

Н.И.Копылов

Институт твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия
(E-mail: kolyubov@narod.ru)

Проблемы мышьяксодержащих отвалов

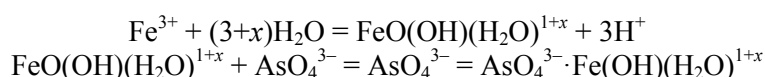
В статье представлен краткий обзор состояния отвалов мышьяксодержащих отвалов цветной металлургии. Показано, что их складирование, создание любых форм захоронения этих отвалов представляют серьёзную опасность для окружающей среды. При хранении в массиве отвалов происходит гипергенез, протекают химические реакции с образованием водорастворимых мышьяковых соединений, которые концентрируются в поровых растворах и с дренажными водами мигрируют из отвала в окружающую среду. Обоснована необходимость широкого использования соединений мышьяка в практической деятельности сообщества, а также возможность многотоннажного использования соединений мышьяка в деревообрабатывающей промышленности и в противообрастающих покрытиях для корпусов судов морского флота.

Ключевые слова: мышьяксодержащие отходы, отвалы, окружающая среда, поровые растворы, дренажные воды, гипергенез, антисептики, противообрастающие покрытия, донные отложения.

Антропогенные источники, по имеющимся в литературе сведениям [1], выбрасывают в литосферу (почвенные и водные системы) до $9,4 \cdot 10^4$ т/г мышьяка. Близкое этому количество мышьяка поступает и в атмосферу. Основную долю этой массы составляют выбросы и отвальные отходы металлургических заводов, горнорудных производств, обогатительных и золотоизвлекательных фабрик, направляемых в хвостохранилища, отвалы или могильники. В настоящее время в мировой практике сохраняется тенденция вывода мышьяка при переработке мышьяксодержащих руд цветных металлов и золота в отходы с последующим их захоронением или складированием в отвалах или хвостохранилищах. Таким образом, к накопленным ранее миллионам тонн токсичных отвалов непрерывно добавляются новые массы мышьяксодержащих отходов действующих производств.

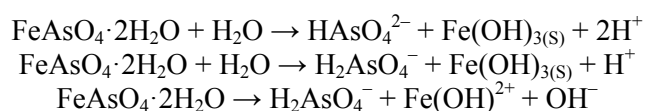
Длительное время мышьяк захоранивался в основном в виде арсената кальция. В последнее время наиболее оптимальной формой захоронения этих отходов считаются соединения мышьяка типа скородита или мышьяковых гидроксидов Fe(III) — ферригидрита [2].

При быстрой нейтрализации As–Fe-содержащих растворов образуется и осаждается фаза оксигидрита Fe(III) — ферригидрит, который сорбирует ионы AsO_3^{2-} и AsO_4^{3-} :



Несмотря на существенные недостатки (ограничение pH = 4–7, большие объёмы рыхлых осадков, большой расход железа и нейтрализатора), этот процесс широко используется металлургами Канады.

Вывод мышьяка в форме скородита также находит применение в металлургической практике при биовыщелачивании и автоклавной переработке упорного золотомышьяковистого сырья [3, 4]. При этом, как правило, получаемые осадки смешивают с отходами, в большинстве обогащения, и направляют в хвостохранилище или в отвал. Однако в ряде работ, например [5–7], было показано, что большинство арсенатов и гидроксиларсенатов метастабильны в атмосферных условиях и со временем разлагаются с выделением мышьяка в раствор. Скородит растворяется в водных растворах инконгруэнтно с образованием гетита и водного раствора арсената в зависимости от pH по реакциям:



Полевые исследования гипергенеза отвалов сульфидных и мышьяксодержащих материалов ряда горно-обогатительных производств (отвалов, хвостохранилищ), проведенные сотрудниками Объединённого института геологии, геофизики и минералогии Сибирского отделения РАН, подтвердили выводы о метастабильном состоянии отвалов и наличии реальной угрозы окружающей среде [8]. Кроме того были установлены закономерности процесса «растворение – переотложение» соединений в сис-

теме «твёрдое вещество – поровые растворы» применительно к отвалам, содержащим соединения мышьяка. Показана неустойчивость поступающих в отвал арсенатов в условиях длительного его отвального хранения. Повышенные концентрации мышьяка (арсенатов) в водных вытяжках и наличие его в поровых растворах указывают на протекающие в отвальной массе процессы перераспределения. Растворимость минералов, образующихся в данных системах, определяет устойчиво высокое содержание мышьяка в растворах. Со временем оно возрастает. За время хранения отвалов содержащиеся в них компоненты перераспределяются и активно мигрируют по объёму, меняя формы существования.

Таким образом, процесс гипергенного изменения в отвалах приводит к разрушению изначальных геохимических связей. Образующиеся новые минеральные конгломераты отражают последовательность отложений уже вторичных соединений и фаз. Происходит переотложение фаз с изменением физико-химических условий в поровых водах — агрессивных растворителях материала отвалов, определяющих вымывание токсичных компонентов в окружающую среду. Опасность заражения токсичными соединениями мышьяка с течением времени будет прогрессивно нарастать.

Такая динамика гипергенеза типична для любого хвостохранилища или отвала. Характерным примером этому является сложившаяся критическая ситуация, возникшая в штате Монтана (США), в связи с угрозой мышьякового загрязнения района вблизи старых мышьяксодержащих отвалов [9]. Подобное имеет место и в российской практике. Так, на территории бывшего Ангарского металлургического завода было накоплено > 130 тыс. т отвалов арсенопиритных огарков. За время бесхозного хранения доля водорастворимого мышьяка в них к настоящему времени достигла 25 %. По данным экологической службы, соединения мышьяка проникли в глубину грунта уже до 20 м и отмечаются в водоносном горизонте и в скважинах водоснабжения города [10, 11].

Показательным примером миграции мышьяка из отвалов может служить также баланс состояния мышьяксодержащих отвалов Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината [2]. За период 1954–1996 гг. в отвалах было накоплено 270 тыс. т отходов. Одновременно с накоплением общей массы материала отмечалось устойчивое во времени снижение содержания в них мышьяка: с 19,3 % в 1954 г. до 7,6 % в 1980 г. и 2,9 % в 1996 г. За данный период времени из отвала миграция мышьяка в окружающую среду составила 44280 т.

Анализ состояния и технических решений охранных мероприятий показывает, что любые охранные меры в виде складирования в отвалах, хвостохранилищах, могильниках являются лишь временными мероприятиями, способными только замедлить процессы миграции мышьяка из отвалов и других видов складирования отходов, но не решают данную проблему.

В этой связи технология вывода мышьяка из концентрата в начале процесса посредством сульфидизирующего обжига в печи шахтного типа [12, 13] в наибольшей степени отвечает требованиям экологии, обеспечению комплексности использования истощающихся запасов сырья. При этом мышьяк выводится в виде сульфида (IV группа токсичности), удобного для складирования, транспортировки и дальнейшего использования в технологическом производстве. Поэтому данная технология была использована в работах Института «Гидроцветмет» (г. Новосибирск) по комплексной переработке золотомышьяковых концентратов и промпродуктов ряда месторождений Сибири, включающей предварительный сульфидизирующий обжиг материала и последующую плавку огарка на коллектор. Исследования показали, что, в зависимости от состава исходного золотосодержащего сырья, продукт сульфидизирующего обжига может быть с высокой эффективностью переработан совместно с полиметаллическими концентратами или вторсырьём на свинцовый [14, 15], сурьмяный [16] или штейновый [17] коллекторы с применением современных автогенных процессов, электротермии, а также низкотемпературной щелочной плавки [18]. Эти технологии могут быть реализованы для переработки непосредственно на месте добычи сырья, как из крупных, так и из небольших по запасам месторождений Сибири и других регионов, отдалённых от промышленных и металлургических центров. С переходом на данные технологии можно полностью отказаться от таких высокотоксичных переделов, как амальгамация, цианирование, а также от дорогостоящей транспортировки сырья и полупродуктов за пределы регионов добычи для их переработки.

В сложившихся условиях лавинного техногенного наступления на окружающую среду с нанесением природе непоправимого ущерба наиболее актуальной задачей являются поиски многотоннажного применения мышьяка и его солей наряду с другими не менее токсичными [3], но достаточно широко используемыми в народнохозяйственной и производственной мировой практике. Это позволило бы сократить объёмы мышьяковых отвалов, упорядочить вывод мышьяка из технологических процессов. В связи с этим особое внимание наравне с сельским хозяйством и стекольной промыш-

ленностью заслуживает возможная перспектива широкого применения соединений мышьяка в производстве антисептиков для консервации древесины и получения противообрастающих покрытий корпусов морских судов, гидротехнических конструкций, сооружений и трубопроводов, эксплуатируемых в биоагрессивных средах.

Зарубежный опыт показывает, что мышьяковые антисептики способны обеспечить надёжную защиту древесины от биоразрушения в самых экстремальных условиях эксплуатации. В этом плане ведущее положение занимают США, массово использующие мышьяковые антисептики в сельском хозяйстве и в деревообрабатывающей промышленности. До 80 % всей деловой древесины в США подвергается обработке мышьяковыми антисептиками. США потребляют половину мирового производства мышьяковой продукции: до ~25 тыс. т/г, из которых до ~31 % расходуется на гербициды, ~15 % — на обработку хлопчатника и ~45 % — на деревообработку [19]. При этом расход мышьяка на деревообработку с каждым годом возрастал в связи с ростом потребности в обработанной древесине в гражданском и жилищном строительстве.

За рубежом наибольшее развитие получило производство антисептиков группы ССА (Cu–Cr–As). В них основным компонентом является соединение мышьяка (V) (As_2O_5 или H_3AsO_4), а рецептурными добавочными компонентами — соединения меди ($CuSO_4$, реже CuO) и хрома ($Na_2Cr_2O_7 \cdot H_2O$, а также CrO_3). В СССР, несмотря на принятые ещё в конце 1940 гг. жесткие санитарные ограничения по использованию мышьяковых препаратов при консервации древесины, работы по разработкам новых мышьяковых антисептиков не прекращались. Так, в 1950–1960 гг. был разработан ряд новых эффективных консервантов древесины, в частности, антисептик МХМ-235, не уступающий по свойствам импортному аналогу и наиболее эффективный для отечественных условий, способный предохранять древесину в течение 40 лет [20]. Основным сырьём для данного антисептика являются отходы свинцового производства (арсенатно-кальциевые кеки). Основной компонент препарата — ортомышьяковая кислота, получаемая при разложении арсената кальция серной кислотой. Эта технология получения невымываемого бессолевого препарата была заложена при проектировании цеха на Усть-Каменогорском свинцово-цинковом комбинате [21]. Однако, несмотря на ожидаемую эффективность этого производства (2442 тыс. руб./г по ценам 1963 г.), рабочее проектирование было остановлено по неизвестным причинам.

В ряду успешных разработок антисептиков серии ФХМ (фтор-хром-мышьяк) следует отметить препарат «Боролит» [22]. Он успешно заменил импортный антисептик «Донолит» при обработке опор ЛЭП и связи. Основные его преимущества: лучшие растворимость и диффузионные свойства, более прочная и надёжная фиксация компонентов в древесине, низкая стоимость. В пропитанной древесине закрепляется до 83 % — Cr, 95 % — As, 52 % — F; она хорошо окрашивается, склеивается, сохраняет механическую прочность, не корродирует контактирующие с ней металлы.

Уральским государственным лесотехническим институтом и ОАО «Унипромедь», используя промстоки сернокислотного производства медеплавильного завода, получен антисептик типа ССА — «Урал Р-111». После опытно-промышленных испытаний и промышленной проверки технологии получения препарата ему был присвоен товарный знак «Ултан» [23]. Промышленная партия препарата в 5 т была получена как в виде концентрата (водный раствор), так и в виде пасты и брикетов с содержанием мышьяка на сухую массу 60–70, 80–90 и ≥ 95 % соответственно. Результаты испытаний и промышленной проверки в различных технологических, климатических и атмосферно-почвенных условиях показали высокую эффективность антисептика. Древесина надёжно сохраняется даже в самых экстремальных условиях, сроки её эксплуатации и сохранности возрастают во многие разы.

По данным Института «ВНИИдрев» [20], потребность СССР в высококачественной древесине, нуждающейся в защите, в конце XX столетия составляла ~40 млн м³. Для её обработки необходимо ~400 тыс. т антисептического препарата. Всё это указывает на широкие возможности использования отечественной мышьяковой продукции.

Следующим потенциальным объектом для многотоннажного использования соединений мышьяка могут быть противообрастающие покрытия (краски) для защиты корпусов морских судов. Если при использовании мышьяксо­дер­жащих отходов в качестве сырья для производства антисептиков для консервации древесины уже накоплен определённый опыт и остаётся преодолеть узость субъективно-экономического мышления, то использование их в противообрастающих покрытиях является новым направлением, требующим дополнительных исследований и опытных наработок. Однако полученные при проведении первичных исследований и стендовых испытаний данные говорят о том, что это направление работ имеет также надёжную перспективу. Постановка исследований в данном

случае предопределялась не только высокими биоцидными свойствами, но и актуальностью решения важной для цветной металлургии проблемы — утилизации экологически опасных мышьяковых отходов.

Лабораторные опыты и стендовая проверка (Институт «Гидроцветмет», в последующем ИХТТМ СО РАН, Новосибирск; Институт химии ДВО РАН, Владивосток) показали, что лучшими показателями биоцидности обладают сульфиды мышьяка. Дальнейшие исследования и морские испытания (бухта Рында, Японское море) опытных образцов покрытия на основе упрощённой термопластичной матрицы и биоцида — сульфидных возгонов сульфидизирующего обжига золотомышьяковых концентратов в количестве до 40 % от массы покрытия показали, что такой тип покрытия способен эффективно выполнять свои функции в течение годичного навигационного периода [24, 25].

Учитывая низкую стоимость этих покрытий (вследствие замены дорогостоящих оксидов меди и других дефицитных материалов на отвалы мышьяковых отходы) и удовлетворительные первичные результаты, в Институте химии ДВО РАН был разработан ряд новых опытных образцов термопластичных покрытий для защиты корпусов внутри рейдового и малого флота, трубопроводов и других конструкций, эксплуатируемых в биоагрессивных средах [26].

Следует особо отметить важный экологический фактор использования данного покрытия. Мышьяк является одним из немногих элементов, обладающих свойством метаболизма. Морская среда — экологическая суперсистема, обменивающаяся компонентами с литосферой материковых платформ и подстилающего дна, а также с атмосферой. После выполнения своих защитных функций на поверхности подводной части корпуса судна при поступлении мышьяковых соединений в морскую среду синтезируются сложные солевые комплексы, взаимодействующие с коллоидами глин и гидроксидов металлов. В результате мышьяк переходит в устойчивую природную форму и переходит в донные океанические отложения. Осуществляется уникальный экологический процесс выведения мышьяка из природного кругооборота на основе естественного механизма в долговременное экологически безопасное захоронение его в виде равновесного продукта в донных океанических отложениях [3].

Список литературы

- 1 *Marchullat I.* Arsenic in the geosphere — a review // *Sci. Total Environ.* — 2000. — Vol. 249. — P. 297–312.
- 2 *Riveros P.A., Dutrizac J.E., Spencr P.* Arsenic disposal practices in the metallurgical industry // *Can. Metal. Q.* — 2001. — Vol. 40. — P. 395–420.
- 3 *Копылов Н.И., Каминский Ю.Д.* Мышьяк. — Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2004. — 367 с.
- 4 *Шнеерсон Я.М., Набойченко С.С.* Тенденция развития автоклавной металлургии цветных металлов // *Цветные металлы.* — 2011. — № 3. — С. 15–20.
- 5 *Robins R.G.* The solubility and stability of scorodite $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$: Discussion // *Am. Mineral.* — 1987. — Vol. 72. — P. 842–844.
- 6 *Robins R.G.* Arsenic chemistry in relation to the disposal and stability of metallurgical extraction // *Arsenic and Mercury Workshop on Removal, Recovery, Treatment and Disposal.* US EPA Report EPA/600/R-92/105. — Alexandria, 1992. — P. 4–7.
- 7 *Robins R.G., Jayawera L.D.* Arsenic in Gold Processing // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy.* — 1992. — Rev. 9. — P. 225–271.
- 8 *Бортникова С.Б., Гаськова О.Л.* Геохимия техногенных систем. — Новосибирск: Академ. изд-во «ГЕО», 2006. — 169 с.
- 9 *Триделл Л.Дж., Плессас К.О., Комба П.Г., Данке Д.Р.* Удаление мышьяка из сточных вод и стабилизация мышьяк-содержащих твёрдых отходов // *Цветные металлы.* — 1996. — № 9. — С. 27–31.
- 10 *Богданов А.В., Столярова Е.А.* Рекуперативная технология обезвреживания промплощадки Ангарского металлургического завода // *Экология и промышленность России.* — 2006. — № 2. — С. 25–27.
- 11 *Богданов А.В., Пугач О.П., Столярова Е.А.* Защита окружающей среды от техногенных отходов // *Экологическая безопасность Восточно-Сибирского региона: Материалы докл. Вессоюзн. науч.-практ. конф.* — Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2003. — С. 112–113.
- 12 *Исабаев С.М., Пашилкин А. С., Мильке Э.Г., Жамбеков М.И.* Физико-химические основы сульфидирования мышьяк-содержащих соединений. — Алма-Ата: Наука, 1986. — 184 с.
- 13 *Исабаев С.М.* Сульфидирование мышьяк-содержащих соединений и разработка способов вывода мышьяка из концентратов и промпродуктов цветной металлургии: Автореф. дис. ... д-ра техн. наук. — Иркутск: Иркут. политехн. ин-т, 1991. — 39 с.
- 14 *Копылов Н.И., Литвинов В.П., Мусин Д.Ю.* Технология переработки золото-мышьяковых концентратов Токурского месторождения с переводом драгметаллов в сплав Доре // *Цветные металлы.* — 1995. — № 5. — С. 23–26.
- 15 *Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Маценко Ю.А.* Пирометаллургическая переработка золото-мышьяковых продуктов // *Цветные металлы.* — 1997. — № 11/12. — С. 31–35.

- 16 Копылов Н.И., Литвинов В.П., Каминский Ю.Д. О комплексной переработке упорного золотосодержащего сырья плавкой на сурьмяный коллектор // Цветные металлы. — 2001. — № 4. — С. 39–42.
- 17 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Мусин Д.Ю. Переработка упорных золото-мышьяковых материалов плавкой на штейн // Цветные металлы. — 1999. — № 3. — С. 24–28.
- 18 Смирнов М.П. Прямой способ низкотемпературной выплавки свинца // Цветные металлы. — 1990. — № 5. — С. 34–36.
- 19 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Литвинов В.П., Долгополов Н.В. К вопросу использования мышьяковых отходов цветной металлургии // Химическая технология. — 2001. — № 3. — С. 22–28.
- 20 Возможности производства и применения мышьяковых антисептиков для защиты древесины и других материалов от биоповреждений: Тез. докл. науч.-практ. конф. — Свердловск: Изд-во УЛТИ, 1988. — 73 с.
- 21 Ахметов К.Т., Кубышев Н.Н., Даиков К.С. О попутном извлечении мышьяка из отходов металлургического производства // Цветные металлы. — 1963. — № 2. — С. 42–45.
- 22 Способ защиты древесины от вредителей растительного происхождения — АС 192389 СССР / А.И.Калниньш, Н.А.Эрмунш, М.Г.Габриелова и др. — Оpubл. 1967. — Бюлл. № 5.
- 23 Производство, применение, свойства первого в России хромомедного-мышьяковистого (ССА) антисептика «Ултан»: Материалы межрегион. науч.-техн. конф. — Екатеринбург: УГЛТУ, 2006. — 55 с.
- 24 Kopylov N.I., Kaplin Yu.M., Litvinov V.P., Kaminskii Yu.D. Large-Scale Use of Arsenic in the Production of Antifouling Coatings // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2007. — Vol. 41, № 5. — P. 780–785.
- 25 Бицид для противообрастающего покрытия // Патент РФ № 2433154 / Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Ляхов Н.З. — Оpubл. 10.11.2011. — Бюлл. № 31.
- 26 Каплин Ю.М., Копылов Н.И. Разработка противообрастающих и бактерицидных красок, не нарушающих экологию среды // Природа без границ: Материалы междунар. эколог. форума. — Владивосток: Изд-во Дальневост. ун-та, 2007. — 576 с.

Н.И.КОПЫЛОВ

Күшәла құрамды қалдықтар мәселелері

Мақалада түсті металлургияның күшәла құрамды қалдықтары күйінің жағдайы қысқаша қарастырылған. Оларды жинау, бұндай қалдықтарды сақтау қорларының кез келген нысандарын құру қоршаған орта үшін аса қауіпті болып табылады. Сақтау кезінде қалдықтар ішінде суда ерігіш күшәла құрамды қосылыстар түзілуімен реакциялар жүреді. Олар табалдырықты ерітінділерде шоғырланып, дренажды сулармен бірге қоршаған ортаға ауысатыны көрсетілген. Қоғамның тәжірибелік іскерлігінде күшәла қосылыстарының кеңінен қолданылуы және күшәла қосылыстарының ағаш өңдеу өнеркәсібінде, теңіз флотының кемелері корпустарын қаптауда көп тоннажды қолдану мүмкіндігі негізделген.

N.I.Kopylov

The arsenic dumps' problems

The status of arsenic dumps non-ferrous metallurgy was considered. It is shown that their storage, the creation of any form of disposal of these dumps is a serious threat to the environment. When stored in the array dumps occurs hypergenesis, chemical reactions to form water soluble arsenic compounds which are concentrated in the pore water and drainage water from migrating from the blade to the environment. The need for extensive use of arsenic compounds in the practice of the community was considered. The possibility of large-tonnage use of arsenic compounds in the wood industry and anti-fouling coatings for ship hulls Navy was justified.

References

- 1 Marchullat I. *Sci. Total Environ.*, 2000, 249, p. 297–312.
- 2 Riveros P.A., Dutrizac J.E., Spencr P. *Can. Metal. Q.*, 2001, 40, p. 395–420.
- 3 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D. *Arsenic*, Novosibirsk: Siberian University publ. house, 2004, 367 p.
- 4 Shneerson Ya.M., Naboichenko S.S. *Non-ferrous metals*, 2011, 3, p. 15–20.
- 5 Robins R.G. *Am. Mineral.*, 1987, 72, p. 842–844.
- 6 Robins R.G. *Arsenic and Mercury Workshop on Removal, Recovery, Treatment and Disposal*, US EPA Report EPA/600/R-92/105, Alexandria, 1992, p. 4–7.
- 7 Robins R.G., Jayawera L.D. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 1992, 9, p. 225–271.