



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäÙ § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

213 455

Int.Cl.³

3(51) C 25 C 1/12

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 25 C/ 2542 712
(31) 822982

(22) 26.08.83
(32) 27.08.82

(44) 12.09.84
(33) FI

(71) siehe (73)
(72) HYVAERINEN, OLLI, DR.:FI;
(73) OUTOKUMPU OY, A FINNISH JOINT-STOCK CO OF TOEOLÖNKATU 4, HELSINKI, FI

(54) VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON ARSEN AUS EINER SCHWEFELSAEURELOESUNG

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Arsen aus einer Schwefelsäurelösung durch elektrolytische Ablagerung. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, bei dem die Entstehung von Wasserstoffarsenid verhindert werden kann, ohne daß die Abscheidung von Kupfer und Arsen an der Anode unterbunden wird. Erfindungsgemäß wird die Bildung von Arsenwasserstoff durch Regulierung der Stromdichte unterbunden, derart, daß die für jedes System zutreffende Grenzstromdichte nicht überschritten wird, über der die Erzeugung von Wasserstoffarsenid beginnt. Die angewandte Stromdichte wird durch Beobachtung des Arsen- und des Kupfergehaltes der Lösung mit einem Lösungsanalysator reguliert.

Berlin, den 2. 4. 1984
AP/C25C/254 271/2
62 848/12

Verfahren zur Entfernung von Arsen aus einer Schwefelsäure- lösung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Arsen aus einer Schwefelsäurelösung. Das Verfahren ist besonders geeignet für die elektrolytische Reinigung von Metallen, wobei das allgemeinste gereinigte Metall Kupfer ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der elektrolytischen Reinigung von Kupfer sind das Arsen in einem von dem Verunreinigungsgrad der Kupferanoden abhängigen Verhältnis in der Elektrolytflüssigkeit aufgelöst. Um den Arsengehalt und den Gehalt anderer aufgelöster Unreinheiten, wie z. B. Ni, Fe, Zn, Co, Sb und Bi zu regulieren, wird die Menge des gereinigten Elektrolyts nach den entsprechenden Gehältern bestimmt.

Das allgemeinste Verfahren zur Entfernung des Arsens aus der Elektrolytlösung ist die Elektrolysierung der Lösung in Becken, die mit unlöslichen Bleianoden und Kupferkathoden versehen sind. Der dem Becken zugeführte Elektrolyt enthält normalerweise 40 - 50 g/l Cu, 150 - 200 g/l Schwefelsäure, 1 - 15 g/l As sowie unterschiedliche Mengen anderer Unreinheiten. Zu Beginn des elektrolytischen Prozesses scheidet sich das Kupfer aus der Lösung ab und setzt sich an der Kathode ab. Sobald die Lösung ausreichend kupferarm ist, beginnt sich das Arsen ebenfalls an der Kathode abzusetzen, und während die Elektrolyse weiter fortgeführt wird, ist es möglich, daß an der Kathode hochgiftiges Wasserstoffarsenid entwickelt wird. Normalerweise ist die Elektrolyse beendet, wenn der Kupfergehalt der Lösung 1 - 0,5 g/l beträgt, in diesem Fall wird die Lösung

2. 4. 1984

AP/C25C/254 271/2

62 848/12

dann gewöhnlich einer weiteren Verarbeitung zugeführt, sofern sie Nickel enthält, oder sie wird neutralisiert, oder sie wird zur Kupferelektrolyse zurückgeführt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens, bei dem die Entstehung von Wasserstoffarsenid verhindert werden kann, ohne die Abscheidung von Kupfer und Arsen an der Kathode zu unterbinden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Entstehung von Wasserstoffarsenid durch Regulierung der Stromdichte zu unterbinden.

Erfindungsgemäß wird in dem Verfahren zur Entfernung von Arsen aus Schwefelsäurelösungen, die Kupfer enthalten, speziell aus Lösungen, die zur elektrolytischen Reinigung von Metallen durch elektrolytische Ablagerung benutzt werden, die Stromdichte so reguliert, daß die für jedes System zutreffende Grenzstromdichte nicht überschritten wird, über der die Erzeugung von Wasserstoffarsenid beginnt.

Insbesondere wird die Stromdichte so reguliert, daß der Vorgang nahe, aber noch immer unter der Grenzstromdichte abläuft.

Erfindungsgemäß wird die Stromdichte durch Beobachtung des Kupfergehaltes der Lösung reguliert. Bevorzugt werden die Kupfer- und Arsengehalte mittels eines kontinuierlich arbeitenden Lösungsanalysators beobachtet. Der Kupfergehalt der Lösung beträgt erfindungsgemäß während der Arsenextrahierung $> 0,1 \text{ g/l}$.

Die Grenzstromdichte eines jeden separaten Systems wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren als abhängige Variable des Kupfergehaltes bestimmt.

Im folgenden ist die Erfindung in weiteren Einzelheiten erklärt mit Bezug auf die beiliegenden Zeichnungen, wobei Fig. 1 die Ergebnisse eines im Labor durchgeführten Experimentes zeigt, welches die Abhängigkeit der Stromdichte bei der Kupfer- und Arsenkathodenablagerung am Kathodenpotential verdeutlicht. Fig. 2 zeigt die begrenzende Stromdichte des angewandten Systems als abhängige Variable des Kupfergehalts der Lösung.

Die Ergebnisse des in Fig. 1 gezeigten im Labor durchgeführten Experimentes sind im folgenden aufgeführt und zeigen, wie die Stromdichte bei der Kupfer- und Arsenablagerung an der Kathode von dem Kathodenpotential abhängt.

Die Lösung enthielt 2 g/l Cu, 5 g/l As und 250 g/l Schwefelsäure. Die Kupfer- und die Bleianode werden in die Lösung getaucht, welche nicht umgerührt wird, bei einer Temperatur von 45°C. Durch den Stromgenerator wurde die elektrolytische Zelle mit einem Strom versehen, der bei einer Standardgeschwindigkeit von 3,3 A/m²s von 0 auf 500 A/m² anwuchs. Das Kathodenpotential wurde gemessen, indem man eine gesättigte Kalomel-elektrode (SCE) als Ausgleichselektrode benutzte.

Unter den Bedingungen der Fig. 1 lagert sich bei einer geringen Stromdichte ≤ 100 A/m² nur Kupfer ab. Mit anwachsender Stromdichte verstärkt sich gleichermaßen die Kathodenüberspannung und gewährleistet so den folgenden Elektrodenprozeß, der sich in der gleichzeitigen Ablagerung von Arsen mit Kupfer äußert.

Bei weiterer Steigerung der Stromdichte wird die Grenzstromdichte i_L erreicht. Die Grenzstromdichte steht für das höchste

2. 4. 1984

AP/C25C/254 271/2

62 848/12

Kupfer- und Arsenablagerungsverhältnis, bei dem die ganze Reaktionsgeschwindigkeit durch die Diffusion von Arsen und Kupfer reguliert wird. Wenn die Stromdichte weiter steigt, wächst das Elektrodenpotential schnell an und erreicht als nächstes das Wasserstoffentladungspotential. Gleichzeitig mit der Wasserstoffentladung wird ebenfalls das Wasserstoffarsenid an der Elektrode entladen.

In der Praxis ist es deshalb notwendig, mit einer Stromdichte zu arbeiten, die unter dem Grenzstrom bleibt; in diesem Falle wird kein Wasserstoffarsenid erzeugt. Andererseits wäre es einträglich, mit einer Stromdichte zu arbeiten, die so nahe wie möglich an die Grenzstromdichte heranreicht, da die Vorrichtung am effektivsten arbeitet, wenn das Ablagerungsverhältnis von Kupfer und Arsen seinen höchsten Stand erreicht hat. Es wird darauf hingewiesen, daß auch in dem Fall, daß die Grenzstromdichte überschritten wird, die Ablagerungsverhältnisse von Kupfer und Arsen nicht steigen, daß aber der überschreitende Anteil in nutzloser Wasserstofferzeugung und schädlicher Erzeugung von Wasserstoffarsenid verbraucht wird.

Einige der Faktoren, die die Grenzstromdichte bestimmen, sind der Kupfer- und Arsengehalt der Lösung, die Temperatur und die Tatsache, ob die Lösung umgerührt wurde oder nicht - d. h. Faktoren, die die Diffusion der reagierenden Materialien an der Kathode bewirken, erhöhen auch die Grenzstromdichte. Weil sich der Kupfer- und der Arsengehalt während des Prozesses ändert, und weil sich dementsprechend der Grenzstrom ändert, ist es für die Effektivität des Verfahrens vorteilhaft, die angewandte Stromdichte im Verhältnis zu genannten Änderungen zu variieren.

Ausführungsbeispiel

Nachstehend wird die Erfindung an einem Beispiel näher erläutert.

Beispiel 1

Im industriellen Maßstab wurde ein Elektrolyt, der 44 g/l Cu, 8 g/l As, 17 g/l Ni und 182 g/l H_2SO_4 enthielt, durch 2 Gruppen von Kupferextraktionsbecken geführt. Beide Gruppen bestanden aus 5 aneinandergrenzenden Becken mit je 30 Kathoden. Die angewandte Stromdichte betrug $180 A/m^2$. In diesem Falle lagerte sich nur Kupfer in kompakter Form an der Kathode ab, und wenn der Kupfergehalt der entstehenden Lösung auf 8 g/l gesunken war, wurde kein Wasserstoffarsenid erzeugt. $51 m^3$ dieser Lösung wurden in einem Zirkulationstank zusammengefaßt. Bei einer Geschwindigkeit von $3 m^3/h$ zirkulierte die Lösung durch die 10 aneinandergrenzenden Becken, während die Temperatur ungefähr $40^\circ C$ betrug. Aus dem Sammelrohr des Beckenüberlaufes wurde eine Probe in den kontinuierlich arbeitenden Outokumpu Courier -30 Röntgenanalysator gepumpt, der die Kupfer-, Arsen-, Nickel-, Antimon-, und Bismuthgehalte des Überlaufes kontinuierlich bestimmte. Die Becken wurden mit Abdeckplatten eng verschlossen und mit einem speziellen Auspuffgebläse klimatisiert. Das zu dem Dach führende Auspuffrohr wurde mit einem Dräger Wasserstoffarsenidanalysator versehen.

Wenn in den Auspuffgasen Wasserstoffarsenid entdeckt wurde, wurde die Stromdichte solange verringert, bis die Wasserstoffarseniderzeugung beendet war. Die Elektrolyse wurde 21 Stunden lang fortgeführt und während dieser Zeit sank der Kupfergehalt der Lösung auf 0,5 g/l und der Arsengehalt auf 4 g/l. Danach wurde die Elektrolyse beendet und die Lösung wurde in einen gasförmigen Zustand gebracht, um Nickelsulfat zu extrahieren.

2. 4. 1984

AP/C25C/254 271/2

62 848/12

Auf der Basis dieses Experimentes war es möglich, für ein experimentelles System eine Grenzstromdichte zu bestimmen, über welcher Wasserstoffarsenid erzeugt wird. Sie wurde als abhängige Variable vom Kupfergehalt der Lösung beschrieben und die entsprechende Kurve ist in Fig. 2 dargestellt.

Die in Fig. 2 dargestellten Stromdichten wurden in einen Mikroverarbeiter einprogrammiert und mit einem kontinuierlich arbeitenden Lösungsanalysator verbunden. Danach wurde der Mikroverarbeiter so eingestellt, daß er die Stromdichte des entsprechenden Beckens im Verhältnis zu dem aus dem Lösungsanalysator erhaltenen Kupfergehalt reguliert. Bei den darauffolgenden Versuchen mit neuen Lösungen entdeckte der Wasserstoffarsenidanalysator keine Erzeugung von Wasserstoffarsenid, das Verfahren wurde jedoch effektiv ausgeführt, was aus der Extraktionsgeschwindigkeit des Kupfers und des Arsens hervorging.

Im Prinzip kann der Prozeß auch entsprechend des Kathodenpotentials reguliert werden; wenn dieses höher als -400 mV (SCE) ist, wird kein Wasserstoffarsenid erzeugt. In der Industrie ist es jedoch schwierig, die entsprechenden Kathodenpotentiale verschiedener Becken zuverlässig zu bestimmen. Die Zellspannung ist mit dem Kathodenpotential vergleichbar, sie wird jedoch von beträchtlich mehr Faktoren, als dem Kathodenpotential bestimmt, weshalb sie vom Gesichtspunkt der Regulierung aus sogar noch unzuverlässiger ist.

Ein Wasserstoffarseniddetektor ist für die Auslösung von Alarm geeignet, jedoch nicht zur Regulierung des Prozesses. Am effektivsten wird die Prozeßregulierung entsprechend des Beispiels vorgenommen, bei dem das Fortschreiten des Prozesses durch die Beobachtung der Gehälter der Lösung reguliert wird.

Bei dem Beispiel wurde ein Zuführungsverfahren angewandt, bei dem eine bestimmte Lösungsmenge solange zirkuliert, bis der

2. 4. 1984

AP/C25C/254 271/2

62 848/12

gewünschte Kupfergehalt erreicht ist. Das Verfahren kann auch kontinuierlich gestaltet werden, so daß ein Lösungsanalysator die Gehälter in verschiedenen Stadien kontinuierlich analysiert, und der Strom entsprechend der genannten Gehälter eingerichtet wird. Es ist natürlich klar, daß verschiedene Umstände, wie z. B. die Fließgeschwindigkeit, die Temperatur, Gehaltsproportionen in der Lösung, Elektroden usw. jeweils einer genauen experimentellen Bestimmung der Regulierungskurve nach Fig. 2 bedürfen.

Sollte die Lösung viel Arsen enthalten, z. B. mehr als 10 g/l, was völlig ausgeschlossen werden sollte, ist es ratsam, z. B. durch das Hinzufügen von Elektrolytlösung der Lösung Kupfer zuzuführen, so daß der Kupfergehalt der Lösung zwischen 0,1 g/l und 3 g/l bleibt, solange die Lösung Arsen enthält, weil in diesem Bereich die Arsenablagerung am höchsten ist; ungefähr 50 - 70 % des Stromes wird für die Ablagerung des Arsens verbraucht. Wenn die Lösung kein Kupfer mehr enthält, wird die Arsenablagerung herabgesetzt.

2. 4. 1984

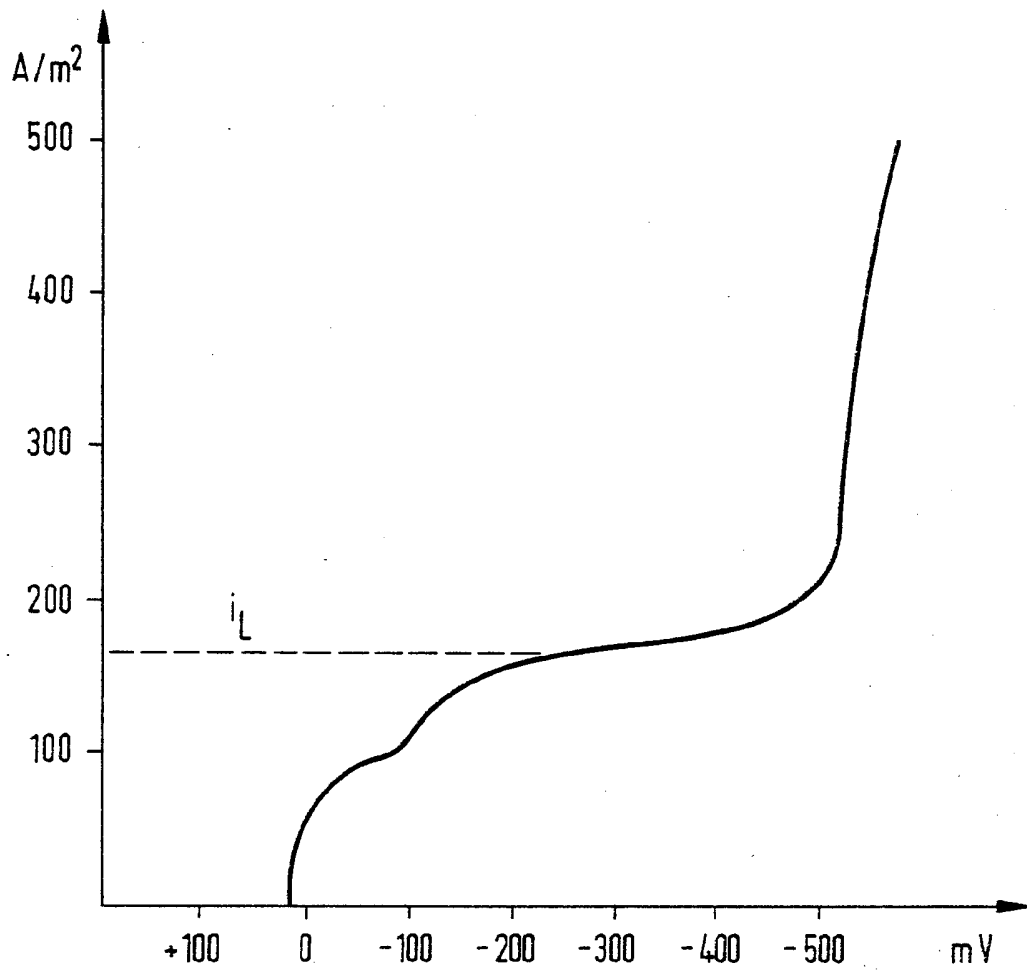
AP/C25C/254 271/2

62 848/12

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Entfernung von Arsen aus Schwefelsäurelösungen, die Kupfer enthalten, speziell aus Lösungen, die zur elektrolytischen Reinigung von Metallen durch elektrolytische Ablagerung benutzt werden, gekennzeichnet dadurch, daß die Stromdichte so reguliert wird, daß die für jedes System zutreffende Grenzstromdichte nicht überschritten wird, über der die Erzeugung von Wasserstoffarsenid beginnt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Stromdichte so reguliert wird, daß der Vorgang nahe, aber noch immer unter der Grenzstromdichte abläuft.
3. Verfahren nach Punkten 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß die Stromdichte durch Beobachtung des Kupfergehaltes der Lösung reguliert wird.
4. Verfahren nach Punkt 3, gekennzeichnet dadurch, daß mittels eines kontinuierlich arbeitenden Lösungsanalysators die Kupfer- und Arsengehälte der Lösung beobachtet werden.
5. Verfahren nach jedem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß der Kupfergehalt der Lösung der Arsenextrahierung $> 0,1$ g/l ist.
6. Verfahren nach jedem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß die Grenzstromdichte eines jeden separaten Systems als abhängige Variable des Kupfergehaltes bestimmt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

***Fig. 1***

10

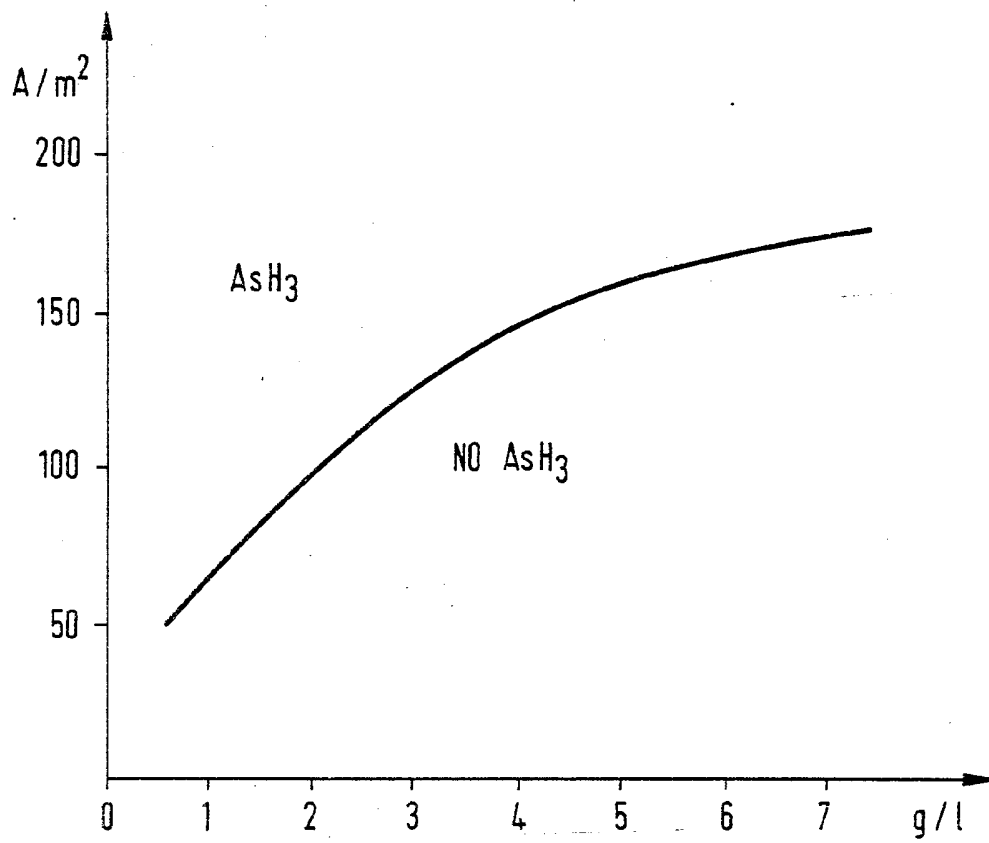


Fig. 2