

УДК 546.19; 504.4.054

**Проблема мышьяксодержащих отвалов
металлургии тяжёлых цветных металлов и их минимизация**

**The problem of arsenic-containing wastes of heavy and non-ferrous metals
metallurgy and their minimization**

Копылов Н.И.

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия (E-mail: kolyubov@narod.ru)

Металлургиялық өндірісте күшәнқұрамдас қалдықтар күйінің сараптамасы бойынша күшәнді қалдықтарды қоймаларда сақтау немесе көму уақытша шара болып есептеледі. Сондықтан қалдықтардың қоршаған ортаға зиянын төмендету үшін қолданатын шаралар қарастырылады.

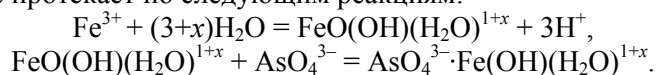
The analysis of data of arsenic metallurgical plants wastes state shows that any storage or disposal of arsenic wastes is temporary. In this regard there are considered possible measures to reduce their potential environmental hazard.

Извлекаемые из недр попутно с рудами соединения мышьяка в виде примесных минералов (в основном в виде арсенопирита) выводятся в отвалы «пустой» породы горных выработок и «хвостов» обогатительных фабрик, а также в значительных количествах концентрируются в отходах, временно складированных или захораниваемых в виде отвалов металлургических предприятий. Таким образом, мышьяк может поступать в литосферу и атмосферу не только в результате геологических процессов, но также и за счёт человеческой деятельности. Так, по данным, приведенным в [1], антропогенные источники выбрасывают в литосферу до $9,4 \cdot 10^4$ т мышьяка в год. Близкое этому количество поступает также в атмосферу.

В связи с необходимостью переработки мышьяксодержащих руд цветных металлов и золота, вследствие истощения природных ресурсов, ко второй половине минувшего столетия общее количество мышьяка в отвалах заводов цветной металлургии СССР насчитывалось порядка 400 тысяч тонн. Накопленные мышьяксодержащие отходы в отвалах уже к концу 60-х годов создали серьёзную экологическую проблему для отрасли. Поэтому Минцветмет СССР во второй половине XX столетия разработало широкомасштабную программу мероприятий по решению этой острой экологической проблемы (проблема МП-16/20) [2]. Для её выполнения были задействованы не только НИИ, КБ и опытные цехи отрасли, но и целый ряд ведущих профильных академических институтов страны. В результате проведенных исследований наметился существенный положительный сдвиг в решении данной проблемы. Последовавшая «перестройка» и распад СССР прервали работы по этой программе.

В настоящее время при переработке мышьяксодержащего сырья в мировой практике традиционно сохраняется тенденция вывода мышьяка из технологического процесса в отходы, с последующим их захоронением или складированием в отвалах или хвостохранилищах. Таким образом, продолжается загрязнение мышьяком окружающей среды, и к накопленным ранее сотням тысяч тонн токсичных отвалов непрерывно добавляются новые массы мышьяксодержащих отходов действующих производств. При этом в последнее время превалирует мнение, что наиболее оптимальной формой захоронения этих отходов являются соединения мышьяка типа скородита и мышьяковых гидроксидов трёхвалентного железа — ферригидрита [3]. При быстрой нейтрализации мышьяк- и железосодержащих

растворов образуется и осаждается фаза оксигидрида Fe(III) — ферригидрит, которая сорбирует ионы AsO_3^{2-} и AsO_4^{3-} . Процесс протекает по следующим реакциям:



Оптимальный диапазон значений pH для эффективного осаждения из различных сред мышьяка определен в пределах 4–7 [3, 4].

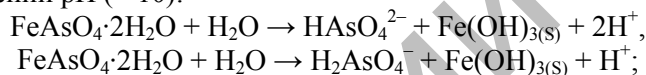
Несмотря на существенные недостатки (ограниченность пределов по pH, большие объемы рыхлых осадков, большой расход железа и нейтрализатора), этот процесс широко используется в металлургии, например, на канадских заводах (Inco CRED — получаемые отходы складировались с 1973 г., Noranda Horne Smelter и Geant Mine — получаемые отходы складировались с 1980 г. и др.) [3].

Вывод мышьяка в форме скородита находит применение и в российской практике: например, при биовыщелачивании золотомышьяковых концентратов, а также на ряде производств получаемые отходы переводят в соли типа скородита и направляют их совместно с отходами обогащения в хвостохранилища [2, 5].

Однако по поводу долговременной стабильности этих мышьяковых материалов существуют достаточно веские опасения. Так, например, в работах [6–8] было показано, что большинство арсенатов и гидроксиларсенатов метастабильны при атмосферных условиях и со временем разлагаются, выделяя растворимый мышьяк. Мышьяковый ферригидрит со временем переходит в гетит ($\alpha\text{-FeOOH}$) или гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и выделяет мышьяк в раствор.

Имеются данные последних лет, что скородит растворяется в водных растворах инконгруэнтно, с образованием гетита и водного раствора арсената, в зависимости от величины pH раствора по реакциям:

– при высоком значении pH (~ 10):



– при средних значениях pH ($\geq 6,8$) доминирует первая, а при pH $< 6,8$ — вторая;

– при низких значениях pH химизм инконгруэнтного растворения скородита описывается второй реакцией, а также



При низких концентрациях арсената в растворах скородит может существовать метастабильно и быть устойчивым при pH меньше 1,5.

Следует подчеркнуть, что активные сторонники перевода мышьяка для складирования и захоронения в виде скородита или мышьякового ферригидрита особое внимание обращают на тот факт, что для обеспечения стабильности этих отвалных форм необходимо поддерживать, «по меньшей мере, в течение нескольких лет **подходящие условия хранения**» [3].

Проведенные в начале наступившего столетия в Объединённом институте геологии, геохимии и минералогии (ОИГГМ) СО РАН многоплановые полевые исследования отвалов сульфидных и мышьяксодержащих материалов ряда горно-обогатительных производств показали реальную возможность угрозы окружающей среде [9–13 и др.]. В этих работах достаточно внимания было уделено вопросу поведения мышьяка в отвалных массивах. Было показано, что процесс гипергенного изменения в отвалах приводит к разрушению геохимических связей, утрачиваются корреляции между компонентами техногенной системы. Минеральные конгломераты, образующиеся в отвалах, отражают последовательность отложений уже вторичных соединений и фаз, которые формируются на геохимических барьерах, что и определяет зональность минеральных горизонтов в массиве отвала. Происходит переотложение фаз с изменением физико-химических условий в поровых водах. Являясь агрессивным растворителем, поровые воды представляют угрозу загрязнения окружающей среды в паводковые периоды, сезон дождей, когда фильтрация через массив отвала способствует вымыванию большого количества токсичных компонентов. Так, при хранении сульфидсодержащих отходов происходит их окисление и образование серной кислоты, сульфидов и других токсичных фаз. Растворимость компонентов отвалов, взаимодействующих вначале с пресными, насыщенными кислородом атмосферными осадками, приводит к резкому изменению их окисляющих и растворяющих способностей. При этом состав поровых растворов определяется уже составом равновесных с ним вторичных минералов и устанавливается вертикальная геохимическая зональность гипергенных растворов.

Наиболее реальные пути распространения токсичных компонентов вокруг отвалов — это их дренажные и сезонные потоки. Они выносят большое количество токсичных, растворимых вто-

ричных соединений, загрязняющих окружающую среду. Геохимическая компонента загрязнителей окружающей среды в первую очередь зависит от состава отвала и используемых в технологическом процессе реагентов, растворов, а уровень концентраций токсичных компонентов целиком определяется условиями хранения. Дренаж формируется за счёт фильтрации через массив отвала воды атмосферных осадков и поверхностных стоков.

Так, например, инфильтрационные растворы, дренажирующие из отвала сульфидных кеков Берикюля, характеризуются высокими значениями Eh (449 мВ) и низкими pH (2,3). Эти растворы относятся к сильным минерализованным (40 г/л) сульфатно-арсенатным железистым водам с концентрацией As = ~ 1 г/л. Мышьяк в них до 65 % находится в форме As(III) — $\text{As}(\text{OH})_4^-$, а остальной в As(V) — H_3AsO_4 и H_2AsO_4^- . А поверхностные растворы характеризуются низким pH (~1,1) и представляют сильноокислые сульфато-железистые рассолы с минерализацией, равной более 49 г/л. Среднее содержание As равно 0,2 г/л в основном в форме As(V). В поровых растворах мышьяк находится в форме As(III), в виде комплексов FeHAsO_4 и FeH_2AsO_4 в серноокислых растворах с pH = 1–2. При снижении pH происходит диссоциация гидросульфатных и гидроарсенатных комплексов железа, что приводит к осаждению сульфатов, арсенатов и сульфоарсенатов железа.

Следующий пример — отвалы комбината «Тувакобальт». За время хранения отвалы претерпели значительные изменения. Контрастность распределения элементов в массиве по вертикали, высокие содержания мышьяка и металлов в пробных растворах — результат интенсивных процессов их миграции под воздействием факторов окисления и растворения. Переотложение вторичных соединений происходит в виде растворимых форм (арсенатов кобальта, никеля, меди, кальция). В последующих циклах они могут свободно мигрировать за пределы хранилищ с водными потоками. Взаимодействие массы отходов с различного рода водами приводит к интенсивному выщелачиванию мышьяка. Скорость поступления мышьяка в раствор наибольшая в кислой среде. В щелочных условиях концентрации его растворённых форм достигают больших значений, хотя и с меньшей скоростью.

Подобная динамика гипергенеза, практически, характерна для любого хвостохранилища или отвала. Отсюда следует, что любые охранные меры в виде складирования в могильниках, хвостохранилищах являются лишь временными, способными только замедлить процессы миграции мышьяка из отвалов, но не решить данную проблему.

Поэтому особое внимание заслуживают работы школы Е.А.Букетова, проведенные под руководством профессора С.М.Исабаева, по выводу мышьяка в малорастворимый компактный продукт посредством низкотемпературного сульфидизирующего обжига упорных мышьяксодержащих концентратов и промпродуктов металлургических переделов [14–17 и др.]. Данная технология наиболее отвечает требованию экологии и производственной безопасности технологического процесса. Обжиг осуществляется при температурах ≥ 550 °С в печи шахтного типа по схеме противотока шихта – газовый поток. Технология прошла опытно-промышленные испытания, в том числе на концентратах ряда месторождений Казахстана, и была в своё время внедрена на Неждановском ГОКе.

В последующем данная технология была использована в работах института «Гидроцветмет» (г. Новосибирск) в исследованиях по комплексной переработке золото-мышьяковых упорных концентратов и промпродуктов ряда месторождений Сибири, включающих предварительный сульфидизирующий обжиг и последующую плавку на коллектор [2, 18–22]. В целом эти исследования показали перспективность данной технологии. Вывод мышьяка из продуктов обжига в возгоны составил 97–98 %. Возгоны представляют не требующий спецзахоронения сульфид мышьяка с содержанием в нём порядка 60–70 % As. Остаточная концентрация мышьяка в огарке не превышает 0,20 % масс. Полученный сульфид мышьяка, сплавленный в брикеты, может храниться, транспортироваться как обычный химический реактив (IV группа опасности) и использоваться для производства товарной продукции.

В сложившихся условиях наиболее актуальным являются поиски возможности многотоннажного использования мышьяка, что позволило бы снизить объёмы мышьяковых отвалов, упорядочить вывод мышьяка из технологических процессов. В этой связи в плане многотоннажной реализации мышьяка отходов металлургических производств особое внимание заслуживают две отрасли (после сельского хозяйства):

- производство антисептиков для деревообрабатывающей отрасли [23, 24]. Оно достаточно активно развивается в ряде зарубежных стран, особенно в США;
- производство антикоррозионных и противообрастающих покрытий (краски) корпусов морских судов, гидротехнических и других сооружений, трубопроводов, эксплуатируемых в биоагрессивных

средах. Это направление пока вообще не реализуется, хотя многолетние работы, проводимые совместно Институтом химии ДВО РАН и институтом «Гидроцветмет», в последующем ИХТТМ СО РАН, показали его перспективность [25–27 и др.].

Морские испытания первого опытного покрытия на основе упрощённой термопластичной матрицы и биоцида — возгонов сульфидизирующего обжига золото-мышьяковых концентратов в количестве до 40 % к массе покрытия, показали, что данный тип покрытия способен эффективно выполнять свои функции в течение годового навигационного периода. Далее был разработан ряд опытных образцов термопластичных покрытий для защиты трубопроводов и конструкций в подземных и других биоагрессивных средах; гидроизоляции бетонных подвальных помещений; защиты корпусов морских малотоннажных судов.

Особо следует отметить уникальный экологический фактор последнего направления. Соединения мышьяка, обладая матаболизмом, не аккумулируются в биосистемах. Поступая с покрытия в пограничный водный слой и выполнив свои защитные функции, мышьяк взаимодействует с растворёнными в воде солями. Минуя все локальные этапы природного круговорота, он сразу переходит в устойчивую хранимую форму океанических отложений [28].

Таким образом, интенсивное использование солей мышьяка при обработке древесины и в противообрастающих покрытиях для морских судов, трубопроводов и других сооружений, эксплуатирующихся в биоагрессивных средах, — наиболее рациональный путь к реальному сокращению промышленных мышьяковых отвалов.

References

1. Matschullat J. // *Sci. Total. Environ.* — 2000. — Vol. — 249. — P. 297.
2. Kopylov N.I., Kaminsky Y.D. *Arsenic*. — Novosibirsk: Sib.univer. Press, 2004. — 367 p.
3. Riveros P.A., Durizac J.E., Spencer P. // *Canadian Metallurgical Quarterly*. — 2001. — Vol. 40. — № 4. — P. 395–420.
4. Harris G.B. // *Minor Elements / Soc. Min. Met. Expl., Littleton, CO, USA.* — 2000. — P. 3.
5. Naboychenko S.S., Mamyachenkov S.V., Karelov S.V. *Arsenic in nonferrous metallurgy*. — Yekaterinburg: Ural Branch of RAS INSS, 2004. — 240 p.
6. Robins R.G. // *Metallurg. Trans. B.* — 1981. — Vol. 12B. — P. 103–109.
7. Robins R.G. // *Amer. Mineral.* — 1987. — Vol. 72(7–8). — P. 842–844.
8. Robins R.G., Jayaweera L.D. // *Min. Proc. Extr. Met.* — 1992. — Rev. 9. — P. 255–271.
9. Bortnikov S.B., Gas'kova O.L., Ayriyants A.A. *Man-made lakes*. — Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, Branch «Geo», 2003. — 120 p.
10. Bortnikov S.B., Gas'kova O.L., Bessonova E.P. *Geochemistry of man-made systems*. — Novosibirsk: Academic, 2006. — 169 p.
11. Gas'kova O.L., Bortnikov E.P., Bortnikov S.B., Androsova N.V. // *Chemistry for Sustainable Development*. — 2000. — Vol. 8. — № 3. — P. 373–37.
12. Gas'kova O.L., Bortnikov S.B., Ayriyants A.A. *etc.* // *Geochemistry*. — 2000. — № 3. — P. 317.
13. Gas'kova O.L., Bessonova Y.V., Bortnikova S.B. // *Appl. Geochim.* — 2003. — Vol. 18. — № 9. — P. 1361.
14. Isabayev S.M., Pashinkina A. *et al.* *Physical-chemical basis of arsenic sulfide compounds*. — Alma-Ata: Nauka, 1986. — 184 p.
15. *Chemistry and Technology of chalcogens and chalcogenides / Abstracts of IV All-Union meetings and international conferences*, Karaganda: HMI Academy of Sciences of Kazakhstan, 1978, 1982, 1986, 1990, 1995.
16. Isabayev S., Kuzgibekova H. // *Integrated use of mineral raw materials*. — 2000. — № 1. — P. 61.
17. Isabayev S., Kuzgibekova H. // *Non-Ferrous Metals*. — 2002. — № 4. — P. 33.
18. Kopylov N.I., Litvinov V.P., Musin D.Y. // *Non-Ferrous Metals*. — 1995. — № 3. — P. 17.
19. Kopylov N.I., Litvinov V.P. *et al.* // *Non-Ferrous Metals*. — 1995. — № 5. — P. 23.20.
20. Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Matsenko Y.A. // *Non-Ferrous Metals*. — 1997. — № 11–12. — P. 31.
21. Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Musin D. // *Non-Ferrous Metals*. — 1999. — № 3. — P. 24.
22. Kopylov N.I., Litvinov N.I., Kaminsky Yu.D. // *Non-Ferrous Metals*. — 2001. — № 4. — P. 39.
23. *Abstracts of scientific-technical conference «Opportunities for the production and use of arsenic preservatives to protect wood and other materials from biological damage»*, 13–15.09.1988 / ed. D.A.Belenkova. — Sverdlovsk, 1988. — 73 p.
24. *Production, use, properties of the first Russian chromo-copper-arsenic (CCA) preservative ULTAN / Materials Mezhsregion. Scientific-practical conference*. — Yekaterinburg: UrGLTU, 2006. — 55 p.
25. Kopylov N.I., Kaplin Y.M. *et al.* // *Chemical Technology*. — 2006. — Vol. 7. — № 9. — P. 43.
26. Kopylov N.I., Kaplin Y.M. *et al.* // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. — 2007. — Vol. 41. — № 5. — P. 781.
27. Kaplin M., Kopylov N. // *Nature without Frontiers / Materials of the II Intern. Environmental Forum*. — Beijing: Publishing House of the Far Eastern University, 2007. — P. 92.

УДК 536.722 + 541.451

Оксидные инкременты стандартной энтальпии образования сложных кислородсодержащих соединений

Oxide increments of the standard formation enthalpies of oxygen-containing complex compounds

Оскембеков И.М.¹, Шарипова З.М.², Бектурганов Н.С.¹¹Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: zauresharipova@mail.ru)

Оттеқұрамдас кристалды анорганикалық қосылыстар түзілуінің стандартты энтальпиясын есептеу үшін оксидтік икременттердің энтальпиялық жүйесі жасалды. Әдебиет мәліметтермен салыстыру мысалында анорганикалық заттар түзілуінің стандартты энтальпиясы ұсынылған оксидтік икременттердің энтальпиялық жүйесі негізінде есептеудің дәлдігі көрсетілген. Анорганикалық сульфаттар мысалында есептеудің басқа әдістерімен салыстыру жүргізілген.

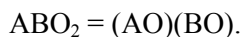
The paper presents the system of enthalpy oxide increments to calculate the standard enthalpy of formation of complex oxygen-containing crystalline inorganic compounds. The accuracy of the calculation of standard formation enthalpy of inorganic compounds is shown in comparison with literature data on the basis of the proposed system of oxide enthalpy increments. Comparison with other methods of calculation is shown in the example of inorganic sulfate.

В настоящее время среди многочисленного класса неорганических кислородсодержащих соединений еще имеются вещества (и к ним прибавляются вновь открываемые), для которых отсутствует информация о термодинамических свойствах, в частности, по стандартной энтальпии образования. Данное обстоятельство затрудняет проведение термодинамического анализа процессов с участием новых веществ. В этой связи мы разработали оксидную систему инкрементов для расчета стандартной энтальпии образования сложных неорганических кислородсодержащих соединений.

Использование предлагаемой системы инкрементов основано на свойстве аддитивности стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298,15}$ и определении ее для сложных оксидов как суммы энтальпийных инкрементов $\Delta_f H^i$ простых оксидов:

$$\Delta_f H^0_{298,15}(ABO_2) = \Delta_f H^i(AO) + \Delta_f H^i(BO).$$

При этом допускаем, что сложные кислородсодержащие соединения можно рассматривать как оксидные системы



Аналогичный подход к определению термодинамических величин используют авторы расчетных методов [1–3], с той лишь разницей, что они рассматривают соединения как совокупность ионов и определяют величины через ионные инкременты.

Значения энтальпийных инкрементов простых оксидов мы рассчитали, используя данные [4]. При этом мы различали катион- и анионообразующие оксиды, т.е. оксиды, которые с водой образуют соответственно основания и кислоты. Для катионообразующих оксидов и оксида водорода приняли постоянными их энтальпийные инкременты (у оксида водорода он равен -251 кДж·моль⁻¹). Инкременты анионообразующих оксидов обнаружили свою зависимость от природы металла в катионообразующем оксиде, с которыми первые образуют сложные оксиды. Полученные значения и зависимости энтальпийных инкрементов оксидов приведены в таблицах 1 и 2.