

## 5. Die Gewinnungsmethoden.

### Allgemeine Gesichtspunkte.

Wie wir gesehen haben, zerfallen die Nickelerze in der Hauptsache in zwei Gruppen: Schwefelerze vom Typ der Sudbury-Erze mit mehr oder weniger hohem Kupfergehalt und kupferfreie Oxyderze vom Typ der Garnierterze Neu-Kaledoniens; daneben existieren noch meist Co-reiche Arsenerze, jedoch in mehr untergeordnetem Maße. Alle diese Erze sind durchweg sehr arm und lassen sich bis jetzt nicht oder nur unvollkommen (Sulfid- und Arsenerze bis zu 4% Ni) aufbereiten. Nasse Verfahren kämen in erster Linie für die Oxyderze in Betracht; doch ist gerade deren Laugung im allgemeinen zu kostspielig wegen der geringen Löslichkeit des als Silikat vorliegenden Nickels und wegen der gleichzeitigen Löslichkeit von Bestandteilen der Gangart; bei Verarbeitung der Schwefelerze spielt die direkte Laugung deshalb keine Rolle, weil das als Chalkopyrit darin enthaltene Kupfer in dem wichtigsten in Betracht kommenden Lösungsmittel, Ferrisulfat, fast unlöslich ist. Aber auch die Laugung nach sulfatisierender Röstung hat aus den S. 557 auseinandergesetzten Gründen keinen Eingang in die Praxis gefunden. Es ist daher aus den bereits im Kapitel „Kupfer“ angestellten Überlegungen (s. Bd. I, S. 165ff.) grundsätzlich zunächst auf trockenem Wege eine Anreicherung des Nickelinhaltes der Erze in einem als Sammler dienenden Zwischenprodukt unter gleichzeitiger Abscheidung der Gangart in einer möglichst nickelarmen Schlacke anzustreben.

Pyrochemisch verhält sich das Nickel beinahe genau wie Kobalt, so daß man auf trockenem Wege stets beide Metalle zusammen erhält<sup>1)</sup>; will man sie trennen, was mit Rücksicht auf den Verwendungszweck nur selten erforderlich ist, so muß dies daher auf nassem Wege geschehen<sup>2)</sup>. Ferner steht das Nickel bezüglich seines Verhaltens bei hoher Temperatur dem Eisen und Kupfer sehr nahe, und zwar jenem vielleicht noch etwas mehr als diesem. Seine Verwandtschaft zum Schwefel liegt zwischen der beider Metalle, während das Fe in der Verwandtschaftsreihe zum Arsen hinter dem Ni steht. Als Sammler kommt also in erster Linie für (Ni + Co) die Speise in Betracht; daß trotzdem in weitaus den meisten Fällen der Stein diese Rolle übernimmt, liegt, abgesehen von der kostspieligen und umständlichen Verarbeitung der Speisen, daran, daß Ni-As-Erze gegenüber den Schwefelerzen durchaus in den Hintergrund treten.

Die sich aus dieser Überlegung ergebende Ähnlichkeit der Verarbeitung geschwefelter und oxydischer Nickelerze mit der schwefelhaltiger Kupferverbindungen erstreckt sich auch auf die Weiterverarbeitung des Steines,

<sup>1)</sup> Im folgenden ist daher, soweit nichts anderes bemerkt, stets Ni + Co gemeint, auch wenn nur von Ni die Rede ist.

<sup>2)</sup> Auch der eine Mittelstellung einnehmende Langer-Mond-Prozeß liefert Co-freies Nickel.

jedoch nur bis zur Erzeugung eines Fe-freien Produktes, des sog. Feinsteines. Von da ab gehen die Wege auseinander, teils wegen der Unmöglichkeit eines Reaktionsschmelzens, teils weil die Verfahren ja gerade die Trennung vom Cu bezwecken.

Abgesehen von dem eine gewisse Zwischenstellung zwischen trockenen und nassen Prozessen einnehmenden Langer-Mond-Verfahren liefern die trockenen Methoden der Weiterverarbeitung des Feinsteines kein vollkommen reines Produkt; es reicht zwar für gewisse Verwendungszwecke aus, wird aber durch die reinen, heute in großen Mengen in den Handel gebrachten Sorten immer mehr verdrängt. Zur Erzielung reinen Nickels ist man daher auf den gen. Langer-Mond-Prozeß oder auf nasse Methoden angewiesen. Mit Rücksicht auf den grundlegenden Unterschied sowohl bei der anfänglichen Behandlung des Erzes, als auch bei Verarbeitung des angereicherten Produktes wollen wir die trockenen Methoden der Nickelgewinnung aus geschwefelten, oxydischen und arsenhaltigen Erzen getrennt behandeln.

Es ergibt sich dann folgende Einteilung:

**A. Trockene Verfahren:**

- I. Verarbeitung Ni-Cu-haltiger Schwefelerze.
- II. Verarbeitung Cu freier Oxyderze.
- III. Verarbeitung von As-haltigen Erzen und Speisen.

**B. Nasse Verfahren.**

Die eine sehr untergeordnete Rolle spielenden Raffinationsverfahren werden zum Schluß in einem besonderen Abschnitt behandelt.

## A. TROCKENE VERFAHREN.

### I. Die Verarbeitung nickel-kupferhaltiger Schwefelerze.

Hierbei handelt es sich in erster Linie um die edelmetallhaltigen Magnetkiese von Sudbury mit wechselndem Gehalt an Ni und Cu (1 bis 5% Ni, 1,5 bis 4,5% Cu, 35 bis 45% Fe, 18 bis 26% S, 12 bis 24% SiO<sub>2</sub>, Rest Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO) und die ähnlich zusammengesetzten, jedoch ärmeren norwegischen Kiese mit 1,2% Ni und 0,5% Cu, die, wie bereits erwähnt, durch Flotation auf 4% Ni und 3% Cu konzentriert werden können.

Die Verarbeitung dieser Erze auf Rohstein unterscheidet sich kaum von der eines entsprechenden Kupfererzes (s. Bd. I, S. 179/81), d. h. es ist möglich, auch das Ni fast quantitativ (zusammen mit dem Cu) in einem Stein anzusammeln und eine Verschlackung weitgehend zu verhindern, wenn man die Konzentration des Steines an (Ni + Cu) so wählt, daß beide Metalle bestimmt als Sulfide vorliegen bzw. stets noch ein Überschuß an Eisen in geschwefelter Form im Stein vorhanden ist. Wegen der leichteren Oxydierbarkeit des Ni muß der das Metall vor Oxydation und damit vor Verschlackung schützende S-Überschuß größer sein als beim Kupfer, d. h. der erzeugte Stein ist ärmer. Da ferner die dabei fallende Schlacke das Nickel nicht nur in verschlackter Form aufzunehmen vermag, sondern es vor allem als Sulfid in suspendierter

(und gelöster?) Form enthält, so hängt ihr Nickelgehalt in erster Linie von dem des Steines ab; d. h. je reicher dieser ist, um so höher ist die in Form von Stein in der Schlacke enthaltene Nickelmenge. Auch aus diesen Gründen wird man mit der Steinkonzentration nicht an die obere mögliche Grenze gehen, sondern sich darauf beschränken, zunächst einen verhältnismäßig armen Stein zu erzeugen, um dafür die Möglichkeit zu haben, die gesamte Gangart und die Hauptmenge des Eisens in Gestalt einer sehr armen Schlacke abzusetzen. Die bei Weiterverarbeitung dieses Steines fallende Menge an reicher Schlacke ist so gering, daß die Kosten für ihre Repetition wirtschaftlich keine große Rolle spielen; außerdem dient sie als willkommener Eisenzuschlag beim Erzschnmelzen.

Da das Vereinigungsbestreben des Nickels mit Schwefel zwischen dem des Kupfers und Eisens liegt, so besteht die Methode der Anreicherung, genau wie beim Kupfer, zunächst in einer teilweisen Abröstung des Erzes mit anschließendem Verschmelzen, wobei der noch vorhandene Schwefel in erster Linie das Kupfer, dann das Nickel bindet, der Rest das Eisen, dessen übrige Menge verschlackt wird.

Die Weiterverarbeitung des so gewonnenen Rohsteines erfolgt heute wohl allgemein zunächst in der Weise, daß man ihn durch Entfernung des  $\text{FeS}$  zu sog. „Feinstein“ konzentriert, der nur noch aus  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  und  $\text{Cu}_2\text{S}$  (neben met. Ni und Cu) besteht, also dem Spurstein der Kupfergewinnung entspricht. Für die Gewinnung von Metall aus Feinsteine stehen nun verschiedene Wege offen, z. B. Totrösten mit anschließendem Reduzieren im Schmelzfluß; man erhält dann eine handelsfähige sog. natürliche Ni-Cu-Legierung, das Monelmetall; dieses Verfahren verdient dann den Vorzug, wenn das Verhältnis Ni:Cu im Erz einen bestimmten Wert besitzt und der Edelmetallgehalt so niedrig ist, daß er preisgegeben werden kann. Ein anderer Weg ist der der Trennung von Ni und Cu, entweder nach dem Orford-Prozeß durch Verschmelzen mit  $\text{Na}_2\text{S}$ , wodurch man einen Cu- und einen Ni-haltigen Stein erhält; oder nach dem Langer-Mond-Verfahren auf dem Umweg über das Nickelkarbonyl. Welchem dieser beiden Verfahren der Vorzug zu geben ist, ist schwer zu entscheiden, da sie beide mit schwerwiegenden Vor- und Nachteilen behaftet sind.

Von großer Wichtigkeit und unter Umständen für die Wahl des Verfahrens ausschlaggebend ist der Gehalt der Schwefelerze an Edelmetallen, besonders an Platin, die sich ebenfalls im Stein ansammeln (z. B. Evje 3 g/t, Ringerike 2,6 g/t) und unter Umständen ein wertvolles Nebenprodukt bilden.

Aus dem Gesagten ergibt sich als Verarbeitungsschema für nickel-kupferhaltige Schwefelerze:

1. Erzeugung eines Rohsteines.
2. Erzeugung eines Feinsteines.
3. Weiterverarbeitung des Feinsteines:
  - a) auf Monelmetall oder
  - b) nach dem Orford-Prozeß oder
  - c) nach dem Langer-Mond-Prozeß.

### 1. Die Erzeugung des Rohsteines.

Da es sich, streng genommen, um nichts anderes handelt, als um die Verarbeitung eines Kupfererzes, das als wichtigste Verunreinigung Nickel enthält, ein Metall, das sich in diesem Zusammenhang wie Kupfer verhält, so kann man alles über die Erzeugung von Rohstein aus Kupfererzen Gesagte ohne weiteres auch hier anwenden; d. h. es gilt beinahe wörtlich das, was dort (Bd. I, S. 181) über die Steinarbeit ausgeführt wurde und braucht daher nicht wiederholt zu werden.

Die Erze werden nur zum Teil geröstet, zum Teil roh zusammen mit dem Röstgut auf einen verhältnismäßig armen Stein verschmolzen; doch kommt auch reine halbpvritische Arbeit ohne vorhergehende Abröstung vor. Eine weitgehende Konzentration des Steines empfiehlt sich wegen der leichten Verschlackbarkeit des Nickels, wie bereits oben ausgeführt, nicht.

#### a) Die Röstarbeit.

Sie erfolgt teilweise (International Nickel Co.), soweit Stückerze (von über 18 mm Korngröße) in Betracht kommen, noch in sehr primitiver Weise in Haufen (s. Bd. I, S. 186); doch soll diese Arbeitsweise in allernächster Zeit aufgegeben werden.

Die Haufenröstung wird möglichst so ausgeführt, daß die Hauptröstperiode mit der stärksten Entwicklung von Röstgasen in den langen kanadischen Winter fällt. Grundfläche eines normalen Haufens: 18 × 30 m, Höhe 2,40 m. Inhalt: 3600 bis 4500 t; Röstbett: ungefähr 360 cbm Holzwellen von 1,20 m Länge, 90 cm hoch geschichtet. Darauf kommt zunächst das Groberz in regelmäßigem Haufen und schließlich eine möglichst gleichmäßige, 30 cm starke Schicht Feinerz, welche übermäßigen Zug hemmt und ein ungleichmäßiges Abrösten verhindert.

Nach Entzündung des Holzes muß in der ersten Woche sorgfältig darauf geachtet werden, daß die Deckschicht dicht bleibt; darauf überläßt man den Haufen mehr oder weniger sich selbst. Gesamte Röstdauer: 8 bis 10 Monate, von der Höhe des Haufens abhängig. Abröstung auf (7 bis) 10 % S. Beschieken durch Kippen von einer Hochbahn aus, Abtransport durch Dampfschaukeln von 1,9 cbm Inhalt.

Die Verluste durch Auslaugen der ungeschützt im Freien liegenden Haufen werden mit 1,5 bis 2,0% angegeben.

Für Abröstung der Feinerze und feinen Aufbereitungsprodukte verwendet die International Nickel Co. Wedge-Öfen (s. Bd. I, S. 199), die Mond Nickel Co., bei der alle Stückerze roh in den Schachtofen wandern, Dwight-Lloyd-Apparate ohne Vorröstung (s. S. 63 und Bd. I, S. 209ff.).

Die Wedge-Öfen besitzen 7 Herde von 6,86 m Durchmesser. Durchsatz: 60 bis 100 t/24 Std. Abröstung von 25 auf 10 bis 12 % S. Zur Zerlegung gebildeter Sulfate wird den unteren Herden etwas Feinkohle zugesetzt. Das Röstgut wandert noch heiß in die Flammöfen.

Die Dwight-Lloyd-Röstanlage der Mond Nickel Co. zu Coniston besteht aus 4 Bandapparaten von 1,07 × 6,70 m; Tagesleistung je 90 t Agglomerat. Abröstung eines Gemisches von Feinerz, Konzentraten und Flugstaub von ca. 17 auf ca. 7 % S. Das Röstgut wird zusammen mit rohem Stückerz im Schachtofen verschmolzen.

**b) Die Schmelzarbeit**

findet je nach Stückgröße des zur Verfügung stehenden Materials im Schacht- oder Flammofen statt. Der letztere liefert im allgemeinen einen Fe-ärmeren Stein.

**Die Schachtofenarbeit.**

Ihr werden die von der Haufenröstung und vom Dwight Lloyd-Apparat stammenden stückigen Röstprodukte unterworfen. Wegen des zum Teil hohen Gehaltes der Sudbury-Erze an Tonerde, die eine schwerschmelzige Schlacke liefert, wird heute dort von der Anwendung des eigentlichen halbpyritischen Schmelzens (s. Bd. I, S. 260ff.), das für die Stückerze in erster Linie in Betracht käme, meist Abstand genommen<sup>1)</sup>. Doch setzt man stets noch ungeröstetes Roherz, zum Teil in erheblicher Menge, zu; infolge der großen eingeblasenen Windmenge findet dann noch ein recht bedeutender Schwefelabbrand (30 bis 50%) vor den Düsen statt, so daß man wohl von einer gemischten halbpyritisch-reduzierenden Arbeit reden kann.

Um aus einem Erz mit z. B. 2,5% Ni und 1,5% Cu einen Stein mit 20% (Ni + Cu) zu gewinnen, muß der S-Gehalt der Beschickung unter Berücksichtigung des Abbrandes im Ofen dem Verhältnis S:(Ni + Cu) im Stein von der gewünschten Zusammensetzung entsprechen. Dieser enthält das Cu als  $\text{Cu}_2\text{S}$ , das Ni als  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , den Rest des S als FeS; seine Zusammensetzung läßt sich dann, wenn das Verhältnis Cu:Ni gleich bleibt, auf folgende Weise ermitteln:

$$\text{Sein Ni-Gehalt ist } 20 \cdot \frac{2,5}{2,5 + 1,5} = 12,5\%, \text{ sein Cu-Gehalt } 20 - 12,5 = 7,5\%.$$

Die an Ni und Cu gebundene S-Menge ist  $4,55 + 1,89 = 6,44\%$ . Der Rest des Steines von 73,56% sei FeS mit 25,79% S, 47,77% Fe. Die Zusammensetzung des gewünschten Rohsteines ist dann:

12,5% Ni
7,5% Cu
47,8% Fe
32,2% S

Ohne Berücksichtigung eines Schwefelabbrandes müßte also das Verhältnis S:(Ni + Cu) in der Beschickung gleich sein 32,2:20 und bei 30% S-Verlust im Schachtofen  $\frac{32,2}{20,0}:0,7$  bzw. 2,3:1,0.

Die verwendeten Wassermantelöfen (s. Bd. I, S. 215ff.) besitzen meist rechteckigen Querschnitt und gleichen vollkommen den zum Kupfererzschmelzen dienenden. Die Höhe ist im allgemeinen etwas bedeutender (Tiegelsohle bis Gicht 6 bis über 8 m) mit Rücksicht auf die schwierigere Reduzierbarkeit des Ni gegenüber Cu. Spurofenzustellung unter Verwendung großer Vorherde. Wegen des besonders stark korrodierenden Charakters des armen nickelhaltigen Steines müssen Tiegel und Vorherd mit einem sehr widerstandsfähigen Material ausgekleidet werden; als solches kommt Magnesit oder besser noch Chromit in Betracht (s. auch Bd. I, S. 240). Die Kühlkästen reichen zweckmäßig bis zur Grundplatte.

<sup>1)</sup> Eine Ausnahme machte die Hütte der 1924 liquidierten British-American Nickel Corp., s. weiter unten.

Als Zuschlagsmaterialien dienen Quarz und Schwerspat<sup>1)</sup>. Der Koksverbrauch schwankt zwischen 10 und 15% der Beschickung.

Beispiele: 1. International Nickel Co. (früher Canadian Copper Co.) zu Copper Cliff. Die verwendeten Öfen besitzen 4 Reihen Kühlkästen, von denen die unteren beiden aus Gußeisen mit eingegossenen Kühlschlangen bestehen, die oberen aus Schmiedeeisen; StICKkasten aus Kupfer. Abmessungen in der Formebene  $5,18 \times 1,27$  m und  $7,78 \times 1,27$  m entsprechend 7,896 und 9,877 qm; Höhe über Sohlenplatte: 8,80 m; Düsendurchmesser: 153 mm; Gesamtdurchsatz der größeren Öfen (ohne Koks) in 24 Std.: 500 t, d. i. 50,5 t je qm Formebene; Windmenge: ca. 2600 cbm je t Beschickung; Pressung: 110 cm W.-S.; Verbrauch an Kühlwasser: 4,5 cbm/Min. Vorherde oval,  $5 \times 6$  m, 1,68 m tief.

Beschickung:

	Gew. t	(Cu + Ni) %	Fe %	S %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO + MgO %
Röstgut v. Haufen	5,35	67	5,5	40,0	10,0	17,5	4,75
Rohes Stückerz .	1,85	23	5,7	43,5	25,0	16,0	5,50
Konverterschlacke	0,80	10	5,0	42,0	3,5	26,0	2,75
	8,00	100	5,5	41,0	12,8	18,0	4,7
Koks . . . . .	0,84	10,5					

Produkte:

Stein . . . . .	2,15	—	23,0	45,5	26,5	—	—	—
Schlacke . . . . .	6,50	—	0,48	44,0	2,2	31,0	7,5	6,0 <sup>2)</sup>
Flugstaub . . . . .	0,21	—	5,25	35,0	9,0	20,0	4,5	5,1

Nach Abschaffung der Haufenröstung wird auch dieses Werk das Flammofenschmelzen einführen.

2. Mond Nickel Co. zu Coniston. Verarbeitung von D. L.-Agglomerat zusammen mit rohem Stückerz. Ofenabmessungen in der Formebene:  $6,10 \times 1,27$  m entsprechend 7,747 qm Querschnitt. Gesamtdurchsatz (ohne Koks): 381 t, d. i. 49,2 t je qm Formebene. Windmenge: 2675 cbm je Tonne Beschickung, Pressung: 140 cm W.-S. Koksverbrauch 10,2% der Beschickung. Vorherde rund, 4,57 m Durchmesser.

Schmelzprodukte:

	Cu %	Ni %	Fe %	S %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %
Stein . . . . .	9,0	11,0	48,0	25,0	—	—	—	—
Schlacke . . . . .	0,17	0,22	26,6	0,9	34,7	10,1	13,7	5,3

entsprechend einem 1,35-Silikat.

3. British-American Nickel Corp. zu Deschenes, Quebec (1924 stillgelegt). Ofenabmessungen:  $9,14 \times 1,27$  m entsprechend 11,617 qm Querschnitt in der Formebene. 48 Düsen von 114 mm Durchmesser.

Das Erz mit ca. 25% SiO<sub>2</sub>, 35% Fe, 3,7% CaO, 4,3% MgO, 6% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 19% S wurde ungeröstet verschmolzen, d. h. es handelte sich hier um reines halbpyri-

<sup>1)</sup> Baryt, BaSO<sub>4</sub>, soll die Verschlackung des Fe besonders wirksam unterstützen, wahrscheinlich nach der Reaktion

$2 \text{BaSO}_4 + 4 \text{FeS} + 6 \text{SiO}_2 + 3 \text{O}_2 = 2 (\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2) + 2 (2 \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2) + 6 \text{SO}_2$ ;  
die erzeugte Ba-Fe-Silikatschlacke zeichnet sich durch große Dünflüssigkeit aus.

<sup>2)</sup> Entspricht einem 1,1-Silikat.

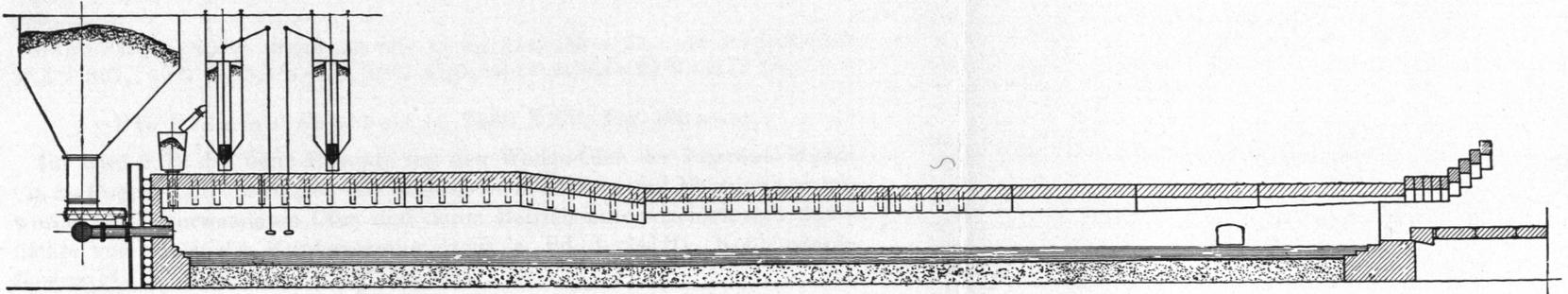


Fig. 166 a.

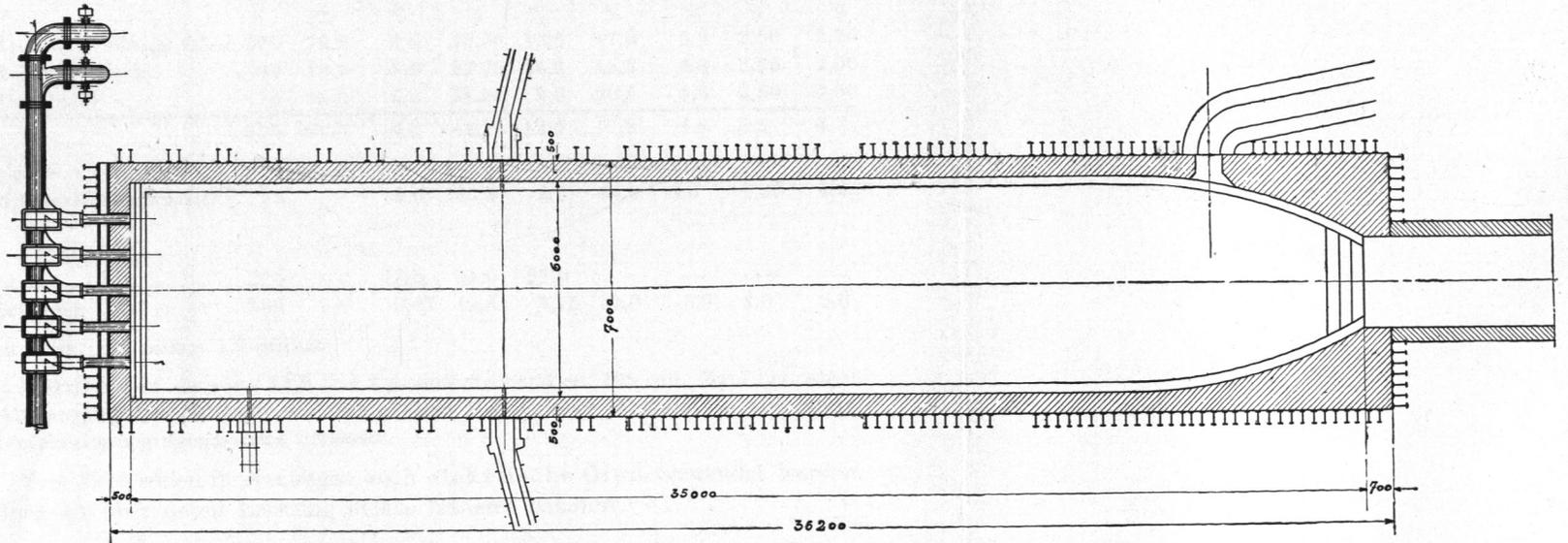


Fig. 166 b.

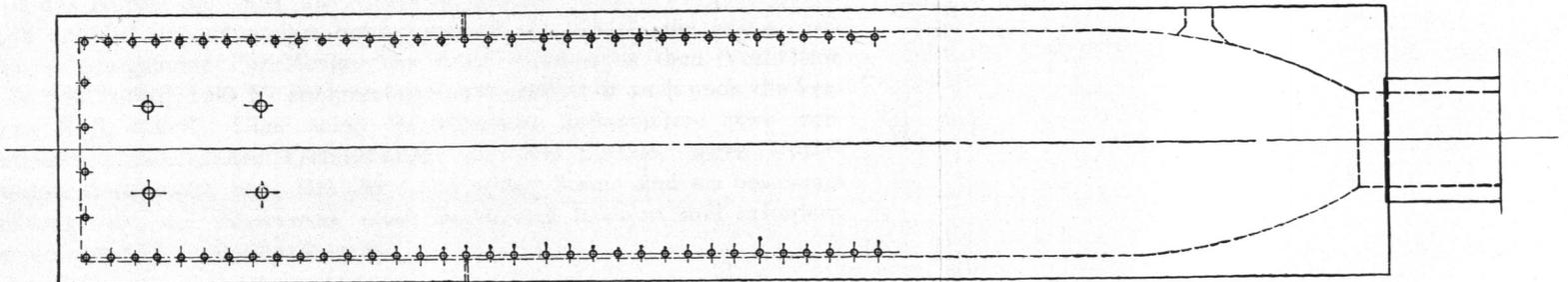


Fig. 166 c.

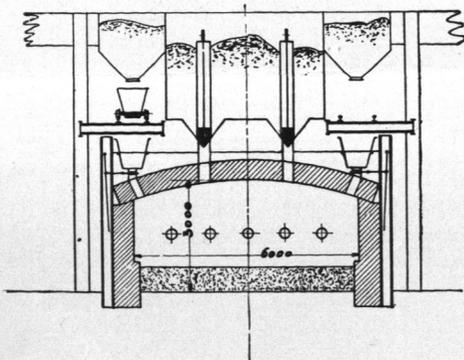


Fig. 166 d.

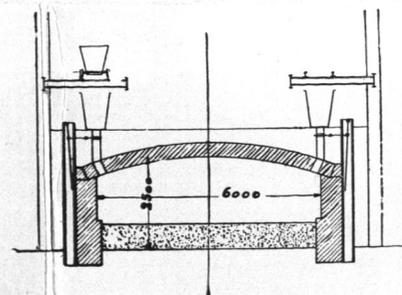


Fig. 166 e.

Fig. 166a—e. Flammofen mit Kohlenstaubfeuerung der Canadian Copper Co. (Aus Borchers, Nickel.)  
Fig. 166a Längsschnitt; Fig. 166b Horizontalschnitt in Höhe des Fuchses; Fig. 166c Aufsicht auf das Gewölbe; die 4 größeren Füllöffnungen am Feuerungsende sind für Erz, die kleineren Öffnungen längs der Seitenwände für den sauren Zuschlag bestimmt; Fig. 166d Querschnitt durch einen der Erzbunker (in der Mitte) und die Bunker für den sauren Zuschlag; Fig. 166e Querschnitt durch zwei der Einrichtungen für Seitenbeschickung.

tisches Schmelzen. Die Beschickung bestand zu 70 bis 75 % aus Erz und zu 25 bis 30 % aus Konverterschlacke mit 16 %  $\text{SiO}_2$ , 52 % Fe, 3,5 % CaO und 3,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Brennstoffverbrauch: 10,5 %. Durchsatz: 364 t/Tag, d. i. 31,3 t je qm Formebene.

Schmelzprodukte: Stein mit nur 11 bis 13 % (Ni + Cu) und Schlacke mit 35,5 %  $\text{SiO}_2$ , 30 % Fe, 5,5 % CaO, 13 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 0,24 bis 0,34 % (Ni + Cu).

Die Flammofenarbeit (s. Tafel XXV, Fig. 166 a—e).

Ihr wird z. B. das feine Röstgut von den Wedge-Öfen der Internat. Nickel Co. zu Copper Cliff zusammen mit ungeröstetem Feinerz und Flugstaub unterworfen. Die verwendeten Öfen und deren Betrieb unterscheiden sich durch von denen des Kupfererzschmelzens (s. Bd. I, 241ff). Kohlenstaubfeuerung<sup>1)</sup>; Kohleverbrauch 13,7 bis 16 %.

Beschickung:

	Gew.		(Cu + Ni)	Fe	S	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO
	t	%							
Röstgut v. Wedge-Ofen	370	70,5	6,5	43,50	10,5	17,0	5,0	2,50	2,75
Rohes Feinerz . . . . .	80	15,2	5,9	42,75	25,8	15,3	4,5	2,25	2,50
Flugstaub . . . . .	75	14,3	5,2	34,50	9,0	20,5	4,5	2,50	2,50
	525	100,0	6,2	42,1	12,6	17,2	4,8	2,5	2,7
Kohle . . . . .	72	13,7							
Konverterschlacke (fl.)	75	—	4,5	45,8	2,5	28,0	3,0	1,25	1,5

Produkte:

Stein . . . . .	200	—	16,5	51,0	27,0	—	—	—	—
Schlacke . . . . .	380	—	0,47	42,5	1,75	32,0	6,0	3,0	3,0

entsprechend einem 1,2-Silikat.

Herdabmessungen:  $34,2 \times 5,8$  m entsprechend ca. 198 qm. Zum bequemen Abtransport der Schlacke stehen die Öfen 3,40 m über Hüttensohle, die Sockel bestehen aus aufgegossener Schlacke.

Seit 1914 sollen in Norwegen auch elektrische Öfen verwendet werden, doch ist über deren Leistung nichts Näheres bekannt.

### Die Schmelzprodukte.

Der Rohstein ist, wie wir gesehen haben, im allgemeinen sehr arm; er enthält das Kupfer als  $\text{Cu}_2\text{S}$ , das Nickel als  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (s. oben S. 519), das Eisen als FeS und bei ungenügendem Schwefelgehalt als Metall. Bei (meist vorhandener) genügender FeS-Menge, die dann mindestens dem Verhältnis 0,63 Fe (als Sulfid):1,00 Ni entsprechen muß, enthält er auch noch die Verbindung  $\text{Ni}_3\text{S}_2 \cdot 2\text{FeS}$ . Über seine Konstitution, insbesondere etwa vorliegende pseudoternäre Verbindungen der drei Sulfide, liegen Untersuchungen noch nicht vor. Die (Ni + Cu)-armen Steine sind als besonders dünnflüssig und das Mauerwerk stark angreifend bekannt und erfordern daher besondere Vorsichtsmaßregeln.

<sup>1)</sup> Es waren dies seinerzeit die ersten Großflamöfen mit Kohlenstaubfeuerung in Amerika.

Der Kobaltgehalt ist nur gering (0,3 bis 0,4%) und wird meist nicht getrennt vom Nickelgehalt angeführt.

Die Schlacke enthält als Base in der Hauptsache FeO. Infolge des häufig recht hohen Tonerdegehaltes ist sie manchmal zäh und dickflüssig und dann schwer arm zu gewinnen. Außerdem ist der Nickelgehalt weitgehend von dem des Steines abhängig; so betrug er in einer Schachtofenschlacke z. B. bei einem Gehalt des Steines von

	15	20	25	30	35% Ni
	0,37	0,41	0,48	0,56	0,64%,

das entspricht rechnermäßig einer Menge von ca. 0,1% verschlacktes Ni und 1,5% des Ni-Gehaltes des Steines als Sulfid.

Nach Untersuchungen von Robie in Copper Cliff (E. Mg. J. 108, 1919, S. 265) über den Einfluß verschiedener Faktoren auf den (Cu + Ni)-Gehalt der Schachtofenschlacke besteht ein solcher der Durchsatzgeschwindigkeit nicht; mit steigendem Gehalt des Steines findet anfangs (von 15 auf 17%) schwache Abnahme, von da ab regelmäßige Zunahme statt; der (abnorm niedrige) Gehalt der Schlacke stieg z. B. von 0,02 auf 0,08% bei einer Zunahme des Steingehaltes von 17 auf 27%. Bei Zunahme des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes der Schlacke von 30 auf 37% sank ihr (Cu + Ni)-Gehalt z. B. von 0,12 auf nahezu 0%. Eine erhöhte Austrittstemperatur hatte merkwürdigerweise eine Zunahme des Gehaltes der Schlacke zur Folge (0,03% bei 1190°, 0,06% bei 1275°).

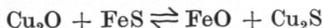
## 2. Die Erzeugung des Kupfer-Nickel-Feinsteines.

Die Möglichkeit, den Nickel- und Kupferinhalt des Rohsteines weiter anzureichern, beruht auf der Tatsache, daß diese beiden Metalle ein größeres Vereinigungsbestreben mit dem Schwefel besitzen als das die wichtigste Verunreinigung bildende Eisen; wenn also eine so weitgehende Entfernung des Schwefels erfolgt, daß dieser gerade noch ausreicht, um (Ni + Cu) zu binden, so ist es möglich, das gesamte Fe zu verschlacken und so zu entfernen; übrig bleibt ein das Cu als Cu<sub>2</sub>S und das Ni als Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> (bzw. zum Teil als Ni) enthaltender „Feinstein“, der also dem Spurstein der Kupferverhüttung entspricht. Über das Weiterblasen auf Metall vgl. später S. 532.

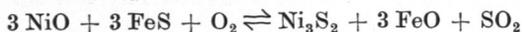
### Die praktische Ausführung

kann analog der Bd. I, S. 284, beschriebenen Konzentrationsarbeit des Kupfersteines durch gesondertes Abrösten des gemahlten Cu-Ni-Rohsteines und Verschmelzen in einem Spur- oder Schachtofen erfolgen; doch steht heute ganz allgemein das Verblasen im Konverter (Bessemern) in Anwendung (s. Bd. I, S. 267ff.).

Beim Verblasen eines Gemisches von Sulfiden des Ni, Cu und Fe findet theoretisch zunächst nur eine Oxydation des Fe statt, d. h. etwa gebildetes NiO und Cu<sub>2</sub>O werden so lange durch FeS unter Bildung von FeO wieder geschwefelt, als noch FeS vorhanden ist. Da indessen die hierbei in Betracht kommenden Reaktionen



und



umkehrbar sind und dem Massenwirkungsgesetz unterliegen, so findet gegen Ende des Prozesses, d. h. mit Steigen der FeO-Konzentration, in zunehmendem Maße auch Oxydation und damit Verschlackung von Ni und Cu statt; dies würde in weit stärkerem Maße der Fall sein, wenn nicht FeO durch Verschlackung in statu nascendi ständig entfernt und so das Gleichgewicht zugunsten eines Verlaufes der Reaktion von links nach rechts gestört würde. Es ist daher möglich, trotz der leichten Oxydierbarkeit des Ni, mit verhältnismäßig geringen Verschlackungsverlusten auch an diesem Metall zu arbeiten (s. auch Fig. 167, S. 533); außerdem scheint ausgeschiedenes met. Ni, das im Stein gelöst ist, der Oxydation weitgehend entzogen zu werden. [Bei einem Verhältnis 9 Cu:11 Ni enthält ein Stein mit 80 % (Cu + Ni) theoretisch 45,1 %  $\text{Cu}_2\text{S}$ , 40,9 %  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , 14,0 % met. Ni.] Dagegen enthält die Schlacke stets Steinteilchen suspendiert, und zwar um so mehr, je saurer, d. h. je zähflüssiger sie ist.

Als Konvertoren verwendet man ganz allgemein heute die liegende Trommelform vom Peirce-Smith-Typ (s. Bd. I, S. 276, Fig. 112) mit basischer Auskleidung und zum Teil außerordentlich großen Abmessungen; gerade für den armen Cu-Ni-Rohstein wäre die Verwendung sauren Futters wegen dessen rascher Zerstörung vollkommen ausgeschlossen. Die in Betracht kommenden amerikanischen Anlagen sind ganz modern und für großen Durchsatz eingerichtet. Als besonders zweckmäßig hat sich auch hier ein Überziehen des Futters mit Magnetit nach Wheeler & Krejež (s. Bd. I, S. 277) erwiesen. Wegen des leicht vorkommenden Kaltblasens empfiehlt sich Anbringen einer Zusatz-(Öl-)Feuerung. Da eine Beurteilung des Prozesses nach der Flammenfärbung (wie beim Kupfer) nicht möglich ist, ist das Verblasen nicht ganz einfach.

### Beispiele.

1. Intern. Nickel Co. zu Copper Cliff. Der aus dem Schachtofenvorherd oder Flammofen nach Bedarf in 7,2 t-Gießkübel abgestochene Stein mit ca. 23 % (Cu + Ni) gelangt flüssig in die Peirce-Smith-Konvertoren; Abmessungen: 11,285 m lang, 2,75 m Durchmesser i. L. (neuerdings gelten als Normaltyp solche von  $9,1 \times 4$  m); Düsendurchmesser: 30 mm, -abstand 175 mm. Windpressung: 0,84 kg/qcm.

Einsatz: 70 t Stein, 10 t saurer Zuschlag (Sand, saures Erz oder Quarz). Nach  $\frac{3}{4}$  Std. Blasen und Abgießen der leichtflüssigen Schlacke werden 5 bis 6 t Stein und die entsprechende Menge Zuschlag nachgesetzt und dies so lange wiederholt, bis der Konverter mit ca. 117 t Feinstein gefüllt ist; dieser enthält 75 bis 80 % (Cu + Ni), 20 % S, 0,3 bis 0,5 % Fe. In 50 bis 60 Std. werden so ca. 408 t Rohstein mit 138 bis 145 t Zuschlag und gegebenenfalls 14 bis 18 t Abfällen verblasen. Schlackenmenge ca. 363 t. Die Magnesit-Auskleidung hält 6 bis 9 Monate; Magnetitverbrauch: 5,4 kg/t Stein.

Der fertige Feinstein wird in Formen gegossen, in handliche Stücke zerschlagen und abtransportiert. Die Schlacke wandert noch flüssig zum Teil in den Schachtofenvorherd, wo ihr Gehalt von ca. 1 bis 1,5 % Cu auf 0,16 % und von ca. 3 % Ni auf 0,32 % abnimmt, zum Teil in den Flammofen, der Rest in fester Form in den Schachtofen. Sie enthält 42 bis 45,8 % Fe, 26 bis 28 %  $\text{SiO}_2$ , 2,75 bis 3 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,25 % CaO und 1,5 % MgO.

2. Mond Nickel Co. zu Coniston. Peirce-Smith-Konvertoren von  $7,625 \times 3,05$  m. Windpressung: 0,7 kg/qcm; Windmenge: 140 bis 200 cbm/Min. Der

erzeugte Feinstein wird auf 25 mm zerkleinert und in Fässer verpackt. Er enthält ca. 41 % Cu, 41 % Ni, 0,6 % Fe, 17 % S, die Schlacke 0,7 % Cu, 1,3 % Ni, 45,4 % Fe, 1,4 % S, 32,1 % SiO<sub>2</sub>, 2,4 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 % CaO, 1,1 % MgO.

Die Konvertergase werden nach dem Kontaktverfahren unter Verwendung von Platinasbest auf Schwefelsäure verarbeitet.

3. Brit. Am. Nickel Corp. Der erblasene Feinstein mit 80 bis 82 % (Cu + Ni), Sp. Fe, gelangte hier in einen ölgeheizten Ofen, wurde dann abgestochen und mit Wasser granuliert. Die große Menge an Schlacke enthielt abnorm wenig SiO<sub>2</sub> (bis unter 13 %). Sie wurde zum Teil den Schachtofenvorherden zugesetzt, zum Teil in flache, aus rohem Feinerz hergestellte Betten gegossen, wo eine gewisse Entschwefelung des Erzes erfolgte unter Erzeugung eines porösen Kuchens, der mit rohem Stückerz in den Schachtofen wanderte.

### 3. Die Weiterverarbeitung des Kupfer-Nickel-Feinsteines (engl. refining)<sup>1)</sup>.

#### a) Die Herstellung von Monelmetall.

Wie bereits oben S. 518 erwähnt, ist es möglich, einen Feinstein, der neben Nickel auch noch Kupfer enthält, durch fortgesetztes Verblasen im Konverter nach Entfernung des Eisens auf Metall zu verarbeiten, was mit reinem Nickel-Feinstein nicht möglich ist. Der Kupfergehalt muß dabei erfahrungsgemäß mindestens ein Drittel der gesamten (Cu + Ni)-Menge, also mindestens die Hälfte des Nickelgehaltes betragen.

Der Grund für dieses auffällige Verhalten ist jedenfalls darin zu suchen, daß nach Entfernung des Fe zunächst entstehendes NiO mit unverändertem Cu<sub>2</sub>S reagiert nach der Gleichung:



Ferner reagiert das so entstandene Cu mit noch unverändertem Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nach der Gleichung:



faßt man beide Reaktionen zusammen:



so fällt Cu<sub>2</sub>S heraus, und man sieht, daß es lediglich dazu dient, die Vereinigung des an Ni gebundenen S mit O<sub>2</sub> zu vermitteln. Daneben findet natürlich noch die Reaktion zwischen Cu<sub>2</sub>S und Cu<sub>2</sub>O statt, vielleicht auch die oben S. 519 noch angeführte Reaktion zwischen Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> und Cu<sub>2</sub>O.

Daß trotz der Möglichkeit, in Gegenwart von Cu<sub>2</sub>S auf met. Ni zu verblasen, kein Gebrauch von diesem zunächst in Betracht kommenden Verfahren gemacht wird, liegt in erster Linie daran, daß bis jetzt keine Ausmauerung die erforderliche hohe Temperatur auszuhalten vermag; ferner an der sofort nach Entfernung des Fe einsetzenden Verschlackung von Ni; d. h. die Menge des dabei in die Schlacke übergehenden Ni ist so groß, das Ausbringen an met. Ni so gering, daß ein wirtschaftlicher Vorteil bei diesem Verfahren nicht herauspringt.

Fig. 167 zeigt die von Browne aufgestellten Kurven, aus denen die Abnahme des Ni-, Fe- und S-Gehaltes während des Verblasens eines Steines mit ursprüng-

<sup>1)</sup> Der sonst die Raffination von Rohmetallen bezeichnende Ausdruck wird in der amerikanischen Literatur allgemein auch für die Weiterverarbeitung des Feinsteines gebraucht.

lich 35 % (Cu + Ni) in Abhängigkeit von dem jeweiligen (Cu + Ni)-Gehalt des Verblaseproduktes dargestellt ist. Man erkennt, daß das Verhältnis Ni:Cu bis ca. 78 % (Ni + Cu) konstant bleibt, d. h. bis zur fast vollständigen Entfernung des Fe, und daß es sich mit dem Einsetzen der eigentlichen Reaktionsperiode (charakterisiert durch den Knick in der Entschwefelungskurve) rasch zuungunsten des Ni ändert. (Das Ansteigen des Ni-Gehaltes kurz vor dessen Abnahme ist unwesentlich und wohl auf Ungleichmäßigkeiten der Konzentration innerhalb der Schmelze zurückzuführen.)

Da also die heute üblichste Methode der Herstellung von Rohkupfer aus Kupferstein (durch Bessemeren) hier nicht anwendbar ist, und aus dem gleichen Grunde nicht die Röstreaktionsarbeit im engeren Sinne, so muß auf das alte Verfahren der oxydierenden Röstung bis zum vollständigen Entfernen des Schwefels, also der Totröstung, mit anschließendem Reduzieren des gebildeten Oxydgemisches zurückgegriffen werden.

Die Röstarbeit ist entsprechend der hohen Dissoziationstemperatur des  $\text{NiSO}_4$  ( $885^\circ$ ) bei verhältnismäßig hoher Temperatur (bis  $1100^\circ$ ) und sehr sorgfältig auszuführen, da jeglicher Schwefelgehalt des Endproduktes schädlich ist. Näheres über die verwendeten Öfen ist nicht bekannt, indessen ist anzunehmen, daß sich die Arbeit kaum von der Abröstung des Nickelfeinstones (s. S. 546) unterscheidet.

In Huntington (Int. Nickel Co.) erfolgt Röstung in Öfen vom Edwards- oder Merton-Typ mit 11 t Tagesleistung auf 0,05 % S.

Die Reduktion des totgerösteten Feinstones findet heute fast ausschließlich in Flammöfen mit reduzierender Flamme statt, die mit Öl oder Kohle geheizt werden, daneben in elektrischen Öfen. Mit Rücksicht auf den hohen Schmelzp. des Endproduktes ist Erreichung hoher Temperaturen und gute Wärmeausnutzung Vorbedingung für wirtschaftliche Arbeit. Leider ist auch über Bau und Arbeitsweise der hier verwendeten Öfen so gut wie nichts bekannt. Natürlich kann auch das später (S. 547) geschilderte Verfahren zur Herstellung von Würfelnickel Anwendung finden, doch dürfte es zu teuer sein.

Copper Cliff: Flammöfen von 18 t Einsatz (Oxyd + Holzkohle) mit Naturgas- oder Ölfeuerung; Ausmauerung: hochwertige Silikasteine mit sehr geringem Fe-Gehalt. Abhitzeverwertung in Dampfkesseln; Gießen mit auf  $1600^\circ$  angewärmten Pfannen von 45 kg Inhalt nach Zusatz von 28 g Mg zur Desoxydation und Vermeidung weiterer Oxydation.

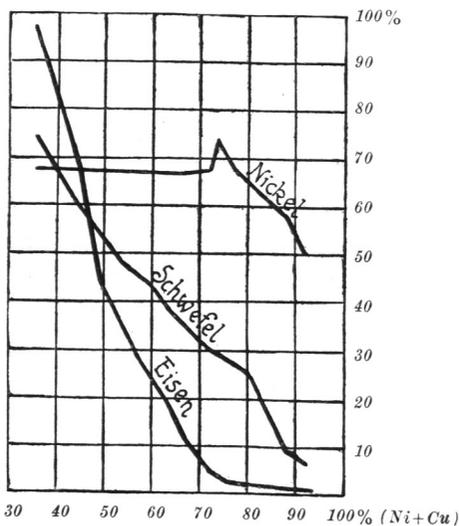


Fig. 167. Kurven der Ni-, Fe- und S-Gehalte beim Überblasen von Nickel-Kupferstein. Nach Browne.

(Aus Borchers, Nickel.)

Die Ordinaten zeigen die Gehalte, bezogen auf den jeweils auf der Abszisse angegebenen Gehalt an (Ni + Cu).

In Huntington mischt man das heiße Röstgut mit 12 % Holzkohle, durch die bereits ein Teil des Ni reduziert wird. Fertigreduktion in mit Naturgas geheizten Öfen unter Zugabe von weiteren 15 % Kohle, 20 % Walzblechabfällen und (zur Desoxydation und Entschwefelung) 0,1 % Mg zum Schluß.

Das Endprodukt dieses Prozesses ist eine Kupfer-Nickel-Legierung, deren Zusammensetzung von der des als Ausgangsmaterial dienenden Feinsteines abhängt. Man kann es elektrolytisch auf met. Kupfer und Nickel weiterverarbeiten, wobei gleichzeitig die darin enthaltenen Edelmetalle gewonnen werden. Indessen wird dieser Weg nicht oder nur in besonders gelagerten Ausnahmefällen beschritten, da es billigere Verfahren gibt, um aus dem Kupfer-Nickel-Feinstein direkt beide Metalle getrennt zu gewinnen (Mond-, Orford-, Hybinette-Verfahren u. a.). Große Bedeutung hat der Prozeß jedoch erlangt, um aus edelmetallarmen Steinen geeigneter Zusammensetzung eine direkt verkaufsfähige Legierung, das Monelmetall, zu erzeugen, bei dem also eine Trennung von Kupfer und Nickel nicht erforderlich ist.

Unter Monelmetall versteht man sog. natürliche, d. i. direkt aus Erzen erzeugte, Cu-Ni-Legierungen verschiedener Zusammensetzung, von denen eine solche mit ungefähr 67 % Ni, 28 % Cu und 5 % anderer Metalle, in der Hauptsache Fe und Mn, am gebräuchlichsten ist. Schmelztp. ca. 1360°. Infolge seiner günstigen mechanischen und chemischen Eigenschaften, die denjenigen des Nickels in mancher Beziehung nahe stehen, wird es in den Ver. Staaten häufig als billiger Ersatz für dieses verwendet; es besitzt die Farbe des Nickels und läßt sich wie dieses polieren, es läßt sich walzen, ziehen, schweißen und gießen, ist sehr korrosionsbeständig, widerstandsfähig gegen gasförmiges und flüssiges Ammoniak, geschmolzene und gelöste Alkalihydroxyde und -karbonate, organische Säuren, Seewasser und andere Salzlösungen (soweit sie kein Ag enthalten), Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure, trockenes Chlorgas usw. Angegriffen wird es nur durch stark oxydierende Substanzen oder solche, die leicht reduzierbare Bestandteile enthalten, durch HCl, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>- und Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-Lösung sowie durch geschmolzenes Blei und Zink. Oxydation erfolgt erst von 800° ab. Besonders bekannt ist seine Anwendung als Bedachungsmaterial von Eisenbahnstationen, doch wird es auch im Schiffbau und zur Herstellung von Pumpen im Bergbau, in der chemischen, elektrotechnischen und Lebensmittelindustrie sowie wegen seines nickelartigen Aussehens zur Herstellung von Haushaltungsgegenständen usw. benutzt.

Seine Gewinnung erfolgt heute wohl ausschließlich in dem Werke der Intern. Nickel Co. zu Huntington, W. Va. (U. S. A.), aus Feinstein, der aus den Erzen der wichtigsten Grube dieser Gesellschaft im Sudbury-Distrikt, der Creighton-Grube, hergestellt wird; diese Erze enthalten nicht nur ein für diesen Zweck günstiges Verhältnis Ni:Cu, sondern auch so wenig Edelmetalle, daß deren Verlust gegenüber den Vorteilen der Gewinnung dieser „natürlichen“ Legierung nicht ins Gewicht fällt<sup>1)</sup>. Kupfer- und edelmetallreichere Erze kommen dagegen nicht in Betracht. Für diese, sowie dann, wenn man reines Nickel gewinnen will, muß daher eines der folgenden Verfahren angewendet werden.

<sup>1)</sup> Für Deutschland besitzt die alleinigen Verkaufsrechte die Monel-Metall-Ges. m. b. H. zu Frankfurt a. M.

**b) Der Orford-Prozeß**

(„Kopf-Boden-Schmelzen“, engl. tops and bottoms smelting).

Sehr altes, schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts bei Vivian & Co. zu Swansea ausgeführtes, ursprünglich auf Rohstein angewendetes Verfahren, nach dessen abgeänderter Arbeitsweise heute ein großer Teil des kanadischen Nickels hergestellt wird (Anlage der Intern. Nickel Co. zu Port Colborne).

Beruhet auf der Tatsache, daß  $\text{Cu}_2\text{S}$  (und  $\text{FeS}$ ), nicht aber  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , mit Schwefelnatrium ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) leicht schmelzbare Doppelsulfide bildet, die beim Behandeln mit Wasser wieder zerfallen und sich außerdem durch ihr niedriges spez. Gewicht von dem unveränderten  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  unterscheiden. Beim Zusammenschmelzen von Fein- (oder Roh-)Stein mit  $\text{Na}_2\text{S}$  scheidet sich also das flüssige Schmelzprodukt beim Stehen in zwei scharf getrennte Schichten, einen „Boden“ (engl. bottom) aus  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ , durch wenig  $\text{Cu}_2\text{S}$  (und  $\text{FeS}$ ) verunreinigt, und einen „Kopf“ (engl. top), bestehend aus einem durch wenig  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  verunreinigten  $\text{Na}_2\text{S}$ -Stein, der fast das gesamte Cu (und Fe) enthält. Die Trennung erfolgt das erstemal noch nicht quantitativ und muß daher, will man reine Produkte erzielen, wiederholt werden. Bei der praktischen Ausführung verwendet man meist nicht  $\text{Na}_2\text{S}$  als solches, sondern man erzeugt es erst während des Schmelzens durch Reduktion des billigeren Glaubersalzes,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , im Flamm- oder Schachtofen. Über Einzelheiten, Analysen der Zwischenprodukte usw. ist leider nur sehr wenig bekannt.

**Praktische Ausführung.**

Der zu Port Colborne verarbeitete Feinstein enthält ca. 54% Ni, 26% Cu, 20% S und 0,3% Fe. Er wird unter Zuschlag von Glaubersalz und Köpfen vom zweiten Durchstechen der Böden in einem normalen Wassermantelofen verschmolzen. Der in große spitzkonische, elliptische Töpfe abgestochene Stein läßt sich nach dem Erstarren und Auskippen leicht von Hand in Köpfe und Böden trennen.

Die Köpfe enthalten ungefähr 90% des vorgelaufenen Cu bzw. werden, wenn ärmer, nach dem Laugen nochmals zusammen mit Glaubersalz in Schacht- oder Flammöfen verschmolzen. Es erfolgt dann Behandlung mit Wasser, wobei  $\text{Na}_2\text{S}$  und überschüssiges  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  in Lösung gehen, die nach dem Eindampfen wieder Verwendung im eigenen Betrieb finden. Das unlöslich zurückbleibende  $\text{Cu}_2\text{S}$  (und  $\text{FeS}$ ) wird in Peirce Smith-Konvertoren direkt auf Blasenkupfer verblasen. Bei der Elektrolyse der daraus gewonnenen Anoden wandert das darin noch enthaltene Ni in die Endlaugen, aus denen man es als Nickelvitriol gewinnt.

Die nickelhaltigen Böden müssen noch ein- bis zweimal mit Glaubersalz verschmolzen werden; die hierbei fallenden, einen Überschuß an  $\text{Na}_2\text{S}$  und außerdem etwas Ni sowie Cu enthaltenden Köpfe gehen in das erste Schmelzen zurück. Die so angereicherten Böden enthalten ca. 70% Ni, 0,9% Cu, 0,25% Fe, Rest S. Sie gelangen nach dem Mahlen in einer Kugelmühle in die Laugerei (mit Holz ausgekleidete, mit doppeltem Boden versehene Betonbehälter), wo mechanisch anhaftendes  $\text{Na}_2\text{S}$  durch Wasser, Fe und Cu durch verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt werden. Es folgt eine chlorierende Röstung (s. Bd. I, S. 359ff.)

unter Zusatz von Kochsalz, wobei die letzten Reste an Cu und das Pt zum Teil in lösliche Form übergehen und ausgewaschen werden können; daran schließt sich noch eine zweite Röstung mit kalz. Soda, ebenfalls mit anschließender Laugung zur Entfernung der letzten in lösliche Form übergeführten Schwefelreste.

Als Endprodukt erhält man ein schwarzes Nickeloxydul mit 77,6% Ni, 0,1% Cu, 0,25% Fe, 0,1% Si, 0,015% S. Es wird in ölgefeuerten Flammöfen mit Holzkohle unter Zusatz einer geringen Menge an Magnesium (als Desoxydationsmittel) zu Blocknickel, Granalien oder Anoden reduziert oder verkauft; daneben gewinnt man noch Legierungen, z. B. solche mit 12% Si.

Nach einem gegenwärtig in großem Maßstabe ausprobierten neuen Verfahren, das wesentlich wirtschaftlicher arbeiten und eine höhere Edelmetallausbeute ergeben soll, röstet man die angereicherten Böden oxydierend tot und reduziert sie direkt in einem mit Kohle geheizten Flammofen zu Anodennickel, das in die Elektrolyse wandert und hier ein Metall mit 99,92% Ni (einschließlich 0,5% Co), 0,04% Fe, 0,02% Cu, Sp. C und S enthält.

Es soll ferner möglich sein, die angereicherten Böden direkt zu elektrolysieren, wobei die Platin- und anderen Edelmetalle in den Schlamm gehen, aus dem sie in bekannter Weise gewonnen werden.

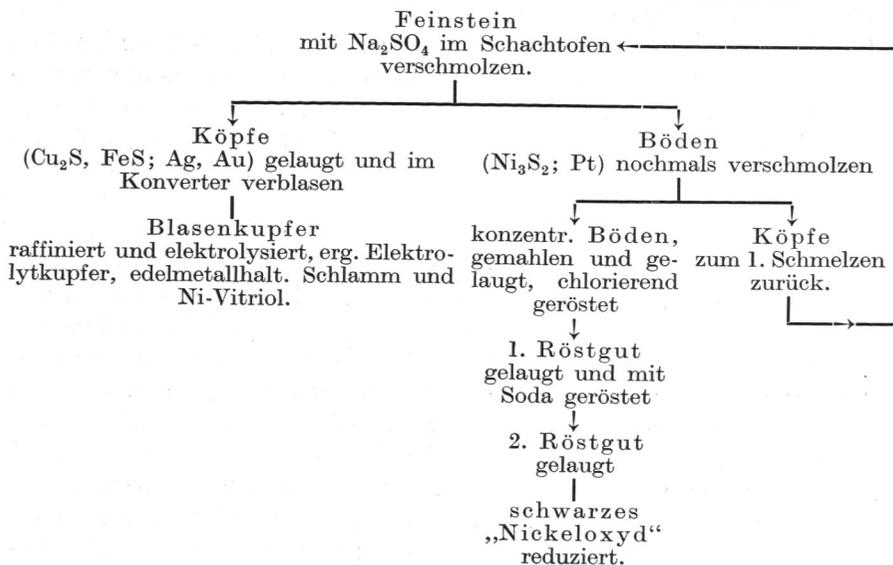
Von den Edelmetallen gehen Au und Ag in der Hauptsache in die Köpfe, während sich die Platinmetalle in den Böden anreichern. Enthalten diese nennenswerte Mengen davon, so ist eine elektrolytische Raffination des daraus gewonnenen Nickels notwendig; man gewinnt dann die Platinmetalle, soweit sie nicht bereits durch chlorierende Röstung in lösliche Form übergeführt wurden, zusammen mit etwas Au und Ag aus den Elektrolysen Schlamm (s. auch oben).

Bei dem älteren, auf Rohstein angewendeten Verfahren werden die einen wesentlich höheren Fe-Gehalt besitzenden Köpfe stets ein zweites Mal durchgeschmolzen, nachdem man sie durch Liegenlassen an der Luft und Anfeuchten mit Endlaugen von der Behandlung der chlorierend gerösteten Böden zum Verwittern gebracht hat. Als Zuschlag dient hierbei Rohstein. Die so an Cu angereicherten Köpfe werden zur Rückgewinnung eines Teiles des  $\text{Na}_2\text{S}$  mit Wasser gelaugt, die Lösung eingedampft und das durch kolloidal darin gelöste Schwermetallsulfide verunreinigte Salz beim ersten Schmelzen wieder zugesetzt. Der Rückstand, in der Hauptsache aus edelmetallhaltigem  $\text{Cu}_2\text{S}$  bestehend, wandert in eine Kupferhütte.

Nach einem A. Monell geschützten Verfahren soll das Verschmelzen eines konzentrierten Steines im basischen Flammofen mit 60% seines Gewichtes an „nitro cake“ (stark saures,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -haltiges Abfallprodukt von der Salpetersäurefabrikation) und 15% Koks erfolgen. Durch Polen der eingeschmolzenen Beschickung mit frischem Holz während 4 bis 5 Stunden will er vollständige Trennung beider Schichten in einer Schmelze erreichen; das Abstechen der Kopfschicht erfolgt getrennt von der Bodenschicht.

Das Orford-Verfahren ist sehr umständlich, vor allem in seiner bisherigen Ausgestaltung; außerdem ist das Hantieren mit dem leicht zersetzlichen, hygroskopischen und stark ätzenden Schwefelnatrium nicht gerade angenehm.

## Stammbaum des Orford-Prozesses der International Nickel Co.



## e) Der Langer-Mond-Prozeß.

Das Verfahren beruht auf der 1889 durch Dr. L. Mond gemeinsam mit Dr. C. Langer und Dr. Fr. Quincke entdeckten Erscheinung, daß man beim Überleiten von Kohlenoxydgas über feinst verteiltes Nickel („Nickelschwamm“) bei einer unter  $150^\circ$  (Optimum  $50^\circ$ ) liegenden Temperatur flüchtiges Nickelcarbonyl,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , erhält, das abdestilliert und beim Erhitzen auf  $180$  bis  $200^\circ$  wieder in met. Nickel und Kohlenoxyd zerfällt. Die Erzeugung des Nickelschwammes erfolgt durch Reduktion von  $\text{NiO}$  in festem Zustande durch Wassergas. Dabei ist von besonderer Wichtigkeit, daß die Reduktionstemperatur so niedrig gehalten wird, daß von den ebenfalls Carbonyl bildenden aber schwerer reduzierbaren Metallen  $\text{Co}$  und  $\text{Fe}^1$ ) möglichst nichts reduziert wird; dies gelingt bei  $250$  bis  $350^\circ$ , doch ist bei dieser Temperatur auch die Reduktionsgeschwindigkeit des  $\text{NiO}$  noch so gering, daß beim jedesmaligen Passieren des Reduktionsapparates stets nur ein Teil davon reduziert wird. Die Ausbeute an Carbonyl in einem Arbeitsgang ist daher schlecht und das Material muß deshalb die Apparatur wiederholt passieren. Nur so ist es möglich, die einen großen Vorteil des Verfahrens bildende Trennung des  $\text{Ni}$  nicht nur von  $\text{Cu}$  und  $\text{Fe}$ , sondern auch von  $\text{Co}$  fast quantitativ durchzuführen, während andererseits die häufige Repetition des Gutes und die auch dann nur unvollständige Extraktion des  $\text{Ni}$  eine starke Verteuerung des Prozesses bedeutet. Die Innehaltung der genannten niedrigen Reduktionstemperatur bietet andererseits den Vorteil, daß der erzeugte Nickelschwamm außerordentlich feinkörnig ist, während bei höherer Temperatur leicht ein Zusammenschweißen der Nickelteilchen erfolgt, was eine

<sup>1)</sup> Das Eisencarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , entsteht bei  $150$  bis  $200^\circ$  und zerfällt in Berührung mit met.  $\text{Fe}$  vollständig bei  $200^\circ$ . Schmelztp.  $-20^\circ$ , Siedep.  $102,7^\circ$ .

Verkleinerung der wirksamen Oberfläche und damit wieder eine Verlangsamung der Karbonylbildung zur Folge hat.

Die Ausführung des Verfahrens, nach dem ein großer Teil der heutigen Weltproduktion an Nickel gewonnen wird, erfolgt ausschließlich in den Werken der Mond Nickel Co. zu Clydach bei Swansea, Wales, und zwar aus in Kanada in eigenen Hütten erzeugtem Feinstein. Über Einzelheiten, vor allem der heutigen Ausbildung, ist leider nur wenig bekannt.

#### Praktische Ausführung.

Ausgangsmaterial: Feinstein mit ca. (25 bis) 41% Ni, 41% Cu, 15 bis 17% S und 1% Fe. Er wird in Kugelmühlen auf eine Maschenweite von 24/cm (60 Maschen je Zoll) gemahlen und in mechanischen zweierdigen Röstöfen zunächst bei 700 bis 800° totgeröstet, darauf zur Entfernung eines Teiles des Cu in mit Blei ausgekleideten Rührbottichen mit verdünnter (10proz.) Schwefelsäure bei 85° gelaugt: ca. 80% des Cu gehen neben etwas Ni in Lösung unter gleichzeitiger Anreicherung des Ni im Rückstand auf ca. 60%, Abnahme des Cu auf ca. 15%. Die noch heiße Trübe passiert nun ein rotierendes Vakuumfilter (s. Bd. I, S. 37), die abfiltrierte Lauge einige ebenfalls mit Blei ausgekleidete Rührbottiche; hier kristallisiert die Hauptmenge des gelösten Cu als Kupfervitriol aus, während die abfiltrierte Mutterlauge zum Behandeln frischen Röstgutes zurückwandert.

Die Weiterbehandlung des rohen Vitriols erfolgt durch Auflösen und Umkristallisieren, Reinigen der Kristalle durch Waschen mit Wasser und Trocknen; neben Kupfervitriol gewinnt man so schließlich verkaufsfähigen Nickelvitriol. Auch ein Ausfällen des Ni als Nickelammonsulfat, das ebenfalls verkauft wird, findet statt.

Die Verarbeitung des getrockneten Ni-haltigen Laugerückstandes auf met. Nickel geschieht nun in drei Stufen: Reduktion, Erzeugung des Karbonyls, Zerlegung des Karbonyls. Als Ausgangsmaterial zur Erzeugung der Reduktions- und Heizgase und des CO dient Anthrazitkohle. Die Anlage besteht aus mehreren, getrennt in sich arbeitenden Einheiten, so daß eine Erweiterung der Gesamtanlage leicht durchführbar ist. Die schematische Übersicht einer solchen Einheit zeigen die Figuren 168a und b, Tafel XXVI, wobei allerdings zu bemerken ist, daß sie weder bezüglich der Anordnung noch der Einzelheiten der Apparate den heutigen Verhältnissen genau entspricht.

#### Die Reduktionsarbeit.

Der verwendete Apparat (engl. reducer) (s. Fig. 168, e), hat große Ähnlichkeit mit einem Mehretagen-Tellerröstofen; es ist ein aufrecht stehender Eisenzylinder von ca. 12 m Höhe, in dessen Innerem sich 24 Herde mit hohlem Boden befinden, in welche die Heizgase einer Generatorgasfeuerung geführt werden, derart, daß jede Etage für sich auf genau regelbarer Temperatur (max. 350°) gehalten werden kann.

Die getrockneten Oxyde gelangen auf den obersten Herd und werden durch an Armen befestigte Krähle allmählich von Etage zu Etage nach unten weiter befördert. Gleichzeitig strömt Wassergas (mit ca. 56% H<sub>2</sub>, 25% CO) dem Oxydstrom entgegen. Nach dem ursprünglichen Patent werden die untersten

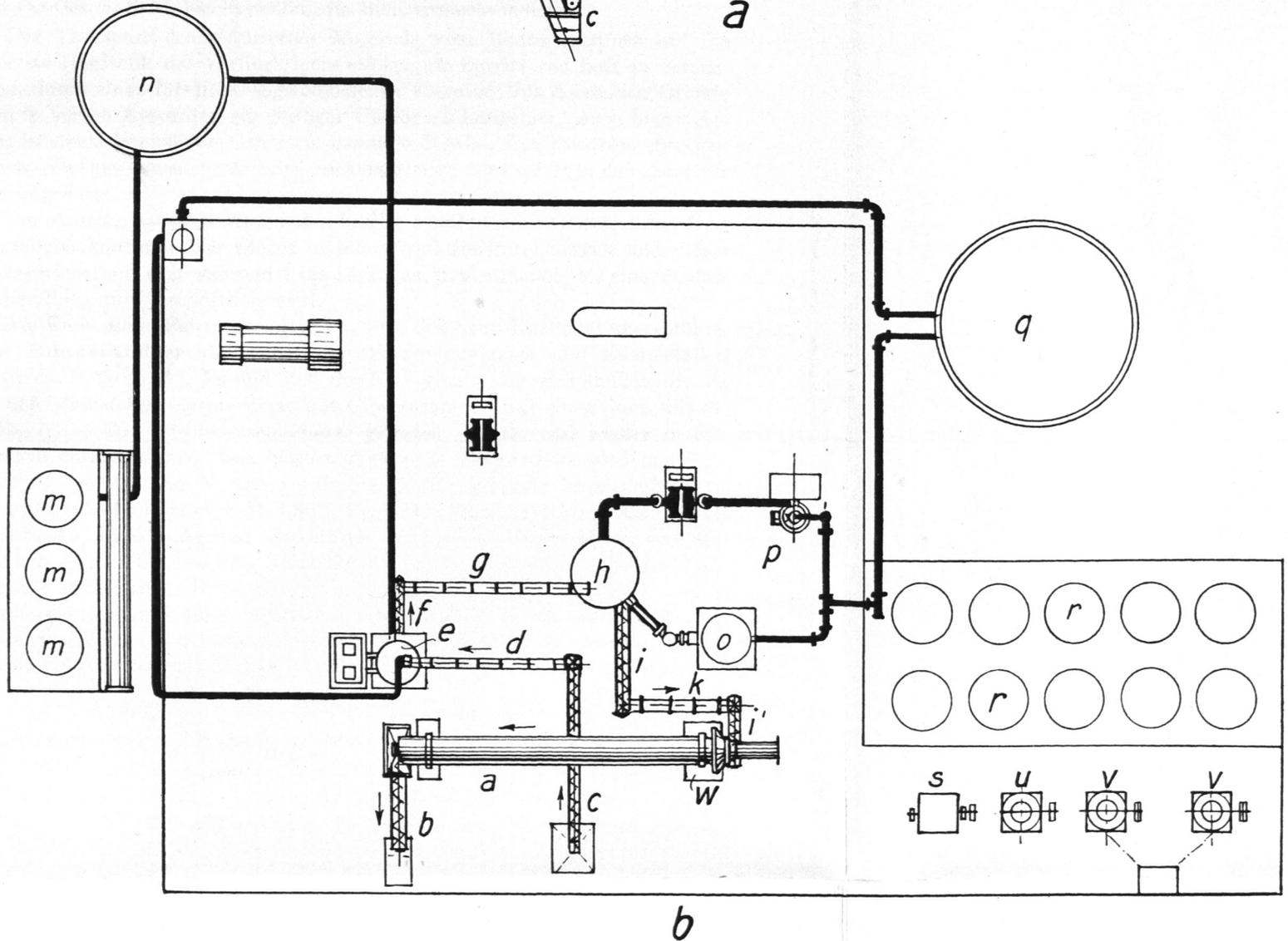
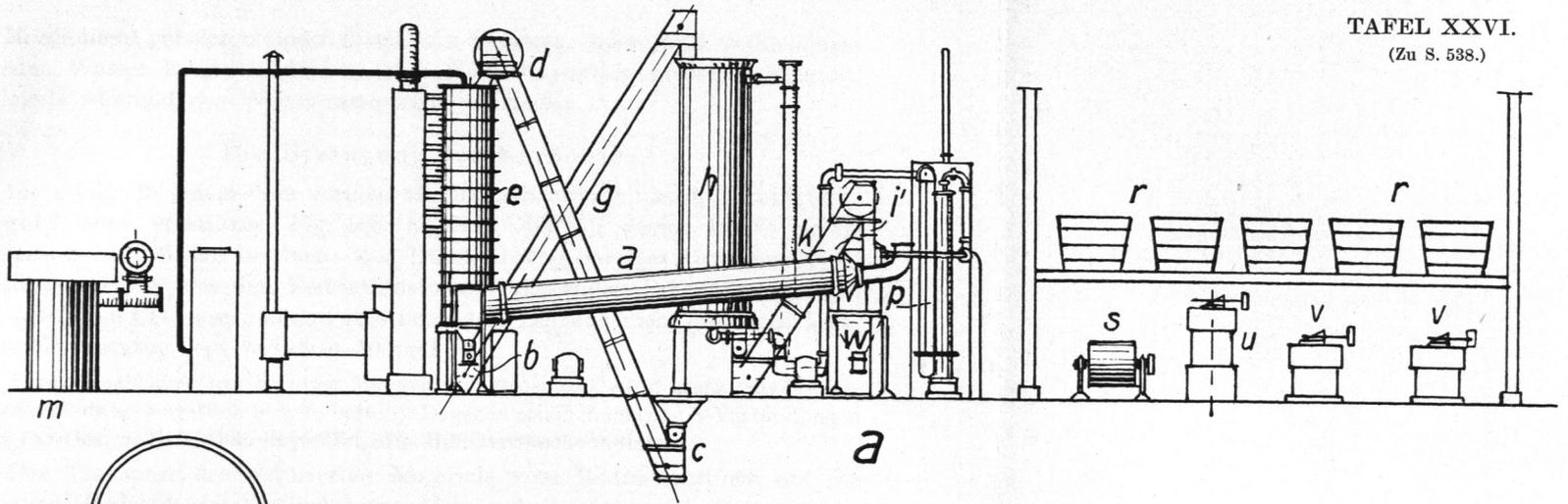


Fig. 168a und b. Schematischer Auf- und Grundriß einer Langer-Mond-Anlage. — Nach Borchers.

Der Röstofen *a* trägt in die Schnecke *b* aus; Schnecke *c* transportiert das gelaugte Röstgut in den Elevator *d*, der es in den Reduktionsapparat *e* bringt; von hier gelangt das Gut durch Schnecke *f* und Elevator *g* in den Verflüchtiger *h*, von wo es durch Schnecke *i*, Elevator *k* und Schnecke *j* in den Vorratsbehälter *w* transportiert wird; das aus *h* entweichende Karbonyl passiert ein Filter *o* und strömt dann in den Zersetzer *p*; das hier entweichende CO dient zum Teil zum Heizen von *h*, zum Teil nach Passieren des Behälters *q* zum Reduzieren in *e*; *m, m, m* Wassergas-Generatoren; *n* Behälter für Wassergas; *s* Kugelmühle; *u* Mischer; *v, v* Laugerei; *r, r* Kristallisierbottiche.

5 Herde nicht geheizt, sondern dienen zur Kühlung, indem man in die hohlen Böden Wasser leitet; es wird so eine Wiederoxydation heißen reduzierten Nickels während des Weitertransportes vermieden.

#### Die Erzeugung des Karbonyls.

Sie erfolgt in einem dem vorigen ähnlich gebauten Apparat („Verflüchtiger“, engl. volatilizer; Fig. 168, h, Tafel XXVI), dessen Herde jedoch keinen hohlen Boden besitzen. Zur Durchführung der Reaktion genügt die fühlbare Wärme des den Reduktionsturm verlassenden Produktes und des eingeführten CO-Gases, so daß eine besondere Heizung nicht erforderlich ist. Die Temperatur liegt zwischen 50 und 80°.

Anwesenheit auch nur geringer Mengen von Sauerstoff wirkt stark verzögernd; dieser ist daher ängstlich fern zu halten. Dagegen erhöhen gewisse S-Verbindungen im CO-Gas, z. B. Kohlenoxysulfid, die Bildungsgeschwindigkeit.

Der Transport des reduzierten Materials vom Reduktionsturm auf die oberste Herdsole des Verflüchtigers erfolgt, um Zutritt von Luft zu vermeiden, durch einen luftdicht abgeschlossenen Elevator; aus demselben Grunde soll in beiden Apparaten ein geringer Überdruck herrschen. Auch hier steigt das in einem besonderen Generator erzeugte CO-Gas dem Erzstrom entgegen hoch. Das gewonnene gasförmige Nickelkarbonyl wird sofort in den Zersetzer weitergeleitet.

Der Austrag wandert wegen der bereits erwähnten unvollständigen Umsetzungen kontinuierlich wieder in den Reduktionsturm zurück und dieses Spiel wiederholt sich während 7 bis 15 Tagen, d. h. so lange, bis eine Weiterbehandlung unwirtschaftlich wird.

Am Ende dieses Zeitraumes sind ca. 70% des Ni in Karbonyl übergeführt, der Rückstand enthält außer den Verunreinigungen und Edelmetallen noch ca. 30% Cu, 5% Fe und 30% des Ni-Vorlaufs. Er wird ähnlich wie die S. 542 behandelten Garnieriterze mit Gips zusammen auf einen Stein mit ca. 80% (Ni + Cu) verschmolzen, dieser geröstet, gelaugt und wieder in den Prozeß zurückgeführt. Das hierbei gewonnene Endprodukt wird zur Entfernung von Cu und Ni mit verdünnter  $H_2SO_4$  gelaugt; es enthält dann (1 t auf 16000 t Roherz) z. B. 1,85% Pt, 1,91% Pd, 0,39% (Jr + Rh + Ru), 0,56% Au, 15,42% Ag und wird durch verbleiendes Verschmelzen und Abtreiben des Reichbleies, evtl. unter Zusatz von Ag, auf ein die übrigen Edelmetalle enthaltendes Rohsilber mit mindestens 86% Ag verarbeitet, dessen Weiterverarbeitung durch Affination usw. (s. Bd. I, S. 133 und 139) erfolgt. Ausbringen an Edelmetallen: 95% der im Endprodukt von der Nickelgewinnung enthaltenen Menge.

#### Die Zerlegung des Karbonyls (engl. decomposition).

Die Zersetzung des Nickelkarbonyls findet in einem dritten Apparat, dem Zersetzer (engl. decomposer) statt (Fig. 168, p, Tafel XXVI, Fig. 169): Ein aus einzelnen niedrigen Zylindern zusammengesetzter Turm *A*, der im Innern ein mit Austrittsöffnungen für das karbonylhaltige Gas versehenes Rohr *B* besitzt, das an die Gasleitung *C* angeschlossen ist. Der Turm ist mit Nickel-

granalien (engl. shot) gefüllt, auf deren Oberfläche sich das ausgeschiedene Nickel in konzentrischen Schalen absetzt; man erzielt so gleichzeitig eine handliche Form des Endproduktes, für das eine Zerkleinerung nicht mehr nötig ist. Um ein Aneinanderhaften der Körner zu vermeiden, befindet sich der Inhalt

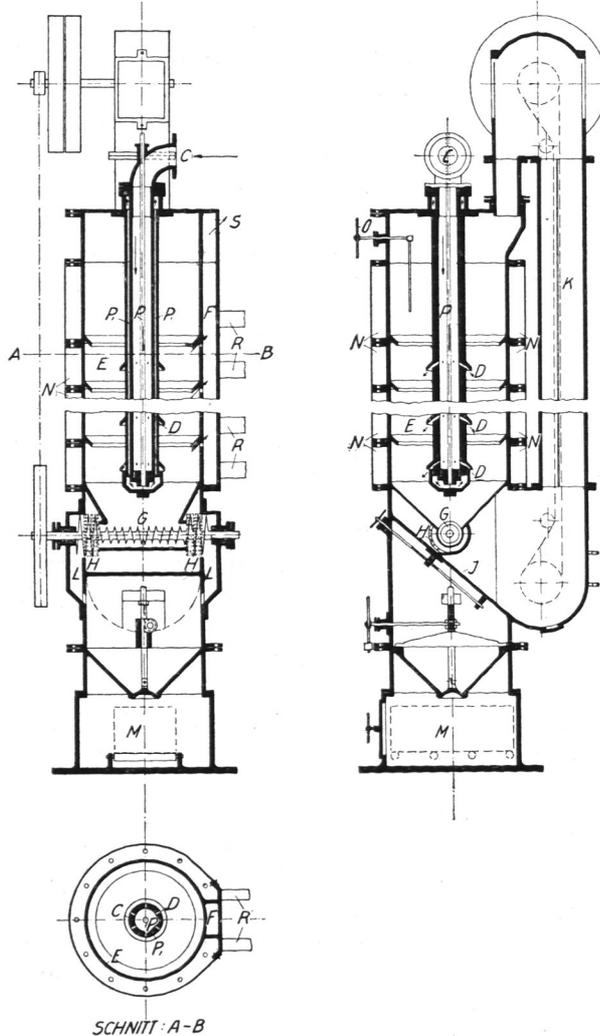


Fig. 169. Zersetzer für Nickelkarbonyl. — Nach Borchers.

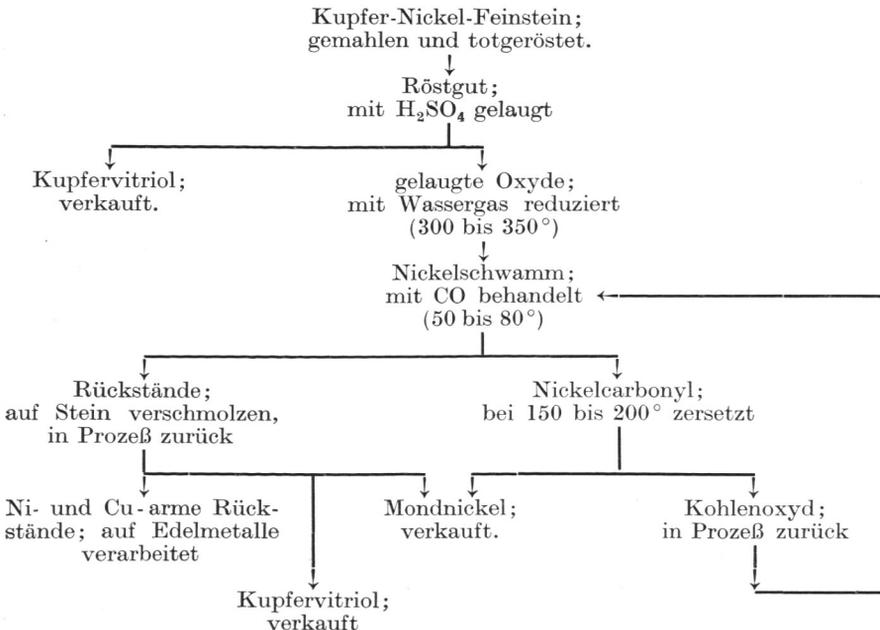
Das bei *C* einströmende Karbonyl gelangt durch Öffnungen *D, D* in dem Zentralrohr in den mit Nickelgranalien gefüllten Turm *E*; das Zentralrohr wird mittels Wasser gekühlt, welches durch Rohr *P* zugeführt wird und in den engen Kanälen *P<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>* hochsteigt; *N, N* Dampfmantel von *E*; *R, R* dessen Dampfzuleitung; das freigewordene CO steigt in *F* hoch und verläßt den Apparat bei *S*; die Nickelkugeln werden durch Schnecke *G* nach der Peripherie transportiert; das Unterkorn fällt durch Siebe *H, H* über die Rutsche *J* in den Elevator *K*, der es in den Apparat zurückleitet; das Überkorn fällt durch *L* in den Sammeltrichter, aus dem es in den Wagen *M* gelangt; *O* Sonde zur Feststellung der Beschickungshöhe.

des Turmes in ständiger Bewegung; man erreicht dies durch eine am Boden angebrachte Schnecke, unter welcher sich ein Sieb befindet. Die dieses passierenden kleineren Körner gelangen über die Rutsche *W* in einen Elevator, der sie in ständigem Kreislauf so lange in den Apparat zurückbefördert, bis sie die nötige Größe erreicht haben, d. h. nicht mehr durch das Sieb fallen. Sie werden dann vermittels der Schnecke durch seitliche Öffnungen in eine darunter angebrachte Sammeltasche entleert. Da jedes abgesplitterte Nickelstäubchen als Bildungszentrum für neue Granalien dient, ist ein weiteres Beschicken des Apparates nach Inbetriebsetzung nicht mehr nötig, der Prozeß verläuft kontinuierlich.

Heizung durch Feuerungsgase, die den Heizmänteln der einzelnen Zylinder gesondert zugeführt werden, so daß die Temperatur der einzelnen Einheiten leicht auf 150 bis 200° gehalten werden kann. Um ein Ansetzen von Nickel in und an dem Mittelrohr zu vermeiden, wird dieses durch Wasser gekühlt, das in den Kanälen *P'*, *P'* zirkuliert. Die CO-haltigen Abgase verlassen den Apparat durch seitliche Öffnungen und das Rohr *F* und wandern in den Verflüchtigungsturm zurück.

Die Größe der erzeugten Kugeln (engl. pellets) hängt, abgesehen von der Maschenweite des Siebes, von der Zeit ab, während der sie mit dem Karbonyl in Berührung gebracht werden; diese beträgt für solche von  $\frac{1}{8}$ " (ca. 3 mm) Durchmesser ca. 2 Monate, für solche von  $\frac{3}{8}$ " (ca. 9,5 mm) Durchmesser ca. 6 Monate. Zur Erzielung eines gleichmäßigen marktfähigen Produktes findet noch eine Klassierung durch Absieben statt. Verpackung in Leinenbeuteln von 28 lb. (12,7 kg) Inhalt.

#### Stammbaum des Langer-Mond-Prozesses.



Die erzeugte Handelsware enthält 99,8 bis 99,9% Ni, 0,06% Fe, kein Cu, Sp. S und Si, 0,09% C, ist also außerordentlich rein und praktisch Co-frei.

Der gesamte Nickelverlust soll nur 0,5% betragen.

Der Prozeß ist sehr umständlich und erfordert viel Zeit und peinlich genaue Überwachung durch ein gut eingearbeitetes Personal. Andererseits ist das so gewonnene Produkt außerordentlich rein, und die Metallverluste sind sehr gering.

## II. Die Verarbeitung von (kupferfreien) Oxydzerzen.

Es handelt sich hierbei in erster Linie um Gewinnung des Nickels aus den Garnieriterzen von Neukaledonien mit 4 bis 10% Ni (ausnahmsweise bis zu 35%), 0,1 bis 0,5% Co, 6 bis 16% Fe, 12 bis 24% MgO, 0 bis 1% CaO, 26 bis 44% SiO<sub>2</sub>, 0 bis 0,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 5 bis 9% gebundenes H<sub>2</sub>O, 15 bis 30% Nässe; ferner gehören hierher die ähnlich zusammengesetzten, jedoch ärmeren Erze von Frankenstein (das allerdings seit 1920 wegen Erschöpfung der Grube stillsteht) und gewisse kleinere Vorkommen, z. B. im Schwarzwald und auf Madagaskar; alle diese Erze zeichnen sich durch große Reinheit aus; so fehlen z. B. Cu, As, Sb und S meist ganz, und auch der Gehalt an Edelmetallen ist so gering, daß auf deren Gewinnung keine Rücksicht zu nehmen ist.

Sieht man von dem auch hier zweifellos anwendbaren Langer-Mond-Verfahren (s. oben, S. 537) sowie von dem ebenfalls (weiter unten S. 551) erwähnten direkten reduzierenden Verschmelzen des Erzes auf eine Ni-Fe-Legierung ab, so bleibt, da eine zufriedenstellende aufbereitungstechnische Anreicherung bis heute nicht gelungen ist, will man reines Nickel gewinnen, auch für diese Erze nur eine Konzentration des Nickelinhaltes in einem Stein übrig. Diese Arbeitsmethode ist allerdings insofern unvorteilhaft, als dadurch eine ursprünglich fehlende Verunreinigung, der Schwefel, in den Prozeß hineingetragen wird, die dann wieder mit großen Kosten entfernt werden muß. Doch bietet sie andererseits den großen Vorteil einer weitgehenden Abscheidung der Gangart in Gestalt absetzbarer Schlacke, so daß man jenen Nachteil als das geringere Übel gerne in Kauf nimmt. Immerhin liegt die untere Grenze des Nickelgehaltes, bei welcher noch eine Verarbeitung wirtschaftlich ist, reichlich hoch; sie wird für die Garnieriterze Neukaledoniens mit 5 bis 6% angegeben.

Der erzeugte Rohstein kann nicht (wie wir schon früher S. 518 feststellten) durch eine Röstreaktionsarbeit weiter behandelt, also auch nicht verblasen werden; vielmehr ist man auch hier gezwungen, zunächst nur den Eiseninhalt zu entfernen und den gewonnenen Nickelfeinstein auf dem teureren und umständlichen Wege des Totröstens mit anschließender Reduktion auf Metall zu verarbeiten. Das so erzeugte Rohnickel ist stets noch unrein und erfordert daher, falls eine reinere Qualität gewünscht wird, eine anschließende Raffination. Da die verschiedenen Raffinations- und Trennungsmethoden des Rohnickels und der Nickellegierungen in einem besonderen Abschnitt zusammengefaßt sind, zerfällt der vorliegende Prozeß in folgende Arbeiten:

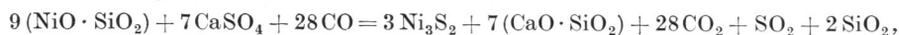
1. Die Erzeugung eines Rohsteines.
2. Die Erzeugung eines Feinsteines.
3. Die Erzeugung von Rohnickel.

Die direkte Erzeugung von Ferronickel ist zum Schluß in einem besonderen Abschnitt behandelt.

### 1. Die Erzeugung eines Nickelrohsteines.

Sie beruht auf dem reduzierenden Verschmelzen des Roherzes mit einem Schwefel abgebenden Material. Da durch dieses möglichst keine weitere Verunreinigung des Endproduktes erfolgen soll, so verwendet man Schwefelträger, die kein Schwermetall enthalten; als solche stehen zur Verfügung: Gips bzw. Anhydrit, Baryt und CaS-haltige Rückstände von der Le Blanc-Sodafabrikation. Soweit sie aus Sulfaten bestehen, findet nach der bisher üblichen Erklärung beim Verschmelzen Reduktion zu den entsprechenden Sulfiden (CaS, BaS) statt, die sich im Schmelzfluß, wenigstens zum Teil, mit NiO zu Nickelsulfid umsetzen unter gleichzeitiger Verschlackung der Erdmetallbase mit SiO<sub>2</sub>.

Die Umsetzung z. B. mit dem gewöhnlich verwendeten Gips erfolgt also nach der Gleichung:



die in folgende Einzelreaktionen zerfällt:

- (1)  $\text{CaSO}_4 + 4\text{CO} = \text{CaS} + 4\text{CO}_2,$
- (2)  $7\text{CaS} + 9\text{NiO} \rightleftharpoons 3\text{Ni}_3\text{S}_2 + 7\text{CaO} + \text{SO}_2,$
- (3)  $\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2.$

Von diesen ist die unter (2) genannte umkehrbar und erreicht infolge der im Vergleich zu Ni größeren Affinität des S zu Ca sehr bald einen Gleichgewichtszustand, der allerdings durch die Verschlackung des gebildeten CaO in statu nascendi in einem für den Verlauf der Reaktion von links nach rechts günstigen Sinne gestört wird; immerhin ist ein erheblicher Überschuß an CaS erforderlich, will man praktisch vollständige Umsetzung zu Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> erzielen. Einzelheiten, insbesondere der Einfluß der Temperatur auf die Reaktion (2), sind nicht genauer bekannt.

Einleuchtender als die oben gegebene bisherige Erklärung erscheinen folgende Umsetzungen:

- (1)  $\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaSO}_4 = \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{NiSO}_4,$
- (2)  $3\text{NiSO}_4 + 10\text{CO} = \text{Ni}_3\text{S}_2 + 10\text{CO}_2 + \text{SO}_2,$
- (1. 2)  $3(\text{NiO} \cdot \text{SiO}_2) + 3\text{CaSO}_4 + 10\text{CO} = 3(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{Ni}_3\text{S}_2 + 10\text{CO}_2 + \text{SO}_2.$

Das heißt, es findet infolge des größeren Vereinigungsbestrebens von CaO mit SiO<sub>2</sub> direkte Umsetzung nach (1) statt und anschließend Reduktion von NiSO<sub>4</sub> durch CO.

Bei der praktischen Ausführung hat es sich als zweckmäßig für einen gleichmäßigen Ofengang herausgestellt, die miteinander in Reaktion tretenden Beschickungsbestandteile fein zu mahlen (max. 10 mm) und innig miteinander gemischt zu brikketieren (dies ist ohne weiteres verständlich, da ja Umsetzungen zwischen festen Körpern die Hauptrolle spielen). Ferner hat sich ein geringer Zusatz von Flußspat als günstig erwiesen; dieser setzt den Schmelzpunkt der infolge des hohen MgO-Gehaltes sehr schwer schmelzbaren Schlacke

herab, macht sie dünnflüssig und damit nickelarm und verhindert ein Hängen der Beschickung und sich daraus ergebenden sog. Rohgang des Ofens. Die Briketts werden vor dem Setzen an der Luft oder künstlich getrocknet.

Zum Verschmelzen verwendet man rechteckige oder runde Schachtöfen mit Tiegelofenzustellung und von ziemlich bedeutender Höhe zur Erzielung guter Reduktionswirkung. Querschnitt in der Formebene: 1,225 bis 2,270 qm (rund) bzw.  $1,5 \times$  bis 5 m; Tiegelsohle 40 bis 50 cm unter Düsenebene. Durchsatz: 25 bis 150 t Erz mit 10% Gips in 24 Std. Kokssatz: 27 bis 40% der Beschickung. Die so erzielte Schlacke enthält noch 0,25 bis 0,7% Ni und wird abgesetzt<sup>1)</sup>, der Stein 30 bis 50% Ni, 35 bis 50% Fe, 14 bis 16% S; er wird häufig granuliert, um ihn in eine für die Weiterverarbeitung günstige Form überzuführen.

Beispiel: Frankenstein i. Schles. Verarbeitet wurden hier außer eigenen Erzen mit ca. 2,5% Ni in größerem Umfange auch solche aus Neukaledonien.

100 kg Erz wurden mit 22 kg Kalkstein und 10 kg Gips (bzw. 7 kg Anhydrit) auf 10 mm gemahlen und brikettiert, die Briketts bei hoher Temperatur getrocknet.

Beschickung: Briketts mit 8 bis 10% Kupolofenschlacke von der Konzentrationsarbeit des Steins (s. unten) und 2 bis 3% Flußspat.

Kokssatz: 27 bis 30%; Durchsatz in 24 Std.: 25 t Erz.

Der Schachtofen besaß rechteckigen Querschnitt von 1,75 qm in der Düsenebene, 5 m Höhe; 6 Formen. Windpressung: 80 bis 85 cm WS.; Windmenge: 50 bis 60 cbm/Min.

Rohstein: 30 bis 40% Ni (+ Co), ca. 48% Fe, 16% S; er wurde granuliert.

Schlacke: ca. 45% SiO<sub>2</sub>, 17 bis 18% FeO, 22 bis 23% CaO + MgO, 0,7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,7% S, 0,15% Cu, 0,25% Ni (bildet ungefähr ein Bisilikat). Sie wurde abgesetzt oder auf Schlackensteine verarbeitet. Ausbringen an Ni in Form von Rohstein: ca. 85%.

## 2. Die Erzeugung eines Nickelfeinstones.

Die Weiterverarbeitung des Rohsteines bezweckt zunächst die möglichst weitgehende Entfernung des Eisens. Es geschieht dies heute, soweit es sich um die hier in erster Linie interessierende Verarbeitung Neukaledonischer Erze handelt, an Ort und Stelle durch direktes Verblasen im Konverter (ein Verblasen auf Metall kommt, wie mehrfach erwähnt, nicht in Betracht — siehe oben S. 518). Bis vor kurzer Zeit wurde noch eine besondere Anreicherungsarbeit zur Erzielung eines „Konzentrationssteines“ eingeschoben, der dann erst verblasen wurde; in dieser Weise arbeitete auch Frankenstein.

### a) Die Konzentrationsarbeit.

Sie erfolgte in ähnlicher Weise wie die Anreicherung des Kupfers in einem Spurstein (s. Bd. I, S. 284): teilweise Abröstung des Schwefels mit anschließendem Verschmelzen unter Verschlackung der Hauptmenge des Eisens. Für die Röstung verwendete man den Fortschauflungs- oder einen mechanischen Röstofen bzw. Sinterapparat, für das Verschmelzen des Röstgutes mit saurem Zuschlag meist den Schachtofen. Der erzeugte Konzentrationsstein enthielt dann ca. 65% (Ni + Co), 15% Fe und 20% S. Schlacke stets reich (bis zu 4% Ni), wurde der Rohsteinarbeit wieder zugesetzt.

<sup>1)</sup> Die runden Öfen sollen im allgemeinen eine ärmere Schlacke liefern (?).

Beispiel: Frankenstein i. Schlesien. Der granulierten Rohstein wurde zu einem groben Pulver vermahlen und in Huntington-Heberlein Sintertöpfen (s. S. 58) geröstet, das Agglomerat mit 20 % Quarzzuschlag und zusammen mit Konverterschlacke vom Verblasen des Konzentrationssteines in einem kleinen runden Schachtofen (0,75 m Durchmesser in der Düsenebene, 2,25 m hoch) verschmolzen; Kokssatz: 12 bis 14 %.

Konzentrationsstein: 60 bis 67 % (Ni + Co), 12 bis 16 % Fe, 18 bis 21 % S; wurde im Konverter verblasen.

Schlacke: 38 bis 42 % SiO<sub>2</sub>, 33 bis 52 % FeO, ca. 5 % (CaO + MgO), 7,2 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,2 bis 4 % Ni; ging ins Rohsteinschmelzen zurück.

### b) Das Verblasen auf Feinstein.

In Neukaledonien wird heute der in 100 bis 150 t-Wassermantelöfen erschmolzene Rohstein mit 48 bis 50 % (Ni + Co) in Konvertoren mit saurem

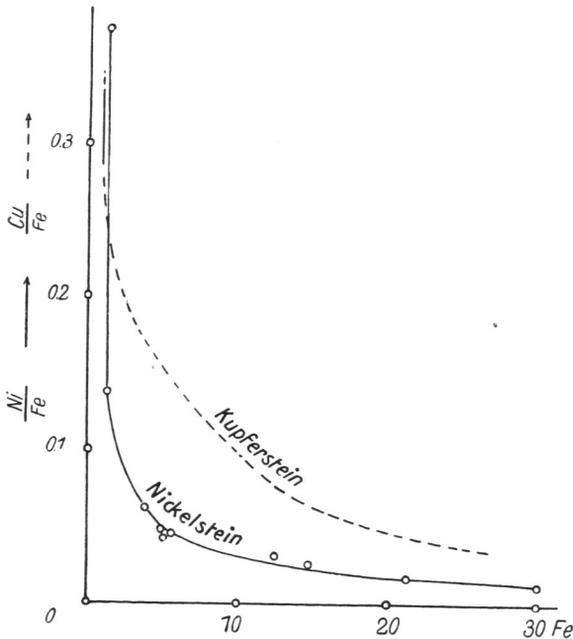


Fig. 170. Verschlacken von Nickel und Kupfer beim Verblasen von Nickel- bzw. Kupferstein. Nach Bogitch.

Zuschlag direkt verblasen; der Betrieb gestaltet sich ebenso, wie die Verblasearbeit von Kupfer-Nickel-Rohstein (s. oben, S. 530) bzw. wie das Bessemern von Kupferstein (s. Bd. I, S. 267 ff.) in der ersten Periode; d. h. es wird abgebrochen, wenn alles Eisen verschlackt ist. Der gewonnene Feinstein enthält 76 bis 79 % (Ni + Co) und nur noch Spuren von Verunreinigungen; er wird nach Europa oder Nordamerika verschifft und hier „raffiniert“, d. h. auf Metall verarbeitet. Die nickelreiche Schlacke geht in das Erzschmelzen zurück. Näheres über den Betrieb ist nicht bekannt.

Wie aus Untersuchungen von Bogitch (s. Fig. 170) hervorgeht, nimmt beim Bessemern die Verschlackung des Ni mit sinkendem Fe-Gehalt des Steines in

starkem Maße zu, was ja durchaus im Einklang mit dem Massenwirkungsgesetz steht; sie wäre wahrscheinlich noch stärker, wenn nicht durch Verschlackung des gebildeten FeO eine Störung des Gleichgewichtes der Reaktion



zugunsten des Ablaufes von links nach rechts einträte. Außerdem soll eine Rückschwefelung von NiO durch SO<sub>2</sub> im Sinne der Umkehrung der Reaktion



stattfinden, und zwar in weit stärkerem Maße, als eine solche von Cu<sub>2</sub>O, was durch die zum Vergleich herangezogene Verschlackungskurve des Cu bestätigt wird. Doch sieht man aus den Kurven, daß die Entfernung der letzten Fe-Spuren aus Nickelstein schwieriger ist als aus Kupferstein.

Über die Konstitution des Ni-Fe-Steines s. oben S. 519.

In Frankenstein dienten zum Verblasen des Konzentrationssteines kleine 300 kg fassende Konvertoren; Verblasedauer: 45 Min.; Zuschläge: Quarz und etwas Baryt.

Feinstein: 77,8 % (Ni + Co), 0,15 (max. 0,18) % Fe, 22,3 % S.

Schlacke: 6 bis 10 % (Ni + Co), ging in die Konzentrationsarbeit zurück.

### 3. Die Erzeugung von Rohnickel.

Um den praktisch aus reinem Ni(+Co)-Sulfid bestehenden Feinstein auf Metall zu verarbeiten, ist zunächst erforderlich, den gesamten Schwefel durch Totrösten zu entfernen. Das so erzeugte Nickeloxydul muß anschließend reduziert werden. Diese Arbeit kann entweder durch reduzierendes Verschmelzen im Flammofen oder, was häufiger geschieht, in festem Zustande durch Reduktion in der Muffel erfolgen.

#### a) Totrösten.

Um den eine unangenehme Verunreinigung des Rohnickels bildenden Schwefel restlos zu entfernen, muß die Röstung des feingemahlten Feinsteines in 2 Stufen erfolgen mit dazwischen geschalteter nochmaliger Zerkleinerung. Die Vorröstung kann dabei in einem mechanischen Röstofen stattfinden, während man für die Fertigröstung stets einen Handfortschaufler verwendet, da diese Arbeit sehr gewissenhafte und peinliche Überwachung erfordert und der Wert der Beschickung eine so teure Methode lohnt; häufig wird auch für den ersten Teil dieser Arbeit noch ein Fortschaufler benutzt, jedoch zur Vermeidung eines Schmelzens der Beschickung vor der Entschwefelung ein solcher von wesentlich längerer Herdfläche als bei der Fertigröstung, bei welcher ein Schmelzen nicht mehr zu befürchten ist; es ist so möglich, die Erhitzung, die ja schließlich bis über die Dissoziationstemperatur des NiSO<sub>4</sub> (885°) getrieben werden muß, sehr allmählich erfolgen zu lassen.

Um die letzten Schwefelreste entfernen zu können, wird in der zweiten Stufe unter Umständen noch Soda und Salpeter zugesetzt und das gebildete Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zum Schlusse ausgelaugt.

Beispiel: Frankenstein i. Schlesien. Der aus dem Konverter in Barren gegossene und in der Kugelmühle gemahlene Feinstein gelangte zunächst in einen Fortschaufler mit einem Herd (2,20 m breit, 6,13 m lang). Röstdauer: 56 Std. Kohlenverbrauch 100 % des Eintrages; Temperatur: anfangs dunkle, später helle Rotglut. Abröstung auf 1 % S.

Zum Totrösten des nochmals fein gemahlene Röstproduktes diene ein zweierdiger, wesentlich kürzerer Ofen. Eintrag jeweils 500 kg. Röstdauer: 48 Std.; Kohlenverbrauch: 150 % des Eintrages. Temperatur von Anfang an lebhaftes Rotglut. Endprodukt: reines NiO mit 77 bis 78 % (Ni + Co), 0,1 % Fe, 0,008 bis 0,01 % S.

#### b) Das Reduzieren des Nickeloxyduls.

Von den beiden in Betracht kommenden Wegen (Reduzieren im Flammofen [bzw. im elektrischen Ofen] und in der Muffel) liefert der zweite ein reineres Produkt, da eine Wiederverunreinigung durch Schwefelaufnahme aus den Feuerungsgasen vermieden wird; dagegen ist er wegen der wesentlich schlechteren Wärmeausnutzung und umständlicheren Arbeit bedeutend teurer. Wo daher ein niedriger Schwefelgehalt unschädlich, bzw. die dadurch bedingte Wertverminderung geringer ist als die erzielte Ersparnis, wird man der Arbeit im Flammofen den Vorzug geben. Reduktion im Schachtofen kommt wegen dessen starker Reduktionswirkung auf andere Oxyde (z. B. FeO) und die dadurch bedingte wesentliche Verunreinigung des Endproduktes hier nicht in Betracht; außerdem würde durch Überführung des feinen Röstgutes in Stückform (z. B. durch Brikettieren) eine Verteuerung oder wenigstens keine Verbilligung gegenüber dem Flammofenprozeß eintreten.

Die Verteuerung infolge geringerer Wärmeausnutzung beim Muffelprozeß wird zum Teil wieder dadurch ausgeglichen, daß hier kein eigentliches Schmelzen des ja sehr schwerschmelzbaren Nickels erfolgt; vielmehr findet die Reduktion bei einer unter dem Schmelzpunkt des Metalles liegenden Temperatur statt und diese muß nur so hoch getrieben werden, daß ein Zusammensintern der ausgeschiedenen Metallkörner stattfindet. Das Endprodukt enthält zwar keinen Schwefel, ist jedoch kohlenstoffhaltig (0,5 bis 2 % C); in dessen ist der aufgenommene Kohlenstoff für viele Verwendungszwecke unschädlich (s. unten, S. 575).

#### Der Muffelprozeß.

Bei der üblichen Herstellung von Würfelnickel wird das nochmals sehr fein gemahlene Oxydul nach inniger mechanischer Mischung mit einem organischen Bindemittel (Mehl, Zucker, Melasse u. dgl.) und Kohlepulver unter Wasserzusatz zu einem steifen Teig angerührt und dieser auf einer sog. Nickelwürfelmaschine zu Würfeln von ca. 1 cm Kantenlänge gepreßt (es handelt sich um eine Art kleiner Brikettpresse). Die Würfel werden auf einem erhitzten Blech scharf getrocknet, wobei sie, ohne ihre Form zu verlieren, zu einer porösen Masse zusammenschrumpfen, und in den Reduktionsöfen eingetragen.

Als Reduktionsöfen dienen heute allgemein Flammöfen (Fig. 171 a bis c), in deren Herdraum die zylindrischen röhrenförmigen Retorten senkrecht stehen; und zwar ragen sie oben durch das Gewölbe und unten durch die hohl gelagerte Sohle hindurch. Die Retorten bestehen aus Schamotte; sie sind oben und unten offen, besitzen am oberen Ende einen dichtschießenden Deckel und am unteren einen Schieber. Unterhalb des Schiebers befindet sich eine Verlängerung in Gestalt eines eisernen Rohres von 1,22 bis 1,52 m Länge

Fig. 171 a.

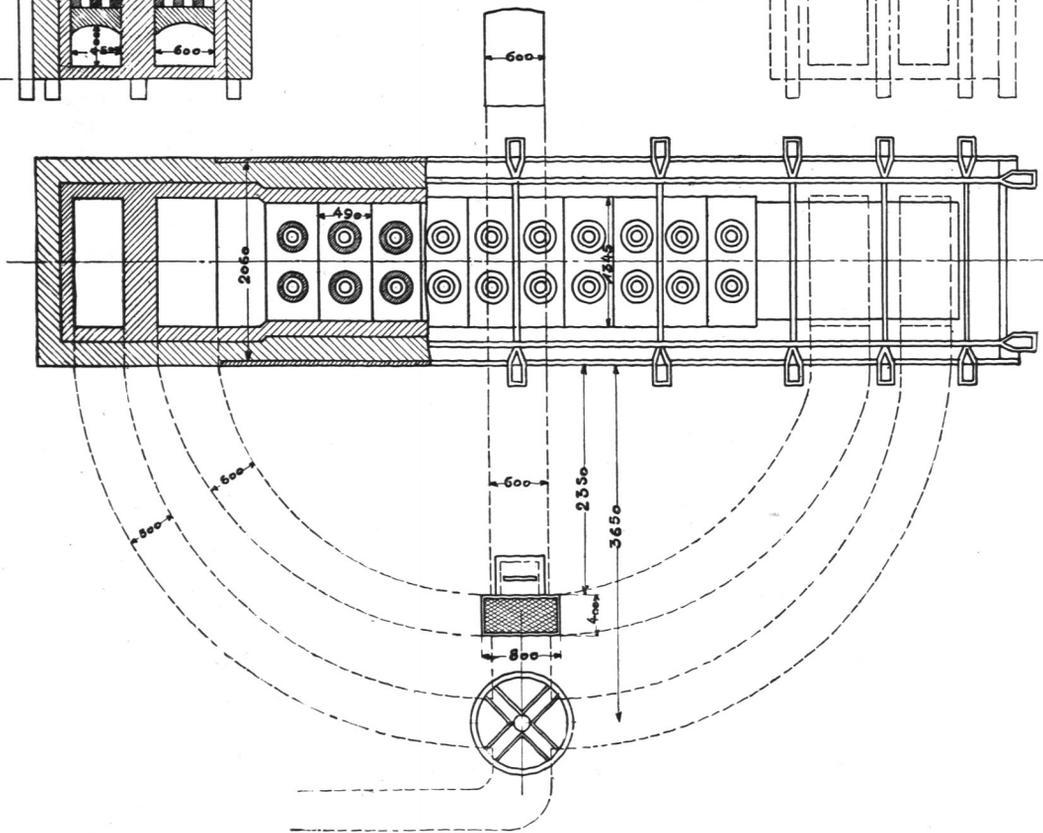
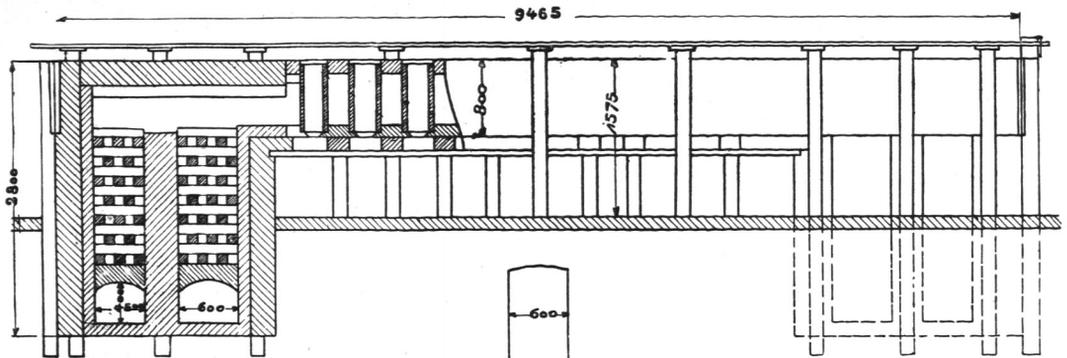


Fig. 171 b.

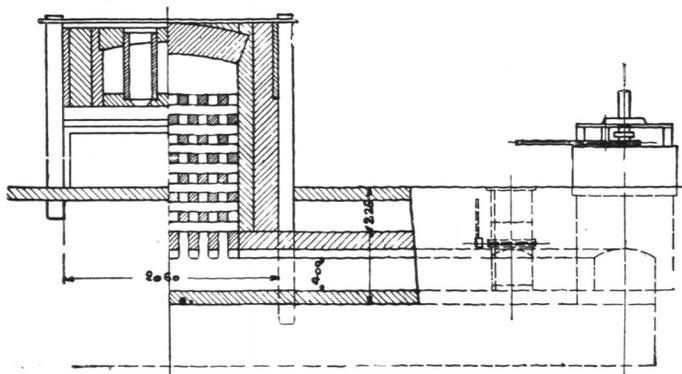


Fig. 171 c.

Fig. 171 a—c. Reduktionsofen für Würfelnickel mit Siemens-Regenerativ-Feuerung; Längsschnitt, Horizontalschnitt bzw. Aufsicht und Querschnitt. Nach Borchers. (Aus Borchers, Nickel.)

mit besonderem Bodenverschluß, in welcher Abkühlung der reduzierten Würfel unter Luftabschluß erfolgt.

Abmessungen der Röhren: 610 bis 800 mm lang, 200 mm Durchmesser i. L., Wandstärke: 2 bis 4 cm. Fassungsvermögen: je ca. 20 kg. Anzahl: 12 bis 20 in 2 Reihen. Die Haltbarkeit ist verhältnismäßig gering. Heizung heute allgemein durch Siemens-Regenerativfeuerung.

Bei Beginn der Arbeit werden die Röhren zunächst mit sehr reiner Kohle oder Holzkohle beschickt und nun auf Rotglut erhitzt; dann erst erfolgt Einsatz eines Gemisches von Oxydwürfeln und 20 bis 30% Holzkohle durch den Verschlußdeckel und Steigerung der Temperatur auf ca. 1260°. Reduktionsdauer: je nach Bauart der Öfen 4 bis 8 Stunden. Durchsatz eines Ofens mit 20 Röhren in 24 Std. 1500 bis 2000 kg. Brennstoffverbrauch: 1500 kg (Koks).

Will man ein vollkommen sauerstofffreies Metall erzielen, so empfiehlt sich ein Zusatz von 3 bis 4%  $MnO_2$ , das ein Produkt liefert, dessen Mn-Inhalt beim Einschmelzen der Würfel darin noch enthaltenes NiO reduziert. Für die Verarbeitung des Nickels ist ein geringerer Manganrest unschädlich. Natürlich hat das Verfahren nur dann Zweck, wenn das Metall keine Bestandteile enthält, die durch Oxydation entfernt werden müssen.

Die Arbeit ist kontinuierlich, indem von Zeit zu Zeit der Schieber gezogen und die Beschickung in die Kühlrohre abgelassen wird; darauf folgt Eintrag einer neuen Ladung. Nach Abkühlung der vorigen Beschickung findet Entleerung der Kühlrohre direkt in Wagen statt.

Zwecks Weiterbehandlung der Nickelwürfel wird zunächst der Staub abgesiebt; darauf passieren sie einen Magnetscheider zur Entfernung kleiner Stücke, die jedoch ebenfalls verkauft werden. Schließlich gelangen sie in eine Poliertrommel, eine drehbare Eisentrommel, in der die Würfel sich aneinander reiben, wobei die unscheinbar graue Farbe verschwindet und das nun verkaufsfertige Produkt Metallglanz erhält.

Das Ausbringen an Nickel, bezogen auf den Gehalt des Feinsteines, betrug in Frankenstein, wo nach der geschilderten Methode gearbeitet wurde, 75%.

Außer den hier beschriebenen Öfen mit senkrecht stehenden Retorten gibt es auch solche mit horizontal gelagerten Muffeln; die Reduktionsdauer wird für diese mit 48 Std. angegeben.

Ältere Öfen arbeiten auch wohl noch mit Tiegeln, die in einem als Muffel ausgebildeten, also von außen geheizten, Heizkanal langsam innerhalb 24 Std. von einem Ende nach dem anderen geschoben werden; indessen erscheint diese umständliche und kostspielige Arbeitsweise gegenüber der oben beschriebenen Methode stark veraltet.

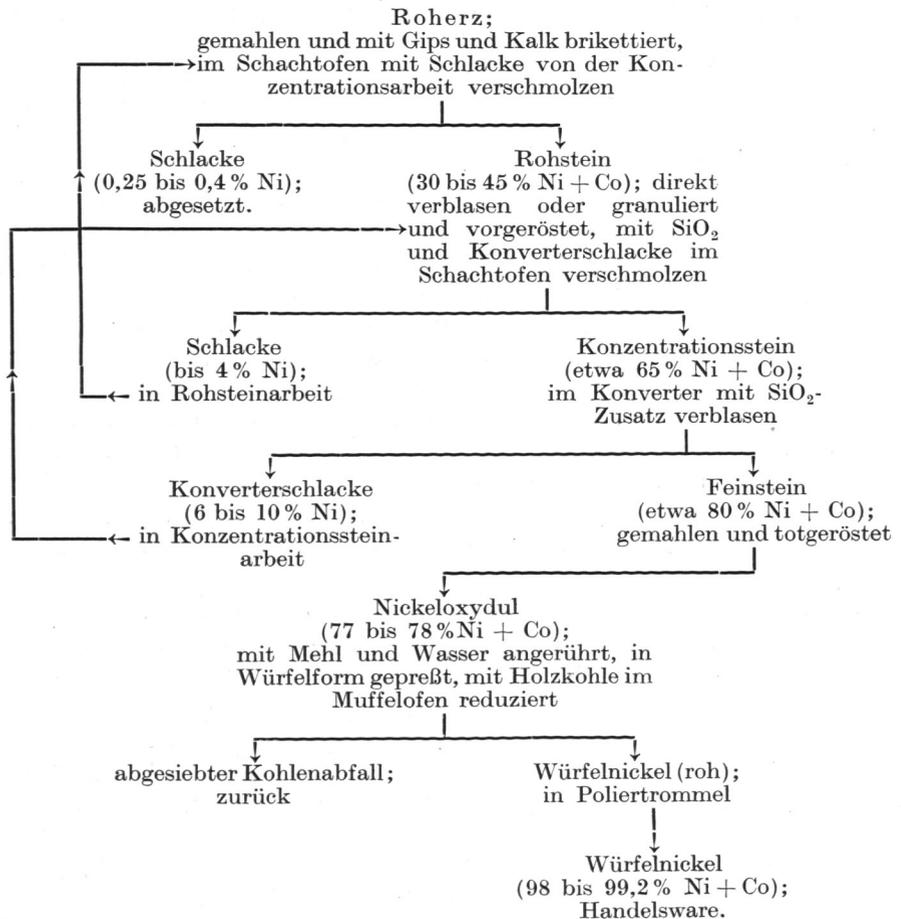
Dagegen erfolgt die Erzeugung von Nickel im Schmelzfluß außer im Flamm- oder elektrischen Ofen ebenfalls in Graphittiegeln von 34 kg Fassungsvermögen, die zu je zwei in einem mit Petroleum und vorgewärmter Luft geheizten Tiegelofen stehen. Schmelzdauer ca. 4 Std.; Zusatz an Holzkohle ca. 16% des NiO.

Außer Würfeln werden so auch „Ronden“ oder „Rondellen“ (franz. rondelles) erzeugt, das sind Zylinder von ca. 32 bis 50 mm Durchmesser,

25 bis 38 mm Dicke. Auch Nickelschwamm kann auf diese Weise hergestellt werden, doch benutzt man dazu keine Röhren-, sondern Tiegelöfen; die Beschickung besteht aus einem innigen Gemisch von Oxydul und Holzkohle; Erhitzung auf mindestens  $1200^{\circ}$  erforderlich.

Das fertige Würfelnickel enthält je nach der Reinheit des Ausgangsmaterials mindestens 98 (bis 99,25)% (Ni + Co), ferner bis zu 0,5% Fe, 0,3% Cu, 0,2% S, 0,2 bis 0,6% in  $\text{HNO}_3$  Unlösliches (C, Si)<sup>1)</sup>. Es ist für die meisten Legierungszwecke gut geeignet, nicht jedoch zur mechanischen Verarbeitung. Soll es für solche Zwecke verwendet werden bzw. genügt der erzielte Reinheitsgrad nicht, so muß es noch raffiniert werden.

### Stammbaum der Verarbeitung oxydischer Nickelerze auf Würfelnickel.



<sup>1)</sup> Das in Frankenstein erzeugte Würfelnickel enthielt rd. 98,2% Ni, 0,98% Co, 0,15% Cu, 0,42% Fe, 0,0073% S und 0,20% (C + Si).

### Der Flammofenprozeß.

Über diese, offenbar in den Ver. Staaten bzw. in Kanada angewandte Arbeitsweise sowie über das Reduzieren des NiO im elektrischen Ofen ist bisher so gut wie nichts veröffentlicht worden. Mit Rücksicht auf die hierbei erforderliche Überführung des erzeugten Nickels in Schmelzfluß bzw. dessen hohen Schmelzpunkt ( $1452^{\circ}$ ) muß die Temperatur wesentlich höher sein, als bei der Steinarbeit im Flammofen oder bei der im übrigen wohl analogen Kupferreduktionsarbeit (s. Bd. I, S. 287). Ferner ist anzunehmen, daß das im Flammofen erzeugte Nickel nicht nur durch Sauerstoff, sondern auch durch Schwefel aus den Heizgasen verunreinigt ist; eine Entfernung des Sauerstoffes kann analog der beim Umschmelzen (s. S. 576) geübten Praxis durch Zusatz einer geringen Menge an met. Magnesium oder einem ähnlich wirkenden Reduktionsmittel beim Vergießen erreicht werden. Das erzeugte Produkt ist sog. Gußnickel.

Die in den Ver. Staaten benutzten elektrischen Einphasenöfen zum Reduzieren und anschließenden Raffinieren des Ni besitzen Graphitelektroden von 7,5 cm Durchmesser; Stromstärke: 1400 Amp.; Spannung: 180 V; Erzeugung: 1000 bis 1150 kg in 13 bis 14 Std., entsprechend 2,2 kWstd. je kg Nickel. Sie liefern ein wesentlich reineres Produkt als der Flammofen.

#### Die direkte Erzeugung von Ferronickel aus neukaledonischen Nickelerzen.

Schon früher wurde der Versuch unternommen, die Garnieriterze an Ort und Stelle im Schachtofen reduzierend zu verschmelzen; da hierbei zugleich mit dem Nickel auch der Eiseninhalt der Erze reduziert wurde, erhielt man eine Nickel-Eisenlegierung (franz. fonte), die nach Europa zum Zwecke der weiteren Reinigung verschickt wurde. Außer 65 bis 68% (Ni + Co) und 23 bis 29,5% Fe enthielt sie noch 2,5% S (aus den Koks), der die Reinigung außerordentlich kostspielig gestaltete, weshalb das Verfahren wieder aufgegeben wurde; auch Versuche, zur Vermeidung dieses Übelstandes und wegen des hohen Kokspreises im elektrischen Ofen zu schmelzen, lieferten damals kein wirtschaftlich brauchbares Ergebnis.

Die neuerdings von der Société „le Nickel“ in der neuen Hütte von Yaté wieder aufgenommenen Versuche in dieser Richtung scheinen besseren Erfolg zu haben. Man verwendet 1000 kW-Lichtbogenöfen mit Chromitaukleidung, in denen das Erz mit basischen Zuschlägen reduzierend heruntergeschmolzen wird. Stromverbrauch je Tonne Erz: 1100 bis 1200 kWstd., Elektrodenverbrauch: 12 kg. Man erhält eine sehr dünnflüssige Schlacke und ein Ferronickel mit bis zu 90% (Ni + Co), das entweder im Schmelzfluß raffiniert oder nach einem geheim gehaltenen elektrolytischen Verfahren auf Reinnickel verarbeitet wird.

Da die Schlackenmenge geringer und ärmer ist als bei der Steinarbeit, hofft man, auch ärmere Erze so noch mit wirtschaftlichem Erfolg verarbeiten zu können.

---

Nach einem Vorschlag von Hissink wird das Erz zunächst (wohl zur Vertreibung des Kristallwassers) erhitzt, darauf bei  $350^{\circ}$  im Gasstrom reduziert und anschließend nach Analogie des Langer-Mond-Verfahrens das Ni in Karbonyl übergeführt. Es besteht kein Zweifel, daß das Karbonylverfahren auch auf der-

artiges Material angewendet werden kann, doch erscheint dessen Wirtschaftlichkeit im Hinblick auf den niedrigen Ni-Gehalt des Ausgangsmaterials problematisch.

### III. Die Verarbeitung von arsenhaltigen Erzen und Speisen.

Die gesonderte Verarbeitung reiner arsenhaltiger Nickelerze kommt heute wegen deren durchaus untergeordneter Bedeutung wohl nur selten vor; dagegen spielen arsenhaltige Produkte in der Verhüttung nickelhaltiger Materialien als Nebenerzeugnisse eine nicht unbedeutende Rolle; und zwar entstehen Speisen, welche als Sammler für die arsenophilen Metalle (Co, Ni, Cu, Fe) genau dieselbe Rolle spielen wie der Stein für die sulphophilen (Cu, Ni, Co, Fe); über das Verteilungsprinzip dieser Metalle auf Speise und Stein s. weiter unten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine Aufnahme bereits als Silikate oder Ferrite verschlackter Metalle in die Speise, d. h. eine Zerlegung dieser Verbindungen durch As, nicht oder nur in sehr beschränktem Maße möglich ist. Die Konzentration von (Ni + Co) in einer Speise kann also durch vorhergehendes Rösten bei zu hoher Temperatur ganz oder zum Teil verhindert werden. Andererseits schützt die Anwesenheit von Arsen in nicht oxydierter Form die damit verbundenen Metalle in derselben Weise vor Oxydation und damit vor Verschlackung, wie wir das in Bd. I, S. 180 vom Schwefel kennengelernt haben.

Enthält das zur Verschmelzung kommende Erz, wie es meistens der Fall sein wird, außer Arsen auch noch Schwefel, bzw. außer Ni und Co auch noch andere Schwermetalle, dann entscheiden die verschiedenen Verwandtschaftsverhältnisse oder Affinitäten der in Betracht kommenden Metalle zu diesen Nichtmetallen darüber, welche von jenen in die Speise und welche in den Stein eintreten. Co und Ni bilden stets in erster Linie und in der genannten Reihenfolge Arsenide, Cu und Fe Sulfide; und zwar trotz der größeren Verwandtschaft des Ni zum S gegenüber Fe, da seine Affinität zu As überwiegt. Reicht die S-Menge nur zur Bindung des Cu aus, nicht aber zu der des Fe, so geht Cu in den Stein, Fe in die Speise trotz der größeren Verwandtschaft des Cu zu As gegenüber Fe, da in diesem Falle die Affinität zum S überwiegt. Pb geht als Sulfid in den Stein, als Metall wird es von Stein und Speise gelöst; Zn findet sich als ZnS im Stein.

Von den Edelmetallen geht das Pt stets mit dem Ni, wie wir bereits bei Besprechung des Orford-Prozesses betont haben; auch das Au findet sich fast ausschließlich in der Speise, während das Ag, wohl als  $Ag_2S$ , vorwiegend in den Stein geht.

Die Verhältnisse werden dadurch kompliziert, daß nach dem Massenwirkungsgesetz die Umsetzungen, z. B. zwischen einem Cu-Arsenid und Ni-Sulfid zu Cu-Sulfür und Ni-Arsenid, nie vollständig verlaufen, die Vollständigkeit der Reaktion außer von den reagierenden Mengen weitgehend von der Temperatur abhängt. Ferner sind Arsenide und Sulfide bis zu einem gewissen Grade im Schmelzfluß ineinander löslich, so daß eine Trennung von Speise und Stein, also Schichtenbildung, nur nach gegenseitiger Sättigung erfolgen kann; auch diese Löslichkeiten hängen von der Temperatur und außerdem von der Zusammensetzung von Speise

und Stein ab (so vermag z. B. ein sehr kupferarmer Stein — *ceteris paribus* — wesentlich mehr Speise zu lösen als ein sehr kupferreicher). Die Folge dieser Erscheinungen ist, daß auch dann, wenn die As-Menge zur vollständigen Bindung von Co und Ni ausreicht, der gleichzeitig fallende Stein von diesen Metallen stets mehr oder weniger große Mengen enthält und umgekehrt die Speise auch dann Cu- bzw. Fe-haltig ist, wenn der vorhandene S zur Bildung von  $\text{Cu}_2\text{S}$  und  $\text{FeS}$  ausreicht. Schließlich sei noch erwähnt, daß beide Produkte, wie wir es bereits beim Pb gesehen haben, die Fähigkeit besitzen, Metalle als solche aufzulösen.

Eine scharfe Trennung von Ni und Cu auf dem Schmelzwege kann nach dem eben Gesagten auch durch Bildung von Speise und Stein nicht erreicht werden, auch nicht durch wiederholte Konzentrationsarbeit usw. Bei Weiterverarbeitung der Schmelzprodukte auf trockenem Wege werden also reine Metalle nicht erhalten; dagegen gelingt dies auf nassem Wege, der in einem anderen Abschnitt behandelt werden soll. Hier haben wir uns nur mit der Weiterverarbeitung der Speisen auf trockenem Wege zu befassen. Sie erfolgt ganz prinzipiell in derselben Weise wie die des Nickelsteines, d. h. durch Abröstung und anschließende Reduktion des erzeugten Röstproduktes.

Bei der Röstung von Nickelarseniden erinnere man sich, daß (s. S. 520) die Oxydation der verschiedenen Arsenizierungsstufen mit steigender Temperatur absatzweise erfolgt, daß das Endprodukt um so weniger As enthält, je höher die angewendete Temperatur war; es genügt also nicht, die Entzündungstemperatur zu erreichen, will man ein Maximum an Abröstung erzielen. Mit der Temperatursteigerung muß man andererseits vorsichtig sein, damit nicht die Bildungstemperatur von nichtflüchtigem  $\text{As}_2\text{O}_5$  sowie der Silikate und Ferrite erreicht wird. Es empfiehlt sich daher, bei Abröstung von Ni-As-haltigen Erzen die Rösttemperatur niedrig zu halten, will man nicht beim Verschmelzen des Röstgutes hohe Nickelverluste erleiden, und auch die Konzentration der dabei erzeugten Speise unter Umständen in mehreren Stufen vorzunehmen, so daß die erforderliche Höchsttemperatur erst nach Entfernung des Fe, wenn also Ferritbildung nicht mehr zu befürchten ist, erreicht wird. Diese Vorsichtsmaßregel ist vor allem dort geboten, wo ein Zusatz der reichen Schlacke in eine Steinarbeit nicht in Betracht kommt, da NiO sehr zur Ferritbildung neigt und die Überführung verschlackten Nickels in die Speise nicht oder nur unvollständig gelingt.

Ferner unterscheidet sich die Abröstung der Arsenide von der der Sulfide durch die Natur der Röstprodukte: As bildet eine niedrige Oxydationsstufe, das Arsenitrioxyd oder die arsenige Säure,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , und eine höhere, das Arsenpentoxyd, die Arsensäure,  $\text{As}_2\text{O}_5$ .

Das Arsenitrioxyd ist flüchtig und beginnt (nach Kohnmeyer) bereits bei  $200^\circ$  zu sublimieren, Siedepunkt ca.  $400^\circ$ . Da es als „Arsenik“, „weißes Arsenmehl“ oder „Giftmehl“ ein recht wertvolles Handelsprodukt bildet, außerdem wegen seiner Giftigkeit nicht ins Freie gejagt werden darf, so sind besonders gute Kondensationseinrichtungen zu seiner Niederschlagung erforderlich. Außerdem muß man sein spezielles Augenmerk darauf richten, daß die damit in Berührung kommenden Arbeiter durch Mundschützer vor Vergiftung bewahrt bleiben; auch auf der Haut wirkt es (wie andere sehr feine

Stäube) ekzembildend, vor allem an stark schwitzenden Körperstellen, z. B. zwischen den Beinen.

Der  $\text{As}_2\text{O}_3$ -haltige Flugstaub muß meist noch ein oder mehrere Male umsublimiert werden, bis man ein verkaufsfähiges Produkt erhält.

Das Arsenpentoxyd entsteht bei genügendem Luftzutritt, wie er ja für eine gute Abröstung Vorbedingung ist, sowie bei gesteigerter Temperatur. Es ist auch bei den höchsten hier in Betracht kommenden Temperaturen nicht flüchtig. Es hat infolge seines Säurecharakters ferner das Bestreben, mit den entstehenden Metalloxyden Salze, Arseniate, zu bilden, die — im Gegensatz zu den Sulfaten — auch bei hoher Rösttemperatur nicht dissoziieren. Während also bei der Abröstung von Sulfiden die Möglichkeit einer Totröstung in einem Arbeitsgang besteht, ist dies hier kaum der Fall. Man muß zur Erreichung vollständiger Entarsenizierung zwischen je 2 Abröstungen eine Reduktion (z. B. durch Einrühren von Kohle) einschalten und dies je nach Bedarf mehrere Male wiederholen; auch ein Zusatz von Sulfiden (Roherz, Stein) wirkt in diesem Sinne günstig. Daneben besteht die Möglichkeit, die Arseniate durch Verschmelzen mit stärkeren Basen, z. B.  $\text{CaO}$ , zu zerlegen.

Die verwendeten Röstapparate unterscheiden sich in nichts von den zur Abröstung von Sulfiden benutzten und es kann daher auf den entsprechenden Abschnitt in Bd. I, S. 189ff., verwiesen werden; allerdings kommen nur solche in Betracht, die eine genaue Temperaturkontrolle gestatten, also in erster Linie Fortschauflungsöfen, während Dwight-Lloyd-Apparate nicht geeignet sind. Trommelöfen scheiden wegen der Staubentwicklung (Verunreinigung des As-Staubes) aus. Will man sofort ein reines weißes Arsenmehl erzielen, so sind Muffelöfen am Platze.

Bei Festlegung der Kanalquerschnitte ist auf die starke Staubbildung besonders Rücksicht zu nehmen; ferner ist ein Austreten von Röstgasen in den Arbeitsraum unter allen Umständen zu vermeiden.

Das Verschmelzen des Röstgutes auf angereicherte Speise erfolgt unter allen Umständen reduzierend und mit basischer Schlacke, da die als Arseniate vorhandenen Metalle sonst infolge Verdrängung von  $\text{As}_2\text{O}_5$  durch stärkere Säuren ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) in die Schlacke gehen und einmal verschlacktes Ni bei diesem Prozeß kaum mehr gewonnen werden kann; es muß daher Vorsorge getroffen werden, daß die Reduktion von NiO und die Umsetzungen zwischen NiO bzw. Ni und unzersetzten Arseniden anderer Metalle vor Eintritt der Silikatbildung bzw. vor Erreichung der Temperatur erfolgen, bei welcher Zersetzung der Arseniate durch  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eintritt. Eine Reaktion zwischen Arseniden und Oxyden (analog der zwischen manchen Sulfiden und Oxyden) findet offenbar nicht statt.

Es ist ferner nicht bekannt, ob NiO aus den  $\text{SiO}_2$ -Verbindungen durch FeO verdrängt werden kann; doch läßt die Tatsache, daß einmal verschlacktes NiO auch bei Anwesenheit von FeO nur schwer wieder aus der Schlacke herausgeht, darauf schließen, daß es nicht der Fall ist, daß vielmehr stärkere Basen, wie  $\text{CaO}$  oder  $\text{MgO}$  dazu notwendig sind; indessen ist diese Frage noch nicht geklärt, da z. B. met. Fe Nickel auszuscheiden vermag.

Die genannten Bedingungen werden am besten bei Verwendung eines Schachtofens erfüllt, der daher grundsätzlich Anwendung findet.

Die erzeugte Schlacke entspricht ungefähr einem Singulosilikat mit verhältnismäßig hohem FeO-Gehalt (ca. 30%). Sie ist arm an (Co + Ni) solange die fallende Speise noch 3 bis 4% Fe enthält.

Eine weitere Anreicherung des Nickels in einer Konzentrationspeise kann ebenfalls nach demselben Grundsatz erfolgen, wie die des Kupfers (oder Nickels, s. oben S. 514) im Stein: teilweise Abröstung mit anschließendem Verschmelzen; will man dabei außer Fe, das ja leicht in die Schlacke übergeführt werden kann, auch das Cu, wenigstens teilweise, entfernen, so muß man ihm durch Zusatz von S in irgendeiner Form Gelegenheit zur Bildung eines Steines geben. Die Entfernung gelösten Bleies gelingt so nur unvollständig bzw. in dem Maße, als die aufgenommene Menge durch die mit der Konzentration verbundene Gewichtsverminderung der Speise herabgesetzt wird; es scheidet sich dann zum Teil in metallischer Form aus.

Bei der Röstung sind natürlich alle oben erwähnten Vorsichtsmaßnahmen zu beachten. Wegen der leichten Verschlackbarkeit des NiO, vor allem durch Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, erscheint ein Verblasen im Konverter, bei dem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung nie zu vermeiden ist, ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen nicht zweckmäßig.

Um Bildung von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Konverter zu vermeiden, arbeitet man nach einem Vorschlag von Lellep, sobald der S in der Hauptsache verbrannt ist, mit O<sub>2</sub>-armem Wind. Wegen der geringen Verbrennungswärme des As (1 kg As erzeugt bei Bildung von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,97 Cal, 1 kg S beim Verbrennen zu SO<sub>2</sub> 2,16 Cal) ist außerdem eine Zusatzfeuerung notwendig.

Auch Versuche, Rohspeise zusammen mit Stein als Brennstoff zu verblasen, ergaben nicht ungünstige Resultate. Verwendet wurde ein saurer Konverter von 590 kg Fassung (72% Speise, 23% Stein, 5% Rohsilber mit 75% Ag) mit Düsen von 11,4 cm Durchmesser, 20 cm über dem Boden. Blasedauer 10 bis 18 Min. Die Temperatur war am Ende höher als am Anfang. Verschlackung von (Co + Ni) trat erst ein, wenn der Fe-Gehalt des Einsatzes unter 3 bis 4% sank. Die dichten entweichenden Rauchwolken bestanden in der Hauptsache aus As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, daneben enthielten sie Sb-Verbindungen und erhebliche Mengen Ag.

Häufiger als nach dem Röst-Reduktionsverfahren erfolgt die weitere Anreicherung des Nickels durch direktes oxydierendes Verschmelzen mit basischen Zuschlägen (CaO) im Flammofen.

Wahrscheinlich wird dabei sich bildendes As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durch CaO als Ca-Arseniat gebunden bzw. es werden Arseniate anderer Metalle wieder zerlegt.

Die dabei verwendeten Öfen sind meist klein und arbeiten wegen der hohen, zum Schmelzen des Endproduktes erforderlichen Temperatur mit Generatorgasfeuerung und Luftvorwärmung (Regenerativ- oder Rekuperativsystem).

Als Endprodukt erhält man schließlich eine konzentrierte Speise mit ca. 70% (Ni + Co), 20% As, 2 bis 3% Cu, 1 bis 2% Fe. Sie kann totgeröstet und das gewonnene NiO auf nassem oder trockenem Wege in derselben Weise auf Handelsware verarbeitet werden, wie das aus oxydischen oder sulfidischen Erzen gewonnene. Für den einzuschlagenden Weg dürfte in erster Linie der Edelmetallgehalt maßgebend sein.