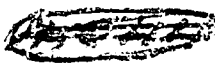


000150

Ruhrchemie Aktiengesellschaft  
 Oberhausen-Holtten  
Abt. Katorfabrik.

Oberh.-Holtten, den 19. Februar 1937.

Hu/Bo.-



BVA.24.2.37

V e r s u c h s b e r i c h t .

1.) Versuche zur Regenerierung von ausgebrauchtem Kontakt über Phosphat.

Als Versuchslösung diente die 199. Einstellung mit

Co = 47,6 g/Ltr.

ThO<sub>2</sub> = 7,57 g/Ltr.

Auf 100 gr Cobaltmetall wurden dieser Lösung 2 % CaO in Form von Calciumnitrat zugegeben.

CaO = 0,83 g/Ltr.

Zum Versuch wurden 2 Liter dieser Lösung verwandt, die

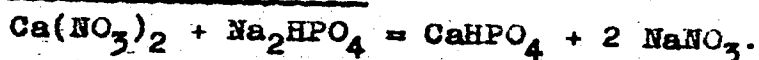
83,2 g Cobalt,

15,14 g Thoroxyd,

1,66 g Calciumoxyd

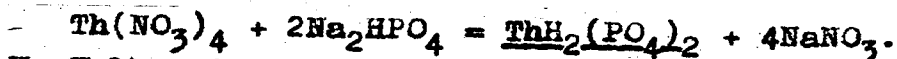
enthielten. Der Gehalt der Lösung an freier Säure betrug 7,60 g Salpetersäure/Ltr.

Saures Thoriumphosphat fällt noch in saurer Lösung; hierauf beruht eine grosstechnische Methode, um Thorium von den übrigen seltenen Erden zu trennen. Calcium gibt in neutraler Lösung mit Natriumphosphat (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) eine Fällung von Calciumhydrophosphat.



Wegen der geringen Dissociation der Phosphorsäure ist der Niederschlag von Calciumhydrophosphat säureempfindlich, d.h. er löst sich leicht in Mineralsäuren.

Thorium gibt mit Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> einen Niederschlag von Thorphosphat, der im Gegensatz zum Kalk noch etwa 10 g freie HNO<sub>3</sub>/Ltr verträgt, ohne sich zu lösen.

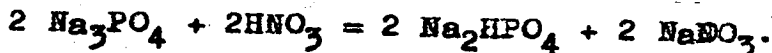


Um Kalk und Thorium gleichzeitig aus der Lösung als Phosphate zu fällen, muss der Säuregehalt der Lösung soweit als möglich herabgedrückt werden; das wurde erreicht, dass die Fällung unter Rühren bei 70 °C über einem Bodenkörper von Cobaltmetall vorgenommen wurde.

2.) Ausführung des Versuchs.

2 Liter der Lösung wurden über 30 Cobaltrondells bei 70°C

12 Stunden gerührt. Die Fällung von Thorium und Kalk, zusammen als Phosphat, geschah mit der auf Thorium und Kalk berechneten Mengen Natriumphosphat,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , das aus tertiärem Natriumphosphat,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , für Wasserreinigung mit Salpetersäure hergestellt wurde.



Es fiel sofort ein ziemlich voluminöser Niederschlag von Phosphaten, der 12 Stunden bei 70 °C über dem Cobaltbodenkörper verührt wurde.

Das Thorphosphat wurde abgenutzt auf der Nutsche frei von Cobalt gewaschen. Der Niederschlag filtriert gut und lässt sich gut waschen. Die ablaufende Lösung + Waschwasser betrug 3,380 Liter. Eine Prüfung mit Kaliumjodat in salpetersaurer Lösung auf Thorium ergab keinen Niederschlag von  $\text{Th}(\text{JO}_3)_4$ , also thoriumfrei.

Untersuchung der Cobaltnitratlösung- 3,380 Ltr. - auf Kalk

$$= 0,045 \text{ g CaO/Ltr.}$$

$$= 0,152 \text{ g CaO für die angewandte Menge.}$$

Von den zugegebenen 1,66 g CaO sind noch 0,152 g vorhanden,

$$= 1,508 \text{ g CaO sind also entfernt}$$

$$= \frac{1508}{166} = 90,84 \% \text{ des Kalkes.}$$

Im Anfang waren vorhanden auf 100 Kobalt =

$$\frac{1660}{832} = 1,99 \text{ also rd. } \underline{2 \% \text{ CaO}}$$

Nach der Ausfällung von Thorium und Kalk mit

$$\frac{152}{832} = 0,18 \text{ g CaO auf 100 Co Phosphat.}$$

Die Prüfung von 500 ccm der Nitratlösung auf Phosphorsäure ergab nur Spuren von  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Zur Kontrolle, dass nur der Cobaltbodenkörper, der die geringe Menge freie Salpetersäure, die vorhanden war, wegnahm, wurde der Versuch ohne Cobaltmetall wiederholt.

Cobaltnitratlösung	2,160 Liter
	38,5 g Co/Ltr.
	6,92 g $\text{ThO}_2$ /Ltr.
	0,74 g CaO/Ltr.,

das sind für die Menge von 2,160 Ltr.

$$= 83,2 \text{ g Cobalt}$$

$$= 15,14 \text{ g ThO}_2$$

$$\text{Durchschr\#} \quad 1,60 \text{ g CaO}$$

$$= 7,6 \text{ g fr. HNO}_3/\text{Ltr.}$$

Wie beim vorigen Versuch gefällt. Das Thorphosphat wurde nur scharf abgenutscht, nicht gewaschen.

Thorphosphat in  $\text{HNO}_3$  gelöst = 0,610 Ltr., rötlich verfärbt.

Analyse = 25,15 g  $\text{ThO}_2$ /Ltr. = 15,3 g  $\text{ThO}_2$ .

Das Thorium ist quantitativ als Phosphat gefällt.

Die Lösung enthält noch Cobalt.

Cobaltbilanz: 4,120 Ltr. mit 20 g Co/Ltr. = 82,4 g Cobalt.

Vorhanden waren 83,2 =  $\frac{82400}{832}$  = 99,0 % Co.

1 % des Cobalts steckt also noch im ungewaschenen Thorphosphatniederschlag.

Untersuchung der Lösung auf Kalk.

0,39 g  $\text{CaO}$ /Ltr. =  $4,120 \times 0,39 = 1,606$  g  $\text{CaO}$ ,  
eingesetzt waren 1,60 g  $\text{CaO}$ .

In der ganz schwachsauren Lösung von Cobaltnitrat ist der Kalk beim Cobalt geblieben.

Entfernung des Kalks aus der Mutterlauge der Vorfällung durch

Fällung mit  $\text{NaF}$ .

2,5 Ltr. der von der Vorfällung ablaufenden Lösung werden mit  $\text{NaF}$  gefällt. Analyse: Co = 16,2 g/Ltr.) Betriebslösungen.  
CaO = 0,52 " )

Gearbeitet wurde bei 60 - 70 °C unter Rühren mit der Turbine.

Cobaltmenge = 16,2 x 2,5 = 40,5 g Co

CaO-Menge = 0,52 x 2,5 = 1,3 g CaO

auf 100 Co = 3,2 % CaO.

Auf 1 CaO sind 2  $\text{NaF}$  nötig, um  $\text{CaF}_2$  zu bilden.

CaO : 2  $\text{NaF}$  = 1,3 : x = 1,95  $\text{NaF}$ .  
56 84

Diese Fluornatriummenge wurde in 100 ccm  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, eingerührt, absitzen gelassen. Leichte Trübung durch Fällung des Kalkes, als  $\text{CaF}_2$ , das sich leicht absetzte.

Untersuchung der filtrierten Lösung auf CaO.

In 2,5 Ltr. waren noch 0,163 CaO von dem vorhandenen CaO 1,3 = 0,163 = 1,14 g CaO entfernt.

$\frac{1140}{13} = \underline{\underline{87,7}} \%$  CaO.

Wiederholung des obigen Versuchs unter kaltem Rühren.

Verwendet Betriebslösung 8, Unterschussfällung. Verwendet 3 Ltr. = 1,23 g CaO.

NaF Versuch. Co = 19,3 g/Ltr.  
CaO = 0,41 " =  $\frac{410}{193} = 2,12$  % CaO auf 100Co

Wie oben gerührt. Nach 5 Stunden.

CaO = 0,28 g/Ltr., f. 3 Ltr. = 0,84 g CaO  
1,23 - 0,84 = 0,39 =  $\frac{3900}{123} = 31,7$  % des CaO entfernt.

Nach 12 Stunden kaltem Rühren.

CaO = 0,116g/Ltr. = 0,348 für 3 Liter  
1,230 - 0,348 = 0,882 g CaO sind gefällt =  $\frac{882}{123} = 71,7$  % CaO,

durch NaF-Fällung entfernt.

NaF-Versuch unter Zusatz von Na-bicarbonat.

Betriebslösung der Unterschussfällung. (10. Unterschussfällg.  
Bottich 19 u. 20f. 21)

Co = 15,32 g/Ltr.

CaO = 0,67 g/Ltr.

Verwendet sind 3 Liter der Lösung,

= 45,96 g Cobalt,

= 2,01 g CaO

$\frac{20100}{4596} = 4,37$  % CaO auf 100 Kobalt.

Auf 100 Cobaltmetall wurden der Lösung 4 g Bicarbonat in  
200 ccm H<sub>2</sub>O zugesetzt.

$\frac{2,01 \times 84}{56} = 3$  g NaF für die 2 g CaO.

Versuch 12 Stunden bei 25 - 30 °C verrührt; sofort Trübung,  
geringe CO<sub>2</sub>-Entwicklung.

Volumen der Lösung nach Zusatz von H<sub>2</sub>O 3,200 Liter.

500 ccm zur CaO-Best.  $500/1000/500 = 250$  original.

CaO = 0,034 g/Ltr. =  $0,034 \times 3,2 = 0,108$  CaO noch

vorhanden. 2,01 - 0,108 = 1,902 g CaO sind entfernt.

$\frac{1902}{201} = 94,6$  % des CaO ausgefällt.

Regenerationsversuch der Lösung von ausgebrauchtem Kontakt  
aus Lagerbehälter 4.

Phosphatmethode.

Analyse:

28,32 g Co /Ltr.

1,60 g ThO<sub>2</sub>/Ltr.

1,19 g fr. S./Ltr. (HNO<sub>3</sub>)

$\frac{1600}{2822} = 5,64$  % ThO<sub>2</sub> auf 100 Cobalt,

$\frac{11900}{2832} = 4,20$  % CaO auf 100 Co.

Verwendet 3 Liter.

= 4,8 g  $\text{ThO}_2$   
= 3,57 g  $\text{CaO}$   
= 84,96 g Cobalt,

mit Trinatriumphosphat, das mit  $\text{HNO}_3$  angesäuert war, gefällt  
Die Mengen entsprechen theoretisch dem Thorium und Kalk,  
28 g  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ .

Die Fällung geschah bei 50 °C. Gesamtvolumen = 3,450 ccm,  
nachdem das Phosphat abgenutzt war.

Verarbeitung des Thorphosphates. Ungewaschen nur fest ge-  
presst. Das nasse Thorphosphat wurde in  $\text{HNO}_3$  gelöst zu  
einem Liter aufgefüllt.

$\text{ThO}_2 = 0,469$  in 100 ccm = 4,69 g/Ltr.

In der Mutterlauge der Phosphatfällung war mit Jodat kein  
Thorium nachweisbar.

Phosphatwaschwasser 1,850 ccm mit 0,7 g Co/Ltr. =  
1,295 g Co  $\frac{12950}{8496} = 1,5$  % des Co in Waschwasser.

Untersuchung auf Kalk.

Volum: 3,450 Ltr.

$\text{CaO/Ltr.} = 0,52$  gr 1,79 gr.

$3,57 - 1,79 = 1,78$  g  $\text{CaO}$  entfernt.

$\frac{17800}{357} = 49,8$  %  $\text{CaO}$  sind entfernt.

Die vorhandene freie Säure hält noch rund die Hälfte des  
Kalkes als Phosphat in Lösung (fr. Säure 1,19 g/Ltr.), wäh-  
rend bei dem Versuch mit 7,6 g freier  $\text{HNO}_3$ /Ltr. überhaupt  
kein Kalk ausgefallen war.

Co-Bilanz 3,450 ccm 24,2 g Co/Ltr. = 83,49 Co

Phosphat-  
waschwasser 1,850 ccm 0,7 g Co/Ltr. = 1,30 Co  
84,79 Co.

Untersuchung des Klärgrubenschlammes.

Mittelprobe von 2 kg aus allen Fässern mit 1 Ltr. 47 %  $\text{HNO}_3$   
bei 70 - 80 °C 10 Stunden verrührt. Lösung noch stark sau-  
er. Filtriert schlecht.

Filtrat 2510 ccm

Waschwasser 2020 " kobaltfrei  
4530 Liter.

Analyse der Lösung 4,530 Ltr.

= 31,28 g Co /Ltr. für obige Menge = 141,7 g Cobalt,  
 = 1,60 g ThO<sub>2</sub>/Ltr. = 7,25 g ThO<sub>2</sub>,  
 = 1,68 g CaO /Ltr. = 7,61 g CaO

CaO auf 100 Co

$$\frac{7610}{1417} = 5,4 \%$$

Die Kalkbestimmungen sind wegen ihrer Wichtigkeit doppelt von zwei verschiedenen Analytikern angefertigt.

$$\frac{1417}{200} = 7,09 \% \text{ Co auf nassen Schlamm bezogen,}$$

$$\frac{725}{2000} = 0,36 \% \text{ ThO}_2 \text{ " " " "}$$

$$\frac{761}{2000} = 0,38 \% \text{ CaO " " " "}$$

Extraktion des Klärschlammes mit HNO<sub>3</sub>.

a) Filterrückstand nass, von 2000 g = 595 g nass =  $\frac{59,5}{20} = 29,75 \%$  =  $\frac{144}{20} = 7,2 \%$  Trockensubstanz nach Extraktion der

Nitrate von Cobalt, Thorium, Eisen etc. Rd. 93% incl. Wasser sind mit Salpetersäure herauslösbar.

b) Untersuchung des Trockenrückstandes.

144 g Trockensubstanz wurden mit 150 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96 % bis zum Rauchen der Säure behandelt. Nach Erkalten in 4000 cc Wasser gelöst.

Kobalt: Die Prüfung ergibt, dass der Schwefelsäureaufschluss frei von Cobalt ist, alles Cobalt ist durch Salpetersäure ausziehbar.

c) Trockenrückstand, Untersuchung auf Thoroxyd.

1 Ltr. der Lösung von 4000 ccm wurde mit Oxalsäure gefällt. Nach Reinigung des Oxalatniederschlags wurden 1,48 g ThO<sub>2</sub> ausgewogen = 5,92 g für 4000 ccm =  $\frac{592}{144} = 4,1 \%$  ThO<sub>2</sub> in der Trockensubstanz.

Von dem Gesamtgehalt an Thorium in 2 kg Originalschlamm sind

7,25 g ThO<sub>2</sub> durch HNO<sub>3</sub> herausgelöst,  
 5,92 g ThO<sub>2</sub> im Trockenrückstand durch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 Aufschluß gewonnen

13,17 g Thorium-Thoroxyd sind also im Originalschlamm von 2 kg.

$\frac{725}{2000} = 0,36\%$  ThO<sub>2</sub> sind durch HNO<sub>3</sub> herauslösbar.

$\frac{592}{2000} = 0,296\%$  ThO<sub>2</sub> mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgeschlossen.

$\frac{5920}{1349} = 44,9\%$  Thoroxyd sind mit Schwefelsäure heraus-

zuholen, während 55 % in der Salpetersäure-Lösung des Nitrats von Cobalt sich finden.

Der Verhältnis von Cobalt zu Thoroxyd beträgt 100 : 9,3.

Eine Unterschussfällung, die in Arbeit ist, soll entscheiden, ob der Gehalt an Kalk von 5,4 % auf 100 Cobalt sich bis zur Verwendungsfähigkeit der Lösung entfernen lässt.

Dann könnten wir sofort einen Lösebehälter mit dem Schlamm in Arbeit nehmen, der einen Kobaltinhalt von 70 - 71 Co für die Tonne hat.

Ddr. Fi.  
" Kl. 1  
" Roe.  
" Scha.