

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°) 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° 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 Cu_2S und 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 As_2O_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, As_2O_3 , und eine höhere, das Arsenpentoxyd, die Arsensäure, As_2O_5 .

Das Arsenitrioxyd ist flüchtig und beginnt (nach Kahlmeyer) bereits bei 200° zu sublimieren, Siedepunkt ca. 400° . 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 As_2O_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. 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 As_2O_5 durch stärkere Säuren (SiO_2 , Fe_2O_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 SiO_2 und Fe_2O_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 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 CaO oder 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 Vorsichtsmaßregeln zu beachten. Wegen der leichten Verschlackbarkeit des NiO, vor allem durch Fe₂O₃, erscheint ein Verblasen im Konverter, bei dem Fe₂O₃-Bildung nie zu vermeiden ist, ohne besondere Vorsichtsmaßregeln nicht zweckmäßig.

Um Bildung von Fe₂O₃ im Konverter zu vermeiden, arbeitet man nach einem Vorschlag von Lellep, sobald der S in der Hauptsache verbrannt ist, mit O₂-armem Wind. Wegen der geringen Verbrennungswärme des As (1 kg As erzeugt bei Bildung von As₂O₃ 0,97 Cal, 1 kg S beim Verbrennen zu SO₂ 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 As₂O₃, 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 As₂O₅ 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.