

Oberhausen-Holtten, den 4. Septbr. 1937
RB Abtlg. BVA Roe/Stg.

Herrn Prof. M a r t i n .

Über das Auflösen
von ausgebrauchten Kobalt-Katalysatoren.

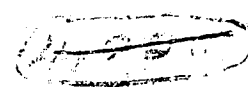
A. Der Lösevorgang.

Im Laufe unserer immer wieder erneut aufgenommenen Versuche über das Auflösen ausgebrauchter Katalysatoren haben wir vor einiger Zeit auch versucht, den trocknen Katalysator mittels dampfförmiger Säure aufzulösen. Verwendeten wir hierbei Salpetersäure, so trat eine augenblickliche Entparaffinierung ein. Gleichzeitig glühte die ganze Masse infolge Oxydation auf. Mit dampfförmiger Salzsäure fand nur ein geringer Umsatz und keine Entparaffinierung statt.

Anschließend haben wir die gegenteilige Arbeitsweise untersucht, nämlich das Lösen unter möglichst milden Bedingungen. Bereits bei unseren Versuchen über das Auflösen des Letmathe-Pulvers war ein oxydierender Angriff der Salpetersäure beobachtet worden, wodurch das ursprünglich metallische Kobalt in Salpetersäure schwer löslich wird. Dementsprechend ergaben unsere Versuche mit verdünnter Säure eine sehr gute Lösegeschwindigkeit.

Da aber mit stark verdünnter Säure nur Kobaltlösungen von sehr geringer Konzentration erhalten werden können, haben wir weitere Versuche über die Verdünnung der Salpetersäure statt mit Wasser, mit fertiger Kobaltlösung ausgeführt. Diese Versuche hatten sehr gute Ergebnisse. Die Einzelheiten sind aus den beiliegenden Zahlentafeln zu entnehmen.

Wir bezeichnen im Folgenden die zum Auflösen angewendete Flüssigkeit als "Löselage" und verstehen hierunter



eine Kobaltlösung mit annähernd derjenigen Kobaltkonzentration, welche die gewünschte Endlösung haben soll und welche mit soviel Salpetersäure versetzt ist, als für die Auflösung erforderlich ist.

Wir haben durch Auflösen mittels Löselaugel bisher etwa 15 verschiedene ausgebrauchte Proben aufgelöst, zum Teil in Labor.-Kleinversuchen, zum Teil in halotechnischen Versuchen in einem Behälter mit ca. 100 Liter Flüssigkeit.

Bei all diesen Versuchen haben wir ausnahmslos feststellen können, daß sowohl das Kobalt als auch das Thorium von normal behandelten Katoren leicht in Lösung gingen. Wir verwendeten meist eine Temperatur von 80 - 90°. Paraffinfreie Katoren kann man wahrscheinlich auch schon bei tieferer Temperatur auflösen. Anwendung höherer Temperaturen ist nicht erforderlich, bringt hingegen nur Nachteile durch Entwicklung von Nitrose und Angriff auf die organische Substanz.

Letzteres gilt auch von zu hoher Säurekonzentration. Andererseits haben unsere Versuche gezeigt, daß weder für das Kobalt noch für das Thorium eine höhere Anfangskonzentration der Salpetersäure erforderlich ist. Das normale, äußerst fein verteilte Kobalt ausgebrauchter Katoren löst sich bereits in einer 1-%igen Säure schnell und vollständig bis zum vollständigen Verbrauch der Säure.

Die bisher von uns angewendeten Arbeitsgänge führen ebenfalls nicht zu schwer löslichem Kobalt oder Thorium, wenn sie normal ausgeführt werden. Dies gilt sowohl für die Reduktion bei 300 bis 400°, als auch für die Entparaffinierung mit Wasserdampf bei 400°.

Unter den von uns gewählten Bedingungen konnten wir beim Auflösen mit Löselaugel und bei normaler Kontaktbeschaffenheit durchweg große Lösegeschwindigkeiten beobachten. Das Auflösen war schon in weniger als 1 Stunde beendet. Bei unseren halotechnischen Versuchen haben wir das Auflösen auf 1 1/2 Stunde ausgedehnt, um sicher zu gehen.

Diese außerordentlich leichte Löslichkeit des Kobalts ermöglicht ein fraktioniertes Auflösen. Man kann beispielsweise das Kobalt quantitativ in Lösung bringen, während alles Thorium noch im Rückstand verbleibt, desgleichen Eisen und Aluminium, d.h., man kann das Auflösen sogleich mit der Vorfällung verbinden.

Infolge der schonenden Lösebedingungen ist der Verbrauch an Salpetersäure gering, wobei ein Teil des Verlustes noch durch Verdampfen entstanden ist.

B. Auflösen des Thoriums.

Da von Seiten der Katorfabrik immer wieder über die Schwerlöslichkeit des Thoriums berichtet wurde sowie über unlösliche Thoriumrückstände in der Kieselgur, so haben wir diesen Verhältnissen besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Wie bereits in dem vorherigen Abschnitt mitgeteilt wurde ist bei unseren Löseversuchen in Löselauge, sowie bei Anwendung normal vorbehandelter ausgebrauchter Katoren stets alles Thorium leicht in Lösung gegangen. Wir haben uns auch durch Analysenvergleich vergewissert, dass es sich hierbei nicht um Analysenfehler handelt (siehe Bericht vom 26.8.37).

Wir haben weiterhin versucht festzustellen, durch welche Art der Vorbehandlung etwa das Thorium schwerlöslich wird. Zunächst haben wir gefunden, dass das unvermischte reine Thoriumkarbonat durch jeden unserer normalen Arbeitsgänge, also sowohl durch die Reduktion als auch durch die Wasserdampfbehandlung schwer bis unlöslich wird. Dem steht gegenüber das Verhalten im fertigen Katalysator. Wir nehmen daher jetzt an, dass das Thorium in dem fertigen Kator nur deswegen leicht löslich bleibt, weil es beim Herauslösen des Kobalts freigelegt wird und in sehr fein verteilter Form anfällt.

Dafür spricht auch folgendes:

Schwerlösliches Thorium erhielten wir, als wir einen Kator durch Behandeln mit Luft zum Glühen brachten. Hierbei wurde aber nicht nur das Thorium, sondern auch das Kobalt schwerlöslich. Bei weiteren Versuchen behandelten wir Fer-

tigkorn mit Salpetersäure verschiedener Konzentration, siehe nachfolgende Aufstellung.

Ungelöster Rückstand beim Auflösen von Fertigkorn
in Salpetersäure.

	25%ige Salpeter- säure:	Löselaug mit 30 g HNO ₃ /Liter:
Ungelöstes Co in % vom Gesamt-Kobalt:	6,07	1,41
Ungelöstes ThO ₂ in % vom Gesamt-ThO ₂ :	2,26	0,52
Co : ThO ₂	3,73	2,71

Es zeigte sich hierbei, dass mit der konzentrierten Säure weniger Co in Lösung ging und im gleichen Mengenverhältnis auch Thorium unlöslich blieb.

Im übrigen sei darauf hingewiesen, dass sich das Fertigkorn in Salpetersäure schlechter löst als der reduzierte oder ausgebrauchte Kator.

Auf Grund aller unserer bisher gemachten Beobachtungen glauben wir daher, dass keine besonderen Massnahmen nötig sind, um das Thorium in Lösung zu bringen, soweit es sich um normal behandelte Katoren handelt. Schwerlösliches Thorium tritt nur auf, wenn der Kontakt an der Luft glüht. Leider konnten wir bisher Untersuchungen an Katoren mit schwerlöslichem Thorium welche aus dem Betrieb stammen nicht ausführen, da ^{wir} bisher keine derartigen Proben erhalten konnten.

C. Kieselgur-Rückstände.

Entsprechend unseren vorher gemachten Ausführungen war der Kieselgur-Rückstand nach dem Auswaschen bei richtig ausgeführter Auflösung mittels Löselaug frei von Co und Thorium bzw. enthielt er hiervon nur noch Spuren. Eine Ausnahme hiervon haben wir bisher nicht gefunden.

Die Kieselgur verhielt sich beim Filtrieren ausnahmslos sehr gutartig, sodass wir beispielsweise bei unseren halbtechnischen Versuchen in mehreren Lagen übereinander auf der Nutsche filtrieren und auswaschen konnten. Die Beschaffenheit der Gur ist am besten mit sandig zu bezeichnen.

Nachdem die Katorfabrik über Schwierigkeiten bei der Filtration berichtete haben wir hierüber einige Versuche angestellt. Diese Versuche sind jedoch noch nicht abgeschlossen. Soweit wir jetzt sehen ist für ein gutes Filtrieren vor allen Dingen eine möglichst gute Abtrennung des freigewordenen Paraffins erforderlich. Die in der Kieselgur verbleibenden nicht freigewordenen Paraffinanteile scheinen die Filtration nicht zu stören. Dagegen wirkt das freigewordene Paraffin um so nachteiliger, je weiter es durch kräftiges Rühren in eine schlecht filtrierende Emulsion mit Wasser bezw. Suspension ^{und} der Kieselgur verwandelt wurde.

In dieser Beziehung erwies sich unsere neue Arbeitsweise als besonders vorteilhaft, weil infolge des grossen Flüssigkeitsvolumens, falls so mässig wie möglich gerührt wurde, eine ausgezeichnete Trennung von Paraffin und Kieselgur eintrat. Dies gilt insbesondere auch für unsere halbtechnischen Versuche. In Laborversuchen fanden wir, dass eine durch freies Paraffin verunreinigte Kieselgur zweckmässig in der Kälte filtriert wurde, während dies bei einer sauberen Kieselgur keinen Vorteil brachte.

Versuche über den Einfluss hoher Anfangskonzentration der Säure auf die Filtration sind noch im Gange. Wir glauben auch hier eine nachteilige Wirkung beobachtet zu haben, sei es durch einen Angriff auf die Kieselgursäure oder auf andere Weise.

Wir bemerken noch, dass ^{es} wir bei unseren Filtrationen so eingerichtet haben, dass wir es nicht nötig hatten, durch Abstumpfen Karbonate auszufällen. Es ist denkbar, dass auch hierdurch eine Verschlechterung der Filtration eintreten kann.

D. Auflösen ohne vorherige Entparaffinierung.

Wenn man versucht, einen ausgebrauchten Kator ohne vorherige Entparaffinierung so zu lösen, daß eine Lösung mit genügend hoher Kobaltkonzentration entsteht, so erhält man einen fast oder garnicht filtrierbaren Brei.

Wir haben daher schon früher versucht, die Trennung dieses Breies zu bewerkstelligen durch Zugabe von Dieselöl zum Auflösen des Paraffins. Auf diese Weise ließ sich auch eine glatte Auflösung, Trennung und Filtration ermöglichen, aber die Rechnung ergab, daß eine unverhältnismäßig große Destillation erforderlich ist, wenn man soviel Öl zusetzen will, daß die gewünschte Wirkung mit Sicherheit eintritt.

Wir haben nun den zweiten Weg beschritten und die Menge des wässrigen Anteiles vermehrt, indem wir, wie oben beschrieben, das Auflösen nicht in der mäßig verdünnten Säure, sondern in der schwach sauren Löselauge vornahmen. Es hat sich gezeigt, daß auch auf diese Weise ein glattes Auflösen, Trennen und Filtrieren erreicht werden kann. Die Lösegeschwindigkeit des Kobalts und Thoriums wird durch die Anwesenheit des Paraffins in keiner Weise beeinträchtigt, falls die Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Paraffins liegt. Bei tieferer Temperatur erfolgt der Angriff nur äußerst langsam. Das geschmolzene Paraffin scheidet sich auf der Oberfläche ab und enthält noch wechselnde Mengen Flüssigkeit und Kieselgur. Im ^{un}günstigsten Falle entsteht eine Emulsion, welche noch 1 - 2 % Kobalt in Gestalt von Nitrat, jedoch kein ungelöstes Metall mehr enthält. Dieser Fall ist aber bei allen unseren Versuchen bisher nur einmal eingetreten (ROH 8). In allen übrigen Fällen setzte sich das Paraffin als mehr oder weniger scharf getrennte Schicht auf der Oberfläche ab und erstarrte bereits ohne jede weitere Behandlung zu einer klaren, gelbweißen Masse, welche nur stellenweise noch durch nicht-abgesetzte Reste von Kieselgur und dergl. verunreinigt war. Dieses Paraffin filtriert sehr leicht.

Besonders gutartig verhielten sich in dieser Beziehung die Magnesium-Katoden aus Labor.-Versuchen.

Besondere Versuche gemeinsam mit Herrn Lüben haben wir über die Weiterverarbeitung des emulgierten Paraffins aus Kibel RCH 8 ausgeführt. Dabei wurde gefunden, dass man die Emulsion am besten durch Austrocknen vernichtet, indem man sie solange bei einer Temperatur gerade über 100° hält, bis das Paraffin wasserfrei ist. Vorher wird die Emulsion zweckmässig mit warmem Wasser gewaschen zur Entfernung der Reste von Kobaltnitrat. Das wasserfreie Paraffin liess sich in normaler Weise leicht filtrieren, laugen und mit Bleicherde reinigen.

Wir erhielten auf diese Weise in allen Fällen fast weisse Hartparaffine mit einem Schmelzpunkt von rund 80° und einem Säuregehalt, ebenso hoch wie bei dem "W"-Paraffin.

Wird das Auflösen des nicht entparaffinierten Katods mit stärkerer Salpetersäure vorgenommen, so tritt eine starke Schaumbildung ein. Es entweichen nitrose Gase, welche die organische Substanz angreifen und die Dämpfe riechen sehr stark nach Fettsäure.

Beim Auflösen in Lösselauge dagegen tritt von diesen Erscheinungen nicht eine ein. Wir konnten weder Schaumbildung, noch nitrose Dämpfe, noch Fettsäuredämpfe beobachten. Auch scheint der Angriff auf die organische Substanz sehr gering zu sein. Zumindest scheinen nach unseren bisherigen Ergebnissen keine komplexen Säuren zu entstehen, welche die Fällung des Kobalts stören. Dagegen konnten wir in der Mutterlauge von der alkalischen Fällung geringe Mengen von ausserordentlich stark färbenden gelben Stoffen isolieren, welche wahrscheinlich rein organischer Natur sind und möglicherweise Nitro-Körper darstellen.

Bemerkenswert war, dass bei den Versuchen mit fraktionierter Auflösung das Lösen des Kobalts nur einen geringen Anteil des Paraffins in Freiheit setzte. Die Hauptmenge des Paraffins erschien erst sobald auch das Thorium aufgelöst wurde. Dies stimmt überein mit all unseren Erfahrungen über die Wirkungen des Thoriums, welches offenbar Paraffin bindet und die Beladung des Katods mit Paraffin fördert.

E. Arbeitsweise.

Bei unseren halbertechnischen Versuchen haben wir wie folgt gearbeitet.

Zunächst wurde die Löselage bereitet. Wir sind hierbei teils von vorhandener Co-Thorium-Lösung ausgegangen, teils haben wir die Löselage zu Beginn des Versuches durch Auflösen des Kators bereitet (siehe Blatt Nr. 353), indem wir solange an Stelle von Wasser filtrierte Endlauge in das Lösegefäß zurückgaben, bis die gewünschte Kobaltkonzentration erreicht war.

Von da ab wurde gleichmässig nach einem bestimmten Plan gefahren. In die Löselage wurde eine bestimmte Menge Katormasse und die von dieser gebrauchten Menge Salpetersäure hineingegeben. Dazu wurde soviel Wasser bzw. Waschwasser gefügt, dass die hinzugefügte Co-Menge die gewünschte Endkonzentration an Co ergab. Das Verhältnis der Menge der in dem Behälter befindlichen Löselage zu den einzelnen ~~zurück~~ zugegebenen Flüssigkeitsmengen betrug etwa 10 : 1. Bei diesem Mengenverhältnis erzielten wir eine glatte Abtrennung der Paraffinschicht und der Kieselgur. Wie weit man mit dem Mengenverhältnis heruntergehen kann, ist noch nicht näher untersucht worden.

Die soeben angegebene Menge Salpetersäure wurde nicht auf einmal, sondern in kleinen Anteilen zugefügt, so dass die Konzentration der freien Säure niemals zu hoch anstieg.

Die Temperatur wurde ohne besondere Vorkehrungen durch einen Gasbrenner auf annähernd gleiche Höhe gehalten.

Zuerst versuchten wir mit dem vorhandenen Intensivührer zu arbeiten, haben dies aber sehr bald eingestellt und dann nur noch ganz wenig von Hand gerührt.

Während des Auflöses wurden fortgesetzt Proben gezogen und der Gehalt an freier Säure kontrolliert. Solange dieser abnahm wurde durch weitere Zugabe von Salpetersäure der gewünschte Gehalt an freier Säure wieder hergestellt. Dies geschah solange, bis der Säuregehalt unverän-

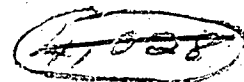
dert blieb. Dann war die Auflösung beendet. Dies war meistens nach 1 bis 1 1/2 Stunden erreicht.

Dann wurde 1/2 Stunde lang nicht mehr gerührt, damit sich die Kieselgur absetzen konnte. Nach dem Absitzen wurde die berechnete Menge Flüssigkeit am Boden des Gefässes abgezogen, auf Raumtemperatur abgekühlt und filtriert. Das Filtrat stellte die gewünschte Endlauge dar. Wie aus unseren Anlagen hervorgeht, erzielten wir ohne weiteres Endlaugen mit über 100 g Co im Liter. Da die Kieselgur sich sehr leicht filtrieren und auswaschen liess, ~~kann~~ kamen wir mit verhältnismässig wenig Waschwasser aus, welches wir in den Lösebehälter zurückgaben. Auf diese Weise erhielten wir an Flüssigkeiten ausschliesslich nur hochkonzentrierte Endlauge. Dies war möglich, weil wir die Katormasse trocken einsetzen konnten.

Je nach dem Paraffingehalt der zur Auflösung verwendeten Masse wurde das Paraffin mehr oder weniger häufig, gleichzeitig mit dem Ablassen der Endlauge und vor der Zugabe von frischer Masse, von der Oberfläche abgenommen. Das gewonnene Paraffin wurde geschmolzen, mit warmem Wasser gewaschen, bei stärkerem Wassergehalt nach Abtrennung der wässrigen Schicht durch Belassen bei wenig über 100° getrocknet und dann filtriert.

Grundsätzlich ist die Anwendung von Löselauge nicht an die beschriebene Arbeitsweise gebunden. Im Labor haben wir beispielsweise einen stückigen Kator durch Umpumpen von Löselauge lösen können. Man kann sich auch denken, dass man bei dem Arbeiten in Behältern nicht absitzen lässt sondern unmittelbar nach Beendigung der Löseperiode eine bestimmte Menge wässrige Flüssigkeit zusammen mit dem Paraffin oben abfliessen lässt, worauf man die Trennung in einem besonderen Behälter vornimmt, zumal ein solcher Behälter zum Abtrennen der letzten Reste der wässrigen Flüssigkeit vom Paraffin in jedem Fall erforderlich sein dürfte.

Das Paraffin ist bei richtigem Arbeiten und bei einem gleichmässig warmgehaltenen Behälter genügend leichtflüssig, sodass es als Flüssigkeit abgezogen werden kann.



Man kann sich aber auch vorstellen, dass es durch Eintauchen kalter Gegenstände aus dem Lösebehälter herausgenommen wird. Dies kann auch kontinuierlich etwa mit einem Förderband oder mit einer Kühlwalze ausgeführt werden.

Naturgemäss können die Vorteile des Arbeitens mit Löselauge auch nach vorheriger Entparaffinierung mit Wasserdampf ausgenutzt werden. Man wird vielleicht zweckmässig die Wasserdampf-Entparaffinierung beibehalten für solche Katormassen, welche übermässig viel Paraffin enthalten oder aber ein Paraffin, welches besonders zur Emulsionbildung neigt. Vermutlich wird man im Laufe der Zeit erkennen, welche Synthesebedingungen eine derartig unerwünschte Paraffinbeschaffenheit zur Folge hat und wird diese dann vermeiden können.

Ein besonderer Vorteil des Arbeitens mit Löselauge gegenüber der jetzt vorgesehenen Arbeitsweise mit Tabletieren und nachfolgender Wasserdampf-Entparaffinierung ist, dass man auch stark mit flüssigen Kohlenwasserstoffen verdünnten Katorschlamm für sich verarbeiten kann, wie wir dies bereits mit einigen Proben aus dem Ruhrbenzin-Betrieb ausgeführt haben.

Das Auflösen selbst nimmt viel weniger Zeit in Anspruch als das Aufarbeiten des Paraffins, benötigt dagegen ein grosses Volumen. Infolgedessen wird man zweckmässig einen Schmelzkessel aus mehreren Lösebehältern beschicken. Man kann auch so arbeiten, dass die Suspension mehrere Behälter hintereinander kontinuierlich durchfliesst, bei ununterbrochener gleichmässiger Zugabe von frischer Masse in die ersten Behälter und bestimmter Mengen Salpetersäure in den einzelnen Behälter und Abnahme der fertiggelösten Suspension aus dem letzten Behälter. Es dürfte leicht einzurichten sein, dass auf diese Weise die Aufenthaltsdauer aller Anteile der zugegebenen Festmasse gross genug ist, sodass sich alles lösen kann.

Was die Leistung angeht so ergibt die Rechnung da sie bezogen auf das gleiche Lösevolumen erheblich höher ist als bei der derzeitigen Arbeitsweise in der Katorfabrik. Wir lösten in 100 l Löselauge 1 kg Co in 2 Stunden. Das ergibt für einen Lösebehälter mit 25 cbm eine Leistung von

2 - 3 t Co im Tag. Demgegenüber kann in dem gleichen Behälter bei der jetzigen Arbeitsweise der Katorfabrik nicht mehr als rund 1 t Co im Tag verarbeitet werden. Die Anwendung der neuen Arbeitsweise in der Katorfabrik stösst auf gewisse Schwierigkeiten. Z.B. erhalten wir es für unerlässlich, dass während des Lösens so schonend wie möglich gerührt wird. Es ist fraglich, ob dies mit den vorhandenen Propeller-Rührern, welche nur bei einer feststehenden Drehzahl betrieben werden können, möglich ist. Wir sind der Ansicht, dass dies vor allem vor Beginn von Löseversuchen in der Katorfabrik geklärt werden müsse. Gegebenenfalls müsste ein behelfsmässig eingebautes ganz einfaches Rührwerk zu Hilfe genommen werden.

Was die Entfernung des Paraffins angeht so kann diese Arbeit insofern erleichtert werden, als man ohne Belästigung der Bedienungsmannschaft den Lösekessel oben offen lassen kann, da praktisch keine Fettsäurebildung sowie keine grösseren Mengen von Nitrose zu erwarten sind.

Was die Menge der Katormasse angeht, welche für einen Grossversuch erforderlich wäre, so ~~ist~~^{sind} zunächst für die Herstellung von 20 - 25 cbm Löselauge mit 100 g Co im Liter 2 - 3 Kubelinhalte erforderlich. Die gleiche Menge dürfte noch einmal erforderlich sein um zu einem Exharrungszustand zu kommen. Man müsste also ^{mit} mindestens 5 Kubeln für den Versuch rechnen.

Ddr.: W,
Fi,
Katorfabrik,
Asboth.

Rolle