

Oranienburg, den 2. November 1938  
Dr. A./Gr.

0833

00813



Thorium

Aktennotiz

zu einer Besprechung zwischen Herrn Dr. Böhner, Ruhrchemie-Kolten einerseits und Herrn Dr. Ihwe und Herrn Dr. Arndt, Amer-Oranienburg, andererseits.

Herr Dr. Böhner kam am Montag, d. 24.10.38. zu uns, um Versuche über die Aufarbeitung des Thoriumschlammes bei uns anzustellen. In der Annahme, daß das von der Ruhrchemie vorgeschlagene Verfahren ausgeführt werden sollte, waren unsere Apparaturen daraufhin eingerichtet worden. Herr Dr. Böhner teilte uns bei seiner Ankunft jedoch mit das in der Anlage niedergeschriebene verbesserte Sulfatverfahren der Ruhrchemie vom 22.10.38. mit. Dieses Verfahren bedingte Umstellung unserer Apparatur, was andererseits dazu führte, daß wir erst am zweiten Tage zur praktischen Durchführung des verbesserten Sulfatverfahrens kamen.

Es sind im Ganzen drei Versuche angesetzt worden:

- 1) Verarbeitung des vorgereinigten Thoriumschlammes der Erzbag.
- 2) Thoriumschlamm aus Waggon VI (Nr. 46006).
- 3) ein grösserer Ansatz von Thoriumschlamm aus dem Waggon VIII. (24420).

Bevor wir den Arbeitsgang des verbesserten Sulfatverfahrens näher beschreiben, erwähnen wir, daß wir verschiedene Schwächen in unseren Apparaturen fanden wie Undichtigkeit der Bottiche, Unreinheiten in der Filterpresse, schlechtes Funktionieren unserer Pumpe, notwendige Arbeiten seitens unserer Werkstatt für die Anstellung der Nutschen. Diese Fehler in unserer Apparatur sind grösstenteils dadurch bedingt, daß es sich um alte Aggregate handelt, die durch die Dringlichkeit der Arbeitsnotwendigkeit zusammengesucht werden mussten.

Das Verfahren selbst sieht für den Arbeitsbeginn eine Neutral-Lauge vor. Diese Neutral-Lauge wurde bei den ersten beiden Versuchen dadurch hergestellt, daß die notwendige Natriumsulfat-

Menge in Wasser gelöst wurde. Die Natriumsulfatlösung wurde mit Schwefelsäure 60% angeäuert, und in diese saure Natriumsulfatlösung wurden 700 kg Eisenthorienschlamm eingetragen. Die Lösung des Eisenthorienschlammes ging glatt von statten. Nach beendetem Lösen des Schlammes wurden 100 kg Chlorkalium eingetragen. Zur Anwendung kam ein Chlorkalium 98%ig. Herr Dr. Büchner schlägt für die weitere Verarbeitung vor, ein Chlorkalium mit 50-54% K<sub>2</sub>O, möglichst kristallisiert, zu verwenden.

Die Vollständigkeit der Thoriumsulfatfällung wird jeweils analytisch geprüft. Wird in der Eisen-Endlauge kein Thorium gefunden (in praxi ist diese Eisenlauge stets thoriumfrei), wird die Eisen-Endlauge von dem ausgefallenen Thoriumkaliumsulfat getrennt. Wir haben versucht, die Trennung der Lauge durch Zentrifugieren zu erreichen, was bei uns in so fern Schwierigkeiten machte, als es nicht möglich war, die Zentrifuge gleichmäßig zu füllen. Wir gingen daher dazu über, dieses Thoriumkaliumsulfat abzumtschen. Das Abumtschen des Doppelsalzes geht auch nicht glatt vor sich, da infolge der schlechten Filtration der Eisen-Endlauge die Arbeit eine langwierige wird.

Herr Dr. Büchner hat in Holten beim ersten Sulfatverfahren dieses Thoriumkaliumsulfate auf Pressen abgetrennt. Wir sind entschlossen, bei der Aufnahme der Großfabrikation ebenfalls das Kaliumthoriumsulfat auf Pressen zu trennen. Wünschenswert ist hierbei, daß die Rahmen der Presse stark genug sind, um einen dicken Filterkuchen zu erhalten. Ferner ist es ratsam, die Restlauge aus dem Kuchen durch Abdrücken mit Pressluft zu entfernen. Die Abgepresste Eisen-Endlauge wird bei uns wie bisher gekalkt. Die Menge des erhaltenen Thoriumkaliumsulfats ist ca. 6 mal so groß wie der Thoriumgehalt des Eisenthorienschlammes.

Das Doppelsalz wird nunmehr in Sodalösung gelöst. In diesem Fall werden in 1,5 cbm Wasser 300 kg Soda für je 100 kg ThO<sub>2</sub> im Schlamm gelöst. In diese Sodalösung wird das Doppelsalz eingetragen. Das Lösen des Doppelsalzes geht glatt und schnell

vor sich. Um die mitgehende organische Substanz und Kolloidstoffe zu entfernen, wird vorgeschlagen, zu dieser Lösung Aktivkohle zuzusetzen. In Oranienburg war es nicht möglich, die beste Aktivkohle in der Kürze der Zeit zu erlangen. Herr Dr. Büchner hat sich bereit erklärt, in Holten mit verschiedenen anspruchsvollen Kohlemustern Versuche anzustellen, um uns die beste Kohlensorte für die Reinigung der Lösung vorzuschlagen.

Die Doppelkarbonatlösung wird nun auf  $90^{\circ}$  erhitzt. Dabei scheidet sich ein in Soda unlöslicher Eisenthorienschlamm aus. Die heiße Lösung wird zunächst im Laboratorium nach Filtrierung durch einfaches Aufkochen auf Eisenfreiheit geprüft. Fällt in der Probe kein Eisen mehr aus, wird die Doppelkarbonatlösung auf einer Filterpresse filtriert. Der bei der Filtration zurückbleibende, in Soda unlösliche Eisenthorienschlamm wird bei der nächsten Charge mit dem neu anzusetzenden Eisenthorienschlamm in der sauren Natriumsulfatlösung gelöst. Herr Dr. Büchner macht hier darauf aufmerksam, daß es möglich sein kann, daß in diesem in Soda unlöslichem Eisenthorienschlamm durch mehrfachen Umlauf Kobalt sich anreichert. Sollte dies der Fall sein, so schlägt Herr Dr. Büchner vor, nach 4 oder 5 Chargen diesen Schlamm der Kator-Fabrik in Holten bzw. Schwarzeheide zurückzuliefern.

Die noch heiße filtrierte Doppelkarbonatlösung wird nunmehr mit Schwefelsäure neutralisiert. Bei unserem ersten Versuch haben wir feststellen müssen, daß wir erhebliche Mengen von Eisen wieder in die Lösung hereinkommen, und zwar durch die 60iger Schwefelsäure, die 80 g Eisen in 100 kg enthält. Für den zweiten Ansatz, der mit dem schlechten Brabag-Schlamm aus Waggon VI (Nr. 46006) angesetzt wurde, der bis zu diesem Punkt genau so verlief wie der erste Ansatz, wurde 66iger Schwefelsäure zur Neutralisation der Doppelkarbonatlösung verwendet. Herr Dr. Büchner machte zwar bei diesem Arbeitsgang darauf aufmerksam, daß bei seinen Versuchen verdünnte Säure angewandt wurde. Wir haben beobachten können, daß beim Zufließen der konzentrierten Schwefelsäure eine schlechte Verteilung der Schwefelsäure in der Lösung stattfand.

Das ausgefallene Thoriumhydrokarbonat wurde nun abgepresst und mit warmem Havelwasser gewaschen. Nachdem wir die Presse 10 Stunden waschen liessen und wir im Waschwasser keine SO<sub>3</sub> mehr nachweisen konnten, wurde der Filterkuchen geprüft. Wir fanden einmal 15 % und einmal 18 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> darin. Wir hatten auch gleich die Lösung hierfür, die darin bestand, daß beim Neutralisieren der Doppelkarbonatlösung mit konzentrierter Schwefelsäure sofort das Thoriumsulfat ausfällt.

Bei dem noch laufenden Großversuch, bei dem 500 kg ThO<sub>2</sub> angesetzt worden sind, wird die Neutralisation der Doppelkarbonatlösung mit 50%iger Schwefelsäure, die über eine Verteilungsrinne in die Bottiche geführt wird, vorgenommen.

Das mit dem hohen Schwefelsäuregehalt erhaltene Thoriumhydrokarbonat aus dem ersten und zweiten Versuch wurde nochmals aufgeschlämmt und mit Soda bei  $p_H = 7$  umgekocht, danach abgepresst und mit warmem Wasser gewaschen. Das jetzige Hydrokarbonat wurde tatsächlich SO<sub>3</sub>-frei auf der Presse gewaschen. Der Eisengehalt dieser Probe betrug 0,16% auf ThO<sub>2</sub>, wovon 0,06% Eisensukzinsäure auf die eisenhaltige Schwefelsäure geschoben werden müssen.

Die Neutralisation der Doppelkarbonatlösung wird bis zu  $p_H = 5,8$  geführt. Als Neutralisationsäure schlägt Herr Dr. Büchner vor, 60iger Kammer Säure zu verwenden.

Die bei dem Pressen des ausgefallenen Thoriumhydrokarbonats anfallende Neutralalauge wird gesondert aufgefangen und für den nächsten Ansatz verwendet, während der erste Teil der Waschwasser für die Herstellung der Sodablösung mit benutzt werden kann. Auf diese Weise gelingt es, den K<sub>2</sub>O-Bedarf auf 50% zu reduzieren. Wir müssen uns jedoch vorbehalten, daß wir einen Spielraum von 10% Kaliumchlorid zu den von Herrn Dr. Büchner in dem Verfahren angegebenen Proz. behal-  
ten.

In Oranienburg besteht die Ansicht, daß das verbesserte Sulfatverfahren für uns durchführbar ist, jedoch können wir uns noch nicht festlegen, welche Ausbeute an Thorinoxid zu erwarten ist. Voraussichtlich wird die Ausbeute zwischen 95 und 98% liegen,

Jedoch schlagen wir von uns aus vor, zunächst eine größere Menge Schlamm zu verarbeiten (ca. 5 t  $\text{ThO}_2$ ), um genaue Ausbeutewerte angeben zu können.

Mehrfache Besprechungen haben keinen Weg gezeigt, wie man eine einfache Möglichkeit finden könnte, die Thoriummenge zu bestimmen, die in den Prozess eingeführt wird. Wir schlagen wiederum vor, die Anfarbeitung der oben genannten Eisenthoriumschlamm-Menge abzuwarten, um dann eine Vergleichsmöglichkeit zu haben zwischen dem ein- und ausgebrachten  $\text{ThO}_2$  (auf Grund der Versand-Analysen des Schlammes und der Analysen des Fertigpräparates).

*Thom* *Lein*

12

- 1 x Ruhrchemie, Oberhausen-Kolten
- 1 x Brabag, Schwarheide
- 1 x Herrn Dr. Buchner
- 1 x Herrn Prof. Quasebart
- 1 x Herrn Prok. Maier
- 1 x s.d.A.

838

Fa.

Ruhrchemie

OBERHAUSEN - Holten

Erdenfabrik Dr.I./Gr.

2. November 1938

Eisenthoriumschlamm-Ansarbeitung.

Nachdem von Ihnen erklärt wurde, daß auf Grund Ihrer katalytischen Vorversuche nur ein Thoriumregenerat mit möglichst Eisenfreiheit, also ca. 0,1 %  $Fe_2O_3$ , gebraucht werden könne, ergeben sich folgende Fragen:

- 1) Kann die Brabag die am gelieferten 5 to Regenerat verwenden?
- 2) Was soll mit den bei uns liegenden fertiggestellten ca. 6 to Regenerat geschahen? Wenn sie bei Ihnen nicht anderweitig verwendet werden können, wäre die Frage zu klären, wer sie ansarbeiten soll. Herr Dr. Buchner schlägt vor, sie nach dem neuen Ruhrchemie-Verfahren ansarbeiten. Es würden naturgemäß dabei Kosten entstehen, über deren Höhe eine Vereinbarung zu treffen wäre, falls die Ansarbeitung bei Auer vorgenommen werden soll.
- 3) Es wäre zu klären, ob auch weiterhin mit der Notwendigkeit einer täglich Regeneration von ca. 6-700 kg  $ThO_2$  zu rechnen ist.
- 4) Wird die Ruhrchemie bzw. die Brabag in Zukunft eine der 5 to-Sendung entsprechende Ware mit ungefähr 15%  $ThO_2$  auch weiter zur Verfügung stellen können? Es hat sich nämlich bei der Ansarbeitung nach dem Auer-Verfahren gezeigt, daß die in wechselnder Menge darin enthaltene Kieselsäure bei der Verarbeitung ganz erhebliche Schwierigkeiten ver-

ursacht, die ein Ankommen mit den früher vereinbarten Preisen in Frage stellen.

Sobald eine größere Menge Thorregenerat nach dem verbesserten Verfahren aufgearbeitet ist, werden wir eine neue Preiskalkulation unterbreiten, die dann erneut diskutiert werden müsste, wobei bezüglich der Qualitätsforderung auch noch einige Änderungen eingefügt werden müssten.

- 1) Laut Vertrag sollen wir ein Thorregenerat frei von organischen Verunreinigungen liefern. Dieser Passus müsste eingeschränkt werden dahin: "Frei von organischen Verunreinigungen, soweit es mit dem uns bekannt gegebenen Verfahren möglich ist".
- 2) Der Eisengehalt soll tunlichst unter 0,1 %  $Fe_2O_3$ , bezogen auf  $ThO_2$ , gesenkt werden.
- 3) Zulässiger  $SO_3$ -Gehalt unter 0,3 %.

Die bei den Besprechungen in Holten bzw. bei der Brabag festgelegten Normen für die Probenahme des Eisenthoriumschlammes müssten insofern eine Änderung erfahren, als zu Punkt 2 der Brabag-Analysenmethode es uns zweckmäßig erscheint, in Zukunft nach dem Vorschlag von Herrn Dr. Röhlen getrockneten Eisenthoriumschlamm auf Basis der Jodat-Methode zu analysieren. Wir haben gesehen, daß die wechselnden Kieselsäure-Mengen und sonstigen Verunreinigungen der Eisenthorium-Masse zu falschen Werten führen.

Zu Passus 2 der Analysenvereinbarung der Brabag ist zu sagen, daß nach Einführung des neuen Ruhrchemie-Verfahrens hier eine erneute Rücksprache mit den Herren der Brabag zweckmäßig erscheint, soweit nur Lieferung von Brabag-Schlamm an uns in Frage kommt.

Wir bitten Sie, zu diesen sich in Vorliegenden ergebenden Fragen Stellung zu nehmen und uns Ihre Ansicht möglichst bald mitzuteilen.

1 Aktennotiz

1 x Brabag, Schwarzheide  
 1 x Herrn Dr. Büchner  
 1 x Herrn Prof. Quasebart  
 1 x Herrn Prok. Maier  
 1 x s.d.A.

Mit Deutschen Gruß!  
 AUERGESELLSCHAFT  
 AKTIENGESELLSCHAFT  
 WERKE ORANIENBURG  
 L.A.

*Mu* *Herrn*