

DEUTSCHES REICH



AUSGEGEBEN AM
26. JULI 1940

REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

№ 694 152
KLASSE 40a GRUPPE 5

R 101219 VI/40a

Ernst Froelcke in Dinslaken, Niederrhein,
Robert Lüben in Oberhausen, Rheinl.,
Dr. Karl Meyer in Schwarzheide über Rubland, Lausitz,
und Dr. Paul Schaller in Oberhausen-Sterkrade
sind als Erfinder genannt worden.

Rührchemie Akt.-Ges. in Oberhausen-Holten

**Verfahren zur Abtrennung von Thorium aus Thorium neben Eisen enthaltenden Stoffen,
insbesondere aus durch Fällung erhaltenen Eisen-Thorium-Schlämmen**

Patentiert im Deutschen Reich vom 8. Januar 1938 ab
Patenterteilung bekanntgemacht am 27. Juni 1940

Gemäß § 2 Abs. 2 der Verordnung vom 28. April 1938 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Land Österreich erstrecken soll

Aus Stoffen, die Thorium neben Eisen enthalten, ist eine Abtrennung des Thoriums nur mit besonderen Schwierigkeiten durchzuführen. Derartige Gemische fallen beispielsweise bei der Behandlung von Thorium neben Eisen enthaltenden Lösungen mit Alkalien an. Eine solche Behandlung erweist sich als erforderlich bei der Verarbeitung von Lösungen, die durch Behandlung von ausgebrauchten Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung erhalten werden und neben Kobalt und Thorium noch Eisen enthalten, das in die Lösung aus der als Trägermasse verwandten Kieselgur übergegangen ist. Werden solche Lösungen vor-

sichtig mit Alkalien versetzt, so fällt das Thorium zunächst mit dem Eisen aus. Eine Gewinnung des Thoriums aus diesen Eisen-Thorium-Schlämmen durch direkte Behandlung mit Sodalaugelose ist nicht möglich, da auch bei langdauernder Einwirkung von starker Sodalaugelose noch der größte Teil ungelöst bleibt.

Es wurde nun erkannt, daß die Wieder-gewinnung des Thoriums aus den Stoffen, die Thorium neben Eisen enthalten, besonders aus durch Fällung erhaltenen Eisen-Thorium-Schlämmen, durchgeführt werden kann, wenn der Schlamm hierfür zunächst in eine saure

Lösung übergeführt wird, wozu Salpetersäure, Schwefelsäure; Salzsäure sowie alle übrigen lösliche Salze liefernden Säuren benutzt werden können. Überraschenderweise gelingt es, den größten Teil des Thoriums in eisenfreier Form dadurch in Lösung zu halten, daß die Lösung der beiden Elemente mit einer Lösung von überschüssigem Alkalicarbonat, beispielsweise Soda, die zweckmäßig im Verhältnis 1:4 bis 1:8, berechnet auf das in der Lösung enthaltene Thoriumoxyd, versetzt ist; wobei das Eisen in Form des Hydroxyds ausgefällt wird. Zweckmäßig werden bei dieser Fällung schwach erhöhte Temperaturen, beispielsweise solche von 40 bis 50°, angewandt, um mit Sicherheit ein Auskristallisieren des gebildeten Natrium-Thorium-Doppelsalzes auszuschließen. Die Gewinnung des Thoriums aus der eisenfreien Natrium-Thorium-Carbonat-Lösung kann alsdann durch Verkochen der mit Wasser und etwas Natronlauge verdünnten Lösung erfolgen, wobei das Thoriumsalz in der Siedehitze quantitativ zu Hydrocarbonat hydrolysiert wird.

Auf die angegebene Weise gelingt bereits die Abtrennung von etwa 90% des Thoriums in eisenfreier Form. Mit Hilfe des Verfahrens können aber auch die restlichen Mengen des Thoriums vom Eisen abgetrennt werden. Hierfür wird der ausgefallene Niederschlag, bestehend aus Eisenhydroxyd und dem restlichen Thorium, in Säure gelöst und die erhaltene Lösung mit der gleichen Menge Soda, bezogen auf das ursprünglich vorhandene Thoriumoxyd, versetzt, wobei zur möglichst völligen Abtrennung des Thoriums vom Eisen zweckmäßig in größerer Nähe des Siedepunktes der Lösung liegende Temperaturen, z. B. von 80 bis 90°, angewandt werden. Hierbei verbleibt praktisch die gesamte Menge des noch vorhandenen Thoriums in Lösung. Das ausgefallene Eisenhydroxyd enthält im allgemeinen nur noch etwa 0,5% des ursprünglich im Eisen-Thorium-Schlamm enthaltenen Thoriumoxyds, das gegebenenfalls durch nochmalige Lösung und Fällung gewonnen werden kann.

Als besonders vorteilhafte Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens hat sich die Arbeitsweise ergeben, die Alkali-Thorium-Doppelcarbonat-Lösung, die durch Zugabe von Alkalicarbonat zu der sauren Lösung der zweiten Stufe erhalten wird, gegebenenfalls nach Vereinigung mit der als Waschlauge verwandten Alkali-Carbonat-Lösung zur Fällung des Eisens in der sauren Lösung der ersten Stufe zu benutzen. Von besonderer Bedeutung ist neben der restlosen Wiedergewinnung des Thoriums die vollständige Ausschließung schädlicher und schwer verarbeitbarer Nebenprodukte. Das gleichzeitig erzeugte Eisen-

hydroxyd kann im Laufe der Benzinsynthese zu der Feinreinigung des Synthesegases Verwendung finden.

Das erfindungsgemäße Verfahren sei an einem Beispiel erläutert.

Beispiel

Aus Eisen-Thorium-Schlamm, die als Vorfällung bei der Behandlung von sauren Lösungen ausgebrauchter Kobalt-Thorium-Kieselgur-Katalysatoren für die Kohlenoxydhydrierung mit Alkalicarbonaten erhalten sind und in denen Thorium und Eisen annähernd im Verhältnis 1:3 enthalten sind, wird durch Behandlung mit Salpetersäure eine Lösung hergestellt, die im Liter 66 g ThO_2 und 27 g Fe_2O_3 aufweist. Zur Ausfällung des Eisens aus dieser Lösung wird eine Sodalmenge benutzt, die 150 g/l enthält. Auf 1 Teil ThO_2 in der zu fällenden Lösung werden 6 Teile wasserfreie Soda zur Anwendung gebracht. Nach Ausfällung mit anschließendem 1/4 stündigem Rühren und Auswaschen des Niederschlages mit 20% der zur Lösung gegebenen Sodamenge sind in den vereinigten Flüssigkeiten 91% der Gesamtmenge des Thoriumoxyds enthalten, während in der Fällung 9% ThO_2 verbleiben. Die Fällung wird in Salpetersäure gelöst und die Lösung mit der gleichen Menge Soda wie in der ersten Stufe versetzt. An die bei 75° stattfindende Fällung wird gleichfalls eine Rührzeit von 1/4 Stunde angeschlossen, worauf der abfiltrierte Niederschlag mit einer Sodalmenge von 100 g/l bis zur Thoriumfreiheit des Filtrats gewaschen wird. Auf diese Weise gelingt eine so weitgehende Abtrennung des Thoriums vom Eisen, daß in der Fällung der zweiten Stufe nur noch 0,4% der ins Verfahren eingebrachten Thoriummenge enthalten sind. Es wurden somit insgesamt 99,6% des gesamten Thoriumoxyds in Lösung gebracht. Die in der zweiten Stufe erhaltene Natrium-Thorium-Doppelcarbonat-Lösung wird zur Ausfällung des Eisens in der ersten Stufe benutzt. Die hierbei erhaltene Lösung wird nach Abtrennung vom Niederschlag und nach Vereinigung mit der Waschsoda mit einer hinreichenden Menge von Wasser und etwas Natronlauge versetzt. Aus ihr wird durch Kochen das Thorium in Form von Thoriumhydrocarbonat zur Ausfällung gebracht, das in bekannter Weise aufgearbeitet wird. Das in den späteren Stufen erhaltene praktisch thoriumfreie Eisenhydroxyd wird nach Trocknung und entsprechender Aufarbeitung als Feinreinigungsmasse in der Herstellung von schwefelfreiem Synthesegas verwandt.

Es ist bekannt, daß Alkalicarbonate aus wäßrigen Thoriumlösungen unter Entwicklung von CO_2 ein basisches Salz fällen, das sich

nicht in wäßriger CO_2 löst. Weiter wird durch Natriumcarbonat aus Thoriumsalzlösungen Thoriumcarbonat gefällt. Dieses ist in kalter, konzentrierter Alkali-Carbonat-Lösung löslich, wird jedoch durch Kochen wieder vollständig gefällt. Diese Angaben mußten vermuten lassen, daß auch bei Zugabe von Natrium-Carbonat-Lösung zu einer Eisen und Thorium enthaltenden Lösung ein wesentlicher Teil des Thoriums in der Form des basischen Salzes mit ausgefällt würde, das auch mit einem noch so großen Überschuß von Sodalösung nicht wieder in Lösung gehen würde. Nach einem bekannten Verfahren wird die Trennung von Thorium, Titan und Zirkon einerseits und Eisen und den seltenen Erden andererseits dadurch vorgenommen, daß eine Lösung, die die genannten Metalle enthält, mit einer solchen Menge von Metaphosphorsäure oder Metaphosphaten versetzt wird, die praktisch zur Ausfällung der zunächst genannten Metalle in Form der Metaphosphate ausreicht. Hier wird also im Gegensatz zu dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Benutzung eines anderen Fällungsmittels eine Trennung in der Weise bewirkt, daß Thorium niedergeschlagen, Eisen jedoch in Lösung gehalten wird, während bei dem erfindungsgemäßen Verfahren gerade der umgekehrte Weg gewählt wird.

Der technische Fortschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dadurch nachgewiesen, daß die Gewinnung des Thoriums in reiner Form aus eisenhaltiger Lösung unter Vermeidung von Fällungsvorgängen und vor allem von kostspieligen Fällungsmitteln gelingt. Während nach dem bekannten Verfahren zunächst eine Ausfällung des Thoriums aus saurer Lösung mit Metaphosphaten oder Metaphosphorsäure vorgenommen werden muß,

das mittels Soda wieder in Lösung zu bringen ist, wird erfindungsgemäß sofort eine Sodalösung des Thoriums erhalten, aus der das Thorium in unmittelbar reiner Form durch Kochen abgetrennt wird.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Abtrennung von Thorium aus Thorium-neben-Eisen enthaltenden Stoffen, insbesondere aus durch Fällung erhaltenen Eisen-Thorium-Schlämmen, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisen und Thorium enthaltende Gemisch mit Säure behandelt und daß die erhaltene Lösung sodann mit überschüssigen Mengen Alkali-carbonat versetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die von der Fällung abgetrennte Alkali-Thorium-Doppelcarbonat-Lösung nach Verdünnen mit Wasser und etwas Natronlauge unter Erzeugung von Thoriumhydrocarbonat in der Siedehitze hydrolysiert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß der ausgefallte thoriumhaltige Niederschlag nochmals mittels einer geeigneten Säure in Lösung gebracht und die erhaltene Lösung dann mit annähernd der gleichen Alkali-carbonatmenge wie in der ersten Stufe behandelt wird, gegebenenfalls unter weiterer Wiederholung der Auflösung und Ausfällung.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Fällungsstufe bei Temperaturen von etwa 40 bis 50° und in den weiteren Fällungsstufen bei Temperaturen von etwa 80 bis 90° gearbeitet wird.