



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

391 884 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2191/84

(51) Int.Cl.⁵ : C25C 1/12
C22B 30/04

(22) Anmeldetag: 6. 7.1984

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1990

(45) Ausgabetag: 10.12.1990

(30) Priorität:

7. 7.1983 IT 21977 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE-B2-2603874 GB-A- 1551023

(73) Patentinhaber:

SAMIM SOCIETA AZIONARIA MINERO-METALLURGICA
S.P.A.
ROM (IT).

(72) Erfinder:

GUERRIERO RENATO
MESTRE (IT).
VERONESE GIUSEPPE
PADOVA (IT).
BARADEL AGOSTINO
SAN DONATO MILANESE (IT).
RIVOLA LUIGI
SAN DONATO MILANESE (IT).

(54) VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON ARSEN AUS SAUREN WÄSSRIGEN LÖSUNGEN, DIE ARSEN UND ANDERE METALLE ENTHALTEN

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Abtrennung von Arsen aus sauren wässrigen Lösungen, die Arsen und andere Metalle enthalten. Dieses Verfahren besteht darin, daß die saure wässrige Lösung in Kontakt mit einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel aus einem oder mehreren Alkoholen, die 5 bis 13 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, gebracht wird und das Arsen aus dem organischen Lösungsmittel mittels eines Gegenlösungsmittels re-extrahiert wird.

B

AT 391 884

AT

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Arsen von sauren Lösungen, welche dieses Metall enthalten.

Insbesondere befaßt sich die Erfindung mit einem Verfahren zur Abtrennung von Arsen aus Schwefelsäurelösungen von Kupfer- und anderen Ionen.

Praktisch das ganze Kupfer wird technisch durch eine elektrolytische Raffination von Rohmetallen erzeugt, die aus ungefähr 99,5 % Kupfer bestehen und Arsen zusammen mit vielen anderen Fremdelementen enthalten. Derartige Rohmaterialien (Blister), die in geeigneter Weise erneut aufgeschmolzen und zu Blechen vergossen werden, bilden die Anode einer Elektrolysezelle, deren Kathode ein Blech aus Kupfer oder in moderneren Anlagen ein Blech aus rostfreiem Stahl oder Titan sein kann.

Der Elektrolyt ist eine Lösung von Kupfersulfat, die eine große Menge an freier Schwefelsäure enthält.

Das Fließen des elektrischen Stroms verursacht eine Auflösung des Kupfers an der Anode, wobei gleichzeitig das Kupfer an der Kathode abgeschieden wird. Von den Verunreinigungen, die in der Anode enthalten sind, verbleiben einige in nichtaufgelöster Form und bilden den sogenannten "Anodenschlamm", während andere weniger edle Elemente als Kupfer elektrochemisch aufgelöst werden. Eines der letzteren ist Arsen, dessen Konzentration daher konstant ansteigt, wodurch sich die Notwendigkeit ergibt, dieses Arsen zu entfernen, um eine Verunreinigung des Produktes zu vermeiden.

Es existieren auch noch andere metallurgische Probleme, zu deren Lösung die Steuerung des Arsengehaltes sowie seine Entfernung sehr wichtig sind.

Ein derartiges Problem liegt im Falle der Gewinnung von Kupfer durch ein elektrolytisches Schwefelsäureverfahren unter Einsatz von unlöslichen Anoden aus Rückständen vor, beispielsweise den Kupfer enthaltenden Schäumen, die auf die Reinigungsstufen der primären Bleimetallurgie zurückgehen.

Das Input-Output-Gleichgewicht des Arsens sowie andere Verunreinigungen muß daher gesteuert werden. Eine bekannte Methode sieht die periodische Herausnahme eines Anteils des Kupfer enthaltenden Elektrolyten vor, unter dessen Einsatz eine elektrolytische Vielstufenabtrennung durchgeführt wird, wobei As als As-Cu-Legierung eliminiert wird.

Die Elektrolyse von Lösungen mit einem geringen Gehalt an Kupfer und einem hohen Gehalt an Arsen birgt jedoch die Gefahr des Auftretens von Arsin, eines extrem toxischen Gases, und erfordert daher besondere Methoden und Vorsichtsmaßnahmen.

Die anschließende Recyclierung der Legierung wirft darüber hinaus Probleme mit technischem und wirtschaftlichem Charakter auf.

Es ist daher von besonderem Interesse, ein einfacheres Verfahren zur selektiven Entfernung von Arsen aus dem Kupfer enthaltenden Elektrolyten oder aus stark sauren Lösungen zur Verfügung zu haben.

Es sind bereits Methoden bekannt, die eine Extraktion des Arsens aus dem Kupfer enthaltenden Elektrolyten mittels geeigneter organischer Lösungen vorsehen, die als aktive Hauptkomponente Tributylphosphat enthalten. Aus derartigen Lösungen kann das Arsen mittels Wasser oder saurer oder alkalischer wäßriger Lösungen reextrahiert und durch Ausfällung als Sulfid unter Einsatz von Schwefelwasserstoff oder Alkalisulfiden oder als Arsentrioxid unter Einsatz von Schwefeldioxid oder Sulfiten abgetrennt werden.

Beispielsweise wird in der DE-OS 26 03 874 die Abtrennung von Arsen von Kupfer aus Lösungen beschrieben, die unter Verwendung von Schwefelsäure angesäuert worden sind, und zwar durch Extraktion unter Einsatz von Kohlenwasserstofflösungen, die 50 bis 75 % Tributylphosphat und zusätzlich 5 % oder weniger eines hochsiedenden Alkohols enthalten, dessen Funktion ausdrücklich dahingehend beschrieben wird, daß er die Bildung einer dritten Phase bei der Zunahme der Arsenkonzentration in der organischen Phase hemmt.

In der DE-OS 26 15 638 wird der Einsatz von Trialkyl-, Triaryl- oder Triarylkylphosphaten, insbesondere Tributylphosphat, verdünnt mit einem Kohlenwasserstofflösungsmittel und enthaltend kleinere Mengen Isodecanol, als Emulsionsinhibitor beschrieben.

In der GB-PS 1 551 023 wird die Verwendung einer Kohlenwasserstofflösung, die 40 bis 75 % Tributylphosphat und bis zu 15 % eines quaternären Ammoniumsalzes, vorzugsweise Methyltricaprylammnoniumchlorid (Aliquat 336) oder eine Mischung von Methyltri(C₈-C₁₀)alkylammonium-chloriden (Adogen 464) enthält, beschrieben.

In allen drei erwähnten Fällen müssen erhebliche Mengen an Tributylphosphat, einem sehr toxischen Produkt, verwendet werden, wobei in dem dritten Falle eine weitere Zunahme der Toxizität der organischen Extraktionsmischung infolge des Zusatzes eines quaternären Ammoniumsalzes in Kauf zu nehmen ist.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, die vorstehend beschriebenen Nachteile zu beseitigen.

Die Erfindung beruht auf der überraschenden Erkenntnis, daß es möglich ist, das Arsen von dem Kupfer enthaltenden Elektrolyten oder ganz allgemein aus sauren Lösungen zu entfernen, die andere Metallionen enthalten, und zwar in einfacher und billiger Weise mit einem hohen Wirkungsgrad, wobei die vorstehend erwähnten toxischen Produkte vermieden werden, indem einfach die Extraktion des Arsens durch ein organisches, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel durchgeführt wird.

Das erfundungsgemäße Verfahren besteht darin, den Kupfer enthaltenden Elektrolyten, der Arsen enthält, oder ganz allgemein eine saure wäßrige Lösung, die Ionen von Arsen sowie anderen Metallen enthält, in Kontakt mit einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, das im wesentlichen aus einem oder mehreren Alkoholen mit einer Anzahl der Kohlenstoffatome von wenigstens 5 und vorzugsweise 6 bis 13 besteht, in einer

Gegenstrom- oder in einer Gleichstromanordnung zu bringen, wobei das erwähnte organische Lösungsmittel das Arsen extrahiert, und anschließend das Arsen aus dem organischen Lösungsmittel mittels eines Gegenlösungsmittels reextrahiert wird.

Von den organischen Lösungsmitteln, die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden können, seien als nicht begrenzende Beispiele i-Pentanol, n-Hexanol, 2-Ethyl-1-hexanol, Isodecanol, n-Dodecanol, i-Dodecanol oder Mischungen davon erwähnt. Das 2-Ethyl-1-hexanol wird bevorzugt.

Sogar dann, wenn dies zu einer weniger günstigen Verteilung des Arsens zwischen der wäßrigen und der organischen Phase führt, kann die Verdünnung des Alkohols oder der Mischung aus Alkoholen mit aliphatischen, aromatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen und das Vermischen dieser Bestandteile in einigen Fällen von Vorteil sein, um die Dichte und/oder die Viskosität der organischen Phase herabzusetzen.

Das Verhältnis des organischen Lösungsmittels zu der wäßrigen Phase kann zwischen 0,1 und 10 und vorzugsweise zwischen 1 und 6 variieren.

Die Reextraktion des Arsens aus der organischen Phase kann ohne Schwierigkeiten unter Verwendung eines Gegenlösungsmittels durchgeführt werden, das aus alkalischen Lösungen, beispielsweise 1 N NaOH, neutralen Lösungen oder salzartigen sauren Lösungen, wie beispielsweise 0,1 M H₂SO₄, besteht. Vorzugsweise wird eine neutrale oder leicht saure wäßrige Lösung von Natriumsulfat verwendet.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie zu beschränken.

Beispiel 1

In einen zylindrischen Scheidetrichter mit einem Fassungsvermögen von 250 ml werden 45 ml einer wäßrigen Lösung, die 200 g/l Schwefelsäure, 45 g/l Kupfer und 5,90 g/l Arsen enthält, eingeführt. 135 ml 2-Ethylhexanol werden zugesetzt, worauf die ganze Mischung während 5 min stark geschüttelt wird. Nach einem Absetzenlassen trennen sich die Phasen. 5 ml der Wasserphase werden für Analysenzwecke abgezogen und den restlichen 120 ml 2-Ethyl-hexanol zugesetzt.

Die Extraktion wird wiederholt und das beschriebene Verfahren sechsmal erneut ausgeführt, wobei immer das Verhältnis der organischen Phase zu der Wasserphase auf einem Wert von 3 gehalten wird.

Die Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor:

30	Extraktionsstufe (Nr.)	Extrahierte Arsen (%)
	1	38,1
35	2	62,7
	3	78,6
	4	86,8
	5	91,5
	6	93,5

Beispiel 2

Unter Verwendung einer Schwefelsäurelösung mit der gleichen Zusammensetzung wie im Beispiel 1 sowie unter Einhaltung eines Verhältnisses zwischen der organischen Phase und der wäßrigen Phase von 3 werden fünf Extraktionen unter Einsatz von 2-Ethyl-1-hexanol, verdünnt mit verschiedenen Mengen Escaid 100 (Lösungsmittelmischung der Exxon aus 60 % aliphatischen Kohlenwasserstoffen, 20 % naphthenischen Kohlenwasserstoffen und 20 % aromatischen Kohlenwasserstoffen) durchgeführt.

Die Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

50	Alkohol in der organischen Phasen (%)	Extrahierte Arsen (%)
	100	40,5
55	90	39,0
	70	37,4
	50	32,3
	30	24,3

Beispiel 3

Unter Verwendung einer Schwefelsäurelösung der gleichen Zusammensetzung wie im Falle der vorstehenden Beispiele sowie unter Einhaltung eines Verhältnisses der organischen Phase zu der wäßrigen Phase von 3 werden Extraktionen mit verschiedenen Alkoholen durchgeführt. Die Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

60

	Alkohol	Extrahiertes Arsen (%)
5	N-Octanol	29,8
	2-Ethyl-1-hexanol	40,5
	Isooctanol (*)	31,0
	Isononanol (*)	29,7
	LIAL 123 (**)	31,6

10

Bemerkungen: (*) Technischer Grad (Exxon)

(**) Mischung aus linearen n-paraffinischen Alkoholen, die zu ungefähr 60 % aus Ketten bestehen, die 12 und 13 Kohlenstoffatome (Chimica Augusta) aufweisen.

15 Beispiel 4

In einen zylindrischen Scheidetrichter mit einem Fassungsvermögen von 100 ml werden 40 ml einer Lösung eingeführt, die 1,4 g/l Arsen in 2-Ethyl-1-hexanol enthält. 40 ml destilliertes Wasser werden zugesetzt und das Ganze wird stark während 5 min geschüttelt. Nach einem Absetzenlassen wird die wäßrige Phase abgetrennt und durch weitere 40 ml destilliertes Wasser ersetzt, worauf das Extraktionsverfahren wiederholt wird. Das Verfahren wird ein drittes Mal wiederholt. Die Ergebnisse gehen aus der folgenden Tabelle hervor.

	Extraktionsstufe (Nr.)	Re-extrahiertes Arsen (%)
25	1	99,2
	2	99,9
	3	100

30 Beispiel 5

In einem zylindrischen Differentialkontaktierungsgefäß des horizontalen Typs, das zur Durchführung von kontinuierlichen Flüssigkeit/Flüssigkeit-Extraktionen mit einer Gesamtfließgeschwindigkeit der Flüssigkeiten von bis zu 3 l/h geeignet ist, wird eine wäßrige Lösung, die enthält:

35	Cu	39,1 g/l
	Ni	6,9 g/l
	As	5,72 g/l
	H ₂ SO ₄	200 g/l

40 im Gegenstrom aufeinanderfolgend 30 h lang mit 2-Ethyl-1-hexanol in einem Volumenverhältnis von 1: 5 behandelt. Die organische Phase wird darauf in einem Kontaktierungsgefäß des beschriebenen Typs unter Einsatz einer wäßrigen Lösung von Schwefelsäure mit einem pH von 2 unter Einhaltung eines Volumenverhältnisses von 4:1 re-extrahiert.

Dabei werden folgende Ergebnisse erhalten:

45	<u>Extraktion:</u>	wie in der wäßrigen Phase	1,12 g/l
		wie in der organischen Phase	0,92 g/l
		extrahiertes As	80,4 g/l
		Ni und Cu liegen nicht in der organischen Phase vor.	
50	<u>Re-Extraktion:</u>	wie in der organischen Phase	0,098 g/l
		wie in der wäßrigen Phase	3,58 g/l
		re-extrahiertes As	97,0 %

55

60

PATENTANSPRÜCHE

5

1. Verfahren zur Abtrennung von Arsen aus sauren wäßrigen Lösungen, die Arsen und andere Metalle enthalten, **dadurch gekennzeichnet**, daß die saure wäßrige Lösung in Kontakt mit einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel aus einem oder mehreren Alkoholen, die 5 bis 13 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, gebracht wird und das Arsen aus dem organischen Lösungsmittel mittels eines Gegenlösungsmitteles re-extrahiert wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kontaktierung der wäßrigen Lösung mit dem organischen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel in einer Gegenstromanordnung durchgeführt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kontaktierung zwischen der sauren wäßrigen Lösung und dem organischen, in Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel in einer Gleichstromanordnung durchgeführt wird.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eingesetzten Alkohole 6 bis 13 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Alkohole aus der Klasse ausgewählt werden, die aus i-Pentanol, 2-Ethyl-1-hexanol, Isodecamol, n-Decanol, i-Dodecanol sowie Mischungen davon besteht.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das eingesetzte organische mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel mit Kohlenwasserstoffen verdünnt wird, die aus der Klasse ausgewählt werden, die aus aliphatischen, aromatischen, naphthenischen Kohlenwasserstoffen oder Mischungen davon besteht.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis des organischen Lösungsmittels zu der wäßrigen Lösung zwischen 0,1 und 10 gewählt wird.
- 35 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis des organischen Lösungsmittels zu der wäßrigen Lösung zwischen 1 und 6 gewählt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Gegenlösungsmittele aus alkalischen Lösungen, neutralen Lösungen, Wasser, salzartigen Lösungen sowie sauren Lösungen besteht.
- 40 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die alkalische Lösung aus einer 1 N Lösung von NaOH besteht.
- 45 11. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die verwendete saure Lösung eine 0,5 M Lösung von H_2SO_4 ist.
12. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die eingesetzte saure Lösung eine schwachsäure Lösung von Natriumsulfat ist.