

Oppau, den 19. Dezember 1938.

Die Herstellung von Niobsäure.

Der Schelinger Koppitkalkstein enthält neben ca. 88 % kohlensaurem Kalk etwa 0,4 - 0,5 % Koppit entsprechend 0,2 - 0,3 % Niobsäure. Zur Gewinnung der Niobsäure wird der Kalkstein in der Oppauer Kalksalpeterfabrik auf Kalksalpeter verarbeitet, wobei sich die in Salpetersäure unlösliche Niobsäure im Rückstand auf 6 - 7 % anreichert. Der Rückstand, trocken und auf eine Körnung unter 4 mm abgesiebt, beträgt dabei im Mittel 3,7 % der eingesetzten Kalksteinmenge. Die Ausbeute 97 - 98 %.

Dieser Rückstand enthält sehr viel Magnetit und wird deshalb einer naßmagnetischen Trennung unterworfen, die in Griesheim erfolgt. Nach der Abtrennung enthält das Konzentrat 12 - 14 % Nb_2O_5 . Das derzeitige Ausbringen von ca. 95 %, könnte durch schwächere Belastung des vorhandenen Magnetscheiders wahrscheinlich erhöht werden. Der unmagnetische Rückstand wird z.Zt. auf Schüttelherden weiter aufbereitet, wodurch man ein Vorkonzentrat mit 25 - 30 % Nb_2O_5 erhält.

Neuerdings stellte sich heraus, daß bei einzelnen Schiffsladungen der Gehalt an Schwerspat, der sich in seinem spez. Gewicht nur unwesentlich von dem des Koppits unterscheidet, bis auf 35 % zugenommen hat, sodaß die Schüttelherdaufbereitung nur noch eine Anreicherung auf 15 - 16 % brachte. Für die Weiterverarbeitung dieses Konzentrates macht der grosse Gehalt an Schwerspat ebenfalls erhebliche Schwierigkeiten.

Diese unerwarteten Hindernisse in der weiteren (mech.) Konzentrierung des Oppauer Rückstandes veranlassten uns, Versuche

zur chemischen Aufbereitung des Rückstandes durchzuführen.

Zuerst lehnten sich diese Aufschlußversuche naturgemäß stark an die übliche analytische Erfassung der Niobsäure an:

- 1.) Aufschluß des Rückstandes mit konzentrierter Schwefelsäure.
- 2.) Aufnahme des Niobs in Schwefelsäure - Wasserstoffsuperoxydlösung.
- 3.) Fällung der Niobsäure durch Hydrolyse unter Verdünnen und nach Zerstörung des Peroxydes.

Als Forderungen ergaben sich:

- 1.) Quantitativer Aufschluß - hohe Ausbeute - der Niobsäure.
- 2.) Hochprozentiges Konzentrat.
- 3.) Wirtschaftlichkeit der Konzentrierung.

A. Laboratoriumsversuche.

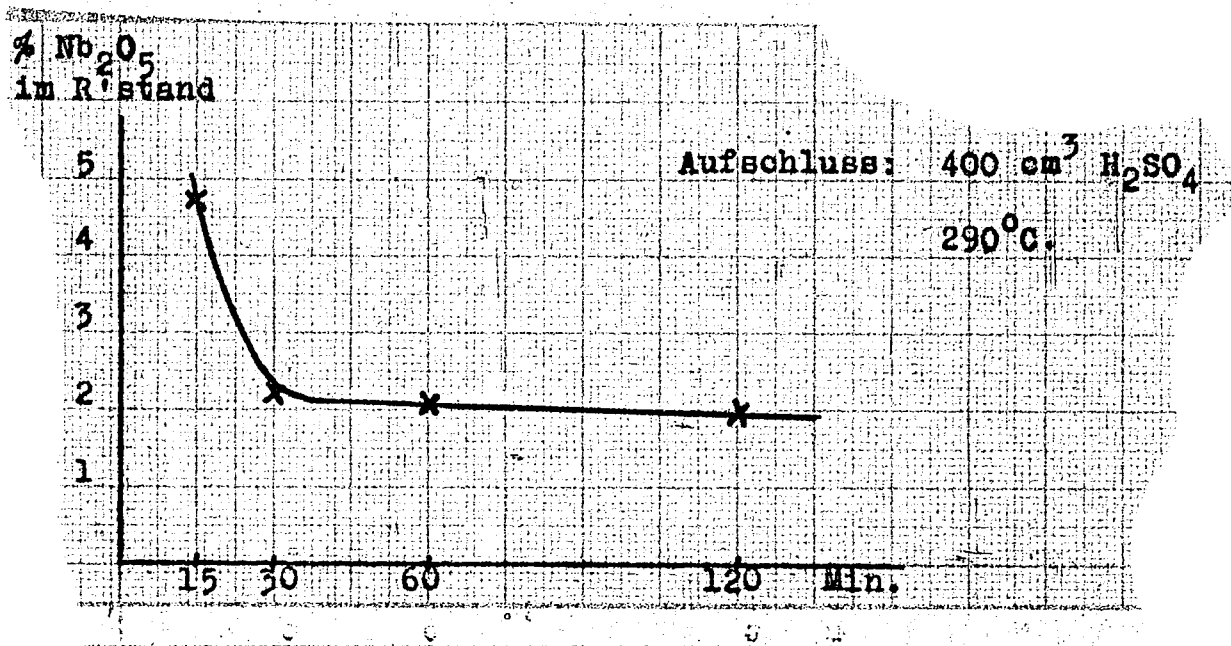
I. Aufschlußverfahren.

Die Kleinversuche mit 100 g Rückstand wurden im Dreihalskolben unter Rühren durchgeführt. Nachdem einige Versuche gezeigt hatten, daß der magnetische Rückstand, wie er bei der Aufbereitung des Kalksteines mit einem Gehalt von 6 - 7 % Nb_2O_5 anfällt, durchweg zu schlechteren Ergebnissen führt, als naßmagnetisch geschiedener mit 12 - 14 % Nb_2O_5 , wurde nur noch dieser verarbeitet. Der Verbrauch an Schwefelsäure ging dadurch ^{natürlich} erheblich zurück, die Abtrennung der Aufschlußlösung vom Rückstand und das Waschen des Rückstandes wurde erleichtert.

Die Ergebnisse einiger charakteristischer Aufschlüsse, die

wir aus der grossen Zahl von Versuchen ausgewählt haben, sind in Abbildung 1 und 2 wiedergegeben.

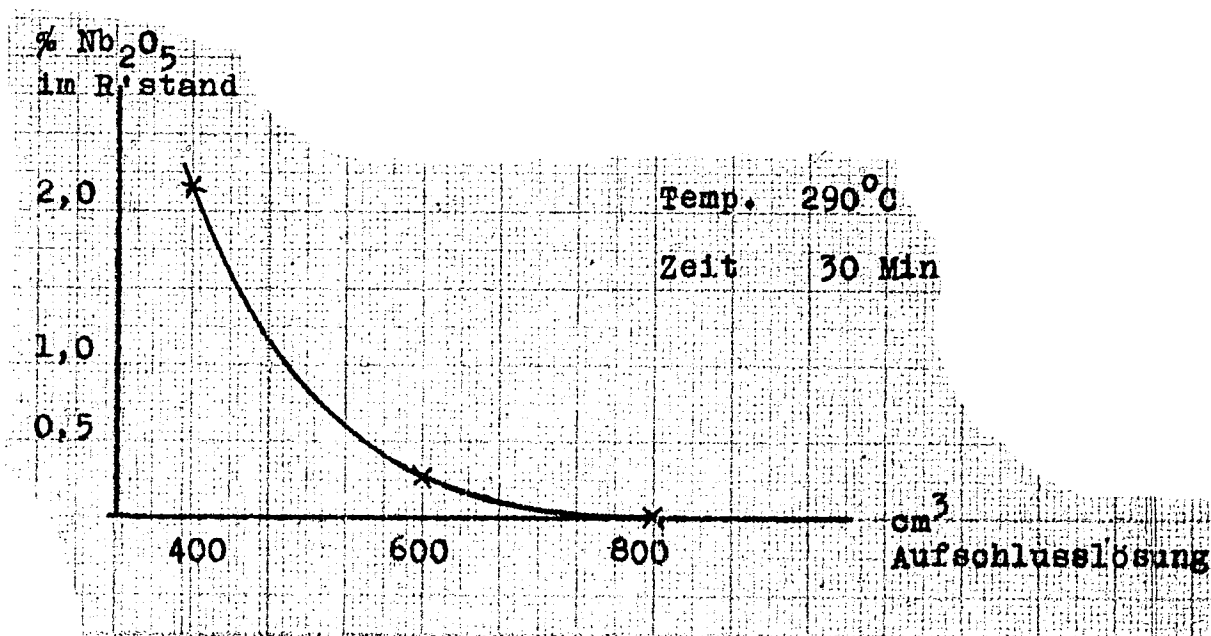
Abbildung 1



Bei Abbildung 1 sind als Ordinate die im Rückstand verbleibenden Anteile Nb₂O₅ aufgetragen in Abhängigkeit von der Aufschlußdauer bei sonst konstant gehaltenen Bedingungen: 400 cm³ H₂SO₄ konz., Temp. 290°C. Der Rückstand wurde stets sorgfältig auf der Nutsche gewaschen.

Hier wird also schon nach kurzer Zeit (30 Min.) ein konstant bleibender Wert von 2 % Nb₂O₅ erreicht, gleichbedeutend mit 83 - 84 %igem Aufschluß. Die Höhe des Aufschlusses ist demnach in erster Linie eine Funktion der Lösungsmenge und nicht der Aufschlußzeit.

Abbildung 2 lässt dies klar erkennen.

Abbildung 2

Die Aufschlußzeit von 30 Min. ist konstant gehalten und die Schwefelsäuremenge geändert.

Bei Anwendung von 700 und 800 cm³ konz. Schwefelsäure (96%) auf 100 g Rückstand wird somit der Aufschluß quantitativ, auch bei Verkürzung der Aufschlußzeit, z.B. auf 10 Min. (Aufschlußzeit von Erreichung der Siedetemperatur an gerechnet).

Bei den einzelnen Versuchsreihen schwankten die Ergebnisse öfters ein wenig. Eine gewisse Abhängigkeit der notwendigen Lösungsmengen vom Gehalt an Niobsäure im Ausgangsprodukt wurde festgestellt. Bei den Schwefelsäureaufschlüssen störte auch die sehr

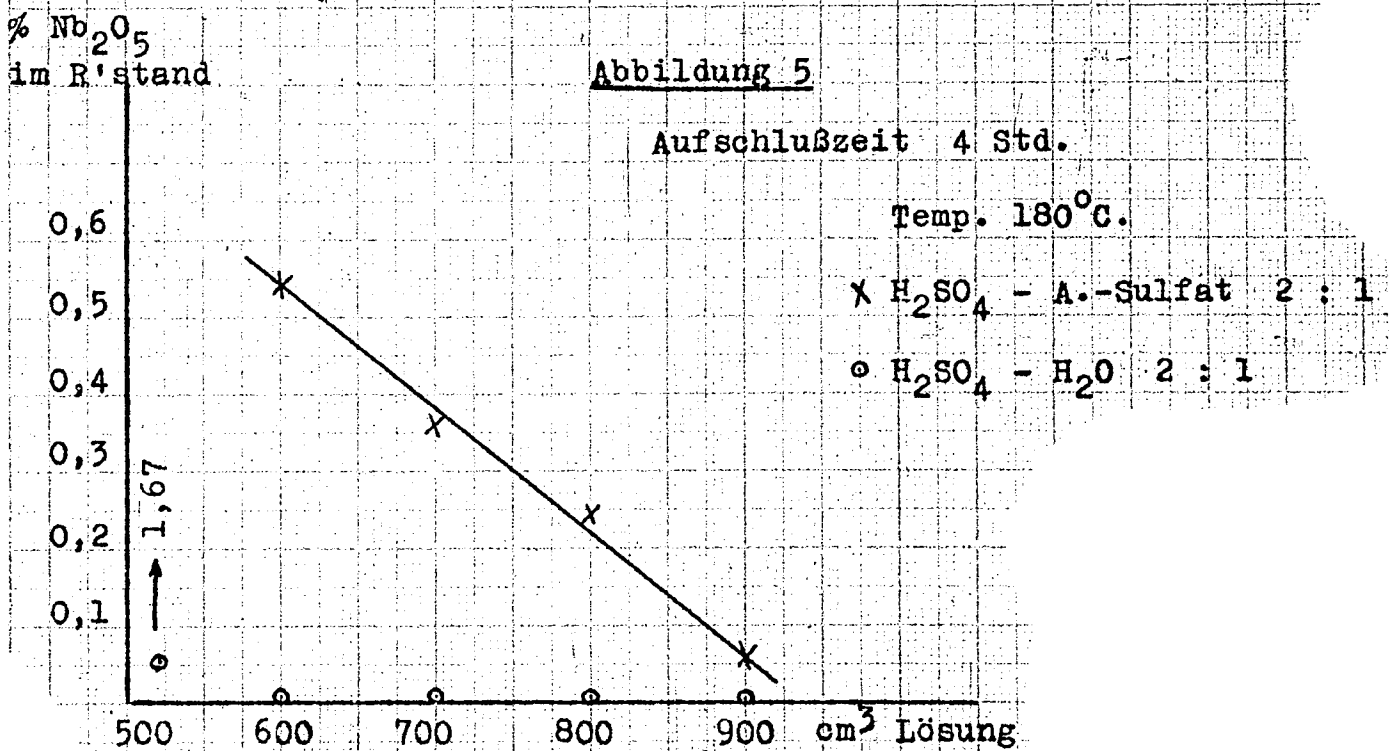
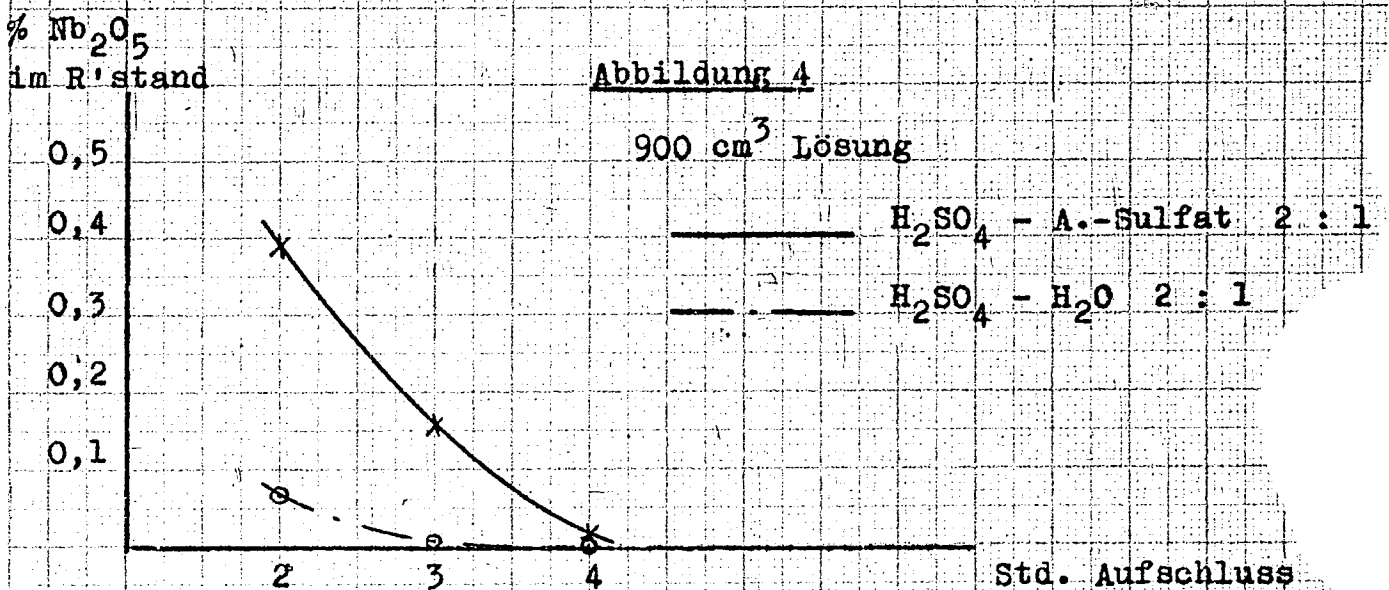
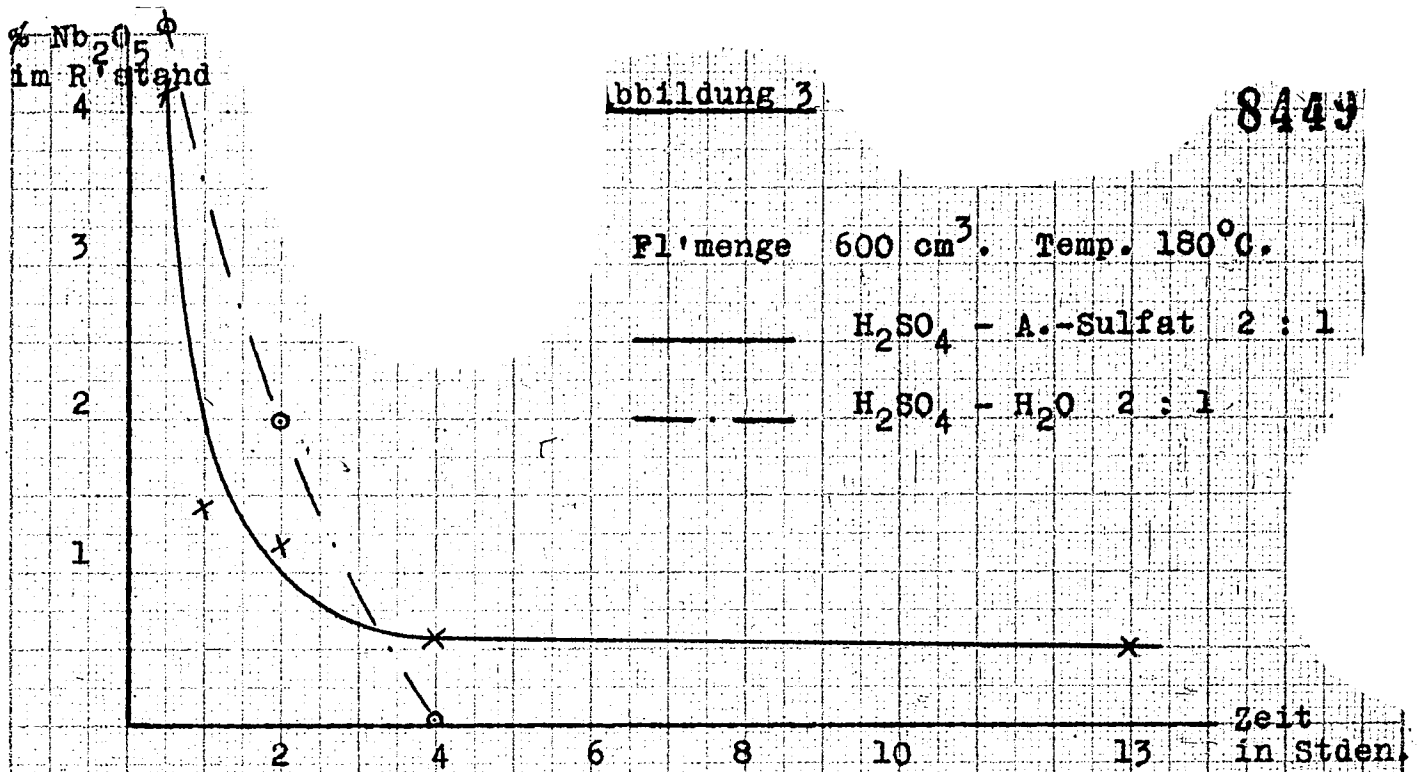
schlechte Filtration an der einwandfreien Erfassung. Zum Beispiel musste ein 2 Stunden bei 290°C aufgeschlossener Versuch mit 100 g bis zu 12 Stunden gewaschen werden. Eine Verkürzung der Aufschlußzeit verbesserte die Filtration auch nicht wesentlich. Während man mit 800 cm³ Frischsäure für 100 g Rückstand einen quantitativen Aufschluß erzielt, bleiben bei Wiederverwendung der Aufschlußsäure zu einem zweiten und dritten Aufschluß im Rückstand steigende Mengen Niobsäure zurück. Die schlechte Filtration zusammen mit der Tatsache, daß die anfallende dünne Schwefelsäure nach der Konzentrierung zu einem neuen Aufschluß nur beschränkt verwendbar ist, veranlasste uns, vom Aufschluß mit konzentrierter Schwefelsäure abzugehen. Gleichzeitig versuchten wir die Verwendung von Wasserstoffsperoxyd zu vermeiden.

Geeignet erschien uns dazu das Arbeiten mit Ammonsulfat, da ja aus schwefelsaurer Niobsäurelösung beim Verdünnen mit Ammonsulfatlösung kein Niob, auch nicht beim Kochen, ausfällt.

Zur Klärung wurde eine weitere Reihe von Versuchen angesetzt mit dem Ziel, die Unterlagen für ein vor allem technisch durchführbares Konzentrationsverfahren zu bekommen. Untersucht wurden Aufschlüsse mit Lösungen aus

Schwefelsäure - Ammonsulfat und Schwefelsäure - Wasser
in verschiedenen Mischungsverhältnissen.

Als besonders geeignet erwiesen sich bei diesen Versuchen die Mischungsverhältnisse 2 Teile Säure 1 Teil Ammonsulfat bzw. Wasser. Diese Ergebnisse sind in den Abbildungen 3, 4 und 5 zusammengestellt.



Der beste Aufschluß wird danach mit einer Mischung aus Schwefelsäure - Wasser erhalten, wobei ein vollständiger Aufschluß auch mit Schwefelsäuremengen erreicht wird, die beim ausschließlichen Arbeiten mit Säure nicht ausreichen. So genügen bei 4-stündigem Aufschluß 400 cm³ (96 %) Säure zum vollständigen Lösen der Niobsäure. Auch hier hängt die Mindestmenge an Aufschlußlösung von der Höhe des Niobgehaltes im Rückstand ab, sodaß es sich empfiehlt, zum Teil etwas darüber hinaus zu gehen.

II. Filtration und Auswaschen des Aufschlußrückstandes.

Wie bereits betont, ließen sich die Rückstände beim Arbeiten mit konzentrierter Säure sehr schlecht auswaschen, obwohl der Rückstand nach dem Trockensaugen jeweils mit der Waschlösung durchgearbeitet und angeschlämmt wurde.

Viel besser filtrieren sich die Aufschlüsse mit Schwefelsäure - Ammonsulfat und gut die mit Schwefelsäure - Wasser. In 1 - 2 Stden. war ein Aufschluß filtriert und gewaschen.

Nachdem zum Filtrieren Platten aus Birstein und gesinter-tem Glas in ihrer Leistung sich als ungenügend erwiesen, wurde durchweg auf Nutschen, 2-fach mit Vinofloxtuch belegt, filtriert. Zum Waschen hatte sich folgende Arbeitsweise als zweckmässig erwiesen: Nach Absaugen der Aufschlußlösung bleiben bei Schwefelsäure - Wasser im Rückstand im Mittel 100 bis 150 cm³ Lösung zurück. Durch Anschlammung mit

1 x 200 cm³ H₂SO₄ : H₂O 2 : 1 Temp. 80°C
und nachfolgende Waschung mit

2 x je 200 cm³ Ammonsulfatlösg. kaltgesättigt ca 40 Gew. %

2 x je 200 cm³ H₂O

} auf der Nutsche bei Zim Temp.

konnte die gesamte aufgeschlossene Niobsäure vollständig herausgelöst werden. Späterhin wurde nur noch mit 3 x je 150 cm³ Ammonsulfatlösung (s. techn. Teil) 3 x je 150 cm³ H₂O gewaschen. Stichproben durch Nachwaschen bzw. durch Parallelversuche mit Schwefelsäure - Wasserstoffsperoxyd bestätigten diesen Befund.

III. Ausfällen der Niobsäure.

Die in Lösung befindliche Niobsäure wurde durch Hydrolyse gefällt.

Bei Verdünnungen im Verhältnis: 1 Teil Lösung / 6 Teile Wasser (Säure-Konzentration 9 - 10 %) fällt die Niobsäure beim Kochen schnell, bei Zimmertemperatur langsam bis zu 97 - 98 % aus. Die restlichen 2 - 3 % sind offenbar an die gelösten Verunreinigungen (Eisen - Phosphor) gebunden. Fällt man aus schwächeren Lösungen, so ändert sich daran nichts. Zur Einsparung von Dampf beim späteren Konzentrieren der dünnen Lösungen wurde schließlich nur noch auf ca 15 Gew.% freie Schwefelsäure verdünnt, hierauf auf 3 - 4 % durch Einleiten von Ammoniak neutralisiert. Die Neutralisationswärme genügt dabei zur vollständigen Fällung des Niobs. Die ausgefallte Niobsäure ist grobflockig und setzt sich sehr gut ab.

Die Abtrennung der gefällten Niobsäure durch Filtrieren verläuft sehr unbefriedigend. Am zweckmässigsten war: Absitzenlassen der Niobsäure, Abziehen der sauren Ammonsulfatlösung, Waschen durch Dekantieren und Filtration über eine mit Fensterleder bespannte Nutsche. Der auf der Nutsche trocken gesaugte Rückstand enthält rund 90 % Wasser. Er wurde im Trockenschrank vorgetrocknet und danach bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Die analytische Untersuchung ergab:

a) bei Fällung aus 1 : 6 verdünnter Lösung als Norm:

Nb ₂ O ₅	93,84 %	P ₂ O ₅	1,03 %	Fe ₂ O ₃	1,99 %
	93,94 %		0,94 %		2,16 %.

b) bei Fällung aus 4 % schwefelsaurer Ammonsulfatlösung:

Nb ₂ O ₅	94,9 %	P ₂ O ₅	1,01 %	Fe ₂ O ₃	3,02 %
	92,1 %		0,82 %		6,55 %.

Die Werte für P₂O₅ und Fe₂O₃ schwankten bei den einzelnen Versuchen bis zum doppelten Wert. Beim Arbeiten nach b) fällt naturgemäß mehr Eisen mit aus.

Das Gesamtausbringen an Nb₂O₅ betrug bei b) bis zu 100 % des in verarbeiteten Rückstand enthaltenen Niobs.

Bei nachträglicher vollständiger Fällung durch Ammoniak und Wiederauflösen des Niederschlages konnte kein Niob in der Lösung mehr festgestellt werden.

IV. Nachreinigung der Niobsäure.

Die wesentlichen Verunreinigungen der erhaltenen Niobsäure sind Eisen- und Phosphorverbindungen. Zur Entfernung derselben wurde die frisch gefällte Niobsäure mit Salzsäure verschiedener Konzentration behandelt. Bei Anwendung einer Salzsäure 1 : 1 enthält das Filtrat nach 4-stündigem Kochen erhebliche Mengen Eisen, überraschend wenig Phosphorsäure, jedoch auch Niobsäure. Bei Behandlung mit 10 %iger Salzsäure ist im Filtrat keine Niobsäure nachweisbar.

Ganz allgemein ergab sich, daß bei frisch gefällter Rohniobsäure durch Behandlung mit Mineralsäuren die Phosphorverbindungen

dungen unlöslich bleiben.

Zur Entfernung der Phosphorsäure muß die frisch gefällte Niobsäure einer alkalischen Nachbehandlung unterworfen werden.

Untersucht wurde die Wirkung von Ammoniak - Natronlauge und Kalziumhydroxydanschlämmung.

Sowohl Ammoniak als Natronlauge erfüllen den Zweck, wobei jedoch im Filtrat stets erhebliche Mengen Niobsäure vorhanden sind. Bei Ammoniak-Behandlung nimmt mit steigender Konzentration der Niobgehalt im Filtrat zu, bei Behandlung mit Natronlauge stellten wir bei 10 %iger Lauge ein Minimum der Löslichkeit von Niobsäure fest. Eine Behandlung mit Kalkmilch hatte keinen Erfolg.

In geglühtem Zustand ist bei Behandlung mit 10 %iger Salzsäure ein erheblicher Teil (ca 60 % der als P_2O_5 bestimmten Phosphorverbindung) - wahrscheinlich ein Eisenphosphat - löslich, ohne daß Spuren von Niobsäure im Filtrat festzustellen sind. Das Eisen liegt dann allerdings nicht mehr in löslicher Form vor. Zur Nachreinigung muß also die Niobsäure zweimal mit Säure behandelt werden. Im geglühten Zustand geht das Waschen des Rückstandes sehr gut. Nach der Reinigung enthält das Konzentrat:

Nb_2O_5	97,0 - 98,0 %
P_2O_5	0,3 - 0,5 %
Fe_2O_3	0,5 - 1,5 %
Mn	Spuren
SiO_2	0,01 %
$BaSO_4$	0,2 %.

V. Materialfragen.

Untersucht wurden eine Reihe der beim Arbeiten mit Schwefelsäure üblichen Legierungen auf ihre Beständigkeit. Das Ergebnis ist wenig erfreulich, da durchweg erhebliche Gewichtsabnahme durch Korrosion festgestellt wurde. Stark griffen insbesondere die Schwefelsäure - Ammonsulfatlösungen an. Am besten hielten gegen Schwefelsäure - Wasser : Gusseisen, sehr gut emailliertes Gusseisen. So nahm in 720 Stunden das Gewicht eines emaillierten Gefäßes um 0,5 % ab, ein verbleiter Behälter in derselben Lösung in 504 Stunden um 60 %.

B. Versuche im halbertechnischen Maßstab.

Auf Grund der erhaltenen Erkenntnisse wurden Versuche mit 3 - 5 kg unmagnetischem Rückstand angesetzt.

Der Aufschluß erfolgte in einem gasbeheizten eisernen Behälter von 70 Ltr. Inhalt, der nach 5-maligem Gebrauch noch keine Gewichtsabnahme zeigte.

Auf 1 kg Rückstand wurden 6 Ltr. Schwefelsäure - Wasser 2 : 1 = 75 Gew.-% Säure gegeben. Die Kochdauer einschließlich Aufheizzeit auf 180°C betrug 4 Stunden. Es erwies sich als notwendig, die Drehzahl des Rührers von 25 auf 60 Umdrehungen/Minute zu erhöhen, um eine einwandfreie Durchmischung zu erzielen und ein Anbacken des Rückstandes zu vermeiden.

Der quantitativ aufgeschlossene Rückstand wurde auf einem mit Vinoflex Tuch bespannten Drehfilter von 0,3 m² Fläche von der Lösung abgetrennt. Vinoflex ist nur bis 80°C beständig, die Lösung

wurde deshalb auf 60°C abgekühlt.

Da bei unserer Arbeitsweise die Niobsäure aus einer 20 Gew.% Ammonsulfatlösung mit 4 % freier Schwefelsäure gefällt wird, so benützten wir diese Lösung kalt mit bestem Erfolg zum Waschen auf dem Filter. Nachgewaschen wurde mit kaltem Kondenswasser. Für einen Ansatz von 3 kg Rückstand benötigt man 14 Ltr. saure Ammonsulfatlösung und 14 Ltr. Wasser.

Der vom Drehfilter mittels Walze abgenommene Rückstand enthielt noch 0,3 % Nb_2O_5 , der zur Kontrolle auf der Nutsche gewaschene 0,00 %. Dies hat seinen Grund darin, daß wir die Saug- und Waschzonen des Drehfilters nicht verändern konnten. Mit einem entsprechend dimensionierten Drehfilter kommt man sicherlich auf unter 0,1 % Nb_2O_5 .

Filtrat + Waschlösungen wurden durch Zugabe des ersten, nach dem Abtrennen der sauren Ammonsulfatlösung, anfallenden Waschwassers auf 15 % freie Schwefelsäure eingestellt, und dann mit gasförmigem Ammoniak bis auf 4 % möglichst rasch neutralisiert. Die Lösung enthält dann neben 4 % freier Säure rund 20 Gew.% Ammonsulfat. Die gefällte Niobsäure wurde durch Dekantieren gewaschen, was sehr gut ging. Um jedoch Verluste an Ammonsulfat und das etwas umständliche Trennungsverfahren zu vereinfachen, wurde die Möglichkeit einer Abtrennung der gefällten Niobsäure auf Zentrifugen untersucht. Benützt wurde eine Zentrifuge System Escher - Wyss mit Ausschälvorrichtung, die als Füllzentrifuge arbeitete.

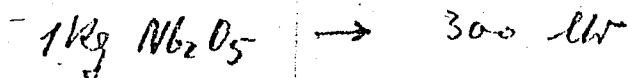
Bei einem Trommeldurchmesser von 450 mm, $n = 1600$, Schleuderzeit 4 Minuten, war die abgeschleuderte Lösung praktisch niobfrei. Zweckmässig läßt man die Lösung zuerst absitzen und schleu-

dert nur die dickere Anschlammung. Um Verluste sicher zu vermeiden, benützt man die abgeschleuderte Lösung zum Waschen der nächsten Charge.

Für 1 kg eingesetzten Rückstand fallen rund 35 Ltr. Lösung vom spez. Gewicht 1,124 (nach Abtrennung der Niobsäure) an.

Ist der Belag an Niobsäure in der Zentrifuge genügend dick, so wird er ausgeschält, und während des Ausschälens mit Wasser angeschlämmt und in einen Behälter gespült. Dieses 1. Waschwasser wird zur Vermeidung von Verlusten an Ammonsulfat nun, wie bereits betont, ebenfalls abgeschleudert und zum Einstellen von Filtrat + Waschlösung auf 15 % Schwefelsäure verwandt. Untergebracht wurden auf 1 kg eingesetzten Rückstand ca. 22 Ltr. Waschwasser. Die Verluste an Ammonsulfat bei Verarbeitung von beispielsweise 1200 kg Rückstand pro Tag betragen dabei noch etwa 8 kg entsprechend ca. 50 Pfg. (% kg RM. 8.--). Die weitere Waschung erfolgt durch 2-maliges Dekantieren, worauf nochmals geschleudert wird. Die wässrigen Anschlammungen schleudern sich noch besser. Schleuderzeiten von 1 Min./Charge genügen vollkommen.

30 Liter der anfallenden 4 % schwefelsauren Ammonsulfatlösung pro kg eingesetzten Rückstand werden nun mit Ammoniak vollends neutral gestellt und als 25 %ige Ammonsulfatlösung an die Ammonsulfatfabrik abgegeben. Verluste an SO_3 ergeben sich noch durch die im Rückstand beim Auswaschen verbleibende Säure in Höhe von 10 % des Rückstandsgewichtes und durch die Umsetzung des vorhandenen Eisens zu Sulfat.



Die Kosten für die Herstellung von 1 kg 92 - 94 % Niob-
säure aus 12,5 %igem Rückstand berechnen sich demnach wie folgt:

Verlust an SO_3	0,20	
Wertdifferenz SO_3 aus H_2SO_4 gegen Gips bei Abgabe der A.S.-Lösung Vergütg. 6 Pfg./kg N	0,40	
Kochkosten (Gas)	0,20	
Konzentrierung 25 - 40 % Ammon- sulfatlösung	0,20	
Elektr. Energie Anschluß-Wert 50 KW.	0,10	
Löhne (2 Schichten à 2 Mann)	<u>0,30</u>	1,40
Amortisation von 115 000.- RM. Anlagekosten	0,23	
Verzinsung 8 %.	0,18	
Reparaturen RM. 12 000.-- jährlich	<u>0,24</u>	- .65
		<u>2,05</u> ✓
		=====

Der Kostenaufstellung sind folgende Unterlagen zu Grunde gelegt:

Verarbeitung von 8 kg Rückstand für 1 kg Nb_2O_5
 100 kg SO_3 in Schwefelsäure 96 % RM. 3,20 (1 Teil)
 von Salpetersäure-
 konzentration Op: 70 % RM. 2,85 (1 Teil)

Rückvergütung Ammonsulfatfabrik 6 Pfg. pro kg abgegebenen Stick-
 stoffs für H_2SO_4 .

Abgegeben werden:			<u>96 %</u>	<u>70 %</u>	
50 kg H_2SO_4 <i>40 kg</i>	41 kg SO_3 <i>32 kg SO_3</i>	Einkaufswert	1,31	1,17	<i>0,91</i>
		Rückvergütg.	<u>-.84</u>	<u>-.84</u>	<i>0,68</i>
		Wertdifferenz	<u>-.47</u>	<u>-.33</u>	<i>0,23</i>
			RM.--.40		

Gasheizung 1000 W.E. (Verbrauch zu 20 000 Cal.
 geschätzt)
50000 Cal. = 4,50

RM.--.009

Dampf 1 Tonne

RM 3,40

Dampfverbrauch bei Duplex-Eindampfen 0,6 t für 1 Tonne Wasser

Preis für Elektr.Energie 1 KWh

RM --.0125

Verbrauch 1000 KWh.

Löhne: 1 Lohnstunde + Lohnzuschläge

RM 1,40

Amortisation: Gesamte Anlagekosten

RM. 115 000.--

10 jährige Amortisation.

Die Kosten für die eventl. Nachreinigung der Rohniobsäure (Stein-
 zeugapparatur und Glühofen) sind nicht eingesetzt.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung einer 90 - 94 %igen Niobsäure aus dem 6 - 7 % enthaltenden Rückstand der Koppitkalkverarbeitung ausgearbeitet. Das Verfahren besteht in:

- 1.) naßmagnetischer Abtrennung des Magnetits,
- 2.) Aufschluss des 12 %igen Rückstandes in 75 %iger Schwefelsäure,
- 3.) Abtrennung der Lösung und Auswaschen des Rückstandes auf Drehfilter unter Anwendung von Ammonsulfat,
- 4.) Ausfällung der Niobsäure aus schwach saurer Ammonsulfatlösung,
- 5.) Gewinnung der Niobsäure durch Abschleudern der Lösung auf Zentrifuge.

gez. Eyer.

gez. Kain