

0211

*Rührkamin Aktiengesellschaft  
Oberhausen-Holten*

Oberhausen-Holten, den 1. Februar 1939.  
HB Abt. BVA Ros/Op.

000792 ~~000792~~

*Prov.*

Herrn Professor Martin.

Betr.: Thorium-Regeneration.

Beiliegend überreichen wir einen Bericht über den Aus-  
bau und die Inbetriebnahme der Thorium-Regeneration bei der  
Brabag durch Herrn Dr. Bühner.

Die Arbeiten hatten vollen Erfolg. Die Brabag ist  
jetzt in der Lage, ohne dass ein weiterer Ausbau nötig gewe-  
sen wäre, laufend die fünffache Menge ihres jetzigen Thorium-  
anfalls zu regenerieren und zwar mit einer bei 100% liegenden  
Ausbeute und mit einer Reinheit, welche allen Anforderungen  
genügt.

Hiermit betrachten wir unsere Arbeiten über die Regene-  
ration des Thoriums bis auf weiteres als abgeschlossen.

Dix.: Hg,  
W,  
Gr,  
Lb,  
Mr.

*Rau*

Oberhausen-Holtien, den 24. Januar 1939.  
RB Abt. BVA B1/Op.

M i t t e r s c h r i f t

Über den Besuch bei der Erprobung von 5. - 20.1.1939.

Betr.: Thoriumregenerierung.

A. Verfahren.

Im Vorfahrengang sind die Schwierigkeiten bei der Neutralisation der Doppelcarbonatlösung mit Schwefelsäure überwunden. Die im Laufe der letzten Chargen erhaltenen Produkte hatten einen Gehalt von 0 - 0,3%  $\text{SO}_2$ /100  $\text{ThO}_2$ . Der Eisengehalt lag bei 0,1 bis weniger als 0,07%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /100 kg  $\text{ThO}_2$ . Bei dem Ansatz 8 wurde die Neutralisation mit konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen. Bei einer Temperatur von  $38^\circ \text{C}$  der Doppelcarbonatlösung wurde hierbei ein dem Anforderungen entsprechendes Hydrocarbonat erhalten, das kein Thorsulfat enthält.

B. Apparatur.

Für den Dauerregenerierbetrieb umfasst die Apparatur im Bau 403 folgende Apparate: Bottich 78, 81, 86 und 87; Pressen 27 und 28, die Hälfte von Nr. 29 und die ganze Presse 30; Maischen 21 und 22, sowie die zu den Maischen, den Bottichen 86 und 87 und Bottich 81 gehörigen 4 Pumpen. In Bau 417 den Bottich und 2 kleine Pressen mit dazu gehörender Pumpe. Die zweite Pumpe aus Bau 417 wurde neben den Bottich 78 gesetzt und dient zum Füllen der Presse 30.

C. Betrieb.

Der Eisen-Thoriumschlamm wird in Maische 21 mit Neutrallauge aus Bottich 87 angemischt (2/3 der vorhergehenden Charge) und wieder zurück nach 87 gepumpt. Für je 1000 kg  $\text{ThO}_2$ -Einsatz = 6 t Schlamm wird dreimal

200794

angemaischt. Von der Kohlensäure-Suspension wird Probe genommen und der Gesamt-Thoriumgehalt ermittelt. In Bottich 78 ist inzwischen  $1/3$  der Mutterlauge (ca. 4-500m) eingerechnet worden. Man werden gleichzeitig ca. 1000 Liter Schwefelsäure und die Kohlensäure-Suspension aus Bottich 87 zu opumpt. Nach dem Ausen des Kohlensäures wird ca. 500 kg Chlorkalium (als 100% KCl gerechnet) hinzugegeben und mindestens  $1/2$  Stunde gerührt. Ist alles  $\text{FeO}_2$  in Bodenkörper, wird auf der Presse 30 von der Mutterlauge getrennt. Nach kursem Trocknen (ca.  $1/2$  Stunde) wird der Presseninhalt in die untere Presse 30 stehende Kutsche 22 gebracht, in die zuvor 3 obere Hydronatron-Waschwasser aus Bottich 86 und 10 - 11 ds Soda gegeben worden waren. Nach dem Aufheizen auf ca.  $70^\circ \text{C}$  wird geprüft, ob alles Eisen aus der Doppelsäurelösung heraus ist. Ist dieser Punkt erreicht, wird durch eine Hälfte der Presse 29 der Meißnergehalt nach Bottich 81 gepumpt. Eine der 1000 kg  $\text{ThO}_2$ -Charge ergibt 5 bis 6 halbe Pressen und 2 bis 3 Kationen. In Bottich 81 wird neutralisiert bis  $\text{pH} = 7,0 - 7,2$  und zwar neuerdings mit feinverteilter konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur der Lösung von ca.  $38^\circ \text{C}$ . Nach der vollständigen Ausfällung des Thoriums wird das Produkt auf den Pressen 27 und 28 von der Mutterlauge getrennt. Diese fließt nach Bottich 87 und wird zum neuen Ansatz verwendet. Die ersten stark sulfidhaltigen Waschwasseranteile werden in Bottich 86 gespeichert und zum Ansetzen der Sodulösung in Kutsche 22 benutzt. Der Rest des Waschwassers läuft in den Kanal. Die Waschzeit der Produktpressen beträgt ca. 4 Stunden. Es wird so lange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser mit salzsaurem Chlorbariumlösung keinen Niederschlag mehr gibt. Das fertige Produkt wird in Holzfasser gebracht, gepreßt, gewogen und im Bau 402 sofort wieder gelöst. Die Eisenendflauge wird im Bau 417 mit gebranntem Kalk bis  $\text{pH} = 5,2$  neutralisiert, der Eisenschlamm abgetrennt und die noch 1 - 2 g Kobalt im Liter enthaltende Lauge im Klärbecken restgefällt. Der Inhalt von Presse 29 wird jeweils in die neue Charge gegeben.

#### D. Produktionsmöglichkeit.

Bei dem beschriebenen Arbeitsgang ist es möglich, eine Charge von 1000 kg  $\text{ThO}_2$  in 24 Stunden durchzusetzen. Da bei der jetzigen Produktion von monatlich 30 Kubeln Kontakt arbeitstäglich ca. 150 - 200 kg  $\text{ThO}_2$  anfallen, reicht die Apparatur für eine fünffache Produktion. Ein Neubau oder Umbau der Thorium-Regeneration dürfte sich daher mß. erübrigen.

#### E. Bilanzversuche.

Die Aufstellung einer Bilanz für die Charge 6 ergab folgendes Bild:

Einsetz: 22,5 obm Eisen-Thoriumschlamm-Suspension mit  
804 kg  $\text{ThO}_2$ .

Erhalten wurden:

2271 kg Hydrocarbonat feucht mit 29,9% $\text{ThO}_2$	= 720 kg $\text{ThO}_2$
618 kg 2. Schlamm mit 20,7% $\text{ThO}_2$	= 128 kg "

d.h. es wurden 54 kg  $\text{ThO}_2$  mehr gefunden wie eingesetzt waren. Der Mehrbetrag liegt wahrscheinlich in Analysefehlern.

Die Eisendehlange enthielt  $\text{ThO}_2$  nur noch in Spuren. (0 - 0,3 g  $\text{ThO}_2$ /Liter). Die Bilanz der Chargen 5, 6 und 7 ergab ein Mehr auf der Ausbringenseite von 83 kg  $\text{ThO}_2$ .

Das Regenerierverfahren ist von dem Unterszeichneten in Schwarzhöhe nun soweit durchgebildet worden, dass die Meister und Vorarbeiter in der Lage sind, die Arbeitsgänge allein durchzuführen.

Oberhausen-Holten, den 19. Dezember 1934.  
RB Abt. BVA Bu/Op.

00000

~~00000~~

Herrn Prof. Martin.

Betr.: Thorium-Regenerierversuche in Schwarschleide.

Die Regenerierversuche des Thoriums aus dem Vorfällungsschlamm wurden in Schwarschleide im Bau 403 nach den von dem Unterzeichneten ausgearbeiteten Verfahren durchgeführt:

Der Vorfällungsschlamm wird nach dieser Arbeitsweise in Schwefelsäure und einer aus dem Betrieb fallenden, in Kreislauf geführten, Alkalisulfate enthaltenden, Neutrallauge gelöst. Das Thorium wird mit Chlor-Kalium als Thorium-Kalium-Sulfat-Doppelsalz ausgefällt. Die Trennung dieses Salzes von der alles Eisen in Lösung enthaltenden Mutterlauge erfolgt durch Filterpressen. Das Doppelsalz wird in überschüssiger Soda gelöst, wobei das in der unhaftenden Lauge noch enthaltene Eisen und das dem Kalium-Thorium-Sulfat beigeunte Kobalt als Hydroxyd ausfallen. Bei  $60^{\circ} \text{C}$  ist auch das kolloid gelöste Eisen nicht mehr in Lösung beständig und geht in den Niederschlag. Von diesem wird die eisenfreie Thorium-Natrium-Doppelkarbonatlösung abgepresst und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Das Thorium fällt als Hydrokarbonat aus und wird auf Pressen möglichst sulfatfrei gewaschen.

Diese einfache Arbeitsweise erlaubte die Durchführung in der im Bau 403 vorhandenen Apparatur ohne Umbauen. Die Verbindung zwischen den Rührwerkabottichen und den Pressen bzw. Pumpen wurde mit Gummischläuchen durchgeführt. Der Eisen-Thorium-Schlamm wurde einerseits vom Erdgeschoss auf den zweiten Boden über dem Lösebottich hochgezogen. Die Schwefelsäure wurde zunächst in Ballons über die Treppen hochgetragen, im weiteren Verlauf der Versuche durch eine provisorisch aufgestellte kleine eiserne Pumpe gefördert. Da die Anlieferung des für die Ausfällung notwendigen Chlor-Kaliums sich an einige Tage verzögerte, wurden die ersten beiden Regenerierver-

20797

0816

suche mit Kali-Düngesalz 40% (ca. 65% KCl) gefahren. Auch mit diesem niedrigprozentigen Salz wurde das Thorium soweit aus der Schwefelsäurelösung ausgefällt, dass der Nachweis mit Oxalsäure negativ war. Das Abpressen des Thorium-Kalium-Sulfats ging sehr glatt, wenn der Druck genügend hoch war (ca. 2 atü). Das abgepresste Doppelsulfat war nach halbstündigem Ausblasen mit Freuluft sehr trocken und liess sich gut transportieren. Auch das Lösen in Soda ging einwandfrei vorstatten. Im Gegensatz zu den Versuchen in Oranienburg wurde hier so gefahren, dass schon während des Lösens die Sodablösung mit Dampf <sup>beheizt</sup> überhitzt wurde. Wenn in Oranienburg beim nachträglichen Aufheizen eine Temperatur von 90° C erforderlich war, um das kolloid gelaste Eisen auszufällen, genügte hier bereits 60°. Durch diese, an 30° niedrigeren Temperatur werden die Holzbottiche und die Holzpressen weniger stark beansprucht.

Die zum Neutralisieren der Doppelkarbonat-Lösung erforderliche verdünnte Schwefelsäure wurde in einem Holzbottich hergestellt, der vorher Rohlösung enthalten hatte. Aus dem Holz löste die Schwefelsäure Kobalt und Eisen heraus sodass der Eisengehalt der verdünnten Säure das Produkt der ersten Charge auf 0,2 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/100 ThO<sub>2</sub> brachte. Beim zweiten Versuch wurde ein anderer Bottich benutzt, in dem vorher eisenfreie Lösung enthalten war. Hierbei fiel das Hydrokarbonat mit 0,1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/100 ThO<sub>2</sub> an. Der Kieselsäuregehalt der Regenerate liegt bei 0,08% SiO<sub>2</sub>/100 ThO<sub>2</sub> gegen ca. 1% bei den nach dem Auer-Verfahren hergestellten Produkten

Die Neutralisation der Eisen-Endlauge bereitet keine Schwierigkeiten. Mit Staubkalk wurde die Eisenlauge bis zu einem pH-Wert von 5,2 verrührt. Auf 1000 Thorium waren hier ungefähr eine t gebrannter Kalk erforderlich. Der Eisen-Kalkschlamm wird abgepresst und auf Halde gefahren. Die Presslauge enthält noch 0,44 g Co/Ltr. Selbst, das mit Soda oder Natronlauge ausgefällt werden kann. Da der Rest des Kobalts bereits bei der Auflösung des Doppelsulfats in überschüssiger Soda als Schlamm anfällt und sich dort

Durchschrift

anreichert, gelingt es, das genannte in Vorfällungsschlamm noch enthaltene Kobalt (ca. 3% bezogen auf  $\text{ThO}_2$ ) wiederzugewinnen.

Die überschläglich ermittelten Selbstkosten geben ungefähr folgendes Bild:

Der Materialbedarf, den wir in unserem Bericht von 22.10.1938 mit ca. 0,50 RM/kg  $\text{ThO}_2$  angegeben haben, wird diese Summe nicht übersteigen. Da bei dem Anfahrversuch infolge des Fehlens der im Kreislauf geführten Neutrallauge Natrium-Sulfat eingesetzt werden musste, lag der Materialverbrauch bei 0,67 RM/kg  $\text{ThO}_2$ . Die Löhne wurden bei dem Versuchsbetrieb mit ca. 0,40 RM/kg  $\text{ThO}_2$  ermittelt, sodass der Gesamtgestehungspreis je kg regeneriertes  $\text{ThO}_2$  RM 2,- kaum erreichen dürfte.

Für den laufenden Regenerierbetrieb erübrigt sich der Bau einer besonderen Station, da die Apparatur im Bau 403 vollständig ausreicht. Nach Mitteilung von Herrn Dr. Klein ist mit einem Anfall von ca. 300 kg  $\text{ThO}_2$  je Tag zu rechnen, sodass für das Auflösen und Ausfüllen ein Bottich genügt. Zweckmäßigerweise würde dieser Bottich unter die Vorfällungsschlammpressen gesetzt. Für das Abpressen des Doppelsulfats wären zweckmäßigerweise zwei Filterpressen vorzusehen. Unter diese wiederum ein Bottich für die Sodauflösung. Für die Trennung der Doppelkarbonat-Lösung von dem Kobalt-Eisenschlamm genügt eine halbe Presse, da auf 1000 kg  $\text{ThO}_2$  nur ca. 300 kg dieses Schlammes anfallen. Für die Neutralisation genügt wiederum ein Bottich. Zum Abpressen des Hydrokarbonats sind zwei Pressen vorzusehen, da die Waschzeiten sich über mehrere Stunden erstrecken. Schliesslich ist noch ein Bottich für die Kalkung der Eisendlauge bereitzustellen. Für die Abtrennung dieses Eisenschlammes genügt eine Presse.

Für die Füllung der Pressen werden vier Pumpen benötigt. Die Schwefelsäure wird am besten vom Kesselwagen in einen eisernen Lagerbehälter abgelassen und von dort aus mittels Pressluft durch eine korrosionsbeständige Leitung

An die Verbrauchsstellen befördert. Zur Herstellung der verdünnten Neutralisierensäure dürfte sich am besten ein mit säurefestem Material ausgekleidetes Gefäss eignen.

Die Lage der Katorfabrik in Ruhland gestaltet sich also hinsichtlich der Thorium-Regenerierung nunmehr wie folgt:

a) Vorräte und täglicher Thorium-Anfall.

Da bisher einerseits in Ruhland nur reiner Thorium-Kontakt, andererseits aber kein Thorium regeneriert wurde, so haben sich dort sehr grosse Mengen von Thoriumschlamm angehäuft. Zur Erläuterung sei mitgeteilt, dass in dem Bau 403 das ganze Erdgeschoss mit Eisen-Thorium-Schlamm belegt ist. Die Vorräte an greifbarem Thorium andererseits waren vollständig erschöpft bis auf eine letzte Lieferung von Holten in Höhe von 5 t. Da täglich bei laufendem Betrieb ca. 300 kg Thorium verbraucht werden, so war also hinsichtlich der Thorium-Regeneration eine zwingende Notlage zur sofortigen Abhilfe eingetreten.

b) Verfahrensweise.

Das von uns vorgeschlagene Verfahren ist nunmehr an zwei Stellen unabhängig voneinander im Grossbetrieb geprüft und als brauchbar ermittelt worden. Wesentliche Änderungen sind in Ruhland nicht vorgenommen worden.

Damit steht fest, dass wir der Erbag ein betriebsfertiges Verfahren für die Thorium-Regeneration in einem für die dortige Katorfabrik entscheidenden Zeitpunkt übergeben haben.

c) Apparatur.

Die Einrichtungen, welche in dem Bau 403 vorhanden sind, sind mit einem solchen Überschuss an Leistungsfähigkeit hinsichtlich Bottichen, Pressen usw. bemessen, dass für die Thorium-Regeneration alles Erforderliche abgetrennt werden kann, ohne die übrigen Arbeitsgänge zu stören. Die vorstehend kurz geschilderten Änderungen sind nur von geringem Umfang. Jedenfalls sind Neuananschaffungen



oder grössere Umbauten nicht erforderlich.

d) Kosten des Verfahrens.

Wie vorstehend ausgeführt, wird die Thorium-Regeneration nach dem von uns ausgearbeiteten Verfahren in Ruhland, einschliesslich Materialbedarf, Löhne und Unkosten, RM 2,- je kg regeneriertes  $\text{ThO}_2$  kaum erreichen. Dabei betrug bei dem Grossversuch bei Auer die Ausbeute 95-96% (in Ruhland konnte die Ausbeute bisher noch nicht ermittelt werden).

Zum Vergleich sei darauf hingewiesen, dass Auer für das regenerierte Thorium nach demselben Verfahren, einen Preis von RM 4,50 je kg  $\text{ThO}_2$ , also mehr als das Doppelte, verlangt hat.

gez.: Ree

*H. Richter*

Ddr.: Hg,  
W,  
Fi,  
Gr,  
Lb.