

Oberhausen-Holtzen, den 4. Februar 1938.
RB Abtlg. BVA Roe/Stg.

Reinigung von Kobalt-Rohlösungen

mittels Eindampfen.

1.) Mitteilung.

I.

Man kann aus Kobalt-Rohlösungen verhältnismäßig einfach mittels Eindampfen und fraktionierter Kristallisation reines Kobalt in Form des Nitrates gewinnen. Die Verunreinigungen reichern sich in der Mutterlauge an, welche schließlich chemisch aufgearbeitet werden kann.

Bei der praktischen Durchführung könnte man verschiedenen verfahren. Man könnte sowohl die saure Rohlösung unmittelbar ohne jede Vorbehandlung eindampfen, oder man könnte in der üblichen Weise zunächst vorfällen und dann die thoriumfreie Kobaltlösung einengen.

II.

Kristallisation von Kobalt
allein.

Hinsichtlich des Eindampfens würde die einfachste Arbeitsweise in der Aufarbeitung der Rohlösung eines Kobalt-Thoriumkatalysators nach erfolgter Vorfällung bestehen. Bei der experimentellen Bearbeitung haben wir folgendes gefunden:

Die Ausgangsrohlösung hatte folgende Zusammensetzung:

108,7 g Co (NO ₃) ₂
<hr/>
1,6 g Ca (NO ₃) ₂
<hr/>
1000,7 g Wasser

1111,0 g Gesamtgewicht von einem Liter.

Eine derartige Rohlösung wurde so eingedampft, sodaß auf 1000 Liter umgerechnet erhalten worden wären:

905 kg Wasser (als Kondensat),
47,4 Liter Mutterlauge,
115,6 kg Kobaltnitrat ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

Die Mutterlauge hatte folgende Zusammensetzung:

745,0 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
33,7 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
853,3 g H_2O

1632,0 g Gesamtgewicht von einem Liter.

Der Verbleib des Kalkes wurde folgendermaßen ermittelt.

In der Rohlösung	100	Co	:	1,08	CaO
" " Mutterlauge	"	"	:	4,75	"
im Co-Salz	"	"	:	0,23	"

Der p_H -Wert der Mutterlauge lag bei 6,3.

Der Verbleib der organischen Substanz wurde ebenfalls verfolgt. Da eine direkte Bestimmung mangels genauer Kenntnis dieser Stoffe unmöglich war, wurde die organische Substanz an Aluminiumoxyd adsorbiert und die Menge durch Farbvergleich der wieder herausgelösten Stoffe miteinander verglichen. Wurde die Konzentration in der Rohlösung mit 1 gesetzt, so befand sich in der Mutterlauge die 8,4-fache Menge und im festen Produkt die 0,3-fache-Menge. Das erhaltene Kobaltnitrat ist je nach gestörter oder ungestörter Kristallisation ~~grob- oder feinkristallin~~, läßt sich gut decken und ist von verhältnismäßig großer Reinheit. Mit Sicherheit kann man durch besseres Decken, beispielsweise mit reiner Kobaltnitratlösung, den oben angegebenen Kalziumgehalt noch wesentlich verringern. In einem Versuch haben wir beispielsweise ein Kalziumgehalt von 0,13 % $\text{CaO}/100 \text{ Co}$ erhalten.

Nach
Bei dem erstmaligen Eindampfen wurde die erste Mutterlauge wieder zur Verdampfung zurückgeführt. Dann enthielt die zweite Mutterlauge nur noch rund 16 % des gesamten Kobalts. Nach erneuter Rückführung enthielt die dritte Mutterlauge nur noch 10 % des gesamten Kobalts.

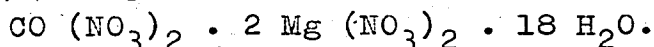
Durch die wiederholte Rückführung war der Kalkgehalt inzwischen bis auf 34 g CaO/Liter gestiegen.

Aus Kobaltnitrat, welches auf diese Weise aus Rohlösung gewonnen wurde, wurden mehrere Katalysatoren hergestellt. Diese zeigen bis jetzt, d.h. bis 180 Betriebsstunden, eine sehr gute katalytische Wirksamkeit (im Mittel 70 % Kontraktion, ca. 140 - 150 ccm flüssige Produkte).

III.

Kristallisation von Kobalt mit Magnesium.

Beim Eindampfen der vorgefällten Rohlösung eines magnesiumhaltigen Katalysators verläuft die Kristallisation anders als bei reinem Kobaltnitrat. Es wurde gefunden, daß sich aus magnesiumhaltigen Kobaltnitratlösungen schließlich ein Doppelsalz abscheidet von der Zusammensetzung:



Die Mutterlauge hiervon enthielt 88 g Kobalt/Liter und 94 g MgO/Liter. Hieraus kann man folgern, daß beim Eindampfen einer Rohlösung, welche 40 g Kobalt/Liter und 4 g MgO/Liter enthält, zunächst reines Kobaltnitrat ausfallen wird, bis die oben angegebene Magnesiumkonzentration erreicht ist. Von da ab wird das Kobalt-Magnesium-Doppelsalz ausfallen. Mit der experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse sind wir beschäftigt.

Vergleicht man die Kobaltkonzentration in der Mutterlauge mit und ohne Magnesium so findet man, daß die Gegenwart des Magnesiums ^{auf} die Konzentration des Kobalts in der Mutterlauge sich vorteilhaft so auswirkt, daß die Löslichkeit

des Kobaltnitrats erheblich herabgesetzt wird. Die zahlenmäßigen Verhältnisse sind aus dem beiliegenden Kurvenblatt I zu ersehen.

IV.

Direktes Eindampfen der sauren Rohlösung.

Grundsätzlich müßte es auch möglich sein, die saure Lösung ohne vorherige Vorfällung unmittelbar einzudampfen und der fraktionierten Kristallisation zuzuführen. Bei der experimentellen Bearbeitung hat sich jedoch herausgestellt, daß die technischen Lösungen eine solche Zusammensetzung haben können, daß mittels Kristallisation die gewünschten Trennungen nicht ohne weiteres durchgeführt werden können.

Wir erhielten am 3.2.1938 von der Kator.-Fabrik eine Rohlösung von folgender Zusammensetzung:

	<u>g/Liter</u>	<u>% von Co</u>
Co	27,08	100
ThO ₂	3,73	13,84
CaO	0,36	1,34
Fe ₂ O ₃	1,82	6,75
Al ₂ O ₃	0,68	2,50
SO ₄	0,56	2,08
freie Säure:	5,7	

Diese Lösung enthielt neben 14 % Thoriumdioxid über 9 % Eisen- und Aluminiumoxyd! Wurde diese Lösung eingedampft so wurde beim Kristallisieren wiederum im wesentlichen zuerst Kobaltnitrat erhalten. Infolge des hohen Eisengehaltes der Rohlösung war dieses Kobaltnitrat jedoch bereits stark mit Eisen verunreinigt. Wir können jetzt noch nicht sagen, ob es Bedingungen gibt, unter denen man auch aus solchen Lösungen genügend reines Kobaltnitrat durch Kristallisation gewinnen kann.

Außerdem war dieses Kobaltnitrat merklich durch organische Substanz verunreinigt. Unsere bisherigen Versuche haben bereits ergeben, daß ein großer Teil der organischen Substanz zusammen mit dem Vorfällungsniederschlag entfernt werden kann.

Eine Gewinnung des Thoriums durch direkte Kristallisation erscheint ein sehr weitgehendes Eindampfen zu erfordern. Wurde nämlich die oben genannte Rohlösung soweit eingedampft, daß man aus 4 Liter Lösung nach Abscheidung des Kobaltnitrats noch 80 ccm Mutterlauge erhielt, so war praktisch doch das gesamte Thorium in der Mutterlauge gelöst. Dies wird auch verständlich, wenn man den Thoriumgehalt dieser Mutterlauge, nämlich 51 g ThO_2 /Liter, vergleicht mit der Konzentration der beim Auflösen des Thoriums erhaltenen Nitratlösungen. Diese enthalten beispielsweise 220 g und mehr ThO_2 /Liter.

Die Versuche hierüber werden fortgesetzt.

V.

Technische Durchführung.

Welche Gewichts- und Raummengen bei einer technischen Durchführung infrage kämen, sind aus folgenden Beispielen zu ersehen. Eine vorgefällte Rohlösung mit 40 g Kobalt/Liter würde 1 t Kobalt in 25 cbm Lösung enthalten. Würde diese Lösung in einem Arbeitsgang und ohne Rückführung der Mutterlauge eingedampft, so wären 22 cbm Wasser zu verdampfen. Aus dem Sud würde man 1,5 cbm Mutterlauge erhalten, während rund 700 kg Kobalt in Form von rund 4 t festem Kobaltnitrat abgetrennt werden könnten.

Hieraus ist ein Hauptvorteil dieses Reinigungsverfahrens zu ersehen, nämlich die geringen Raummengen der zu verarbeitenden Lösungen. Ein weiterer Vorteil ist darin zu erblicken, daß das Verfahren selbst keine Chemikalien verbraucht, abgesehen für von geringen Mengen Soda für die Vorfällung bzw. Aufarbeitung der Mutterlauge. Dagegen können bei dieser Arbeitsweise erhebliche Mengen des Magnesiums wiedergewonnen werden.

Der Dampfbedarf ist verhältnismäßig gering. Er würde für 1 t Kobalt 22 cbm Wasser, im theoretisch günstigsten Falle rund 6 t Dampf, betragen, und selbst dann noch als gering zu bezeichnen sein, wenn er das zwei- bis vierfache betrüge.

Das bei der Verdampfung gewonnene Kondensat kann wieder zum Auflösen des Salzes verwendet werden.

Korrosionsversuche haben gezeigt, daß auch die vorgefällte Lösung in der Hitze Eisen so stark angreift, daß es als Gefäßmaterial nicht infrage kommt. Dagegen haben weder vorgefällte noch saure Lösungen V2a-Bleche an der Hitze angegriffen.

Wie bereits in Abschnitt II ausgeführt wurde, kann man bei mehrfacher Rückführung der Mutterlauge das Kobalt soweit als Salz gewinnen, dass schließlich nur noch rund 10 % oder weniger (beispielsweise bei Gegenwart von Magnesium 5 %), in Form der mit Verunreinigungen angereicherten Mutterlauge einer chemischen Aufarbeitung zugeführt werden müssen. Dies könnte beispielsweise wie bisher durch Unterschuffällung mit nachfolgender Restfällung ausgeführt werden.

Würde man die bei der Unterschuffällung der Restmutterlauge gewonnenen Kobalt-, bzw. Magnesiumcarbonate mit für die Vorfällung benutzen, so würde man auf diese Weise sowohl den Sodabedarf verringern, als auch eine Anreicherung des Natriums in dem Eindampfkreislauf vermeiden.

Ddr.: He. Prof. Martin,
" Dir. Waibel,
" " Hagemann,
" Dr. Fischer,
" v. Asboth,
Kator.-Fabrik (Dr. Gehrke)





000108

Zusammensetzung von
Kobalt-Magnesium-Nitrat-Mutterlaugen.

g Mg / Liter

400

500

g Co / Liter

50

100

150

200

250

