

R725

Verfahren zur Regenerierung von Thorium für die  
Kontakttherstellung aus Eisen-Thorium-Schlämmen,  
die bei der Aufarbeitung von gebrauchten Kontak-  
ten für die Kohlenoxydhydrierung anfallen.

Im Laufe der Aufarbeitung von thoriumhaltigen Kontakten für die Kohlenoxydhydrierung fallen im großen Maßstabe Eisen-Thorium-Schlämme an, die eine Herauslösung des wertvollen Thoriums notwendig machen. Die Eisen-Thorium-Schlämme werden durch Zugabe von Alkalien zu den Lösungen erhalten, die durch Behandlung der gebrauchten Kontakte mit Säuren gewonnen werden. Durch Zugabe von Alkalien zu diesen Lösungen werden nicht allein Eisen und Thorium ausgefällt. Mit ihnen wird gleichzeitig eine Reihe von Verunreinigungen niedergeschlagen, die aus den zur Herstellung der Kontakte dienenden Trägersubstanzen stammen, wie auch solche, die aus der Herstellung der neuen Kontakte bzw. der Aufarbeitung der gebrauchten Kontakte herrühren, wie Kupfer, Aluminium und Zink.

Es wurde gefunden, daß eine glatte Aufarbeitung der gebrauchten thoriumhaltigen Kontakte auf Thorium gelingt, wenn die Eisen-Thorium-Schlämme mit alkalibicarbonathaltigen Lösungen zwischen Raum- und Siedetemperatur behandelt werden. Die Behandlung kann entweder unter Verwendung von fertigem Bicarbonat oder auch von Carbonaten unter Zusatz von Kohlensäure erfolgen. Als Bicarbonate werden vornehmlich die Kalium-, Natrium- und Ammoniumverbindungen benutzt. Es ist zweckmäßig, daß die Lösungen neben Alkalibicarbonaten auch Alkalicarbonate enthalten. Je nach dem Wassergehalt des Schlammes können Pottasche, Soda oder Ammoncarbonat bzw. die entsprechenden Bicarbonate in fester oder gelöster Form verwandt werden.

Die Herauslösung des Thoriums aus den Eisen-Thorium-Schlämmen erfolgt praktisch vollständig. Die Lösungen weisen eine solche Reinheit auf, daß das aus ihnen durch Säurefällung erhaltene Thorium unmittelbar zur Herstellung neuer Kontakte verwandt werden kann. Die Wiedergewinnung des Thoriums durch Auflösung und Fällung erfolgt hierbei so vollständig, daß die Gesamtverluste unter 3 % bleiben und im allgemeinen nicht mehr als 1 % betragen. Die Ab-

scheidung des Thoriums aus den mit Bicarbonaten erhaltenen Lösungen kann sowohl durch gelöste starke Säuren wie Schwefelsäure oder Salpetersäure wie auch schwache Säuren wie Kohlensäure vorgenommen werden. Im letzten Falle kann man sowohl feste wie gasförmige Kohlensäure unter gewöhnlichem wie auch unter erhöhtem Druck verwenden. Bei der Fällung des Thoriums wird zweckmäßig mit einem pH von etwa 4 bis 6 in der Fällungslösung gearbeitet. Bei der Fällung mit  $\text{CO}_2$  wird vorzugsweise erhöhter Druck angewandt. Sie kann aber auch unter starker Kühlung ohne Druck erfolgen. Hierbei wird beispielsweise die Lösung unter einem Druck von etwa 10 at gesetzt und anschließend ohne Entspannung filtriert. Die filtrierte Lösung wird alsdann zur Wiedergewinnung der Kohlensäure auf Atmosphärendruck, vorzugsweise jedoch bis auf etwa 360 mm Hg, entspannt.

Infolge ihres hohen Reinheitsgrades kann die Bicarbonatlösung des Thoriums unmittelbar bei der Herstellung neuer Kontakte zur Ausfällung der katalytisch wirksamen Bestandteile, vornehmlich von Co und Ni, dienen, wobei je nach der Menge des benötigten Fällungsmittels eine Verschneidung mit verschieden konzentrierter Sodalösung erfolgen kann. Hierbei ergeben sich naturgemäß gegenüber den bisherigen Regenerationsverfahren des Thoriums aus Eisen-Thorium-Schlämmen besondere Vorteile, da nunmehr für die Herauslösung des Thoriums und die Gewinnung neuer Kontakte insgesamt nur zwei Arbeitgänge erforderlich sind.

Die Löslichkeit von Thorium-Sauerstoffverbindungen in Bicarbonatlösungen ist an sich bekannt. Es war jedoch nicht bekannt, daß eine glatte Abtrennung von Thoriumoxyd aus Eisen-Thorium-Schlämmen in genügender Reinheit möglich ist, die gleichzeitig eine Reihe von weiteren Verunreinigungen, wie Kupfer, Aluminium und Zink, enthalten. Es ist z.B. aus der Aufarbeitung von Calciumaluminatlösungen mit Kohlensäure und Alkalien bekannt, daß die entstehenden Lösungen neben  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{NaHCO}_3$  auch einen gewissen Gehalt an Natriumaluminat aufweisen. Es mußte daher schon auf Grund dieser Tatsache damit gerechnet werden, daß durch Behandlung von technisch anfallenden Eisen-Thorium-Schlämmen mit Alkalibicarbonaten Lösungen entstehen würden, die einen bestimmten Gehalt an Verunreinigungen aufweisen, wodurch jedoch die technische Anwendungsmöglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens von

vornherein in Frage gestellt gewesen wäre. Hierbei sind die Komplikationen noch nicht in Betracht gezogen, die aus der Anwesenheit weiterer Verunreinigungen zu entstehen vermögen.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist eine Reihe von wichtigen Vorteilen gegeben. Zunächst ist gegenüber den bisherigen Wiederaufbereitungsverfahren eine wesentliche Vereinfachung durch Einsparung von Arbeitsgängen möglich. Bei den bisherigen Verfahren mußte die Kobaltlösung des weiteren zur Verhinderung der vorzeitigen Ausfällung des Thoriums einen so hohen Gehalt an freier Säure haben, daß für das Erhitzen, Fällern und Fortleiten der Lösungen Gefäße und Röhre aus Edelstahl benötigt wurden. Nunmehr können <sup>die</sup> zur Fällung benutzten Kobaltlösungen ein pH bis nahezu 6,5 haben, so daß Eisen ohne weiteres als Apparaturmaterial verwandt werden kann. Weiter findet naturgemäß infolge der Vereinfachung der Arbeitsgänge eine wesentliche Ersparnis an Chemikalien und Arbeitskraft und -zeit statt. Ein weiterer Vorteil ist durch die Verwendung der im vorliegenden Verfahren benötigten Chemikalien im Kreislauf gegeben. Aus der vom Thorium befreiten Lösung kann die Kohlensäure durch Entspannung wiedergewonnen werden, so daß Soda und Kohlensäure stets von neuem zur Verwendung bereit sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachstehenden Angaben erläutert.

#### Ausführungsbeispiel

1 cbm Eisen-Thorium-Schlamm, der durch vorsichtige Zugabe von Alkalien zu Lösungen erhalten wurde, die durch Auslaugen von gebrauchten Kohlenoxydhydrierungskontakten mit Säuren und Filtrieren gewonnen wurden, und etwa 80 kg  $\text{ThO}_2$  enthält, wird mit 3 cbm Wasser und 1000 kg fester, wasserfreier  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  versetzt. Zu der Aufschlammung werden im Laufe von 6 bis 12 Stunden 100 kg  $\text{CO}_2$  bei einer Temperatur zwischen 50 und 100° gegeben. An Stelle von 1000 kg fester Soda und 100 kg gasförmigem oder festem  $\text{CO}_2$  können auch 700 kg Soda und 380 kg Natriumbicarbonat verwandt werden. Nach dem Abfiltrieren wird der Rückstand mit Sodalösung und anschließend mit Wasser nachgewaschen. Die erhaltenen 10 cbm Lösung, die im Liter etwa 8 g  $\text{ThO}_2$  und 110 g Soda enthalten, werden mit 40 cbm einer Sodalösung, die im Liter 104 g wasserfreies  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthält, versetzt. Sie kann unmittelbar zur

Herstellung thoriumhaltiger Kobaltkontakte dienen, wofür sie mit 50 cbm einer Lösung versetzt wird, die im Liter 40 g Co enthält. Das  $\text{ThO}_2$  kann aber auch durch Zugabe von 2 600 kg etwa 50 %iger  $\text{HNO}_3$  zunächst ausgefällt werden, worauf nach dem Abfiltrieren und Auswaschen die mit 200 kg Salpetersäure der gleichen Konzentration aus dem Niederschlag hergestellte Lösung zu der vor- genannten Menge Kobaltlösung hinzugegeben wird.

### Patentansprüche

- 1.) Verfahren zur Regenerierung von Thorium für die Kontaktherstellung aus Eisen-Thorium-Schlämmen, die bei der Auf- arbeitung von gebrauchten Kontakten für die Kohlenoxydhydrierung anfallen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Schlämme mit Alkalibicarbonaten oder diese bildenden Substanzen bzw. Gemischen derselben mit Alkalicarbonaten behandelt werden.
- 2.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß das Thoriumoxyd aus der erhaltenen Lösung durch Neutralisation mit Säuren abgeschieden wird.
- 3.) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß zum Abscheiden des Thoriumoxyds aus der Lösung feste oder gasförmige Kohlensäure bei normalem oder erhöhtem Druck und beliebigen Temperaturen verwandt wird.
- 4.) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die Kohlensäure durch Entspannung der vom Thoriumoxyd befreiten Lösung frei gemacht wird, worauf die hierbei anfallende Kohlensäure und Sodalösung in den Prozeß zurückgeführt werden.
- 5.) Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die aus dem Eisen-Thorium-Schlamm erhaltene Lösung, gegebenenfalls nach Verschneden mit ent- sprechenden Mengen Sodalösung von geeigneter Konzentration, direkt zur Kontaktherstellung benutzt wird.