

25. Feb. 1942

390001098

Interesse

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

*H. Rumscheidt Kopie 2/6/42
Hill*

Unser Zeichen: O.Z.13 253 Z/Do.
Ludwigshafen/Rhein, den 9. Februar 1942.

Verfahren zur Gewinnung von Tonerde.

Die bekannten Vorschläge, Tonerde durch Aufschluss natürlicher oder künstlicher tonerdehaltiger Rohstoffe mit sauren Mitteln, wie Schwefelsäure, Bisulfat, schwefliger Säure, Salzsäure oder Salpetersäure, und Abscheidung der Tonerde aus der Aufschlusslösung zu gewinnen, haben bisher keine grössere Bedeutung erlangt, obwohl man bei dem stark angestiegenen Bedarf an Tonerde für die Gewinnung von Aluminium bestrebt ist, neben Bauxit, der bekanntlich durch alkalischen Aufschluss unter Druck auf Tonerde verarbeitet wird, auch andere tonerdehaltige Rohstoffe heranzuziehen. Die bisher vorgeschlagenen sauren Aufschlussverfahren liefern nur eine Tonerde von unbefriedigender Reinheit, insbesondere ist der Eisengehalt solcher Tonerde zu hoch; die Ansprüche an die Reinheit der Tonerde haben sich beträchtlich gesteigert, nachdem man erkannt hatte, dass Aluminiummetall mit einem Gehalt von mehr als 99% Aluminium wesentlich bessere Eigenschaften aufweist als weniger reines Aluminium. Keiner der vielen Versuche, etwa durch selektives Herauslösen oder durch Abscheiden von Tonerde oder Eisenoxyd durch teilweises Auskristallisieren des einen oder anderen Metalloxyds in Form von Salzen oder durch Ausfällen zum Beispiel des Eisens als unlösliches Sulfid oder der Tonerde als schwerlösliches basisches Sulfit, hat zu dem gewünschten Ziel geführt.

Es wurde nun gefunden, dass man durch sauren Aufschluss natürlicher oder künstlicher eisenhaltiger Tonerderohstoffe, wie

Mineralien, Schlacken, Aschen, Waschberge oder anderer Abfall- oder Nebenerzeugnisse, und Abscheidung der Tonerde aus der Aufschlusslösung eine sehr reine Tonerde erhält, wenn man vor der Abscheidung der Tonerde die Aufschlusslösung mit Dithiocarbaminsäure oder löslichen Salzen dieser Säure umsetzt. Dabei wird das Eisen in Form von schwerlöslichem dithiocarbaminsäurem Salz ausgefällt. Es empfiehlt sich, vor der Umsetzung bereits den grösseren Teil des Eisens durch Hydrolyse der Aufschlusslösung abzutrennen. Das Verfahren kann beispielsweise wie folgt ausgeführt werden.

Der Tonerde enthaltende Ausgangsstoff, der meist auch Kieselsäure, Kalk, Magnesia und dgl. enthält, z.B. Schlacke aus Wassergaserzeugern, wird mit wässriger Salpetersäure, die zweckmässig durch im Verfahren selbst erhaltene Waschwässer auf einen Salpetersäuregehalt von etwa 10 - 15% eingestellt ist, in solchen Mengen behandelt, dass auf die im Ausgangsstoff enthaltenen Metalloxyde etwa 70 - 100% der theoretisch für ihre Überführung in die entsprechenden Nitrate erforderlichen Säuremenge kommen. Man erhitzt dann längere Zeit unter Umrühren, um Kieselsäure und Eisenhydroxyd auszuscheiden. Die Kieselsäure wird in dieser Weise meist praktisch vollständig und das Eisen zum überwiegenden Teil ausgeschieden. Die Überführbarkeit des Eisenhydroxyds aus dem Sol- in den Gelzustand und die Abscheidbarkeit des Gels ist insbesondere von einem Gehalt der Aufschlusslösung an Kieselsäuresol abhängig. Bei der Verarbeitung kieselensäurearmer Rohstoffe empfiehlt es sich daher, für die Gegenwart zusätzlicher kolloidaler Kieselsäure zu sorgen, beispielsweise indem man solche Kieselsäure zufügt oder leicht aufschliessbare kieselensäurehaltige Stoffe mit einschliesst. Die von dem Niederschlag abge-

trennte Lösung enthält mindestens 80% der im Ausgangsstoff enthaltenen Tonerde, noch etwa 5% des Eisens, sowie Kalk, Magnesia und die Alkalien des Ausgangsstoffes in Form der entsprechenden Nitrate. Die Lösung wird nun mit Dithiocarbaminsäure oder deren löslichen Salzen, beispielsweise mit dem Natriumsalz der Diäthyl-dithiocarbaminsäure, umgesetzt, und so der restliche Eisengehalt aus der Lösung entfernt.

Wurde vor dieser Umsetzung nicht der überwiegende Teil des Eisens durch Hydrolyse ausgefällt, so bereitet eine praktisch quantitative Entfernung des Eisens gewisse Schwierigkeiten. Es empfiehlt sich dann, die Ausfällung des dithiocarbaminsauren Eisens in Stufen vorzunehmen. Dabei soll der p_H -Wert der Reaktionsflüssigkeiten nicht über etwa 4 ansteigen, wie dies beispielsweise bei einer augenblicklichen Zugabe der gesamten zur Fällung erforderlichen Menge Natriumdiäthyl-dithiocarbaminat eintreten kann. Man gibt also das Fällungsmittel in mehreren Anteilen zu und stellt jeweils nach Entfernung des Eisenniederschlags die Flüssigkeit durch Säurezusatz wieder auf den ursprünglichen p_H -Wert ein. Auf diese Weise gelingt eine praktisch vollständige Abscheidung des Eisens, auch wenn man vorher nicht einen grossen Teil des Eisens durch Hydrolyse entfernt hat.

Aus dem Eisensalz der Dithiocarbaminsäure kann man das Natriumsalz durch Zugabe von Natronlauge leicht zurückgewinnen, um es in das Verfahren zurückzuführen. Anstelle des diäthyl-dithiocarbaminsauren Salzes kann man auch beispielsweise die Dimethyl-, Dipropyl- oder Dibutylverbindung verwenden. Man braucht diese Verbindungen bei ihrer Herstellung nicht zunächst für sich zu gewinnen, sondern kann auch die durch Zusammengeben ihrer Bildungsbestandteile ent-

standene Reaktionsflüssigkeit ohne weiteres für die Eisenfällung verwenden. Dies ist besonders bei sehr leicht löslichen Salzen, z.B. beim dimethyldithiocarbaminsauren Natrium, von Vorteil.

Beispiel.

20 Teile einer Generatorschlacke, die 7,1 Teile SiO_2 , 5,2 Teile Al_2O_3 , 1,1 Teile Fe_2O_3 und 5,7 Teile CaO enthalten, werden bei $96 - 98^\circ$ mit 339 Teilen einer Säure behandelt, die aus 26 Teilen Salpetersäure und 313 Teilen einer wässrigen Nitratlösung besteht, die im Verfahren selbst erhalten worden ist. Die Schlacke geht dabei in Lösung, und bei weiterem dreistündigem Erhitzen fällt ein rotbrauner Niederschlag aus. Durch Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen bei $80 - 100^\circ$ erhält man etwa 13 Teile einer 54,2% SiO_2 , 8% Al_2O_3 , 8,6% Fe_2O_3 und 15% Feuchtigkeit enthaltenden Masse.

Das Filtrat, das noch einen 0,06 Teilen Fe_2O_3 entsprechenden Eisengehalt aufweist, wird mit einer wässrigen Lösung von 0,48 Teilen des Natriumsalzes der Dimethyldithiocarbaminsäure versetzt. Das dabei ausgefallene Eisensalz dieser Säure wird abfiltriert, mit Natronlauge zersetzt, der gebildete Eisenhydroxyd-Niederschlag abfiltriert, und das Filtrat, das nun wieder das Natriumsalz der Carbaminsäure enthält, für die Fällung weiterer Eisenmengen verwendet. In das Filtrat des Eisencarbaminat-Niederschlags wird Ammoniakgas eingeleitet, das ausgefallene Tonerdehydrat abfiltriert, gewaschen und geglüht. Man erhält 4 Teile einer wasserfreien Tonerde, die kein Eisen und nur Spuren Erdalkalien und Alkalien nebst etwa 1% Kieselsäure enthält.

Das bei der Abtrennung der Tonerde erhaltene Filtrat, das 25 g Calciumnitrat und 19 g Ammoniumnitrat im Liter enthält, wird zum Teil zum Verdünnen der Aufschlußsäure benutzt, während

der Rest auf Düngemittel verarbeitet wird.

Patentansprüche.

1) Verfahren zur Gewinnung von Tonerde durch sauren Aufschluß natürlicher oder künstlicher eisenhaltiger Tonerderohstoffe und Abscheidung der Tonerde aus der Aufschlußlösung, dadurch gekennzeichnet, dass man vor der Abscheidung der Tonerde die Aufschlußlösung von ihrem Eisengehalt durch Umsetzung mit Dithiocarbaminsäure oder löslichen Salzen dieser Säure befreit.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man vor der Umsetzung mit Dithiocarbaminsäure oder löslichen Salzen dieser Säure eine weitgehende Abscheidung des Eisens durch Hydrolyse der Aufschlußlösung bewirkt.

3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man im Fall der Verarbeitung kieselensäurearmer Rohstoffe die Hydrolyse der Aufschlußlösung in Gegenwart zusätzlicher kolloidaler Kieselsäure durchführt.

4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung mit Dithiocarbaminsäure oder löslichen Salzen dieser Säure in Stufen vornimmt.