

DEUTSCHES REICH

AUSGEGEBEN AM
6. DEZEMBER 1944



REICHSPATENTAMT
PATENTSCHRIFT

Nr 745 859

KLASSE 12m GRUPPE 9

R 103605 IV b/12m

3134

Die Angabe des Patentinhabers und des Erfinders unterbleibt.
(VO. vom 15. I. 44 — RGL II S. 5)

Verfahren zur Wiedergewinnung von Thorium aus thoriumhaltigen Hydrierkatalysatoren

Zusatz zum Patent 729 059

Patentiert im Deutschen Reich vom 25. Oktober 1938 an

Das Hauptpatent hat angefangen am 2. Juli 1938

Patenterteilung bekanntgemacht am 9. November 1944

Gemäß § 2 Abs. 1 der Verordnung vom 20. Juli 1940 ist die Erklärung abgegeben worden,
daß sich der Schutz auf das Protektorat Böhmen und Mähren erstrecken soll

5
10
15
20
Nach dem Verfahren des Hauptpatents 729 059 werden zur Aufarbeitung von Eisen-Thorium-Schlämmen, die bei der Regenerierung von verbrauchten Hydrierkatalysatoren anfallen, die Schlämme in Schwefelsäure aufgelöst und das vorhandene Thorium durch Zugabe von Kaliumsulfat in Form von Kaliumthoriumsulfat abgeschieden. Der hierbei erhaltene Niederschlag wird mit kalter Kaliumsulfatlösung ausgewaschen und anschließend mit einer berechneten Menge heißer Sodalösung verkocht, um das Thorium als Thoriumhydrocarbonat niederzuschlagen. Bei dieser Arbeitsweise zeigt sich der Übelstand, daß die Kristalle des Kaliumthoriumsulfates Eisensulfat einschließen, so daß sich ein Thoriumhydrocarbonat ergibt, das mindestens noch 1 Teil Fe_2O_3 auf 100 Teile ThO_2 enthält. Ein derart hoher Eisengehalt ist für die Herstellung von Kohlenoxydhydrierkatalysatoren schädlich.

Man versuchte daher beim Behandeln des Kaliumthoriumsulfates mit Sodalösung gemäß dem 1. Zusatzpatent 745 557 ein bestimmtes Kalium-Natrium-Verhältnis einzuhalten, um auf diese Weise ein eisenärmeres Thoriumhydrocarbonat zu erhalten. Auch mit diesem Verfahren konnte jedoch ein hinsichtlich der Eisenfreiheit völlig befriedigendes Thoriumcarbonat nicht gewonnen werden, da das anfallende Thoriumsalz immer noch etwa 0,3 bis 0,5 Teile Fe_2O_3 auf 100 Teile ThO_2 enthielt. Selbst dieser geringe Eisengehalt beeinflusst die Kohlenoxydhydrierung in ungünstiger Weise.

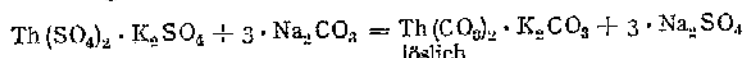
Es wurde gefunden, daß eine befriedigende Eisenfreiheit von weniger als 0,1 Teile Fe_2O_3 auf 100 Teile ThO_2 erzielt werden kann, wenn das bei der Aufarbeitung des Eisen-Thorium-Schlammes erhaltene Kaliumthoriumsulfat nicht sofort mit Sodalösung verkocht, sondern daß das noch wenig Eisen

enthaltende Kaliumthoriumsulfat in überschüssiger Alkalicarbonatlösung gelöst und darauf die Alkalithoriumdoppelcarbonatlösung auf 90° erhitzt wird. Diese Erhitzung bewirkt die Ausfällung der letzten noch kolloidal verteilten Eisenhydroxydspuren. Bei der Ausfällung der restlichen Eisennengen wird etwas Thorium mitgerissen. Zur Wiedergewinnung dieses Thoriums vereinigt man den erhaltenen Eisenniederschlag mit dem zur Verarbeitung kommenden frischen Eisen-Thorium-Schlamm.

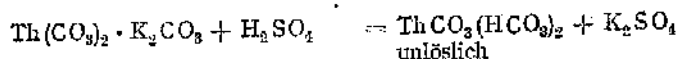
Aus der eisenfreien Thoriumlösung wird sodann in an sich bekannter Weise Thoriumhydrocarbonat niedergeschlagen. Dies kann z. B. dadurch geschehen, daß die Alkalithoriumcarbonatlösung mit einer berechneten

Menge Schwefelsäure versetzt wird. Den Schwefelsäurezusatz bemißt man derart, daß nur das Alkalicarbonat zersetzt wird. Auf diese Weise kommt ein unlösliches Thoriumhydrocarbonat zur Ausfällung. Es wird abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen. Die zurückbleibende Alkalisulfatlösung kehrt in den Verfahrenskreislauf zurück.

Für die in Frage kommenden Verfahrensabschnitte lassen sich keine genauen Umsetzungsgleichungen aufstellen, da die auftretenden Thoriumverbindungen eine wechselnde und teilweise unbekannte Zusammensetzung haben. Im Idealfall würden die dem beschriebenen Verfahren zugrunde liegenden Reaktionen wie folgt verlaufen:



löslich



unlöslich

Im praktischen Betrieb werden diese Umsetzungsverhältnisse nicht erreicht, da in dem Doppelsalze das Kalium teilweise durch Natrium ersetzt wird.

An Stelle von Schwefelsäure kann man für die Aufarbeitung der Alkalithoriumhydrocarbonatlösung auch Salzsäure verwenden. In diesem Fall wird ebenfalls nur so viel HCl zugesetzt, als zur Zersetzung des Alkalicarbonats erforderlich ist. Auch hierbei fällt Thoriumhydrocarbonat aus, wenn zur Bildung von Alkalithoriumhydrocarbonat keine Möglichkeit mehr vorhanden ist.

Die bei der Vermischung mit Salzsäure entstehende thoriumfreie Lösung wird auf mindestens 0° abgekühlt. Das in Lösung befindliche Alkalisulfat kristallisiert sodann aus und kann zur Umsetzung von frischem Eisen-Thorium-Schlamm in den Verfahrenskreislauf zurückkehren, während die bei der Kristallisation entstehende Endlauge abgestoßen wird.

Auf den beiliegenden Zeichnungen ist eine zweckmäßige Ausführung des vorstehend beschriebenen Verfahrens in schematischer Weise dargestellt. Fig. 1 zeigt die Aufarbeitung des Alkalithoriumdoppelcarbonates mit Hilfe von Schwefelsäure und Fig. 2 unter Verwendung von Salzsäure.

Das Arbeitsschema nach Fig. 1 möge an Hand eines zahlenmäßigen Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiel

Es wurden 900 kg feuchter Eisen-Thorium-Schlamm mit einem Thoriuminhalt von 100 kg ThO_2 und einem Eisengehalt von 200 kg Fe_2O_3 in einem Mischbehälter mit 2000 l Alkalisulfatlauge, welche gemäß Fig. 1 aus

dem Verfahrenskreislauf zurückkehrte, zusammengebracht. Gleichzeitig wurden 50 kg Chlorkalium zum Ersatz der Kali-Betriebsverluste und 210 l konzentrierte Schwefelsäure (1,8) zur Auflösung des vorhandenen Fe_2O_3 zugesetzt. Bei der Mischung entstanden 2500 l Eisendlauge und 600 kg Kaliumthoriumsulfat. Die eisenhaltige Endlauge, welche nebenbei das überschüssige Alkalisulfat bzw. Alkalichlorid enthält, wurde aus dem Betriebe entfernt, während das Kaliumthoriumsulfat mit 300 kg Soda in Form von 1800 l Sodalösung vermischt wurde. Hierbei entstanden 2200 l Alkalithoriumdoppelcarbonatlösung mit einem Thoriuminhalt von 100 kg ThO_2 . Der Eisengehalt dieser Lösung belief sich auf 0,5 % Fe_2O_3 .

Man erhitzte diese Lösung auf etwa 90°. Bei der Erhitzung entstand eine in Soda unlösliche Fällung von Eisenoxyd, welche etwas Thoriumoxyd enthält. Dieser Niederschlag wurde durch Filtration abgetrennt und zur Ausnutzung seines Thoriuminhaltes in das Verfahren zurückgegeben.

Die erhaltene Alkalithoriumdoppelcarbonatlösung war praktisch eisenfrei, da sie nur etwa 0,08 % Fe_2O_3 enthielt. Bei der Neutralisation mit 200 l Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,40 erhielt man aus derselben etwa 300 kg feuchten Hydrocarbonatschlamm mit einem Thoriuminhalt von 98 kg ThO_2 . Dieser Schlamm wurde abgenutzt und zur Katalysatorherstellung verwendet, während die abgesaugte Alkalisulfatlösung nach Maßgabe von Fig. 1 in den Verfahrenskreislauf zurückkehrte.

Die in Fig. 2 dargestellte Aufarbeitung mit Hilfe von Salzsäure unterscheidet sich nur

unwesentlich von der soeben beschriebenen Aufarbeitung mit Hilfe von Schwefelsäure. Der Unterschied besteht darin, daß aus der thoriumfreien Lösung, die bei der Neutralisation mit Salzsäure entsteht, eine dem eingeführten HCl entsprechende Menge von NaCl auszuscheiden ist. Zu diesem Zweck erfolgt eine Abkühlung auf etwa -5 bis -10° , wie sie bei der Glaubersalzherstellung üblich ist. Das hierbei ausfallende kristallisierte Natriumsulfat kehrt nach Maßgabe von Fig. 2 in den Betrieb zurück.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Wiedergewinnung von Thorium aus thoriumhaltigen Hydrierkatalysatoren nach Patent 729 059, dadurch gekennzeichnet, daß das noch wenig Eisen enthaltende Kaliumthoriumsulfat in überschüssiger Alkalicarbonatlösung gelöst und darauf die Alkalithoriumdoppel-

carbonatlösung durch Erhitzung und anschließende Filtration von den letzten Eisenanteilen befreit wird.

2. Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vom Eisen befreite Thoriumdoppelcarbonatlösung mit Schwefelsäure zersetzt und die vom ausgefallenen Thoriumcarbonat abgetrennte Alkalisulfatlösung zur Aufarbeitung des Eisen-Thorium-Schlammes verwendet wird.

3. Ausführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die vom Eisen befreite Alkalithoriumdoppelcarbonatlösung mit Salzsäure zersetzt wird, worauf man die vom ausgefallenen Thoriumcarbonat abfiltrierte Lösung auf Temperaturen unter 0° abkühlt und das hierbei sich ausscheidende Alkalisulfat zur Aufarbeitung des Eisen-Thorium-Schlammes wiederverwendet.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

Fig. 1

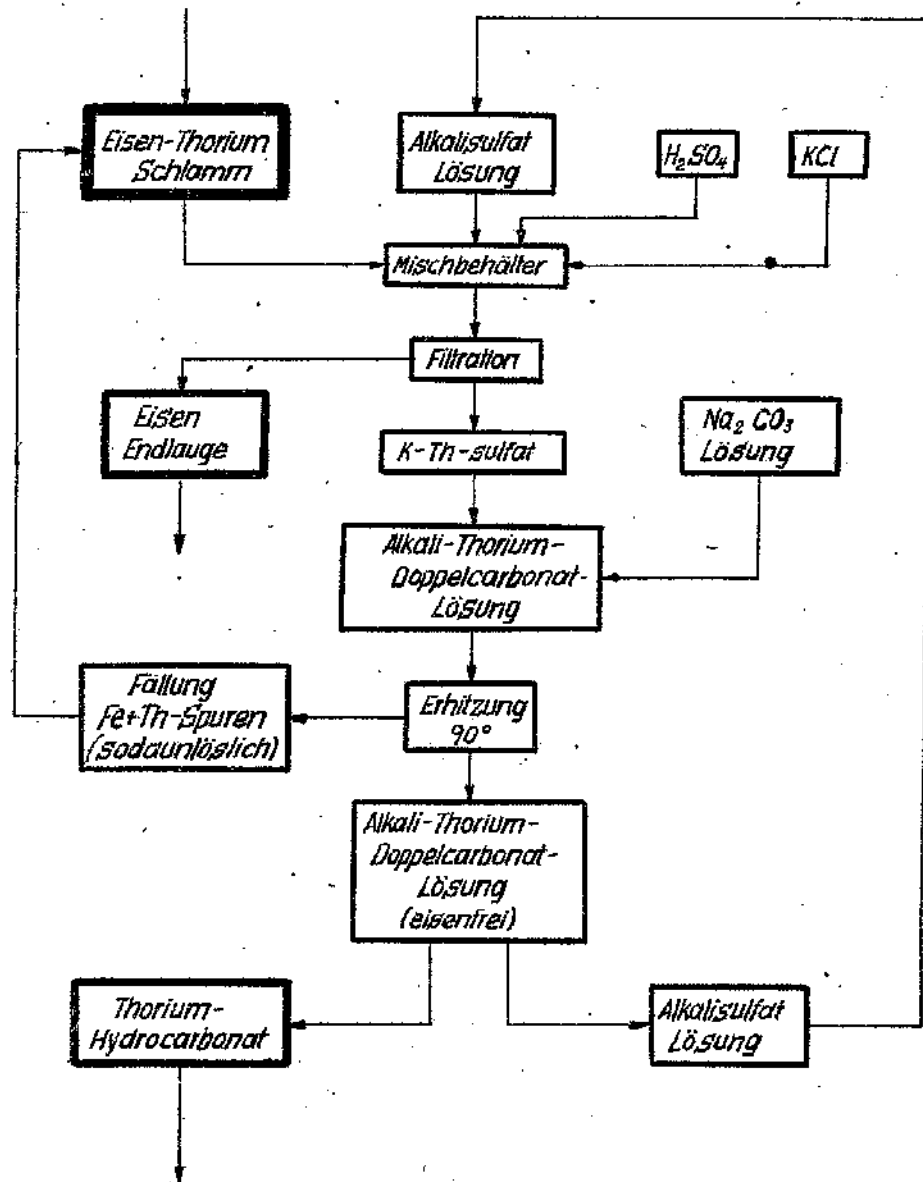


Fig. 2

