

000016

Oberhausen-Holteln, den 17. Januar 1945
Abt. Nt. Fr/The.

3439 - 30/5.01 - 90

Vorläufige Ergebnisse einiger Laboratoriums- und Betriebsversuche
über die Kontaktregenerierung.

1.) Versuche mit Filtraten der Karbonatschlammpressen
in der Neuen Lösung.

In einem früheren Bericht habe ich dargelegt, unter welchen Bedingungen kontinuierlich Säurewertbestimmungen in der Katorfabrik vorgenommen werden können mit den vorhandenen Geräten. Ich hatte diese Bedingungen studiert und gefunden, dass ein kontinuierlich anzeigendes ~~Gerät der Firma Hütenschläger~~, welches mit einer Antimon-Elektrode gegen eine Kalomel-Elektrode arbeitet, besonders bequem in der Abwasserleitung der Karbonatschlammpressen in der Neuen Lösung installiert werden kann. Diese Abwässer werden nicht in das Klärbecken geführt, um feine ausgefällte Kobaltkarbonatanteile, die durch die Filtertüche hindurchgehen absetzen zu lassen, sondern sofort in die Schleuse geleitet. Es besteht also nicht die Möglichkeit, etwa noch im Abwasser gelöstes Kobalt durch Zugabe von Alkalien im Klärbecken abzufangen. So war hier eine dauernde Kontrolle des Säuregrades des Abwassers besonders wichtig. Eine schreibende Apparatur war nicht herstellbar, so dass ich mich mit einer Kontrolle in bestimmten Zeitabschnitten begnügen musste. Vor das Kontrollgerät wurde eine Filtriereinrichtung geschaltet. Nur reichliche Mengen von Natriumnitrat enthaltende klare Lösung kam zur Messung. Es zeigte sich jedoch sehr bald, dass diese Vorsichtsmaßnahme für die eigentliche Messung nicht von Nutzen war, da die Menge der Feststoffe im Abwasser relativ gering war, und zu einer Verschmierung der Antimon-Elektrode nicht hinreichte, was nachgewiesen werden konnte, eine falsche Anzeige zur Folge hat.

Ausserdem mussten die Filtriereinrichtungen ziemlich rasch ausgewechselt werden, da sie schon von einer sehr dünnen Schicht des abfiltrierten Schlammes versetzt wurden. Das hatte eine grosse Durchgangsbehinderung durch das Messgerät zur Folge. Da vom gesamten Abwasser ein Teilstrom abgenommen wurde, hatte das ein zeitliches Nachhinken der Anzeige zur Folge, was unbedingt vermieden werden sollte. Deshalb wurde fernerhin von der Filtration abgesehen, was auch, wie durch Versuche festgestellt wurde, ohne Gefahr für eine richtige Messung geschehen kann. Interessant ist jedoch zu wissen, dass der abfiltrierte Schlamm zu 25 % aus Kobalt besteht, Daneben ist Eisen und natürlich Kieselgur darin enthalten.

Infolge der durch Feindeinwirkung bedingten Störungen, war es mir nicht möglich zu überprüfen, wieviel Kobalt nun effektiv auf diesem Wege aus der Katorfabrik herausgeschleust wird.

Das Schaubild 1 zeigt das Absinken der Durchgangsmenge durch die Filtereinrichtungen mit der Zeit.

Die pH-Werte des Abwassers wurden während eines Monats beobachtet. Die schwankten zwischen 8,8 und 9,9.

Dieses Schwanken ist darauf zurückzuführen, dass die Fällung des zur Auswaschung der Kieselgurpressen verwendeten Waschwassers nicht immer gleichartig geschieht. Je nach vorhandener Menge wird einmal mit Soda lösung, welche 104 g im Liter erhält, oder mit fester Soda gefällt, um die Volumina des Wasser klein zu halten. Als Kriterium gilt Phenolphthalein-Alkalität. Es ist klar, dass bei einem solchen Verfahren nicht immer die gleichen Mengen in Anwendung kommen, und daher die Alkalität schwankt.

Nachdem nun nachgewiesen war, dass das filtrierte Abwasser stets alkalisch war, wurde nunmehr das klarfiltrierte Abwasser selbst untersucht. Es liess sich stets darin noch Kobalt nachweisen und zwar Mengen bis zu 20 mg im Liter. Da ein Waschwasserbottich etwa 28 m³ enthält, in 24 Std. bei vollem Betrieb aber 21 Bottiche anfallen, so gehen mit dem klaren Filtrat 330 kg Kobalt im Monat verloren, die auch in einem Klärbecken nicht festgehalten werden könnten.

In den letzten Betriebsmonaten ist jedoch eine geschicktere Ausnutzung des Waschwassers angewendet worden. Durch mehrmalige Ausnutzung wurde eine höhere Konzentration an Kobalt erreicht. Ausserdem konnte durch diese Massnahme der Anfall des Waschwassers überhaupt um 50 % (ca.) gesenkt werden. (Vorschlag Feller). Bei vollem Betrieb fallen nunmehr nur noch ca. 10 Waschwasserbottiche täglich an. Somit kann man auch die Verlustmenge an gelöstem Kobalt auf 50 % ansetzen, also nicht mehr 330 kg, sondern 165 kg. Die Versuche wurden jedoch bei der alten Fahrweise angestellt.

Das im Abwasser verbliebene Kobalt wird gewöhnlich als Hydrokarbonat angesehen und ist demnach molekular gelöst. Ich erachtete es für richtig, nachzuprüfen, ob das wirklich der Fall ist. Zu dieser Untersuchung stellte ich mir geeignete Kolloidfilter her, was nach einigen Versuchen auch befriedigend gelang, und schickte das klarfiltrierte Abwasser hindurch. Das Ergebnis bestätigt die Annahme, dass das Kobalt im Abwasser molekular gelöst ist. Es gelang nur auf dem kolloidfilter Eisenhydroxyd festzuhalten, dass also offenbar kolloid gelöst war, während in dem "Ultrafiltrat" die Kobaltkonzentration nur um einen innerhalb der Feh-

lergrenze der Analysenmethode liegenden Betrag abgenommen hatte. Die folgenden Versuche sollten die Bedingungen aufklären, unter denen man dieses restliche gelöste Kobalt aus dem Abwasser abscheiden kann. Es wurde zunächst festgestellt, dass beim Erhitzen auf Kochtemperatur aus dem Abwasser ein Niederschlag von Kobalhydroxyd ausgefällt. Das heisst: Da beim Erhitzen auf Siedetemperatur das Karbonat- Bikarbonat-Gleichgewicht zur Karbonatseite hin geschoben wird, fällt nunmehr Kobalt als Karbonat aus. Im pH-Wert zeigt sich das an, indem der Wert von z.B. 9,1 auf 9,4 ansteigt. Es wurde nun versucht, zu ermitteln, ob nicht schon niedrigere Temperaturen als Siedetemperaturen genügen, was jedoch nicht der Fall ist. Wird die Siedetemperatur nicht erreicht, so bewirken nachträglich angewendete höhere Temperaturen weitere Ausfällung.

Für den Betrieb würde das bedeuten, dass die Ausfällung des Abwassers bei Siedetemperatur zu geschehen hat, wie es andernorts auch betrieben wird. Da bei uns die technischen Mittel dafür nicht vorhanden sind, muss davon abgesehen werden.

Wird nun zu ausgekochtem Abwasser Alkali zugesetzt, so fällt erneut Kobalhydroxyd aus. Damit ist bewiesen, dass die angewendete Fällmethode auch bei Heissfällung nicht ausreichend ist. Durch Betriebsversuche wurde zunächst ermittelt, wie hoch der pH-Wert sein muss, damit sicher kein Kobalt in gelöster Form mehr verloren gehen kann. Diese Versuche wurden mit Atzkali durchgeführt, da Atznatron nicht zur Verfügung stand. Ein Eottich mit Waschwasser, welches mit Soda auf den pH-Wert 9,1 gebracht worden war und der 28 m³ enthielt, wurde mit steigenden Mengen Atzkali versetzt und der pH-Wert und die Kobaltkonzentration bestimmt. Die pH-Messungen wurden mit einem elektrisch arbeitenden Gerät ausgeführt. Die untenstehende Tabelle, sowie das Schaubild 2 geben die Ergebnisse wieder.

Versuch Nr.	kg KOH	pH-Wert	mg gelöstes Kobalt im Liter Abwasser
1	0	9,1	11,2
2	20	9,2	6,4
3	40	9,8	3,2
4	60	10,8	0,0
5	80	12,8	0,0

Temperatur 24° C.

Bei einem pH-Wert von 10,8 und 60 kg KOH-Zusatz war also das Filtrat erst kobaltfrei. (Umgerechnet auf NaOH 45 kg)

Wie sich durch weitere Versuche ergab genügt vielfach ein Zusatz von 50 kg KOH. Da aber die Menge in den Bottichen schwankt, so wurde aus Sicherheitsgründen bei einem Zusatz von 60 kg geblieben.

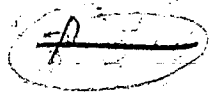
Durch Laboratoriumsversuche konnte festgestellt werden, dass die notwendige Alkalimenge sich um $\frac{1}{3}$ verringert, wenn nach dem Sodazusatz bis zur Phenolphthalein-Alkalität auf Siedehitze gebracht wird.

- Eine Beobachtung die bei diesen Versuchen gemacht werden konnte, war die, dass mit steigendem Alkalizusatz die Farbe des Niederschlags nach Violett vertieft wird, was auf eine grössere Aggregation der Teilchen also ein Dichterwerden des Niederschlages hindeutet.

Es war oben schon angedeutet worden, dass bei der jetzt angewendeten Fällmethode sehr kleine Teilchen entstehen, die zum Teil durch die Filtertücher hindurchgehen. Da, wie nachgewiesen wurde, die Fällung aber unvollständig ist, darf es nicht überraschen, wenn sehr kleine Teilchen entstehen; ist doch unvollständige Fällung geradezu eine klassische Methode zur Herstellung sehr feiner Niederschläge und Kolloider Lösungen. Schon aus diesem Grunde würde eine Fällung nicht nur bis zur Phenolphthalein-Alkalität sondern darüber hinaus bis zu einem pH-Wert von 10,8 zu empfehlen sein.

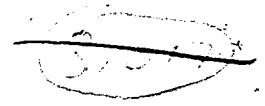
Da nach der neuen Betriebsweise bei vollem Betrieb etwa 10 Waschwasserbottiche anfallen, so würden pro Tag 450 kg NaOH oder pro Monat 13,5 t NaOH verbraucht oder 30 t 45% ige Lauge um günstigenfalls 300 kg Kobalt zu gewinnen, wenn man annimmt, dass durch das Größerwerden des Niederschlages kein ausgefalltes Kobalt mehr durch die Filtertücher hindurchgehen würde.

Theoretisch muss jedoch bei entsprechendem Mehrverbrauch ein ausreichender pH-Wert auch mit Soda zu erreichen sein. Die gefällten Waschwasser hatten bisher einen Säuregrad von $\text{pH} = 9,1$. Eine Sodalösung mit 104 g Soda im Liter zeigt aber erst einen pH-Wert von 11,5. Der Mehrverbrauch würde also erheblich sein, bis man zu einem Wert von 10,8 käme. Infolge der Störungen konnten Versuche hierüber nicht gemacht werden. Demgemäss steht die Feststellung noch aus, ob es empfehlenswerter ist, mit Soda bis zu Phenolphthalein-Alkalität und anschliessend mit Atznatron bis zum pH-Wert von 10,8 oder aber nur mit Soda bis zu diesem Wert zu fällen.



Zusammenfassung.

Eine Einrichtung zur dauernden Kontrolle des pH-Wertes der Waschwässer in der neuen Lösung wird beschrieben. Mit diesem Gerät wurde festgestellt, dass die Abwässer dauernd Phenolphthalein-Alkalität haben. Es wurde nachgewiesen, dass im Abwasser Kobalt sowohl in gelöster Form als auch in ungelöster Form enthalten ist. Um Verluste an gelöstem Kobalt zu vermeiden, reicht Phenolphthalein-Alkalität nicht aus. Erst bei einem Wert von $\text{pH} = 10,8$ ist sicher kein Kobalt mehr in gelöster Form vorhanden. Die hierfür nötige Menge an Alkali verringert sich um $\frac{1}{3}$, wenn die Fällung mit Soda bei Siedhitze vorgenommen wird. Wegen der unvollständigen Fällung ist der Niederschlag von Kobaltkarbonat sehr fein, er vergrößert sich bei zunehmendem pH-Wert. Ob eine vollständige Fällung in der Halte bei entsprechendem Mehrverbrauch auch mit Soda allein zu erreichen ist, konnte noch nicht geklärt werden. Im klarfiltrierten Abwasser konnte kolloides Eisen nachgewiesen werden.



2.) Versuche zur Eisen-Thoriumtrennung bei der Kontaktregenerierung.

Gelegentlich einiger orientierender Versuche war festgestellt worden, dass unter geeigneten Bedingungen aus den rohen Kontaktlösungen, d.h. solchen die noch Eisen und Thorium nebeneinander sowie Kalk enthalten, Eisen und Thorium durch Aluminium verdrängt werden können. Die Rohlösungen enthalten für gewöhnlich ca. 15 g freie Salpetersäure im Liter. Mittels Sodälösung wurde der Gehalt an freier Säure auf 2 - 3 g im Liter gebracht. Bei weitergehender Neutralisierung bleibt die Lösung nicht mehr klar. Eine so vorbereitete Lösung wurde mit Aluminiumhydroxyd versetzt, welches durch Fällung von Aluminiumnitrat bei Siedehitze mit Sodälösung und anschließende Auswaschung gewonnen worden war. Der aus 250 g $Al(OH)_3 \cdot 9H_2O$ gewonnene Niederschlag wurde mit 1,7 Liter Rohlösung, die 3,3 g freie Säure im Liter hatte, 4 Stunden bei 20°C gerührt. Nach dieser Zeit war Eisen sowie Thorium aus der Lösung völlig verschwunden und die entsprechende Menge Aluminium in Lösung gegangen. Daraufhin schien es für lohnenswert zu untersuchen, ob mittels Thoriumhydroxyd das Eisen oder aber durch Eisenhydroxyd das Thorium in genügender Masse aus der Lösung herausgedrückt werden kann.

Zunächst wurde ganz analog wie bei obenbeschriebener Versuch mit Aluminiumhydroxyd verfahren. Es wurde Eisenhydroxyd hergestellt und dieses der Rohlösung zugesetzt. Es wurde festgestellt, dass der Austausch eine starke temperaturabhängige Reaktion ist.

Weitere Ergebnisse konnten bisher nicht erzielt werden, da wegen betrieblicher Arbeiten und Störungen die Versuche unterbrochen werden mussten.

3.) Versuche zur Filtrierbarkeit von Karbonatschlämmen.

Die von der Berieselung der Kontakt-Trockenanlage herrührenden Schlämme von Kontaktstaub sowie Trüfläufe von Waschpressen werden in Lösegefässen mit Salpetersäure wieder aufgelöst. Dabei zeigte sich, dass ein langandauerndes Erhitzen in den Lösegefässen, in denen gleichzeitig gerührt wird, für die anschliessende Filtration sehr schädlich ist. Es wurde die Vermutung ausgesprochen, dass durch die langandauernde Säureeinwirkung bei Siedehitze Kieselsäure der Gur aufgeschlossen wird, die dann im Gelzustand die Filter verklebt.

Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, wurden schon in letzter Zeit die Schlämme nur kurz gelöst, filtriert und anschliessend durch Eindampfen konzentriert. Trotz des nun notwendigen Zurückpumpens in das Löse- und Eindampfgefäss stellte sich eine erhebliche Weitersparnis, die bis zu 20 Std. betrug, heraus. (Vorschlag Feller)

Es sollte in Modellversuchen ermittelt werden, ob wirklich die Kieselsäure die Ursache für diese Erscheinung ist.

1,4 Liter dieses Karbonatschlammes wurden mit 110 cm^3 konz. Salpetersäure langsam in der Kälte versetzt. Die Hälfte der unklaren Lösung wurde auf Kochtemperatur gebracht und eine Std. lang gerührt. Das verdampfende Wasser wurde ersetzt. Nach 50 Min. wurden weitere 30 cm^3 konz. Salpetersäure zugegeben und noch 10 Min. lang erhitzt. Die heisse Lösung wurde auf einer Nutsche von $12 \text{ cm } \varnothing$ bei 570 mm Hg. durch ein Papierfilter filtriert. Die Filtration ging schnell und dauerte 20 Min. Anschliessend wurde ausgewaschen. Vom kalten Waschwasser filtrierten pro Min. 32 cm^3 durch. Der Rückstand auf der Nutsche wurde auf Kobalt untersucht. Die Untersuchung verlief negativ.

Die andere Hälfte der ursprünglichen Lösung wurde 20 Std. lang auf Kochtemperatur gehalten und mit dem gleichen Rührwerk gerührt. Verdampfendes Wasser wurde auch hier ersetzt und nach Ablauf von 19 Std. noch 30 cm^3 konz. Salpetersäure zugesetzt. Die heisse Lösung wurde nach 20 Std. ebenfalls bei 570 mm Hg. und auf der gleichen Nutsche von $12 \text{ cm } \varnothing$ durch ein Papierfilter gleicher Qualität filtriert. Die Filtration ging sehr langsam und nahm 5 Std. in Anspruch. Bei der anschliessenden kalten Auswaschung filtrierten pro Min. $0,75 \text{ cm}^3$.

Die Filtrierfähigkeit hatte sich durch das 20 stündige Rühren und Erhitzen um das 43 fache verschlechtert. Der Rückstand war auch hier frei von Kobalt.

Die Filtrierrückstände wurden nun getrocknet und gleiche Anteile von beiden mit 30 %iger Natronlauge 1 Std. lang gekocht. Anschließend wurde durch einen Frittentiegel filtriert und die klare Lösung mit Salzsäure gefällt. Die Kieselsäure wurde unlöslich gemacht und abfiltriert. Es ergab sich für die beiden Versuche kein nennenswerter Unterschied im Gehalt an Kieselsäure, somit besteht keine Veranlassung die Kieselsäure der Gur für die Erscheinung verantwortlich zu machen.

Die obenbeschriebenen Versuche wurden statt mit Karbonatschlamm mit Kieselgur wiederholt. Die gleiche Erscheinung trat auf.

In noch anzustellenden Versuchen (soll zunächst untersucht werden, ob nicht mechanische Wirkungen (z.B. Schleifwirkung der Gur selbst) für die Erscheinung verantwortlich sind.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass für die mit der Rühr- und Erhitzungszeit schlechter werdende Filtrierbarkeit der Karbonatschlamm Lösungen gelöste Kieselgur nicht verantwortlich gemacht werden kann.