

C01g 53/02

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 18234.

Kl. 12-n, 4.

12m, 53/02

The Mond Nickel Company Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób otrzymywania karbonylu niklowego.

Zgłoszono 31 grudnia 1930 r.

Udzielono 31 marca 1933 r.

Pierwszeństwo: 16 stycznia 1930 r. dla zastrz. 1—3, 6—9, 11—18; 5 lipca 1930 r.
dla zastrz. 4—5, 10 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobów otrzymywania karbonylu niklowego ($Ni(CO)_4$) przez przepuszczanie tlenku węgla, lub zawierających go gazów, przez nikiel metaliczny. Wynalazek znajduje zwłaszcza zastosowanie w sposobie Mond'a otrzymywania niklu z rud, surowców chudych, osadów lub podobnych materiałów. Sposób Mond'a polega na tem, iż surowce lub związki, zawierające nikiel, redukuje się w celu otrzymania niklu metalicznego i traktuje następnie tlenkiem węgla, przy czem redukcję przeprowadza się zazwyczaj przy temperaturze około $330^{\circ}C$. Sposób ten stosuje się obecnie na wielką skalę. Wynalazek można jednak wogóle stosować przy wszelkich sposobach otrzymy-

wania z niklu karbonylu niklowego zapomocą oddziaływania na nikiel tlenkiem węgla i to niezależnie od tego, czy otrzymany karbonyl niklowy używa się jako taki, czy też — rozkłada następnie w celu otrzymania niklu.

Wynalazek opiera się na odkryciu, że szybkość wytwarzania się karbonylu niklowego wzrasta, gdy w komorze reakcyjnej znajduje się związek, zawierający siarkę, selen lub telur w postaci aktywnej. Pod określeniem „postać aktywna”, użytym w opisie niniejszym, rozumie się związki siarki, selenu i teluru, jak np. siarczek niklu, selenek niklu lub telurek niklu, które można wytworzyć w komorze reakcyjnej lub wprowadzić do tej komory w sposób opi-

sany następnie, lecz związki te nie obejmują siarczków obecnych początkowo w rudzie lub surowcu po ich stopieniu, jeżeli te siarczki przetrwały w stanie niezmiennym aż do chwili powstawania karbonylu, ponieważ stwierdzono, że te siarczki rodzime nie wpływają korzystnie na przebieg procesu w myśl wynalazku. Niektóre związki siarki, np. siarczek ołowiu, opisany poniżej, nie zawierają siarki w postaci aktywnej i nie sprzyjają w warunkach reakcji lub redukcji wytworzeniu związków, zawierających siarkę w postaci aktywnej, wobec czego użycie takich siarczków nie wchodzi w zakres niniejszego wynalazku. Stwierdzono również, że jeżeli związki, zawierające siarkę, ogrzać i to zarówno przed, jak i po ich przemianie na postać, w której są obecne w komorze reakcyjnej, do temperatur powodujących zazwyczaj spiekanie się surowca, czyli do temperatur, dochodzących do 500°C i wyżej, to wtedy siarka nie przybiera w komorze reakcyjnej postaci aktywnej, wskutek czego nie otrzymuje się korzystnego oddziaływania na proces w myśl wynalazku. W każdym razie jednak należy unikać podczas wprowadzania lub wytwarzania siarki aktywnej, wprowadzenia lub wytworzenia jakiegokolwiek ciała lub pierwiastku, jak np. tlenu, które mogłoby wywrzeć wpływ szkodliwy na powstawanie karbonylu niklowego. Nie można wobec tego użyć, np. merkaptanu, który osadza węgiel na powierzchni niklu, wytwarzając na nim powłokę, wskutek której nikiel nie może reagować należycie na tlenek węgla, pomimo, że merkaptan wytwarza związek, zawierający siarkę w postaci aktywnej. Wynalazek obejmuje jednak użycie tego ciała pod warunkiem, iż będzie uczyniony odpowiedni zabieg, jak np., że będzie wprowadzone jednocześnie inne ciało, reagujące lub unieszkodliwiające powstały związek lub pierwiastek szkodliwy w celu zapobiegnięcia wprowadzeniu lub

wytworzeniu tego związku lub pierwiastku do komory reakcyjnej, gdzie wywarłby on wpływ szkodliwy.

Nie jest zupełnie pewne, czemu się zawdzięcza korzystny przebieg procesu w myśl wynalazku, lecz przekonano się w praktyce, że jeżeli sposób niniejszy przeprowadzać tak, aby siarka, selen lub telur były wprowadzone do komory reakcyjnej, przynajmniej częściowo, w postaci siarczku niklu, selenku niklu lub telurku niklu, to wtedy otrzymuje się zadawalniające wyniki.

Lepiej jest użyć siarki, aniżeli selenu lub teluru, wobec czego, dla dogodności, proces niniejszy opisany będzie poniżej szczegółowo w zastosowaniu do sposobu Mond'a z użyciem związków, zawierających siarkę. Rozumie się jednak samo przez się, że zamiast związków siarki można użyć podobne do nich związki selenu lub teluru, gdyż związki te działają podobnie do związków siarki.

Siarkę aktywną można wprowadzić do komory reakcyjnej zapomocą dodania do surowca lub metalu zredukowanego związku, zawierającego siarkę w postaci stałej, płynnej, w postaci roztworu, mokrej mieszaniny lub zawiesiny. Można również wprowadzić w tym celu do komory reakcyjnej niewielkie ilości pary lub gazu, zawierającego siarkę lub wprowadzić gaz ten lub parę w zetknięcie z surowcem podczas poprzedniego okresu przeróbki, lub wreszcie można w tymże celu pozostawić lub usunąć tylko częściowo siarczany lub inne związki, zawierające siarkę i powstałe w surowcu jeszcze przed jego redukcją, lecz początkowo nieistniejące w tym surowcu lub rudzie.

Przekonano się, jak już było powiedziane, że w praktyce jest bardzo korzystne użycie związków, mogących wytworzyć siarczek niklu, a w tym celu do surowca, przed redukcją lub podczas redukcji, można, np. dodać siarczanu niklu

lub siarczku, najlepiej w postaci siarczku niklu.

Gdy dodawany związek ma postać rozтворu lub zawiesiny w płynie, to wtedy miesza się go dokładnie z surowcem, a następnie otrzymaną mieszaninę suszy się, miele i wprowadza potem do komory redukcyjnej.

Sposób w myśl wynalazku można również przeprowadzić inaczej, a mianowicie można w powyższym celu zwilżyć surowiec rozcieńczonym kwasem siarkowym, wytwarzając przez to siarczany.

W przypadku wytworzenia w surowcu siarczanów zapomocą prażenia go lub dodania po prażeniu kwasu siarkowego, stosowane zazwyczaj usuwanie tych siarczanów zapomocą wypłókiwania można wstrzymać na pewien czas lub nie wykonywać zupełnie w celu pozostawienia pewnej lub całkowitej ilości siarczanów, które zostają następnie w komorze redukcyjnej zredukowane na siarczki. W razie użycia surowców nietraktowanych po prażeniu kwasem siarkowym, należy rozprowadzić siarczany w całej masie surowca, gdyż siarczany te powstają głównie na jego powierzchni, przyczem rozprowadzanie to można wykonać, np. zapomocą namoczenia wyprażonego surowca w celu wprowadzenia w głąb jego masy siarczanów, utworzonych na jego powierzchni, poczem surowiec ten suszy się. Prażenie i moczenie surowca należy przeprowadzać i regulować w praktyce bardzo starannie, aby otrzymać na nim pożądaną ilość siarczanów.

W przypadku wykonywania niniejszego sposobu z użyciem siarczków w stanie stałym przekonano się, że niekażdy siarczek metaliczny wpływa korzystnie na reakcję, np. w razie użycia surowca, zawierającego mniej niż 2% miedzi, siarczki niklu, kobaltu, żelaza, cynku, kadmu, rtęci, wapnia, miedzi (miedziowy), antymonu, manganu, baru i arsenu wywierają wpływ ko-

rzystny, natomiast siarczki ołowiu i siarczki miedziawy, dodane w takich samych ilościach, nie wytwarzają związków, zawierających siarkę w postaci aktywnej, czyli nie wywierają wpływu korzystnego lub też wpływ ten jest niewielki. Te dwa ostatnie siarczki nie wywiązują i nie tworzą w warunkach procesu takich ciał, jak siarkowodor lub dwutlenek siarki, które mogłyby wpłynąć na zredukowany nikiel w celu wytworzenia ciała sprzyjającego reakcji lub też oddziaływać bezpośrednio jako takie ciała. Wszystkie wymienione siarczki o wpływie korzystnym oraz pięciosiarczek fosforawy i siarczki seleni i teluru, dające również dobre wyniki, można dodać do surowca przed redukcją lub podczas redukcji, lecz siarczki niklu i siarczki rtęci należy wprowadzić bezpośrednio do komory reakcyjnej; wpływ siarczków niklu i rtęci jest jednak jeszcze lepszy, gdy zostaną one dodane do surowca przed redukcją lub podczas redukcji.

Na korzystny wynik procesu, w myśl wynalazku, wpływa szkodliwie obecność w surowcu pewnych innych metali i to w zależności od rodzaju i ilości tych metali. Przy użyciu surowca, zawierającego np. 14% miedzi, korzystnym jest wprowadzenie do komory redukcyjnej jedynie tylko siarczków niklu, cynku i arsenu, jeżeli zaś wprowadzić do komory redukcyjnej siarczany, to wtedy zawartość miedzi w surowcu wywiera mniejszy wpływ na przebieg procesu. Przy użyciu takiego surowca, korzystnym jest także użycie siarczanów niklu, cynku, kadmu, glinu, rtęci, miedzi, chromu oraz siarczanu żelazowego. Siarczany alkaliów i ziem alkalicznych nie rozkładają się w komorze redukcyjnej w celu wytworzenia związków, zawierających siarkę w postaci aktywnej, lecz, w razie użycia siarczanów alkalicznych w postaci aluminów, przed redukcją lub podczas redukcji surowców, otrzymuje się większą wydajność karbonylu niklo-

wego. Zasadniczo surowce, zawierające dużo miedzi, wymagają więcej siarki, aniżeli surowce, zawierające mniej miedzi.

W razie przeprowadzania sposobu z użyciem gazów lub par przepuszcza się je przez zredukowany surowiec jeszcze przed traktowaniem go tlenkiem węgla lub podczas przepuszczania tlenu węgla.

Najlepiej jest użyć w powyższym celu siarkowodoru, przyczem przekonano się, że najkorzystniejsze wyniki osiąga się w temperaturach poniżej 150°C , gdyż przy wyższych temperaturach korzystne działanie siarkowodoru zmniejsza się znacznie.

Można również użyć w tymże celu z dobrym wynikiem dwutlenku siarki, wprowadzając go podczas redukowania lub po zredukowaniu surowca, przyczem stwierdzono, że najlepsze wyniki otrzymuje się zapomocą dwutlenku siarki, przy stosowaniu wyższej temperatury, dochodzącej do 330°C . Jeszcze lepsze wyniki osiąga się w razie domieszania dwutlenku siarki do tlenu węgla, przepuszczanego przez komorę reakcyjną, lecz wydajność karbonylu niklowego nie jest jednak wtedy tak dobra, jak w przypadku przepuszczania dwutlenku siarki przez komorę redukcyjną. Dobre wyniki osiąga się w razie poddawania surowca dalszej lekkiej redukcji po potraktowaniu go dwutlenkiem siarki, ponieważ zostaje wtedy zredukowany wytworzony tlenek niklu.

Można również stosować w postaci gazów i par, tlenosiarczki węgla (COS), dwusiarczki węgla (CS_2) lub tiofen ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$), które działają jednakowo i mogą być użyte w podobny sposób, jak siarkowódór. Szybkość otrzymywania niklu można zwiększyć zapomocą wprowadzenia pary siarki podczas redukcji lub po redukcji surowca, lub do komory reakcyjnej, lecz wyniki, osiągnięte wtedy, nie są tak dobre, jak wyniki, osiągnięte zapomocą siarkowodoru. Można również w tymże celu użyć

chlorku siarki, allylosotiocjanianu, benzołowego kwasu sulfonowego, benzołowego chlorku sulfonowego i kwasu tiooctowego, które można wprowadzić do komory redukcyjnej lub reakcyjnej w postaci par. Gazy te można otrzymać zapomocą dodania w stanie stałym tiosiarczanów, tionianów i t. p. związków, które wydzielają podczas redukcji gazy, zawierające siarkę.

Podczas otrzymywania niklu sposobem Mond'a obecność pewnych metalów, a zwłaszcza kobaltu, jest, jak wiadomo, szkodliwa. Przekonano się jednak, że dzięki zastosowaniu niniejszego sposobu, a zwłaszcza w razie użycia siarkowodoru, redukuje się znacznie szkodliwy wpływ obecności w surowcu innych metalów, a ponadto w przypadku redukowania surowca w temperaturze bardzo wysokiej, szkodliwy wpływ tej obecności zostaje w pewnym stopniu usunięty, dzięki użyciu siarkowodoru.

Najlepiej jest przeprowadzać sposób niniejszy tak, aby cała ilość siarki aktywnej obecnej w komorze reakcyjnej wynosiła od 0,2 do 5% wagi materiału, wprowadzonego do komory redukcyjnej, w razie użycia do jej wprowadzenia ciał stałych lub płynnych, a 0,05 do 5% — w razie użycia gazów i par, jednak przy obecności w surowcu siarki w postaci nieczynnej, np. w postaci siarczków, znajdujących się w rudzie lub surowcu jeszcze po jego stopieniu, całkowita zawartość siarki w surowcu, wprowadzonym do komory reakcyjnej może być większa. Stosunki powyższe można stosować wogóle względem siarczanów i siarczków, jednak, w razie użycia siarczku sodu lub siarczku kobaltu, sól lub kobalt mogą wywrzeć wpływ szkodliwy, wobec czego siarczki te należy użyć w niewielkiej tylko ilości.

Podaje się poniżej przykłady korzystnych wyników, osiągniętych zapomocą niniejszego wynalazku, ilustrujące sposób wykonania wynalazku w praktyce. Jeżeli

dodać 1% siarki, w postaci siarczanu niklu, do prażonego surowca, zawierającego 76,27% niklu i kobaltu, 1,85% miedzi i 0,21% siarki, to wtedy ilość niklu, otrzymanego w przeciągu 10 godzin wzrasta z 53,4% do 94,4%. Prażony surowiec, zawierający 61,8% niklu i kobaltu i 14,96% miedzi, został w innym przypadku zredukowany, najpierw bez, a następnie z dodatkiem roztworu kryształów siarczanu niklu w ilości, wynoszącej 5% wagi surowca. Ten dodatek siarczanu niklu zwiększył ilość niklu, otrzymanego w przeciągu 5 godzin z 57,2% do 74,4%. W innym przypadku 100 kg prażonego surowca, zawierającego 74,1% niklu, 2,6% miedzi i 0,28% siarki w postaci siarczanów zadano 14 litrami roztworu siarczanów miedzi i niklu, przy czym każdy litr tego roztworu zawierał 97 g miedzi i 83 g niklu. Otrzymaną jednorodną mieszaninę wysuszono, przy czym otrzymano suchą masę, zawierającą 1,5% siarki w postaci siarczanów. Masę tę zredukowano i wtedy szybkość otrzymywania niklu z surowca wzrosła o 33%, dzięki dodaniu powyższego roztworu siarczanu.

Prażony i zredukowany surowiec, zawierający 73,34% niklu, 1,12% kobaltu i wolny od miedzi lub siarczanów, potraktowano siarkowodorem gazowym przy temperaturze 50°C, a wtedy ilość niklu, otrzymanego w przeciągu 5 godzin, wzrosła z 16,8% do 86,4%. W innym przypadku użycie tlenosiarczku węgla, bezpośrednio przed jego odparowaniem, zwiększyło procentową zawartość niklu, otrzymanego z surowca w przeciągu 5 godzin, z 55,3% do 86,8%. Po przepuszczeniu dwutlenku siarki przez surowiec zredukowany przy temperaturze 330°C i po powtórnej redukcji ilość karbonyłu niklowego, otrzymana w przeciągu 5 godzin, wzrosła z 31,1% do 59,9%.

Jak już było powiedziane poprzednio, zamiast związków siarki, opisanych powy-

żej, można użyć podobne związki selenu i teluru, chociaż, naogół biorąc, selen nie daje tak dobrych wyników, jak siarka, a telur jest gorszy od selenu. W gruncie rzeczy liczne związki teluru, np. telurany, nie są zupełnie podobne i nie wytwarzają teluru aktywnego, ponieważ nie wydzielają i nie umożliwiają powstania tlenku teluru lub wodorotlenku, gdy tymczasem odpowiednie związki siarki wydzielają lub tworzą dwutlenek siarki lub siarkowodór. W przypadkach zaś szkodliwych wpływów, które mają np. miejsce w razie użycia surowców, zawierających dużo miedzi, korzystny wpływ teluru jest minimalny i można go nie brać wcale pod uwagę. Selenowodór daje jednak, jak się przekonano, równie dobre wyniki, jak siarkowodór. Należy jednak zaznaczyć, że sposoby użycia związków selenu i teluru nie mogą być zawsze takie same, jak podobnych związków siarki, gdyż np. dwutlenek selenu jest ciałem stałym, a dwutlenek siarki jest gazem, więc wymaga innego sposobu użycia.

W każdym jednak przypadku, chcąc najskuteczniej otrzymywać nikiel w postaci karbonyłu, należy przeprowadzać niniejszy proces wytwarzania karbonyłu niklowego bez dostępu powietrza. Sposób według niniejszego wynalazku przeprowadza się pod ciśnieniem atmosferycznym, lecz w pewnych razach można zastosować wyższe ciśnienia lub wyższe temperatury.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania karbonyłu niklowego z niklu i tlenku węgla, zwłaszcza ze zredukowanego niklu, otrzymanego przy redukcji rud, albo z podobnych surowców, np. koncentratów lub odpadków, znamienny tem, że do komory reakcyjnej doprowadza się albo w niej się wytwarza związek, zawierający siarkę, selen albo telur w aktywnej postaci, unie-

możliwiając jednocześnie wytwarzanie się substancji, wywierającej szkodliwy wpływ na powstawanie karbonylu niklowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że aktywna siarka znajduje się w komorze reakcyjnej w postaci siarczku niklu.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, zna-mienny tem, że aktywną siarkę wprowadza się do komory reakcyjnej, zawierają-cej surowiec albo zredukowany metal, w postaci odpowiedniego związku stałego, zawierającego siarkę.

4. Sposób według zastrz. 1 — 2, zna-mienny tem, że aktywną siarkę wprowadza się do komory reakcyjnej, zawierają-cej surowiec, jako odpowiedni związek, w postaci płynu, roztworu, mokrej miesza-niny albo zawiesiny.

5. Sposób według zastrz. 4, znamien-ny tem, że produkt, otrzymany po doda-niu do surowca płynu, roztworu, mokrej mieszaniny albo zawiesiny, zostaje na-stępnie wysuszony i rozdrobniony przed wprowadzeniem do komory redukcyjnej.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, zna-mienny tem, że do surowca przed reduk-cją tegoż albo podczas redukcji zostaje dodany siarczan niklu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 5, zna-mienny tem, że przed redukcją surowca albo podczas redukcji zostaje dodany siarczek.

8. Sposób według zastrz. 1 — 3, zna-mienny tem, że do komory reakcyjnej do-dany zostaje siarczek niklu albo rtęci.

9. Sposób według zastrz. 1 — 2, zna-mienny tem, że siarkę wprowadza się do komory reakcyjnej dzięki temu, że wy-tworzone przed redukcją, np. przez trak-towanie kwasem siarkowym, lecz nieza-warte początkowo w rudach lub surowcu, siarczany albo inne związki, zawierające siarkę, zostają usunięte zupełnie lub tylko częściowo.

10. Sposób według zastrz. 9, znamien-ny tem, że dla rozprowadzenia w całej

masie surowca siarczanów, które po pra-żeniu pozostają głównie na jego po-wierzchni, wyprażony surowiec zwilża się a następnie wysusza.

11. Sposób według zastrz. 3 — 10, znamienny tem, że całkowita ilość aktywnej siarki, zawartej w komorze redukcyjnej, waha się pomiędzy 0,2 i 5% wagi wprowadzonego do komory surowca.

12. Sposób według zastrz. 1 — 2, zna-mienny tem, że, celem zapewnienia obec-ności aktywnej siarki w komorze reakcyjnej, małe ilości gazu albo pary, zawiera-jących siarkę, wprowadza się w zetknięcie z materiałem przerobionym w jednym z poprzednich stadiów procesu.

13. Sposób według zastrz. 12, zna-mienny tem, że siarkę stosuje się w po-staci siarkowodoru, przy temperaturze nie-przekraczającej 150°C.

14. Sposób według zastrz. 12, zna-mienny tem, że stosuje się dwutlenek siar-ki, który wprowadza się do komory redukcyjnej, przyczem temperatura redukcji winna wynosić około 350°C.

15. Sposób według zastrz. 12 — 14, znamienny tem, że stosuje się takie ilości zawierającego siarkę gazu, aby ilość aktywniej siarki w komorze redukcyjnej wy-nosiła 0,05 do 5% wagi doprowadzonego do tej komory surowca.

16. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że selen albo tellur wprowadza się do komory reakcyjnej w postaci se-lenku niklu albo tellurku niklu.

17. Sposób według zastrz. 16, zna-mienny tem, że dla wytworzenia selenku niklowego w komorze reakcyjnej stosuje się selenowodór.

18. Sposób według zastrz. 1 — 17, znamienny tem, że podczas tworzenia się karbonylu niklowego usuwa się tlen.

The Mond Nickel
Company Limited.
Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.