

11. *Kreynin Ye.V.* Ecological advantages of underground gasification of coal // *Coal*. — 2007. — № 2. — P. 61–63.
12. *Myasnikov A.A., Lazarenko S.N.* Prospect of development of underground gasification of coals in Kuznetsk pool. — Novosibirsk: the Science. The Siberian branch, 1991. — 87 p.
13. *Krichko A.A., Chernenkov I.I., Ageyeva T.V.* Gasification of coal is an effective method of protection of environment // *Coal*. — 1990. — № 2. — P. 7–10.
14. *Kreynin Ye.V.* Condition and prospects of underground gasification of coals // *Coal*. — 1991. — № 6. — P. 11–14.
15. *Kolokolov O.V., Tabachenko N.M.* Potential of the coal industry of Ukraine // *Coal of Ukraine*. — 1991. — № 12. — P. 3–7.

УДК 546:19

Мышьяксодержащие отходы: анализ, решение проблем и перспективы практического использования

Arsenic-containing wastes: analysis, solution of problems and perspectives of practical application

Омаров Х.Б.

Кагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (e-mail: omarov_hb@ksu.kz)

Қазіргі кездегі мышьяқты залалсыздандырудың бағалануы келтірілген. Мышьяк негізінен әр түрлі металдардың арсенаттары түрінде өндіріс айналымынан шығатыны анықталған. Оның мыс өндірісінің технологиялық ерітінділерінен экологиялық қауіпсіз формаларын алу негізделген. Мысэлектролитті өндірісінің өңделген ерітінділерінің қайта өңдеу технологиясын жақсарту бағыты келтірілген. Парциалды қысым мен Е-рН диаграмма негізінде мышьяк қатысында күрделі жүйелердің термодинамикалық әдістері қолданылған. Сондай-ақ мышьяққұрамдас қосылыстардың қолдану аймақтары көрсетілген: мышьяк негізіндегі антисептиктер және теңіз кемелері мен құрылыстар қаптамаларының бетінде тот басуға қарсы қасиеттерін арттыру.

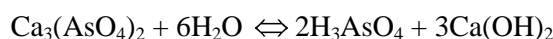
Evaluation of modern state on neutralization of arsenic was carried on. It was established that mainly arsenic is removed from the enterprises products in the form of various metals arsenates. Ecologically safe forms of its removal from technological solutions of copper production were substantiated. Actual directions of improving the technologies of reprocessing of used solutions of copper-electrolyte production were given. Thermodynamic methods of analysis of complex systems with the participation of arsenic on the basis of diagrams of partial pressures and E-pH diagrams were used. The fields of application of arsenic-containing compounds were shown. These were obtaining antiseptics and antigrowing coatings for vessels and constructions on the basis of arsenic.

Из анализа существующих в настоящее время способов очистки сбросных растворов сточных вод от мышьяка следует, что в практике наибольшее применение находят методы осаждения, соосаждения и сорбции. В состав образующихся при этом шламов мышьяк может входить в виде арсенатов и арсенитов щелочноземельных или тяжелых металлов, в виде твердых растворов арсената в фосфате кальция, а также в виде арсенатов и арсенитов, соосажденных с оксигидратными и карбонатными осадками или поглощенными поверхностью различных сорбентов. Реже мышьяк в шламах представлен трехокисью или трисульфидом.

Как правило, содержание мышьяка в отходах, образующихся в процессе очистки сточных вод и мокрой очистки газов, не превышает 7–10 %. Переработка этих объектов с целью утилизации мышьяка экономически нецелесообразна. Единственным способом удаления их является захоронение.

С целью определения надежности захоронения, а также последствий попадания шламов в очищенные, условно чистые и ливневые воды была изучена растворимость известково-мышьяковых шламов [1]. Исследовалось поведение мышьяка при контактировании шламов (табл.), содержащих в качестве основных компонентов сульфат, карбонат и свободную окись кальция, с растворами, соответствующими составу дождевых и очищенных сточных вод в интервале рН 5–9. Оказалось, что степень вымывания мышьяка понижается с повышением содержания свободной окиси кальция в шламе и с уменьшением минерализации раствора.

Арсенаты кальция под действием влаги гидролизуются с образованием свободной мышьяковой кислоты по реакции



Избыток гидроокиси кальция предотвращает переход мышьяка в воду. Однако при длительном хранении на воздухе содержащаяся в нем углекислота карбонирует известь, вследствие чего гидролиз интенсифицируется.

Т а б л и ц а

Зависимость растворимости известково-мышьяковых шламов от содержания в них свободной окиси кальция и минерализации раствора (т:ж = 1:2; pH_{исх.} = 5,0)

Состав шлама, %	Массовое отношение CaO:As	Концентрация сульфата натрия в растворе, г/л	Характеристика раствора после 48-часового контактирования со шламом			Степень вымывания мышьяка, %
			pH	Ca, мг/л	As, мг/л	
2,5 As; 1,5CaO; 17CaCO ₃ ; 12CaSO ₄	0,6:1	0,5	9,65	800	75	0,6
		1,0	9,85	650	120	0,9
		–	–	–	–	–
		1,0	10,00	600	150	1,1
0,8 As; 40 Ca	100:1	0,5	12,40	1330	0,31	0,008
		1,0	12,60	1260	1,2	0,030
		10	12,60	900	2,6	0,090
		50	12,60	600	15	0,37
0,03 As; 44 Ca	600:1	0,5	12,45	760	0,01	0,006
		1,0	12,50	760	0,05	0,03
		10	12,55	760	0,10	0,06

Наименьшей растворимостью из арсенатов кальция обладают твердые растворы гидроокиси кальция в дигидрате трикальцийарсената. В то же время растворимость отдельных образцов технического продукта, представляющего собой твердые растворы с содержанием As₂O₅ 40±2 %, достигает 2,5–7,5 г/л, что соответствует концентрации мышьяка в растворе 0,33–0,98 г/л.

Растворимость трикальцийарсената, рассчитанная из произведения растворимости для ионной силы раствора 10^{-4} моль/л, составляет $9,1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что соответствует концентрации мышьяка в растворе 13,6 мг/л.

Из значений произведений растворимости, найденных методом растворимости осадков в разбавленных кислотах (pH 2–3) и методом меченых атомов, следует, что арсенаты двухвалентных тяжелых металлов, как правило, менее растворимы, чем трехвалентных, а арсениды более растворимы, чем соответствующие арсенаты. С повышением температуры и ионной силы раствора (минерализации воды) величины произведения растворимости (ПР) возрастают.

Вымывание мышьяка водой наблюдается также из оксигидратных осадков железа и красных шламов алюминиевого производства [2]. Процесс ускоряется при pH > 9–10, особенно в присутствии едкого натра или соды.

Изучение десорбции мышьяка из гранулированных гидроокисей показало, что независимо от состава исходного раствора 10–20 % первоначально сорбированного количества арсенит-ионов вымывается водой. Десорбция арсенат-ионов зависит от состава исходного раствора, из которого велась сорбция. Легче и в больших количествах пентавалентный мышьяк вымывается в тех случаях, когда сорбцию проводят из растворов, содержащих хлористый натрий, что объясняется большей долей мышьяка, поглощенного в виде молекул [3]. При контакте отработанных гранулированных ионитов гидроокисного типа с водой также происходит десорбция мышьяка. В этом случае пентавалентный мышьяк вымывается из различных образцов легче и меньшим количеством воды, чем трехвалентный.

Переход мышьяка в воду из руд и отвальных хвостов резко снижается (в 200–500 раз) при добавлении к ним извести в количестве не менее 5 % их веса. По аналогии рекомендуется все наиболее растворимые мышьяксодержащие осадки перед захоронением смешивать с известью. Тем не менее обнаруживаемая при этом концентрация мышьяка в воде превышает предельно допустимую концентрацию.

Растворимость пентагидрата тетракальцийарсената в воде снижается при добавлении к нему сернистого цинка из расчета 1 кг окиси цинка на 100 кг арсената кальция [4]. В этом случае при

контакте осадка с водой вместо более растворимого арсената кальция образуется менее растворимый арсенат цинка. Возможно также, что в присутствии ионов цинка происходит обволакивание поверхности кристаллов тетракальцийарсената пленкой из арсената или гидроокиси цинка. В качестве добавок к осадку могут быть использованы также сульфаты железа, магния или меди.

Растворимость пентагидрата тетракальцийарсената в воде также снижается под воздействием высоких температур [5]. При 200–215 °С он теряет кристаллическую воду, а при 350 °С переходит в твердый раствор, обладающий наименьшей растворимостью из арсенатов кальция. Декагидрат тетракальцийарсената при 500 °С, кроме потери кристаллогидратной воды вблизи 90–100 °С, не претерпевает никаких фазовых превращений. Дигидрат тетракальцийарсената и твердые растворы гидроокиси кальция в нем при 500 °С также не изменяют параметров решетки.

С целью перевода арсенатов кальция, железа и железомышьяковистых кеков в труднорастворимые соединения предлагается обрабатывать их расплавленным отвальным шлаком от плавки цветных металлов и выдерживать расплав при температуре плавления до получения однородной массы. Способ проверен при сплавлении арсената железа и арсената кальция со шлаком состава, %: 1,07 меди; 0,2 свинца; 4 цинка; 28 железа; 0,1 мышьяка; 0,5 сурьмы; 0,8 серы; 24 окиси кремния; 8 окиси кальция. При контактировании полученных сплавов с водой в течение 5–6 ч в растворах обнаруживается 1–6 мг/л мышьяка.

Наименьшей растворимостью в воде из всех мышьяксодержащих осадков обладают твердые растворы арсената в фосфате кальция. Так, в процессе контактирования с водой шлама, полученного в результате очистки сточной воды одного из медеплавильных заводов при соблюдении оптимальных условий осаждения, на протяжении 11, 90, 125 и даже 285 суток с момента смешения, концентрация мышьяка в растворе не превышала предельно допустимую концентрацию. Исходя из этого для очистки или доочистки сточных вод и растворов от малых количеств мышьяка предпочтительнее использование фосфорной кислоты с гидроокисью кальция или фосфатсодержащих сорбентов.

В настоящее время не существует достаточно эффективных методов предотвращения вымывания мышьяка водой из различных осадков, за исключением захоронения их в бетонированных бункерах или траншеях с глиняными замками. Эти операции трудоемки и дорогостоящи, особенно при больших объемах, подлежащих захоронению [1, 2]. Расчетная скорость вымывания мышьяка из известково-мышьяковых продуктов, содержащих 5–9 % мышьяка и захороненных в траншеях с глиняной гидроизоляцией, составляет 0,003 % в год.

С этой же целью рекомендуются отвалы, хвостохранилища и шламонакопители закрытого типа, имеющие покрытие из бревен с земляным (глиняным) настилом и подложку из природного фосфорита (фосфоритной крошки в смеси с известью) [6]. Мелкая фракция природного фосфорита обычно не идет в технологический процесс заводов фосфорных солей и является отвальным продуктом. На рудниках также накапливается значительное количество фосфоритной крошки.

В [7] представлен способ переработки арсенатных осадков кальция и перевода из них мышьяка в сульфиды. Полученные сульфиды могут быть спрессованы в блоки с последующей обработкой элементарной серой, после чего пригодны для безопасного хранения.

На предприятиях цветной металлургии большое количество мышьяка находится в таких отвальных полупродуктах, как сульфидные хвосты обогатительных фабрик, шлаки свинцовых и медеплавильных заводов, содовые шлаки отражательных печей, некондиционный арсенат кальция, железомышьяковистые кеки и конвертерные пыли. Содержание мышьяка в последних более 69 % [1].

Широкое использование мышьяка в промышленности сдерживается его токсическими свойствами (смертельная доза для человека порядка 100 мг). В незначительных количествах мышьяк используют в сельском хозяйстве, в стекольной, кожевенной и фармацевтической промышленности. Металлический мышьяк применяют главным образом как добавку в некоторые сплавы, увеличивающую сопротивление металла коррозии, например, добавляют в медь, предназначенную для производства котлов, в свинец — для повышения его твердости при производстве дроби, а также используют для получения полупроводниковых материалов.

Наиболее обширной и важной областью применения мышьяка должно стать производство из мышьяксодержащих отходов и полупродуктов цветной металлургии невымываемых антисептиков типа МХМ (медь–хром–мышьяк) и ФХМ (фтор–хром–мышьяк) для консервации строительной древесины [6]. Применение таких препаратов удлиняет срок службы древесины даже в самых трудных условиях эксплуатации до 25–50 лет вместо обычных 5–10 лет. В работе [8] исследована возможность получения мышьяковой кислоты, являющейся одной из составляющих частей антисептика.

В качестве сырья использованы сульфидные возгоны медного производства. Возгоны, содержащие 60–70 % мышьяка, подвергают выщелачиванию раствором сульфата меди при нагревании. При этом происходит селективное разделение мышьяка и меди с получением мышьяковистой кислоты и сульфида меди. Дальнейшее получение мышьяковой кислоты осуществляется известным способом [9]. Создание отечественного производства эффективных мышьяковых антисептиков на базе отходов и полупродуктов цветной металлургии позволит значительно сократить непроизводительные расходы на их хранение.

Другим направлением многотоннажного использования мышьяка может стать производство противообрастающих покрытий для морских судов и сооружений [10]. При поступлении мышьяковых соединений в морскую среду синтезируются сложные сульфат–фосфат–арсенатные комплексы металлов, которые затем взаимодействуют с коллоидными образованиями глин и гидроксидов металлов — железа, марганца и др. В результате всех этих реакций мышьяк переходит в устойчивую равновесную природную форму и отлагается в донной части океана, а в воде поддерживается стабильно низкая концентрация элемента.

Однако действительные потребности в мышьяковых продуктах не решают проблемы полной утилизации объемов мышьяксодержащих отходов. Так, только из металлургических переделов в окружающую среду поступает от $23,6 \times 10^3$ до 110×10^3 т/год мышьяка [11, 12]. Только 2,0–2,5 % из них используется для потребления, а остальная часть попадает в окружающую среду в виде выбросов газов, промстоков и твердых отходов. Крупным потребителем мышьяксодержащей продукции является США, который в своей хозяйственной деятельности использует 22–25 тыс. т/год, что составляет половину мирового производства мышьяковой продукции: сельское хозяйство — 33 %, деревообработка — 45–46 %. Проведенный авторами анализ современного состояния производства мышьяковой продукции и его потребления показал, что перспективными направлениями переработки мышьяксодержащих отходов в товарную продукцию являются производство антисептиков и защитных красок для морских судов.

Таким образом, для решения вопроса предотвращения вымывания мышьяка ливневыми, талыми и грунтовыми водами из мышьяксодержащих шламов внимание исследователей должно быть сосредоточено в первую очередь на изыскании способов перевода мышьяка в наименее растворимые соединения. В порядке убывания значений произведения растворимости арсенаты некоторых металлов располагаются следующим образом: $\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2$ (ПР = $1,3 \times 10^{-18}$), $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ (ПР = $6,8 \times 10^{-19}$), FeAsO_4 (ПР = $5,8 \times 10^{-21}$), $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ (ПР = $3,1 \times 10^{-26}$), $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2$ (ПР = $1,07 \times 10^{-27}$), $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$ (ПР = $7,6 \times 10^{-29}$), $\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$ (ПР = $1,9 \times 10^{-29}$), $\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ (ПР = $7,6 \times 10^{-36}$), $\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2$ (ПР = $4,1 \times 10^{-36}$), $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ (ПР = $7,8 \times 10^{-51}$). Авторами [13] изучена растворимость арсенатов ряда металлов (Ca, Mn, Cu, Fe, Al, Zn, Ni, Ni, Cr, Pb). Полученные результаты показали, что переход мышьяка в водную фазу при 298 К практически отсутствует при исследовании арсената свинца, который, как и арсенат бария, характеризуется наименьшим значением произведения растворимости в вышеуказанном ряду арсенатов металлов. Следовательно, арсенаты бария и свинца представляют собой наиболее экологически безопасные при хранении и захоронении формы соединений мышьяка.

Поэтому нами исследованы возможности применения кислородсодержащих соединений бария и свинца (BaO , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, BaCO_3 , PbO , PbCO_3 , $\text{Pb}(\text{OH})_2\text{CO}_3$) в качестве осадителей мышьяка в экологически безопасных формах из технологических растворов медного производства.

В работах [14–19] для решения проблемы утилизации мышьяка и сурьмы предпринят новый подход — термодинамическое обоснование вывода мышьяка и сурьмы из медного электролита путем построения диаграмм парциальных давлений и потенциал-рН мышьяк- и сурьмосодержащих систем и их анализа. Это позволило решить ряд вопросов, связанных с протеканием химических реакций в изученных системах ($\text{Pb-O}_2\text{-SO}_2\text{-As}_2$, $\text{Ba-O}_2\text{-SO}_2\text{-As}_2$, $\text{Ba-O}_2\text{-SO}_2\text{-Sb}_2$, $\text{Pb-O}_2\text{-CO}_2\text{-As}_2$, $\text{Ba-O}_2\text{-CO}_2\text{-As}_2$), направлением реакций и устойчивостью составляющих их фаз, оценить термодинамически вероятное поведение химических элементов и их соединений, установить пределы потенциала и рН, внутри которых данное соединение элемента должно быть устойчивым, выявить химическую природу продуктов окисления, восстановления.

Впервые рассчитаны и построены диаграммы E–pH систем $\text{Pb}_3(\text{AsO}_3)_2\text{-Pb}_3(\text{AsO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{AsO}_2)_2\text{-Ba}_3(\text{AsO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{SbO}_2)_2\text{-Ba}_3(\text{SbO}_4)_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Pb-As-H}_2\text{O}$, $\text{Ba-As-H}_2\text{O}$. Анализ диаграмм E–pH изученных систем показал возможность применения кислородсодержащих соединений свинца и бария для очистки кислых технологических растворов от мышьяка и сурьмы, с переводом их в твердую фазу, характеризующуюся высокой устойчивостью и стабильностью в различных средах.

Установлены области устойчивости арсенидов, арсенатов свинца и бария, антимонита и антимоната бария, которые на диаграмме парциальных давлений трехкомпонентной системы характеризуются элементами объемных фигур, охватывающих области существования как воды, так и водорода и кислорода.

Данные термодинамического анализа и лабораторных исследований позволили разработать новые способы очистки медного электролита от мышьяка и сурьмы оксидом свинца и кислородсодержащими соединениями бария [20–22]. На основании анализа современного состояния проблемы вывода мышьяка из растворов медного производства в экологически безопасных формах выявлены актуальные направления совершенствования технологий переработки отработанных растворов медно-электролитного производства. Установлено, что наиболее эффективными и перспективными являются методы, предусматривающие предварительную очистку электролита от примесей — мышьяка и сурьмы.

References

1. A.C. 186404 USSR. The ways of extraction of arsenic from solutions / Sharova A.K., Shtin A.P., Ketova K.M.: publ. 07.11.67.
2. *Sharygina I.G., Yarovskaya L.I.* The investigation of arsenic-containing wastes of aluminium manufacture // Works of research and project institute on enrichment of ores of nonferrous metals «Kazmehanoobr». — Alma-Ata, 1971. — № 6. — P. 17–20.
3. *Paholkov V.S., Kazantsev E.I., Dreipa E.F.* Use of sorbents in nonferrous metallurgy // Application of sorbents in nonferrous metallurgy: «Kazmehanoobr». — Alma-Ata, 1973. — P. 110–116.
4. *Shogam S.M., Trushkina N.I.* The investigation of calcium arsenate hydrates in presence of ions of zinc // J. of applied chemistry. — 1949. — Т. 22. — № 1. — P. 34.
5. *Shogam S.M.* The influence of temperature on solubility of sodium arsenate hydrate / The researches in applied chemistry: Res. work. SA the USSR, 1955. — P. 213.
6. *Nikolaev A.B., Mazurova A.A.* The neutralization of arsenic by manufacture of nonferrous metals and use in agriculture // Nonferrous metals. — 1972. — № 1. — P. 15–17.
7. *Zhumashev K.Zh.* Systematic scientific approach to the solution of a problem of arsenic and sulfur in manufacture // News of higher educational institutions. Nonferrous metallurgy. — 2005. — № 4. — P. 9–11.
8. *Usenov N.A.* The development and theoretical explanation of hydrometallurgical method of processing of arsenic containing industrial product copper manufacture: Summary. Cand. Tech. Sci. — Alma-Ata, IMiO SA RK, 1992. — 26 p.
9. *Karyakin U.V., Angelov I.I.* Pure chemical substances. — M.: Chemistry, 1974. — P. 322.
10. *Kopylov N.I., Kaminskii U.D.* The arsenic / Ed. by G.A. Tolstikova. — Novosibirsk: Sib. Univ. publishing house, 2004. — 367 p.
11. *Kopylov N.I.* Ecological aspects of natural and technogenic factors of influence of arsenic and its compounds on an environment // Materials of International Sci.-pract. conf. «The modern condition and prospects of development of science, education in the Central Kazakhstan». — Karaganda, 2008. — P. 40–43.
12. *Kopylov N.I., Kaplin J.M., Isabaev S.M.* Small-amount using of arsenic containing industrial product — solution of ecological and technical problems arsenic wastes of metallurgy // The complex using of mineral raw material. — 2008. — № 5 (260). — P. 126–132.
13. *Mahmetov M.Z., Gorokhov L.G.* Thermal stability and solubility of arsenic. — Alma-Ata: Science, 1988. — P. 112.
14. *Absat Z.B., Sagindykova Z.B., Omarov Kh.B. et al.* Purification of electrolytes of arsenic with oxygen-containing compounds of barium / Materials of Jubilee. sci. conf. «Gerasimov's readings». — Moscow, 2003. — P. 112.
15. Novel approach in explanation of a way of extraction of arsenic from copper electrolyte // the Bulletin of development of a science and education. — 2007. — № 6. — P. 7–11.
16. *Aldabergenova S.K., Omarov Kh.B., Sagindykova Z.B. et al.* Investigation of purification of copper electrolyte from arsenic carbonic compounds of lead // News of a science of Kazakhstan. — 2008. — № 3. — P. 70–73.
17. Purification of copper electrolyte from arsenic compounds of barium // Complex use of mineral raw material. — 2008. — № 5. — P. 93–98.
18. Application of zinc-containing wastes for precipitation of arsenic from copper electrolyte // Works of university. KarSPU. — 2009. — № 1 (34). — P. 15–17.
19. Lobsters of process of sedimentation of arsenic from copper electrolyte carbonic barium // Industry of Kazakhstan. — 2009. — № 2 (78). — P. 31–34.
20. Patent 15322 PK. A way of processing of copper electrolyte / Omarov Kh.B., Zharmenov A.A., Sultanova L.M., etc.; publ. in bull. 10, 2007. The patent publ. in bull. 1, 2005.
21. Patent 14686 PK. A way of purification of sulphur-containing copper electrolyte from arsenic / Sagindykova Z.B., Absat Z.B., Baykenov M.I., Omarov Kh.B.; publ. in bull. 11, 2007. The patent publ. in bull. 8, 2004.
22. Innovative patent 21002 PK. A way of precipitation of arsenic from supernatants solutions of copper manufacture / Omarov Kh.B., Sagindykova Z.B., Absat Z.B. ect.: publ. in bull. 3, 2009.