

ОПАЗВАЩО ОКОЛНАТА СРЕДА ТРЕТИРАНЕ НА ПРОМИВНИ КИСЕЛИНИ

В. Панайотов, М. Панайотова

Минно-геоложки университет "Св. Ив. Рилски", София 1700, България, E-mail: marichim@mgu.bg

РЕЗЮМЕ

Дискутира се извличането на медта от промивни флуиди от медодобивни фабрики. Възможността за електроекстракция на медта при предотвратяване на изпускането на AsH_3 в атмосферата е представена от теоретична и експериментална гледна точка.

ВЪВЕДЕНИЕ

Медодобивните предприятия изпускат силно кисели ($\text{pH} = 0.3 \div 0.5$) промивни разтвори на димни газове. Разтворите обикновено съдържат As ($2 \div 10 \text{ g/L}$) и Cu ($30 \div 40 \text{ g/L}$). Повишената киселинност и високите концентрации на Cu представляват опасност за околната среда, но главната опасност, свързана с тези флуиди са високите концентрации на As. Затова основно внимание се обръща на отстраняването на As. Изборът на метод за отстраняване на As от отпадъчните флуиди силно зависи от концентрацията на As. Използването на сорбция (включително филтруване през адсорбираща среда), йонен обмен, мембранни процеси, биологично третиране самостоятелно или в комбинация с методи за окисление на As(III) до As(V), са технологии по-подходящи за отстраняването на As от питейни води или за третиране на отпадъчна вода с относително ниско съдържание на As (до $500 \div 1000 \text{ mg/L}$). Утаечните методи се оказват по-ефективни и икономически изгодни за отстраняване на As от отпадъчни води с високо съдържание на As. Формирането на скородит, сулфидизацията, използването на феро- или фери-соли, смеси от алуминиеви и железни соли, смеси от железни и лантанови соли са сред пробваните методи. Варуването все още остава най-широко разпространения в света метод за третиране на флуиди с високи концентрации на As.

Освен недостатъците, свързани с необходимостта да се депонират обемисти (в повечето случаи) утайки, които понякога са в равновесие с високи концентрации на As и представляват възможност за вторично замърсяване на водата, контактуваща с утайките, утаечните методи имат друг недостатък – невъзможност да се извлече Cu от формираната утайка.

Броят на работите, посветени на електрохимичното третиране на кисели флуиди, съдържащи Cu и As във високи концентрации напоследък нарастна (Рещк, 1993; Zhang, 1997; Mochida, 1999; Panayotov et. al., 2000). В повечето случаи третирането се основава на електролиза с разтворими железни електроди. Електрогенерираните железни йони действат като утаяващ реагент и/или като коагулант..

Невъзможността да се извлече Cu по икономически изгоден начин може да бъде посочена като недостатък на този метод.

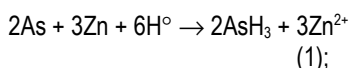
Извличането на Cu от промивните флуиди, като се избегне изпускането на опасни съединения в атмосферата (т.е. AsH_3) и при едновременното превръщане на флуидите в безопасни за околната среда е истинско предизвикателство от икономическа и научна гледна точка, както и от гледна точка на опазването на околната среда. Настоящата статия е посветена на гореспомнатите задачи.

ТЕОРЕТИЧНИ ОСНОВИ

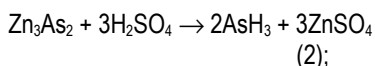
В кисела среда са определени различни химични видове, съдържащи As(III) или As(V): $\text{H}_3\text{AsO}_{3(\text{aq})}$, $\text{HAsO}_{2(\text{aq})}$, AsO_3^{3-} , $\text{H}_3\text{AsO}_{4(\text{aq})}$, AsO_4^{3-} , но не са определени значими концентрации на положителните йони, такива като As^{3+} and AsO^+ (Котон и Уилкинсон, 1977).

Опасността от формиране на AsH_3 трябва да се взема предвид при работа със съединения и йони на As. Възможните пътища за формиране на AsH_3 са следните:

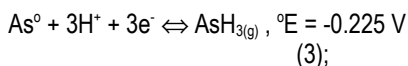
- Редукция на елементен As с Zn или Al в кисела среда, например:



- Кисела хидролиза на арсениди, например,



- Електрохимична редукция на елементен As:



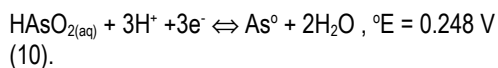
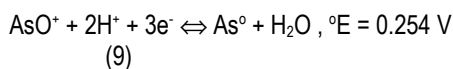
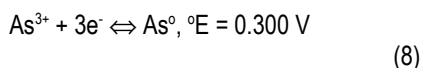
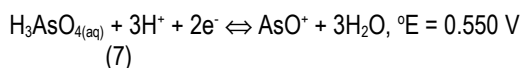
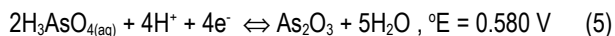
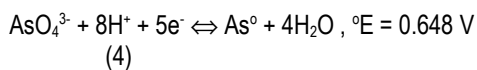
- Реакция на As съединения с насцентен (атомен) водород.

Като се вземе предвид казаното по-горе, може да сетвърди, че възможните пътища за избягване на формирането на AsH₃ са следните:

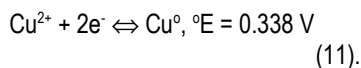
- Избягване на условията, водещи до формирането на елементен As;
- Избягване на условията, които благоприятстват реакцията (3);
- Създаване на условия, подтискащи евентуалното електрохимично формиране на насцентен водород.

Термокаталитичното разрушаване на AsH₃ е възможен начин за предотвратяване на неговото изпускане в атмосферата.

Химичните видове на As (налични в промивните флуиди) могат да участват в следните електрохимични реакции (Bard et al., 1985):



Редукцията на медните йони се основава на реакцията:



Реакции (8) ÷ (10) могат да бъдат подтиснати чрез провеждане на процеса при подходящо подбрани условия (приложен потенциал).

Провеждането на електролизата при контролиран потенциал (в областта от потенциали 0.25 ÷ 0.55 V¹) би довело до извличане на Cu от промивния флуид при избягване / намаляване до минимум на опасността от формиране на AsH₃.

Механизмът на отделяне на H₂ на катода (с вероятен етап – формирането на атомен водород) е много сложен и не е добре установен. Отделяният се на катода водород може да влоши адхезията към катода на отделената по електролитен път мед. Затова провеждането на процеса при избягване / намаляване до минимум на отделянето на H₂ би благоприятствало електроекстракцията на Cu и би намалило вероятността за формиране на AsH₃.

¹ Взето е предвид влиянието на свръхнапрежението на формиране на кристали на Cu.

Възможността за отделяне на H₂ на катода би могла да бъде намалена чрез следните мерки:

- Подбор на подходящ електроден материал (с високо свръхнапрежение на H₂) и подходяща подготовка на неговата повърхност;
- Добавяне на малко количество NaNO₃ (°E_{NO3-/NO2-} = 0.010 V);
- Провеждане на процеса при ниска температура.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Експериментите бяха проведени с реален промивен разтвор със следните параметри: pH = 0.4, концентрация на Cu 36 g/L, концентрация на As 7 g/L. Изследванията бяха проведени в електролизна клетка с работен обем 2 L, със специално подбрани (като материал и подготовка на повърхността му) електроди. Бе добавено малко количество NaNO₃. Експериментите бяха проведени при контролиран потенциал. Бе изследвано влиянието на приложния потенциал, плътността на тока, материала на електрода и подготовката на повърхността му, времето на третиране върху ефективността на процеса на електроекстракция на Cu. За измерването на тока и pH на разтвора бе използвано стандартно лабораторно оборудване. Концентрацията на медта бе определена чрез ICP-AES. Наличието на AsH₃ бе проверено по метода на Гутцайт. Бе осигурена възможност за отделно събиране на газовете, формирани на катода и анода. Газовете, събрани над катода се пропускаха през специална камера, където бе създадена възможност за термокаталитична деструкция на евентуално формирания AsH₃ до As⁰ и H₂.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Бе установено, че медта може да бъде извлечена в значителна степен от промивните флуиди. В зависимост от параметрите на работния режим, медта формира добре задържащ се на катода слой или част от формираната мед пада на дъното на съда. Количеството на извлечената по електролитен път Cu и специфичната консумация на енергия (следователно – цената на енергията) варират с промяната на работните условия – таблица 1.

Таблица 1. Цена на енергията и ефективност на извличане на медта

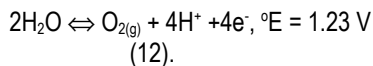
Работен режим	Извличане на Cu от разтвора, %	Цена (USD) на енергията, консумирана за t извлечена Cu
A	70.7	90
B	75.5	84
C	79.3	92
D	82.2	96
E	84.0	101
F	80.5	90

Както може да се види, работни режими B, C и F осигуряват оптимални условия.

Във всички експерименти AsH₃ не бе доказан на изхода на термокаталитичната камера и около

ектролизната клетка чрез използването на метода на Гутцайт.

Когато електролизата се провежда с неразтворим анод, което е за предпочитане с цел избягване на замърсяването на разтвора с допълнителни йони, основният аноден процес е:



Практически, киселинността на разтвора не се променяше.

След извличането на медта, промивният флуид може да се третира с разтворим (железен) анод, както е описано в наши по-ранни работи (Panayotov et al., 2000, РОСМИВ; Panayotov et al., 2000, Balkema). По този начин се постига неутрализиране на флуида, отстраняване на As и другите тежки метали.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Могат да бъдат намерени условия за електроекстракция на Си от промивни флуиди от медодобивни предприятия, при избягване на изпускането на AsH₃ в атмосферата. Това се постига чрез подтискане на формирането на AsH₃ чрез използването на специално подбрани и със специално подготвена повърхност електроди и чрез

употребата на термокаталитична камера, способна да разруши евентуално формирания AsH₃.

ЛИТЕРАТУРА

- Bard, A., Parsons, R., Jordan, J., 1985. *Standard potentials in aqueous solutions*. N. York – Basel, Marcel-Dekker.
- Коттон, Ф., Уилкинсон, Г., 1977. *Съвременна неорганична химия*. София, Наука и изкуство.
- Mochida, H., 1999. Removal of arsenic from wastewater containing sulfuric acid. *JP 11 342 393*, 3 pp.
- Panayotov, V., Panayotova, M., Mast, E. 2000. Comparison of lime and electrochemical technology for effluents purification. *Mineral processing on the verge of the 21st century*. Özbayoğlu et al., eds. Rotterdam, Balkema, 665-668.
- Panayotov, V., Panayotova, M., Mast, E. 2000. Kinetics of purification of wastewater and washing acids from arsenic by means of an electrochemical treatment. *International symposium on processing of chemical and metallurgical industries wastes (РОСМИВ' 2000)*. 23-25 Aug. Bhubaneswar, India, 128-134.
- Peck, G., Breusler, M., 1993. Electrochemical treatment of electronics manufacturing wastewater. *Proc. ACSC Annu. Tech. Conf, 30th*, 509-515.
- Zhang, K., 1997. Application of electrochemical method to water purification and polluted water treatment. *Yankung Geshi*, 16, 310-313

Препоръчана за публикуване от
катедра " ", МТФ

ENVIRONMENTALLY FRIENDLY TREATMENT OF WASHING ACIDS

Vladko Panayotov

Marinela Panayotova

University of Mining and Geology
"St. I. Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria

University of Mining and Geology "St. I. Rilski"
Sofia 1700, Bulgaria
E-mail: marichim@mgu.bg

Abstract

Copper recovering from washing effluents of copper smelting plants is discussed. Possibility for copper electrowinning at avoiding AsH₃ release in the atmosphere is presented from theoretical and experimental point of view.

INTRODUCTION

Copper smelting plants release highly acidic (pH = 0.3 ÷ 0.5) washing solutions of flue gas. The solutions usually contain As (2÷10 g/L) and Cu (30÷40 g/L). Elevated acidity and high Cu concentration represent environmental danger but high As concentrations pose the major danger related with these effluents. That is why the main attention is paid to As removal. The choice of a method for As removal from waste effluent is highly dependable on the As concentration. Use of sorption (including filtration through adsorptive media), ion exchange, membrane processes, and biological treatment alone or in combination with methods for As(III) species oxidation to As(V), are technologies more suitable to remove As from drinking water or to treat wastewater with relatively low As content (up to 500÷1000 mg/L). Precipitation methods turned out to be more effective and economically feasible for As removal from wastewater bearing high As amount. Scorodite formation, sulfidization, use of ferrous or ferric salts, mixture of aluminum and iron salts, mixture of iron and lanthanum salts are among attempted methods. Liming still remains the method most widely spread worldwide for treating effluents containing high As concentrations.

Besides shortcomings connected with necessity to deposit voluminous (in the most cases) precipitates, that some times are in equilibrium with high As concentrations and represent a possibility for secondary pollution of water contacting with the precipitates, precipitation methods show the disadvantage of impossibility to recover Cu from the precipitate formed.

Number of works dealing with the electrochemical treatment of acidic effluents, bearing Cu and As, has been increased recently (Peck, 1993; Zhang, 1997; Mochida, 1999; Panayotov et. al., 2000). In the most cases the treatment is based on electrolysis with dissolvable iron electrodes. Electro-generated iron ions act as precipitant and/or coagulant. Impossibility to

recover Cu in economically feasible manner can be pointed out as shortage of this method.

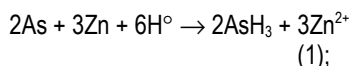
To recover Cu from washing effluents avoiding release in atmosphere of hazardous substances (e.g. AsH₃) at simultaneous rendering the effluents environmentally harmless present a real challenge from economic, environmental and scientific point of view. Present paper is devoted to the above mentioned tasks.

THEORETICAL BACKGROUND

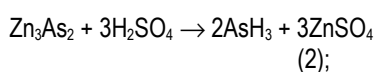
Different species of As(III) and As(V) have been determined in acidic media: H₃AsO_{3(aq)}, HAsO_{2(aq)}, AsO₃³⁻, H₃AsO_{3(aq)}, AsO₄³⁻, but considerable concentrations of positive ions, such as As³⁺ and AsO⁺ were not detected (Cotton and Wilkinson, 1977).

While dealing with As species, one should take into account the danger of AsH₃ formation. Possible ways for AsH₃ formation are as it follows:

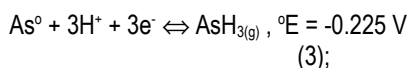
- Reduction of elemental As with Zn or Al in acidic medium, for example:



- Acidic hydrolysis of arsenides, for example,



- Electrochemical reduction of elemental As:



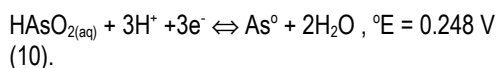
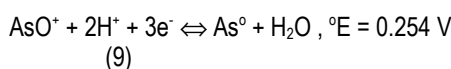
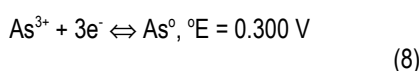
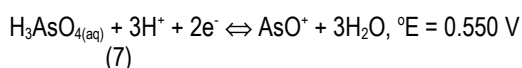
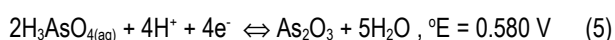
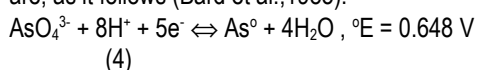
- Reaction of As compounds with nascent (atomic) hydrogen.

Having in mind the above-said, it could be stated that possible ways to avoid AsH₃ formation are the following:

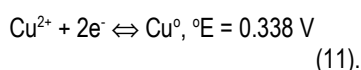
- To avoid conditions, leading to formation of elemental As;
- To avoid conditions favoring the reaction (3);
- To create conditions suppressing the eventual electrochemical formation of nascent hydrogen.

Possible way to avoid release of AsH₃ in atmosphere is to destroy it thermocatalytically.

The electrochemical reactions in which the As species (available in the washing effluents) could participate are, as it follows (Bard et al., 1985):



Copper ions' reduction is based on the reaction:



Reactions (8) ÷ (10) can be suppressed by carrying out the process at properly chosen conditions (voltage applied). Carrying out the electrolysis under voltage control (in the range of potentials 0.25 ÷ 0.55 V²) is expected to lead to Cu extraction from washing effluent at avoiding / decreasing to a minimum the danger of AsH₃ formation.

The mechanism of H₂ evolution on the cathode (with a probable stage of atomic hydrogen formation) is very complicated and not very well established. Hydrogen evolution on cathode could decrease the adhesion of electrowinned copper to cathode. That is why, carrying out the reaction at avoiding/decreasing to a minimum the H₂ evolution would benefit Cu electrowinning and decrease the probability for AsH₃ formation. The possibility for H₂ evolution on cathode could be decreased by the following measures:

- Choice of a proper electrode material (with high H₂ overvoltage) and its proper surface preparation;
- Addition of small amount of NaNO₃ (°E_{NO₃-NO₂-} = 0.010 V);
- Leading the process at low temperature.

² The influence of overvoltage due to Cu crystals' formation is taken into account.

EXPERIMENTAL

Experiments were carried out with real washing effluent with the following parameters: pH = 0.4, Cu concentration 36 g/L, As concentration 7 g/L. Investigations were carried out in a electrolysis cell with working volume of 2 L, with specially chosen (in terms of material and surface finishing) electrodes. Small amount of NaNO₃ was added. Experiments were carried out under voltage control. Influence of applied potential, current density, electrode material and its surface preparation, as well as treatment time on the Cu electrowinning process effectiveness was studied. Standard laboratory equipment was used to measure the current and solution pH value. Copper concentration was determined by ICP-AES. Availability of AsH₃ was checked by the Gutzait method. Possibility was ensured to collect separately gases formed at cathode and anode. Gases collected at cathode passed through a special chamber where a possibility for thermocatalytic decomposition of eventually formed AsH₃ to As⁰ and H₂ was ensured.

RESULTS AND DISCUSSION

It has been found that Cu can be extracted at significant extent from the washing effluents. Depending on the working regime parameters Cu forms layer well adhering to cathode or part of the formed elemental Cu falls onto the bottom of the vessel. Amount of the electrowinned Cu and specific energy consumption (consequently – the energy cost) vary with working conditions – Table 1.

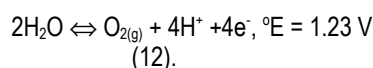
Table 1. Energy cost and Cu extraction efficiency

Working regime	Cu extraction from the solution, %	Cost (USD) of energy consumption per ton of electrowinned Cu
A	70.7	90
B	75.5	84
C	79.3	92
D	82.2	96
E	84.0	101
F	80.5	90

As it can be seen, working regime B, C and F ensures the optimal conditions.

In all experiments AsH₃ was not detected at the exit of the thermocatalytic chamber and around the electrolysis cell by use of Gutzait method.

When the electrolysis is carried out with indissoluble anode, what is preferable in order to avoid solution contamination with additional ions, the main anodic process is:



Practically, the solution pH value was not changed.

After the extraction of Cu, the washing effluent can be treated with soluble (iron) anode, as described in our earlier works (Panayotov et al., 2000, POCMIW; Panayotov et al.,

2000, Balkema). Effluent neutralization, removal of As and other heavy metals can be achieved in this way.

CONCLUSION

Conditions could be found for Cu electrowinning from washing effluents of Cu smelting plants, at avoiding AsH₃ release in the atmosphere. This is achieved by suppressing AsH₃ formation by use of specially chosen and surface finished electrodes and by application of a thermocatalytic chamber able to destroy the eventually formed AsH₃.

REFERENCES

Bard, A., Parsons, R., Jordan, J., 1985. *Standard potentials in aqueous solutions*. N. York – Basel, *Marcel-Dekker*.
Cotton, F., Wilkinson, G., 1977. *Advanced inorganic chemistry*. Sofia, *Nauka i izkustvo*.

Mochida, H., 1999. Removal of arsenic from wastewater containing sulfuric acid. *JP 11 342 393*, 3 pp.

Panayotov, V., Panayotova, M., Mast, E. 2000. Comparison of lime and electrochemical technology for effluents purification. *Mineral processing on the verge of the 21st century*. Özbayoğlu et al., eds. Rotterdam, *Balkema*, 665-668.

Panayotov, V., Panayotova, M., Mast, E. 2000. Kinetics of purification of wastewater and washing acids from arsenic by means of an electrochemical treatment. *International symposium on processing of chemical and metallurgical industries wastes (POCMIW' 2000)*. 23-25 Aug. Bhubaneswar, India, 128-134.

Peck, G., Breusler, M., 1993. Electrochemical treatment of electronics manufacturing wastewater. *Proc. ACSC Annu. Tech. Conf, 30th*, 509-515.

Zhang, K., 1997. Application of electrochemical method to water purification and polluted water treatment. *Yankung Geshi*, 16, 310-313.

*Recommended for publication by Department of
Chemistry, Faculty of Mining Technology*