

dies bietet den großen Vorteil, daß ein großer Teil der Verunreinigungen, insbesondere das sehr störende Eisen und die Gangart, vorher entfernt und die Verarbeitung wesentlich einfacher gestaltet wird.

I. Die Laugung von Schwefelerzen.

Da es sich bei diesen Erzen neben der Gewinnung von Ni auch noch um die von Cu handelt, kommen als Lösungsmittel für das unvorbereitete Erz nur solche in Betracht, die man auch für die Laugung von sulfidischen Kupfererzen anwendet, also in erster Linie Ferrisalzlösungen. Man könnte daher z. B. an die Anwendung der Haufenlaugung (s. Bd. I, S. 348) denken; doch scheidet sie deshalb, wenigstens für die wichtigsten Vorkommen (Kanada und Norwegen), aus, weil dort die Außentemperatur zu niedrig ist und das Cu in ihnen als Chalkopyrit vorliegt, das in Ferrisalzlösungen kaum löslich ist.

Die sulfatisierende Röstung mit anschließender Laugung, an die in zweiter Linie gedacht werden muß, scheint deshalb keinen Eingang gefunden zu haben, weil die Spanne zwischen der Temperatur des Beginnes der Röstung und des der Dissoziation von NiSO_4 zu gering ist, um darauf ein wirtschaftlich brauchbares Verfahren aufzubauen¹). Außerdem ist das neben NiSO_4 entstehende NiO schwer löslich, und die stets vorhandenen Edelmetalle, in erster Linie das Pt, würden eine kostspielige Nachbehandlung des Rückstandes nötig machen. Wohl besteht die Möglichkeit, auf Grund der vergleichsweise niedrigen, für die Sulfatisierung des Cu erforderlichen Temperatur dieses für sich in Lösung überzuführen, doch ist die so erreichbare Trennung von Ni und Cu keinesfalls quantitativ und außerdem bleibt noch die Frage der Lösung von Ni unberührt; es könnte sich bei diesem Verfahren also nur um die Behandlung von Ni-Cu-Feinstein handeln. Dagegen ist es möglich, nach einem von Borchers ausgearbeiteten Verfahren, das sich auch auf Speise anwenden lassen soll, Ni und Cu durch Zusatz eines Sulfatisierungsmittels (Alkalibisulfat, Ferrisulfat, Einspritzen von H_2SO_4) während der Röstung schon bei niedriger Temperatur weitgehend in lösliche Form überzuführen; die Behandlung muß jedoch öfters wiederholt werden und ist daher unverhältnismäßig teuer. Es ist ferner (Verfahren von Borchers & Pedersen) der Vorschlag gemacht worden, der sich allerdings auf die Verarbeitung von Stein bezieht, den Rückstand von der Laugung des bei 600° nur unvollständig sulfatisierend gerösteten Produktes beim Steinschmelzen wieder zuzusetzen; indessen hat dieses, auch bezüglich der Weiterverarbeitung der Laugen recht interessante Verfahren ebenfalls noch keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Die chlorierende Röstung, welche ja bei der Kupfergewinnung nur zur Verarbeitung von Kiesabbränden herangezogen wird, kommt hier nicht in Betracht, da Kiesabbrände mit nennenswertem Nickelgehalt nicht vorkommen.

II. Die Laugung von Oxyderzen.

Die in der Natur vorkommenden Nickel-Magnesium-Silikate sind in Säuren verhältnismäßig schwer löslich, am besten noch in HCl. Dabei gehen außer dem Ni auch noch Co, Fe und vor allem Mg in Lösung, verunreinigen die Laugen und erhöhen den Verbrauch an Lösungsmittel unverhältnismäßig

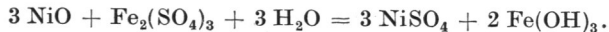
¹) Glühbeginn im Luftstrom (Korngröße unter 0,1 mm): Schwefelkies 410° , Magnetkies 450° , FeS 420° , Cu_2S 440° , Millerit 585° , Ni_3S_2 853° ; Ni-Fe-Doppelsulfid wird bei ca. 600° zum größten Teil sulfatisiert.

stark. Die an und für sich naheliegende direkte Laugung findet daher kaum statt.

Nach einem Verfahren des Madagascar Mining Syndicate, Ltd., löst sich bei Behandlung mit einer zur vollständigen Lösung alles Löslichen unzureichenden Menge an H_2SO_4 ein verhältnismäßig großer Teil des Ni, so daß man, wenn auf Lösung des Restes verzichtet wird, mit einer bedeutend geringeren Säuremenge auskommt.

In Ausnahmefällen kann Sulfatisierung durch ein SO_2 -Luft-Gemisch Anwendung finden; Röstung unter Pyritzusatz ist weniger günstig, da dieser bereits vor Erreichung des Temperaturoptimums (475°) abröstet; Anwesenheit von CO_2 ist eher günstig als schädlich, SO_3 ist unwirksam. Chlorierende Röstung unter Zusatz von NaCl und Pyrit ergab bei 400 bis 650° kein befriedigendes Resultat.

Ferrisulfatlösung soll nach einem Vorschlag von Herrenschmidt, der sich allerdings in erster Linie auf die Verarbeitung von (Co-reichem) Asbolan¹) bezieht, verwendet werden; er röstet das Erz, verwandelt dadurch FeO in unlösliches Fe_2O_3 und behandelt mit $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bzw. mit FeSO_4 -Lösung unter Einleiten von Luft und Wasserdampf:



Während so Mn und Fe in der Hauptsache unlöslich ausgeschieden werden, gehen (Ni + Co) und wenig Mn in Lösung.

Nach Stores kann man auch Eisenchlorid-Lösung (26,5 %) verwenden; beim Erhitzen auf 185° unter Druck und unter gleichzeitigem Rühren geht Ni nach 5 bis 8 Std. als NiCl_2 in Lösung, während Fe als Fe_2O_3 ausfällt, das unter Umständen als Anstrichfarbe dienen kann.

Nach einem anderen Vorschlag (von Hissink) laugt man mit Gaswasser bzw. freies NH_3 enthaltender $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung unter gleichzeitigem Einleiten von Luft; vorhergehende Reduktion soll günstig sein. Ausfällen des Ni als Hydroxyd durch Verjagen des NH_3 in der Hitze.

III. Die Laugung von Feinstein.

Unter den zahlreichen Vorschlägen, welche sich auf die Verarbeitung von Kupfernickel-Feinstein beziehen, haben wohl nur der der Elektrometallurgischen Gesellschaft zu Papenburg und der von Hybinette sowie vielleicht noch die von Haglund und von Mohr-Heberlein praktische Bedeutung erlangt, wenigstens soweit es sich nicht um die weiter unten angeführten Methoden zur Trennung von Nickel und Kobalt handelt.

1. Das Verfahren der elektrometallurgischen Gesellschaft in Papenburg

(J. Savelsberg) soll auch heute noch praktisch ausgeführt werden. Es besteht (s. auch S. 571) in der Behandlung eines aufgeschlämmten Gemisches von fein gemahlenem Nickelstein, Eisenoxyd und Chlorcalcium mit Chlorgas; dabei gehen (Ni + Co) und Fe in Lösung, während der zunächst als solcher abgeschiedene Schwefel unter dem Einfluß des Chlors H_2SO_4 bildet, die durch CaO (aus dem CaCl_2 oder besonders zugesetztem Kalk) als CaSO_4

¹) Mit 1,0 % Ni, 2,4 % Co, 12,5 % Mn, 21,0 % Fe, 1 % MgO , 5 % Al_2O_3 , 8 % CaO , 8 % SiO_2 .

ausgefällt wird. Lösung von (Ni + Co) erfolgt direkt und durch intermediär entstehendes FeCl_3 . Beim Behandeln von frischem Stein mit der so erhaltenen abfiltrierten Lösung unter gleichzeitigem Einblasen von Luft löst sich weiteres Ni, während Fe als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ausfällt und entfernt werden kann. Näheres siehe unten S. 572.

Das ursprünglich auf Rohstein angewendete Verfahren ist nur bei Verarbeitung von Feinstein gegenüber den gebräuchlichen (trockenen) Methoden konkurrenzfähig.

2. Das Hybinette-Verfahren (s. auch S. 573).

Es beruht auf dem Umstand, daß Ni und NiO bedeutend schwerer in verdünnter H_2SO_4 löslich sind als Cu und CuO und daß met. Nickel infolge seines im Vergleich zu Kupfer unedlen Charakters dieses aus seinen Lösungen auszufällen vermag.

Der 53% Ni, 28 bis 29% Cu, 17 bis 18% S, 0,25% Fe, außerdem geringe Mengen Au, Ag und Pt enthaltende Nickel-Kupfer-Feinstein wird granuliert und durch ein Sieb mit 10 Maschen/lfd. Zoll abgesiebt, darauf ohne vorhergehende Röstung mit sauren Endlaugen von der Nickelektrolyse unter Lufteinblasen gelaugt; dabei geht das met. Ni unter Ausfällung einer aliquoten Cu-Menge in Lösung. Erleichtert wird der Vorgang durch schwaches Erhitzen mittels einer Dampfschlange aus Hartblei. Die ablaufenden entkupferten Nickellaugen geben einen Teil ihrer Wärme in einer Art Rekuperator (engl. heat interchanger) an die zur Laugung dienenden Endlaugen ab; sie gehen in die Nickelektrolyse.

Der Laugerückstand enthält noch ca. 38 bis 40% Ni, 42 bis 44% Cu, 17% S; er wandert in achtherdige Wedge-Öfen (s. Bd. I, S. 199), wo Abröstung bei 730° bis 760° (zur Zerstörung von NiSO_4) auf ca. 1% S erfolgt, darauf noch heiß über ein Sieb, wo etwa zusammengebackene Brocken ausgeschieden werden; diese gehen nach Zerkleinerung in die Röstung zurück. Das Unterkorn gelangt in Laugebehälter von ca. 80 t Fassung und wird hier mit sauren Endlaugen von der Kupferelektrolyse mit ca. 30 g/l Cu, 80 g/l H_2SO_4 behandelt. Laugentemperatur, um Lösung von Ni möglichst zu vermeiden, unter 55° . Es findet so eine Anreicherung des Kupfergehaltes der Laugen auf ca. 50 g/l, eine Abstumpfung der Säure auf ebenfalls ca. 50 g/l statt. Nach Passieren konischer Absitzbehälter geht diese Lösung in die Kupferelektrolyse, in welcher der Cu-Inhalt zum Teil (unter Verwendung von Bleianoden) ausgefällt wird.

Die an Säure wieder angereicherte teilweise entkupferte Endlaugung verwendet man wieder zum Lösen des Röstgutes. Damit der Gehalt an gleichzeitig gelöstem Ni eine gewisse Grenze nicht übersteigt, zweigt man ständig einen Teil der Kupferlaugen ab, entkupfert sie elektrolytisch vollkommen, dampft teilweise ein und läßt Nickelvitriol auskristallisieren; die dabei fallenden sehr sauren Mutterlaugen gehen ebenfalls in den Laugeprozeß zurück.

Weiterverarbeitung der gelaugten Oxyde durch reduzierendes Schmelzen mit Koksabrieb, Sand und Kalkstein im elektrischen Ofen auf Anoden mit 65 bis 68% Ni, 26 bis 29% Cu, 0,4% Fe und 5% S; sie wandern in die Nickel-elektrolyse.

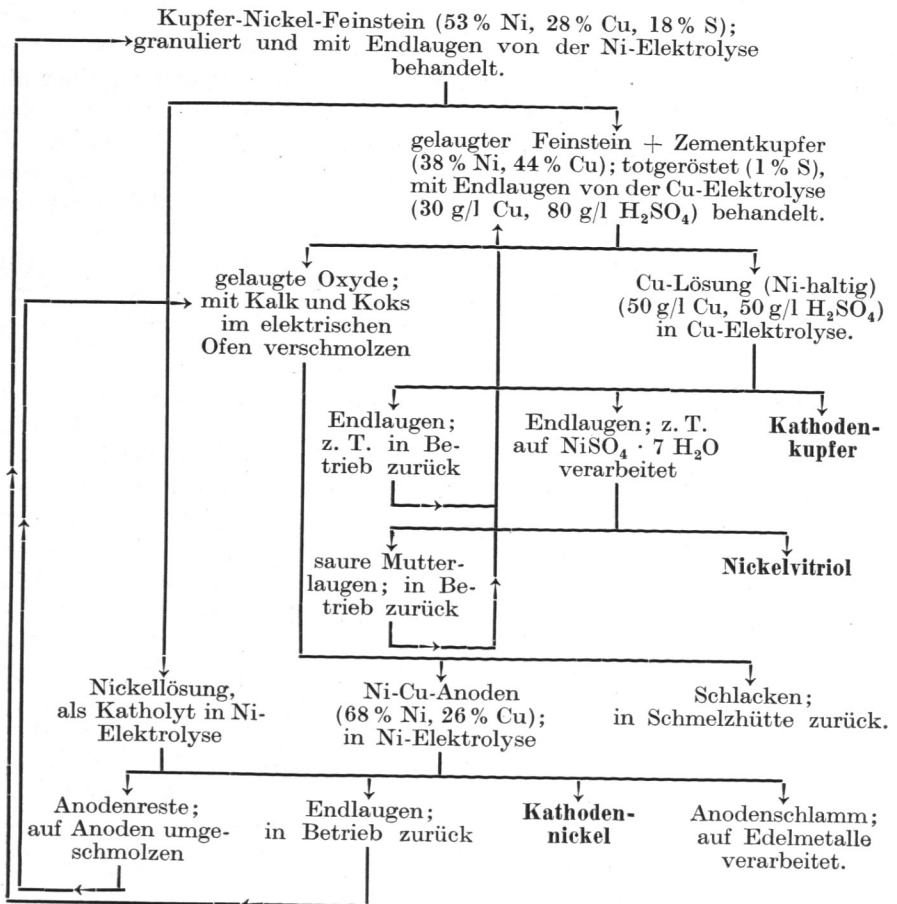
Der verwendete Elektroofen wird von Dreiphasenstrom (60 Per.) gespeist und besitzt eine Leistung von 55 t Anoden in 24 Std.

Die Nickelelektrolyse (s. S. 573) arbeitet mit Kathoden aus Fe oder Cu, die in dem vom Anodenraum durch ein Diaphragma getrennten Kathodenraum, der sog. Hybinette-Zelle, hängen. Die Arbeit mit Diaphragma ist notwendig, um ein Eintreten von Cu-haltigem Anolyt in den unter Überdruck stehenden Kathodenraum und damit eine Verunreinigung des Kathodennickels durch Cu zu vermeiden. Als Katholyt dient die Cu-freie Nickellaugung von der Behandlung des rohen Feinsteines; er wandert durch das Diaphragma in den Anodenraum, der Anolyt in die Steinlaugung zurück.

Die Anodenreste werden umgeschmolzen. Die Schlacken vom elektrischen Ofen gehen in die Schmelzhütte zurück. Die Elektrolysen­schlämme werden auf Edelmetalle verarbeitet (s. Bd. I, S. 111).

Stammbaum des Hybinette-Verfahrens.

(British-American Nickel Co., Deschenes, Que.)



Nach einer anderen Ausführungsform des Verfahrens (Kristiansand) wird der Feinstein (mit ca. 47% Ni, 32 bis 34% Cu, 20% S, 0,25 bis 0,4% Fe) nach dem Granulieren sofort teilweise abgeröstet und mit 10% -H₂SO₄ gelaugt; hierbei löst sich in der Hauptsache Cu und nur wenig Ni; die CuSO₄-Lösung wandert in die Kupferelektrolyse. Die Laugerückstände werden in einem kleinen Schachtofen zu einer Nickel-Kupfer-Legierung mit ca. 65 bis 70% Ni, 25 bis 30% Cu, 5 bis 8% S, Sp. Fe reduziert, diese zu Anoden (91 × 107 × 1¹/₄ cm) vergossen und direkt in die Hybinette-Zelle gegeben. Als Katholyt dient eine Lösung, die 45 g/l Ni und 0,002 bis 0,003 g/l Cu enthält. Im Anodenraum reichert sich der Elektrolyt auf 2 bis 3 g/l Cu an und wird in getrennt aufgestellten Behältern über Anodenreste (ca. 30 bis 40% des ursprünglichen Anodengewichtes) geleitet, wo analog der obenerwähnten Wirkung des met. Ni im rohen Feinstein dieses unter Ausfällen des Kupfers als Zementkupfer in Lösung geht, so daß die Lauge wieder als Katholyt dienen kann. Die durch Waschen vom anhaftenden Zementkupfer befreiten Rückstände der Anodenreste werden zerkleinert, geröstet und gelaugt, die gewonnene Kupferlösung auf Kupfervitriol verarbeitet; die Rückstände bestehen in der Hauptsache aus (edelmetallhaltigem) Nickeloxydul.

Das Zementkupfer schmilzt man in Anodenform und raffiniert es in einer gesonderten Anlage elektrolytisch.

3. Verfahren von geringerer Bedeutung.

Das Haglund-Verfahren (s. auch S. 573) soll eine Verbesserung des vorigen bilden, doch ist, wie auch vom folgenden, nicht bekannt, ob es irgendwo im Großbetrieb ausgeführt wird.

Der geröstete Feinstein wird hierbei nicht vollständig, sondern nur ein Teil davon zu einer Ni-Cu-Legierung reduziert, der Rest mit verdünnter H₂SO₄ bzw. Elektrolyse-Endlaugen gelaugt und die so gewonnene, in der Hauptsache Cu enthaltende Lösung durch die erzeugte Cu-Ni-Legierung zementiert (entkupfert). Oder man reduziert, was auf dasselbe hinausläuft, die gesamte Menge nur zum Teil und behandelt alles mit Säure in Gegenwart von Luft. Der unlösliche Rückstand wird totgeröstet und nach Auslaugen von Cu und Ni auf Edelmetalle verarbeitet. Die Nickellösung wandert in die Elektrolyse, wo, ebenfalls unter Verwendung eines Diaphragmas, Abscheidung des Nickels erfolgt. Als Anoden verwendet man solche aus (unlöslichem) Blei. Der saure Anolyt dient wieder zum Laugen des gerösteten Feinsteines. Liegt ein sehr S-armer Stein (10% S) vor, der viel met. Ni enthält, so kann unter Umständen auf dessen Röstung bzw. Reduktion ganz verzichtet werden.

Bei dem Mohr-Heberlein-Verfahren¹⁾ (s. auch S. 573) wird auf 2% S abgerösteter Feinstein mit 40% Ni durch Wassergas vollständig reduziert. Bei Behandlung des so gewonnenen Produktes mit verdünnter H₂SO₄ bzw. sauren Elektrolyse-Endlaugen und Luft geht infolge Wechselwirkung zwischen gelöstem CuSO₄ und met. fein verteiltem Ni dieses allein bis auf 5% in Lösung,

¹⁾ Es handelt sich hier nicht um den Erfinder des Huntington-Heberlein-Prozesses, sondern um einen gleichnamigen Beamten der Mond-Nickel Co., Christian H.