

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 erhält¹⁾; will man sie trennen, was mit Rücksicht auf den Verwendungszweck nur selten erforderlich ist, so muß dies daher auf nassem Wege geschehen²⁾. 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,

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

²⁾ 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% SiO₂, Rest Al₂O₃, 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 FeS zu sog. „Feinstein“ konzentriert, der nur noch aus Ni_3S_2 und Cu_2S (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 Na_2S , 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 genommen¹⁾. 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 Cu_2S , das Ni als Ni_3S_2 , den Rest des S als FeS; seine Zusammensetzung läßt sich dann, wenn das Verhältnis Cu:Ni gleich bleibt, auf folgende Weise ermitteln:

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

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

Als Zuschlagsmaterialien dienen Quarz und Schwerspat¹⁾. 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, 5×6 m, 1,68 m tief.

Beschickung:

	Gew. t	(Cu + Ni) %	Fe %	S %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	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 ²⁾
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 ₂ %	Al ₂ O ₃ %	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% SiO₂, 35% Fe, 3,7% CaO, 4,3% MgO, 6% Al₂O₃ und 19% S wurde ungeröstet verschmolzen, d. h. es handelte sich hier um reines halbpyri-

¹⁾ Baryt, BaSO₄, 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.

²⁾ Entspricht einem 1,1-Silikat.

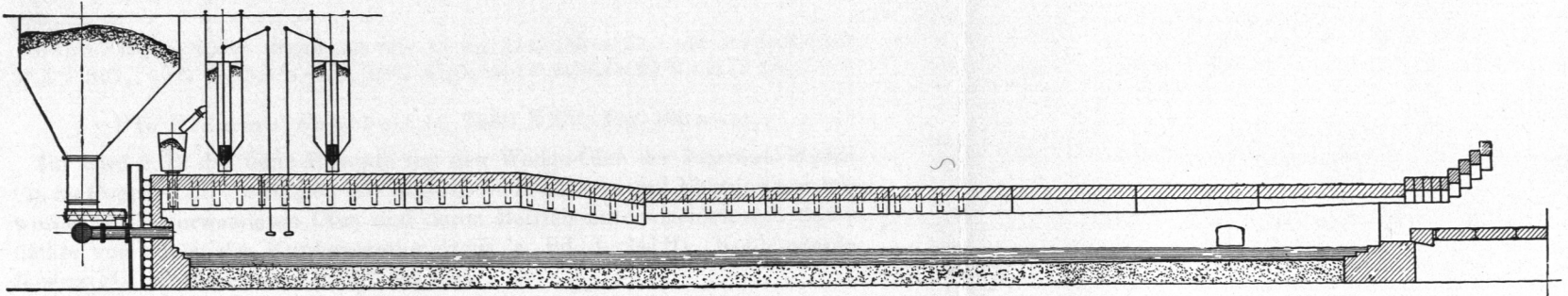


Fig. 166 a.

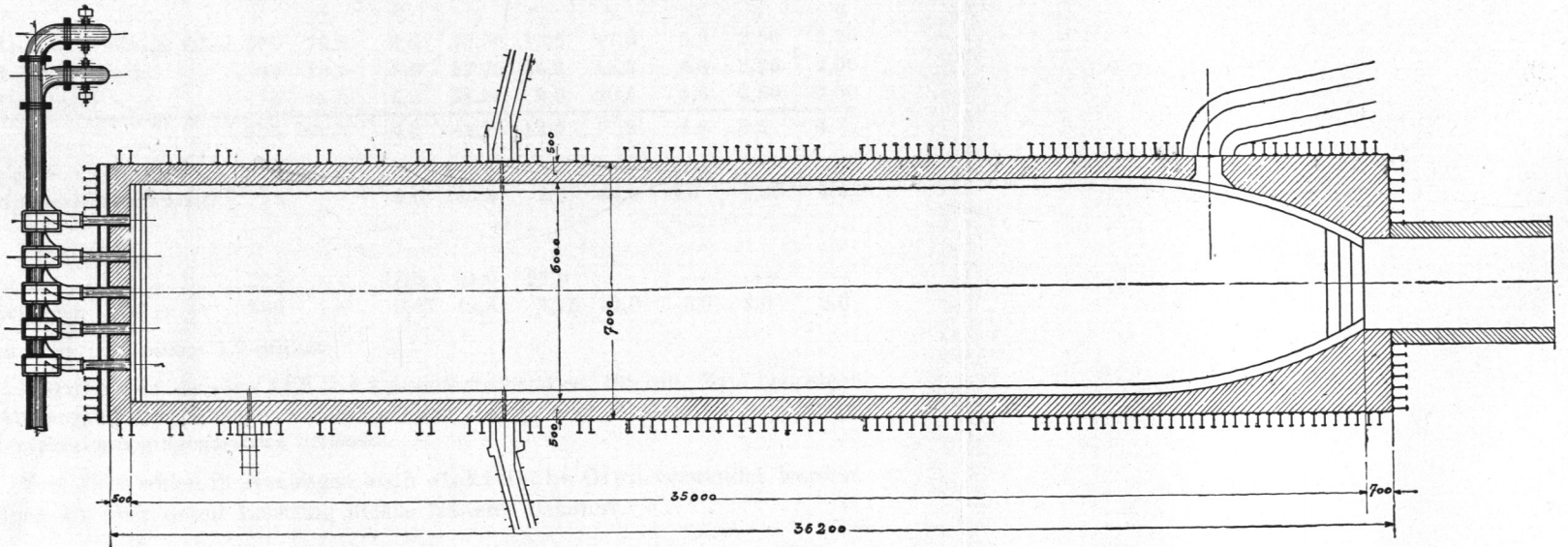


Fig. 166 b.

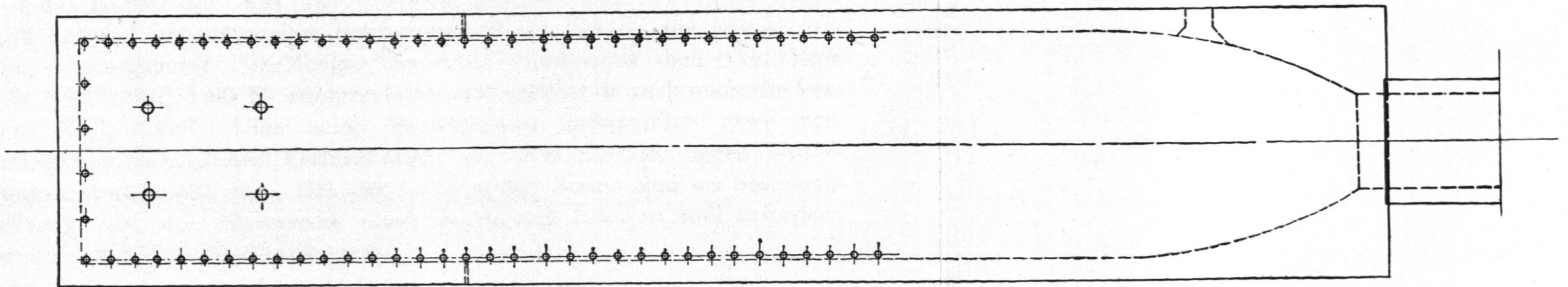


Fig. 166 c.

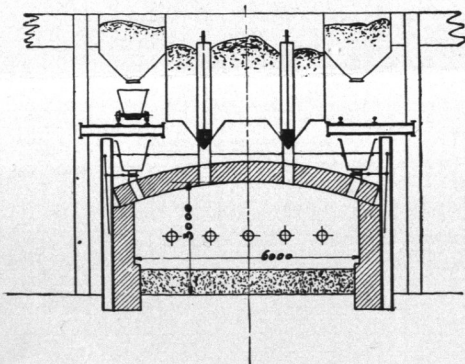


Fig. 166 d.

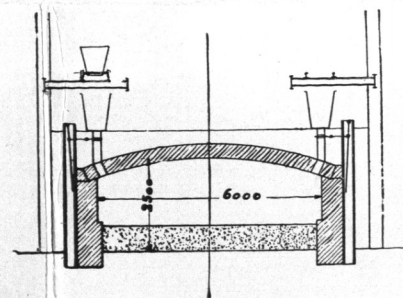


Fig. 166 e.

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 % SiO_2 , 52 % Fe, 3,5 % CaO und 3,5 % Al_2O_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 % SiO_2 , 30 % Fe, 5,5 % CaO, 13 % Al_2O_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). Kohlenstaubfeuerung¹⁾; Kohleverbrauch 13,7 bis 16 %.

Beschickung:

	Gew.		(Cu + Ni)	Fe	S	SiO_2	Al_2O_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 × 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 Cu_2S , das Nickel als Ni_3S_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.

¹⁾ 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 SiO₂-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°).

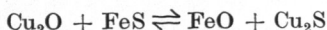
2. Die Erzeugung des Kupfer-Nickel-Feinsteines.

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 Cu₂S und das Ni als Ni₃S₂ (bzw. zum Teil als Ni) enthaltender „Feinstein“, der also dem Spurstein der Kupferverhüttung entspricht. Über das Weiterblasen auf Metall vgl. später S. 532.

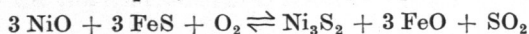
Die praktische Ausführung

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 Cu₂O 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 % Cu_2S , 40,9 % Ni_3S_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 Converter 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 % SiO_2 , 2,75 bis 3 % Al_2O_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 % SiO₂, 2,4 % Al₂O₃, 1 % CaO, 1,1 % MgO.

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

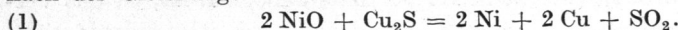
3. Brit. Am. Nickel Corp. Der erblasene Feinstein mit 80 bis 82 % (Cu + Ni), Sp. Fe, gelangte hier in einen ölgeheizten Ofen, wurde dann abgestochen und mit Wasser granuliert. Die große Menge an Schlacke enthielt abnorm wenig SiO₂ (bis unter 13 %). Sie wurde zum Teil den Schachtofenvorherden zugesetzt, 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)¹⁾.

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.

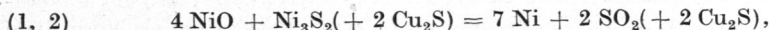
Der Grund für dieses auffällige Verhalten ist jedenfalls darin zu suchen, daß nach Entfernung des Fe zunächst entstehendes NiO mit unverändertem Cu₂S reagiert nach der Gleichung:



Ferner reagiert das so entstandene Cu mit noch unverändertem Ni₃S₂ nach der Gleichung:



faßt man beide Reaktionen zusammen:



so fällt Cu₂S heraus, und man sieht, daß es lediglich dazu dient, die Vereinigung des an Ni gebundenen S mit O₂ zu vermitteln. Daneben findet natürlich noch die Reaktion zwischen Cu₂S und Cu₂O statt, vielleicht auch die oben S. 519 noch angeführte Reaktion zwischen Ni₃S₂ und Cu₂O.

Daß trotz der Möglichkeit, in Gegenwart von Cu₂S 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-

¹⁾ 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 NiSO_4 (885°) bei verhältnismäßig hoher Temperatur (bis 1100°) 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° angewärmten Pfannen von 45 kg Inhalt nach Zusatz von 28 g Mg zur Desoxydation und Vermeidung weiterer Oxydation.

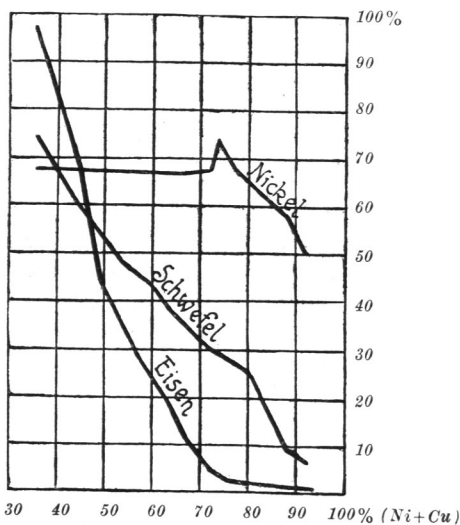


Fig. 167. Kurven der Ni-, Fe- und S-Gehalte beim Überblasen von Nickel-Kupferstein. Nach Browne.

(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, HNO₃, SO₂- und Fe₂(SO₄)₃-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 fällt¹⁾. 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.

¹⁾ 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 Cu_2S (und FeS), nicht aber Ni_3S_2 , mit Schwefelnatrium (Na_2S) leicht schmelzbare Doppelsulfide bildet, die beim Behandeln mit Wasser wieder zerfallen und sich außerdem durch ihr niedriges spez. Gewicht von dem unveränderten Ni_3S_2 unterscheiden. Beim Zusammenschmelzen von Fein- (oder Roh-)Stein mit Na_2S scheidet sich also das flüssige Schmelzprodukt beim Stehen in zwei scharf getrennte Schichten, einen „Boden“ (engl. bottom) aus Ni_3S_2 , durch wenig Cu_2S (und FeS) verunreinigt, und einen „Kopf“ (engl. top), bestehend aus einem durch wenig Ni_3S_2 verunreinigten Na_2S -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 Na_2S als solches, sondern man erzeugt es erst während des Schmelzens durch Reduktion des billigeren Glaubersalzes, Na_2SO_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 Na_2S und überschüssiges Na_2SO_4 in Lösung gehen, die nach dem Eindampfen wieder Verwendung im eigenen Betrieb finden. Das unlöslich zurückbleibende Cu_2S (und 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 Na_2S 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 Na_2S durch Wasser, Fe und Cu durch verdünnte H_2SO_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.

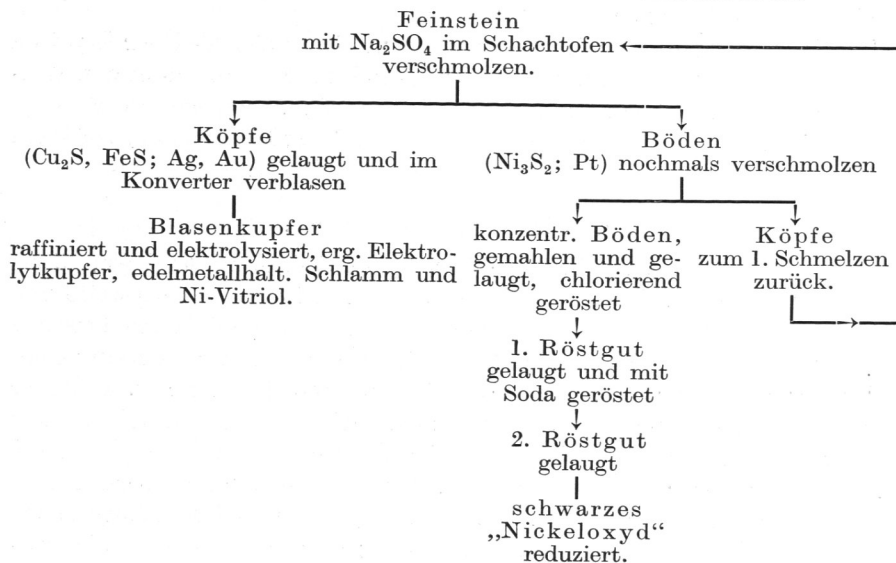
Von den Edelmetallen gehen Au und Ag in der Hauptsache in die Köpfe, während sich die Platinmetalle in den Böden anreichern. Enthalten diese nennenswerte Mengen davon, so ist eine elektrolytische Raffination des daraus gewonnenen Nickels notwendig; man gewinnt dann die Platinmetalle, soweit sie nicht 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 Na_2S 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 Cu_2S 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, Na_2SO_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° (Optimum 50°) liegenden Temperatur flüchtiges Nickelcarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, erhält, das abdestilliert und beim Erhitzen auf 180 bis 200° wieder in met. Nickel und Kohlenoxyd zerfällt. Die Erzeugung des Nickelschwammes erfolgt durch Reduktion von 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 Co und Fe^1) möglichst nichts reduziert wird; dies gelingt bei 250 bis 350° , doch ist bei dieser Temperatur auch die Reduktionsgeschwindigkeit des 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 Ni nicht nur von Cu und Fe , sondern auch von Co fast quantitativ durchzuführen, während andererseits die häufige Repetition des Gutes und die auch dann nur unvollständige Extraktion des 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

¹⁾ Das Eisencarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, entsteht bei 150 bis 200° und zerfällt in Berührung mit met. Fe vollständig bei 200° . Schmelztp. -20° , 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% H₂, 25% CO) dem Oxydstrom entgegen. Nach dem ursprünglichen Patent werden die untersten

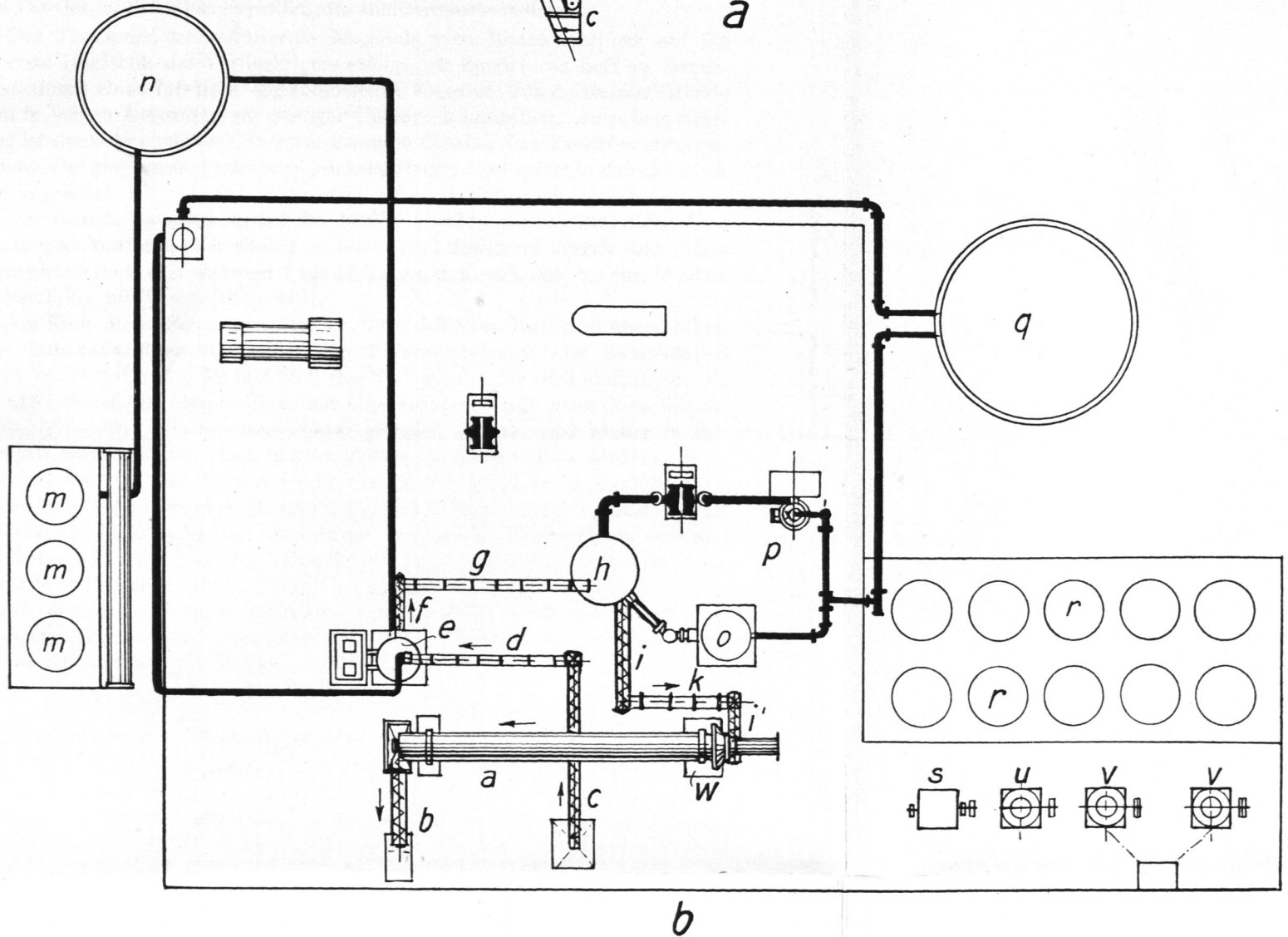
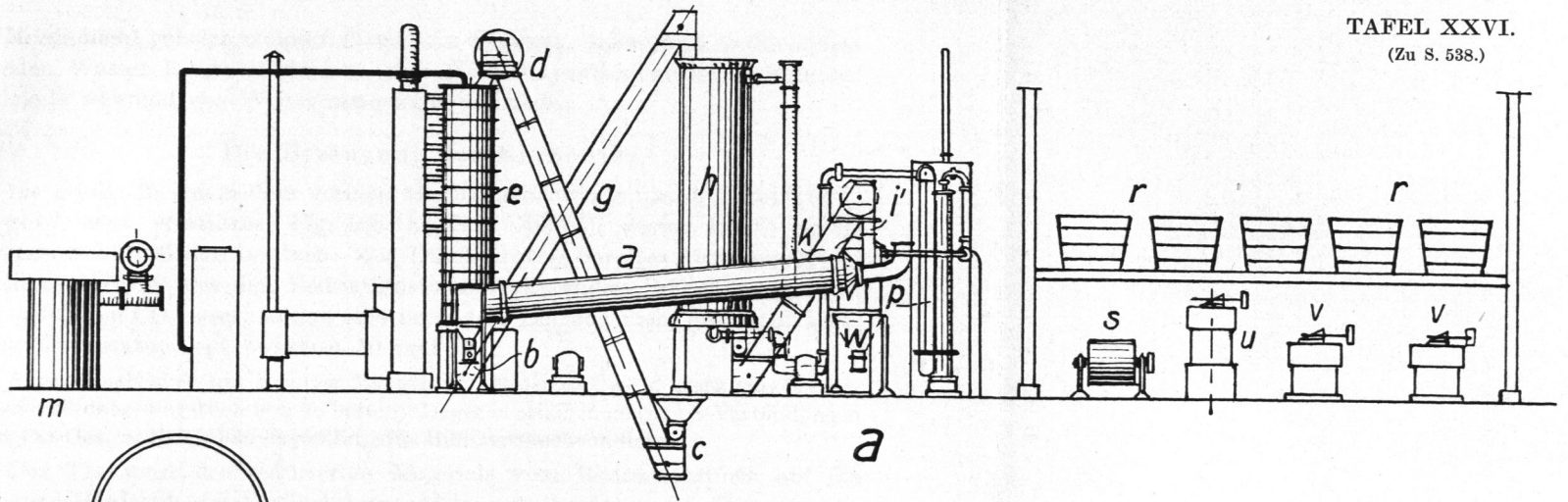


Fig. 168a und b. Schematischer Auf- und Grundriß einer Langer-Mond-Anlage. — Nach Borchers.

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

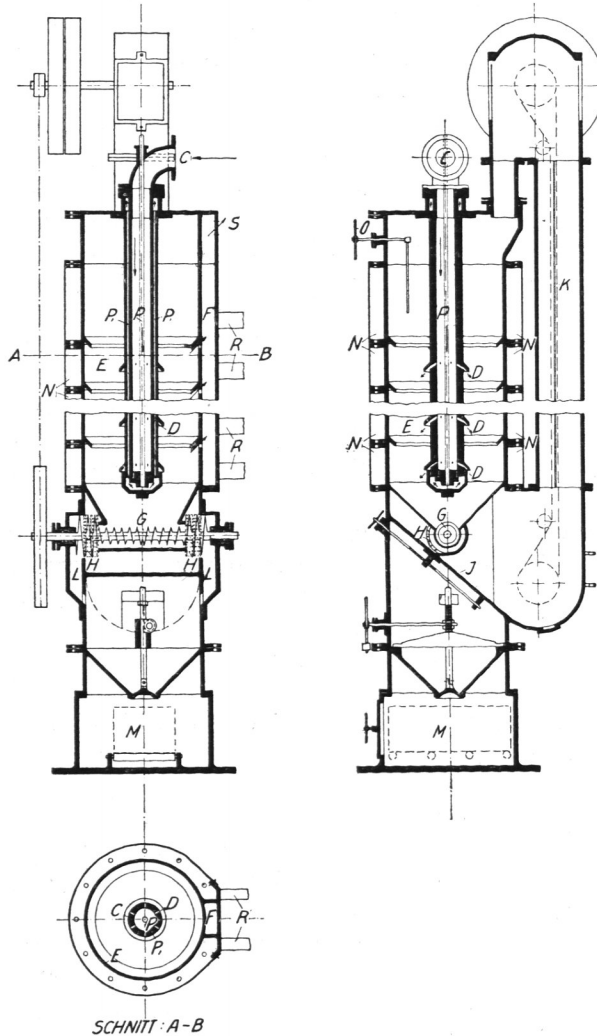


Fig. 169. Zersetzer für Nickelkarbonyl. — Nach Borchers.

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 *P₁, P₁* 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.

