Dessuten fører metoden ifølge nærværende oppfinnelse til fremstilling av pulver som har bestemte fysikalske egenskaper og da spesielt med hensyn til deres kornstørrelse-fordeling.

Nikkelpulveret som fås ved hjelp av metoden ifølge nærværende oppfinnelse, egner seg til forskjellig bruk, og tilfredsstiller mer spesielt de krav som stilles innen visse nye anvendelsesområder av pulvermetallurgien.

Kfr. kl. 40a-23/00

Mer spesielt vedrører fremgangsmåten ifølge nærværende oppfinnelse fremstillingen av nikkel ved den såkalte "heksamimetoden", dvs. et heksaminkompleks av nikkel-klorid fremstilles først, og dette reduseres derefter ved hjelp av hydrogen.

Kjente metoder for fremstilling av et heksaminkompleks av nikkelklorid består i behandlingen av vannfritt nikkelklorid med ammoniakk-gass eller i behandlingen av en løsning av nikkelklorid med vandig ammoniakk, og hvorved det erholdte produkt derefter utfelles med alkohol. Ifølge andre kjente metoder blir flytende ammoniakk brakt i kontakt med en blanding av nikkeloksyd og ammoniumklorid, eller vandig ammoniakk for reagere med en suspensjon av nikkelkarbonat i nærvær av natriumklorid.

De første av disse fremgangsmåter har den vesentlige ulempen at vannfrie produkter kreves, og at slike produkter er meget dyre, mens den andre fremgangsmåten, som utføres i vandig løsning, er upraktisk da alkohol må anvendes for å gjøre det erholdte produktet uløselig.

Fremstillingen ved hjelp av flytende ammoniakk innebærer meget komplisert og kostbar utrustning, og produksjonen fra nikkelkarbonat betyr et ytterligere fremstillingstrinn når et løselig nikkelsalt anvendes som utgangsprodukt.

De øvrige mest brukte metoder for fremstilling av nikkelpulver kan oppsummeres som følger:

- a) reduksjon av et nikkelsalt, som er oppløst i en ammoniakkholdig løsning, ved hjelp av hydrogen under trykk i en autoklav;
- b) dekomponering av nikkelkarbonyl;
- c) pyrolyse av organiske eller uorganiske nikkelsalter i nærvær av eller uten et reduksjonsmiddel; og
- d) utfelling av nikkel fra en vandig oppløsning av et nikkelsalt ved hjelp av et metall som er mer elektronegativt enn nikkel.

Reduksjonsmetoden under trykk krever utrustning som er meget dyr, og prosessen er vanskelig å utføre. Dessuten fører denne metode til urent nikkelpulver, som vanligvis er forurensset med alkalimetaller, jordalkalimetaller, samt i hovedsak halogener og svovel, hvilke aldri fullstendig kan fjernes ved hjelp av hydrometallurgiske prosesser.

Gassfase-metoden via nikkelskarbonyl har den ulempe at den resulterer i pulver som inneholder vesentlige mengder karbon.

Pyrolyse av nikkelloksalat eller nikkelformat er en kostbar metode da den organiske syren blir ødelagt under behandlingen. Dessuten er denne metode for avhengig av renheten til nikkelsaltet som anvendes som utgangsmateriale.

Ved hydrogen-reduksjonen av nikkelsklorid er det vanskelig å erholde klorfritt nikkel, og reduksjonen av nikkelsyde, som fås ved termisk dissosiering av nikkelsulfat, -karbonat, eller-hydroksyde, vil bestandig føre til pulver som inneholder svovel i det førstnevnte tilfelle samt alkalimetall i det andre og tredje tilfelle.

Endelig krever utfellingsmetoden findelte metaller såsom aluminium, jern eller sink, hvilke er meget dyre, og denne metode fører til meget lave utbytter på grunn av forskjellige sekundær-reaksjoner mellom disse metaller og vann.

Et formål med nærværende oppfinnelse er å fremskaffe en fremgangsmåte for fremstilling av nikkelpulver med høy renhet, og som i alt vesentlig ikke har de ulemper som ovennevnte kjente metoder har.

Et annet formål med oppfinnelsen er å fremskaffe en metode som tillater å oppnå bestemte fysikalske parametre til det produserte pulveret, og da spesielt med hensyn til kornstørrelse-fordeling, og hvorved det er mulig å fremstille pulver med forut bestemte egenskaper ved anvendelse av et mindre antall enkle prøver.

Ifølge nærværende oppfinnelse har man fremskaffet en fremgangsmåte for fremstilling av nikkelpulver med høy renhet og med forutbestemte fysikalske egenskaper, og fremgangsmåten er karakterisert ved at ammoniakk-gass eller en vandig løsning av ammoniakk får reagere ved en temperatur mellom 20 og 40°C med en vandig oppløsning av nikkel-klorid, som inneholder minst 50 g/l nikkel, at det erholdte presipitat, som består av heksaminkompleks av nikkelklorid $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ separeres ved filtrering og tørkes ved en temperatur høyere enn 100°C for derved å overføre det i det minste delvis i et diaminkompleks av nikkelklorid $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ under frigjøring av ammoniakk, og at nevnte diaminkompleks reduseres med hydrogen ved en temperatur mellom 450 og 1.000°C.

Det er hensiktsmessig å foreta sentrifuge-tørking av nevnte presipitat før dette tørkes ved en temperatur høyere enn 100°C.

Ifølge nærværende oppfinnelse, og ved å starte direkte med en vandig oppløsning av nikkelklorid med et innhold på minst 50 g/l nikkel, utfelles følgelig et heksaminkompleks av nikkelklorid ved en temperatur mellom 20 og 40°C ved å tilføre ammoniakk-gass-bobler til løsningen, eller ved å tilsette en vandig løsning av ammoniakk til løsningen, hvorefter det erholdte heksaminkomplekset tørkes for å overføre det i det minste delvis i et diaminkompleks av nikkelklorid under frigjøring av ammoniakk-gass, og dette diaminkompleks reduseres derefter med hydrogen.

Utfellingen av heksaminkomplekset er nesten kvantitativt, og utbyttene er høyere enn 90%. Man bør legge merke til at en fordel med fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er at den kan utføres ved hjelp av meget enkel utrustning. Dessuten er de eneste anvendte reagenser ammoniakk og hydrogen, hvilke kan fremstilles med høy renhet, slik at risikoen for forurensning er minimal.

Den ved tørkingen av heksaminkomplekset frigjorte ammoniakken blir fortrinnsvis resirkulert for fremstilling av friske mengder av dette heksaminkompleks. Diaminkomplekset av nikkelklorid, som erholdes under tørkettrinnet, blir som ovenfor nevnte derefter

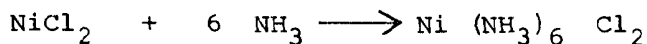
redusert, og på den ene side får man således ammoniumklorid som sublimat og på den annen side meget rent nikkelpulver. Ammoniumkloridet er i seg selv rent og kan direkte selges eller anvendes for fremstilling av ammoniakk ved hjelp av en dobbelt-dekomponerings-reaksjon med kalk.

Produksjonen av nikkelpulver ifølge nærværende oppfinnelse gjør det dessuten mulig utfra en nikkel-klorid-løsning å erholde pulver med ønskede fysikalske egenskaper ved regulering av utfellingen av heksammin-komplekset av nikkel-klorid samt den temperatur ved hvilken den endelige reduksjons-behandlingen blir utført.

Det er verdt å legge merke til at fremgangsmåten ifølge nærværende oppfinnelse kan føre direkte til fremstilling av finemner, piller, briketter, laminater og andre former for nikkel-halvprodukter, forutsatt at utgangs-amin-kompleksene er preformede.

I det følgende skal utførelsesformer av nærværende oppfinnelse beskrives ved hjelp av eksempler, og under henvisning til ledsagende tegning.

Ifølge tegningen, som viser et flyte-skjema for fremgangsmåten for fremstilling av nikkelpulver ifølge nærværende oppfinnelse, reagerer ammoniakk-gass eller en kommersiell ammoniakkløsning først ved 1 med en primær oppløsning S_1 av nikkelklorid, som inneholder mer enn 50 g/l nikkel. Ammoniakkmengden som tilføres løsningen er fortrinnsvis minst to ganger den stökiometriske mengden ifølge følgende reaksjon:



Hvis ammoniakk-gass anvendes, blir denne tilført som bobler til løsningen med en slik hastighet at den nødvendige totalmengden er tilført efter 2 - 5 timer. Hvis en ammoniakk-løsning anvendes tilsettes den nødvendige mengde til nikkel-løsningen under kontinuerlig omröring i løpet av en totaltid på mellom 15 og 45 minutter. I begge tilfeller holdes reaksjonsblandingens

temperatur mellom 25 og 40°C ved hjelp av kjøling da reaksjonen er meget sterkt eksoterm. Man får således en hexaminkompleksutfelling, som filtreres ved 2, og som tørkes i en sentrifugal-tørker. Moderluten gjenvinnes ved 3.

Hexaminkomplekset tørkes ved 4 ved en temperatur mellom 100 og 120°C under frigjøring av ammoniakk, som resirkuleres til trinn 1. Et således erholdt diaminkompleks av nikkelsklorid ble derefter redusert ved 5 i en rørovn, som ble kjølt med stasjonært sjikt. Det er også mulig å dekomponere kloridet i en alternativ ovnstype med et stasjonært sjikt eller fluidisert sjikt. Selv om det synes å være mindre fordelaktig er det også mulig å redusere direkte ved 5 det ved 1 erholdte røe og våte hexaminkomplekset.

Reduksjonen 5, som fører til nikkelpulver, finner sted innen 30 til 60 minutter i en nitrogen-atmosfære og ved en strømnings-hastighet på ca. 70 liter hydrogen pr. time, og ved en temperatur mellom 450 og 1.000°C.

Under denne reduksjonsbehandlingen blir gassformig ammoniumklorid frigjort og kondensert ved 6. For salg kan dette produkt lagres ved 8, eller det oppløses igjen ved 7 i moderluten 3 og behandles med kalkmelk for fremstilling av ammoniakk, som recykliseres til trinn 1. Overskudd av hydrogen kan recykliseres til reduksjonstrinnet 5.

Nikkelpulveret 9, som produseres i reduksjonstrinnet 5, kan anvendes som sådant eller formes og sintres.

I det følgende skal eksemplene beskrives.

EKSEMPEL 1

Utfelling av hexamin-nikkel-klorid ved ammoniakk.

1.000 ml vandig nikkel-klorid-løsning med følgende sammensetning:

- Ni	207 g/l
- Ca	0,47 g/l
- Na	0,27 g/l
- SO ₄ ⁻⁻	0,50 g/l

helles til en reaktor med dobbelt-vegg og med en kapasitet på 3 liter, og kjølevann sirkuleres gjennom veggen.

2.800 ml av en 28%ig ammoniakk-løsning tilsettes til denne nikkel-klorid-løsning over en tidsperiode på 45 minutter. Tilsetningen finner sted under omrøring og ved å holde temperaturen lavere enn 30°C. Det erholdte produkt filtreres ved hjelp av et Büchner-filter, for å fjerne så mye vann som mulig.

Det erholdte produkt blir derefter tørket i vakuum ved romtemperatur i nærvær av et fosforanhydrid i 24 timer.

740 g av et produkt med formel $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ erholdes, og dette tilsvarer et utfellings-utbytte på 90% med hensyn til den opprinnelige nikkelmengden.

Det utfelte kompleks oppviser følgende sammensetning:

	% Eksperimentelt	Teoretisk
Ni	25,24	25,3
NH ₃	43,37	44,0
Cl	31,50	30,6

EKSEMPEL 2

Utfelling med ammoniakk av heksammin-komplekset av nikkelklorid.

1.000 ml av en nikkelklorid-løsning med samme sammensetning som vist i eksempel 1 tilføres til en 3 liters reaktor, som er utstyrt med dobbelt vegg som er vannkjølt. En strøm av ammoniakk-gass, hvilken fås ved å oppvarme 2.800 ml av en kommersiell ammoniakkløsning på 28%, tilføres i form av bobler til løsningen i løpet av en tidsperiode på 4 timer. Temperaturen holdes i nærheten av 25°C, og løsningen omrøres under reaksjonen. Det erholdte produktet filtreres og tørkes. 905 g

130015

8

råkrystaller gjenvinnes og tørkes i vakuum på samme måte som i eksempel 1. Det tørre produktet tilsvarer formelen $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ og veier 801 g, hvilket tilsvarer et utbytte på 98% med hensyn til utgangsmengden av nikkell.

EKSEMPEL 3

Fremstilling av nikkelpulver

Det rå heksaminkomplekset tørkes ved 120°C inntil det er fullstendig overført i et diaminkompleks $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$.

For hver enkelt efterfølgende prøve blir så 60 g av dette diaminkompleks tilført til en rørovn gjennom hvilken hydrogen strømmes med en hastighet på 70 liter pr. time.

Et første sett prøver utføres ved reduksjonstemperaturer på 450, 550 og 750°C i en time når det gjelder den førstnevnte temperatur og en halv time for de høyere temperaturene.

Efter reduksjon får nikkelpulveret kjøle til romtemperatur i en hydrogenatmosfære, hvorefter det blir gjenstand for analyse.

Sammensetningen av forurensningene fremgår av nedenstående tabell I.

TABELL I
Kjemisk analyse.

Prøve nr.	Reduksjon		Elementer (%)					
	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Varighet (min.)	PR	C	S	Cl	Na	Ca
1	450	60	0,60	0,020	0,004	nd	nd	nd
2	550	30	0,21	0,016	0,003	0,007	0,015	0,010
3	750	30	0,18	0,030	0,004	<0,004	0,015	0,010
4	750	30	0,18	0,019	0,003	<0,004	0,015	0,0082

PR = Vektstap ved oppvarmning.

nd = Ikke bestemt.

På den annen side gjengis de fysikalske parametrene til disse nikkelpulvere i nedenstående tabell II.

TABELL II
Fysikalske parametre.

Prøve nr.	dm (μ)	Porøsitet (%)	app.D.N.T.
1	2,5	75,5	0,70
2	5,2	70	0,90
3	6,2	76	1,02
4	6	74	1,06

dm = gjennomsnittlig målt diameter ved hjelp av FISHER "sub Sieve Sizer" apparatur.

Porøsiteten måles også ved hjelp av FISHER-apparatur.

app. D.N.T. = Tilsynelatende densitet av ikke-sammenpresset pulver.

Fig. i tabell I viser at renheten til nikkelpulveret, som er fremstilt ved hjelp av fremgangsmåten ifølge nærværende oppfinnelse, er ganske bemerkelsesverdig. På den annen side viser tabell II at den gjennomsnittlige diameteren til pulverkornene øker med reduksjonstemperaturen, hvilket gir et første hjelpemiddel ved kontroll av deres fysikalske egenskaper, og som skal forklares mer i detalj senere.

Et andre sett undersøkelser ble utført, hvorved man også fremstilte et heksaminkompleks av nikkelklorid ved å innsette ammoniakk i form av bobler til nikkelkloridløsningen ved 30°C, ved at man varierte reaksjonens varighet. For hver prøve ble det anvendt 400 ml av en nikkelkloridløsning og en mengde ammoniakkgass ble tilført i form av bobler som var ekvivalente med to ganger den stökiometriske mengde, men strömningshastig-

heten til gassen er forskjellig i hver prøve. Man vil lett forstå at varigheten for tilføring av bobler er forskjellig i hvert tilfelle, og det er lett å beregne denne varighet.

De andre behandlingstrinnene er følgende: omdanning av heksaminkomplekset i et diaminkompleks ved tørking av dette ved 120°C , og hydrogenreduksjon ved 550°C i en tidsperiode på 45 minutter.

Nedenstående tabell III viser de fysikalske parametrene til det erholdte nikkelpulveret:

TABELL III
Fysikalske parametre.

Prøve nr.	Strømnings- hastighet NH_3 (l/nm)	dm (μ)	Porøsitet (%)	app.D.N.T.
5	4	2,9	77,5	0,48
6	6	2,1	80	0,44
7	8	1,5	80	0,38
9	12	1	80	0,29

Forkortelsene har samme betydning som angitt i ovenstående tabell II.

Det er åpenbart at den gjennomsnittlige diameteren til pulverkornene minsker når ammoniakkens strømningshastighet öker, og dette betyr et ytterligere hjelpemiddel for kontrollering av de fysikalske parametrene av nikkelpulveret, som er fremstilt ifölge nærværende oppfinnelse.

For å være eksakt og for å komplettere det som er nevnt i ovenstående tabell II når det gjelder fremstilling av et nikkelpulver med f.eks. en forutbestemt gjennomsnittlig korn-diameter, så vil et begrenset antall prøver resultere i önsket resultat. Hvis en förste prøver viser, f.eks. at den

gjennomsnittlige korndiameter er for stor så kan det ønskede resultat oppnås ved å senke reduksjonstemperaturen og/eller øke strømningshastigheten til ammoniakk, som utfeller heksaminkomplekset, i et forhold som fremgår av fig. til ovenstående tabeller II og III.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av nikkelpulver med høy renhet ved reduksjon av et nikkelsalt med hydrogen, k a r a k t e r i s e r t v e d at man ved en temperatur mellom 20 og 40° lar reagere ammoniakk-gass eller en vandig løsning av ammoniakk med en vandig oppløsning av nikkelklorid som inneholder minst 50 g/l nikkel, at det erholdte presipitat av heksaminkomplekset av nikkelklorid $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ separeres ved filtrering, delvis tørkes i nærheten av romtemperatur, fortrinnsvis i en sentrifuge, samt tørkes ved en temperatur høyere enn 100°C, fortrinnsvis ved ca. 120°C, for å omdanne det i det minste delvis til et diaminkompleks av nikkelklorid $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ under frigjøring av ammoniakk, og at nevnte diaminkompleks reduseres med hydrogen ved en temperatur mellom 450 og 1000°C.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man omsetter den vandige nikkelklorid-oppløsningen med en mengde av ammoniakk-gass eller vandig ammoniakkløsning som er minst to ganger så stor som den stökiometriske mengde som er nødvendig for dannelsen av et heksaminkompleks.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 - 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at den frigjorte ammoniakken under tørkingen av heksaminkomplekset av nikkelklorid resirkuleres og bringes til reaksjon med friske mengder av den vandige nikkelklorid-lösning.

130015

12

4. Fremgangsmåte ifölge ett av de foregående krav,
k a r a k t e r i s e r t v e d at det under reduksjonen av
det tørre diaminkomplekset av nikkelklorid med hydrogen dannede
ammoniumklorid oppløses i moderluten fra filtreringstrinnet,
samt bringes til reaksjon med kalk, hvorved frigjort ammoniakk
resirkuleres og bringes til reaksjon med friske mengder av
nevnte vandige nikkelklorid-lösning

(56) Anførte publikasjoner: Ingen.

130015

