

# НОВЫЕ ПОДХОДЫ В РЕШЕНИИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ПРИ УДАЛЕНИИ МЫШЬЯКА ИЗ ОТХОДОВ ГОРНОДОБЫВАЮЩЕЙ И МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ОЧИСТКЕ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

В земной коре содержание мышьяка оценивается как  $(2-5) \cdot 10^4\%$  от массы Земли. Этот элемент достаточно активен, и поэтому минералов, в состав которых входит мышьяк, свыше 120. Крупные медно-мышьяковые месторождения есть в США, Швеции, Норвегии, Японии; мышьяково-кобальтовые – в Канаде; мышьяково-оловянные – в Боливии и Великобритании. Кроме того, известны золотомышьяковые месторождения в США и Франции.

На территории бывшего СССР находятся месторождения мышьяка в самых различных формах связи с металлами. Как правило, мышьяк извлекают из руд в форме оксида ( $As_2O_3$ ) или сульфида ( $As_2S_3$ ) мышьяка во время процессов получения золота, олова, меди, селенитра, кобальта.

Основными предприятиями, выпускавшими мышьяковую продукцию в СССР, являлись Кочкарковский обжиговый завод ОАО «Южуралзолото», Рагинский и Цанский горнохимические заводы ОАО «Грузгорнохимпром». Первый из них производил технический оксид мышьяка 2-го сорта с содержанием основного вещества по ГОСТ 1973-77 не менее 92%, а два последних производили рафинированные продукты 2-го и 1-го сорта с содержанием основного вещества не менее 99,5 и 99,9% соответственно.

Существовавшие на этих объектах технологии не обеспечивали при проведении процессов соблюдения экологических нормативов, поэтому эти предприятия были закрыты. В настоящее время в России не производится даже технический оксид и отечественные предприятия вынуждены импортировать не только рафинированный, но и технический оксид мышьяка (сейчас закупается около 200 т оксида мышьяка в год), хотя в СССР общий объем их производства составлял до 2 тыс. т в год.

Между тем данное соединение, помимо применения в различных отраслях народного хозяйства (стеклянная, кожевенная промышленность, красители, средства борьбы против вредителей, производство полупроводников и микросхем, солнечные батареи), явля-

ется исходным веществом для получения всего спектра мышьяксодержащей продукции.

При переработке мышьяксодержащих руд и концентратов для их очистки от мышьяка чаще всего применяют окислительный обжиг. Так, при получении меди, цинка и свинца мышьяк отгоняется в газовую фазу и улавливается в системах газопылеулавливания. Получаемые пыли в зависимости от исходного сырья содержат от 10 до 85% мас.  $As_2O_3$  и служат сырьем для получения товарного белого мышьяка ( $As_2O_3$ ). Другими мышьяксодержащими полупродуктами – кроме пылей – являются медные шликеры, шпейза и некондиционный арсенат кальция. Все указанные виды мышьяксодержащих полупродуктов содержат цветные металлы. Однако их извлечение без предварительного удаления мышьяка затруднено.

Кроме окислительного отжига, часто проводят окислительно-сульфидирующий отжиг сырья и мышьяксодержащих оборотных полупродуктов, выделяя мышьяк в виде сульфида.

Из вышеизложенного очевидно, что существует проблема извлечения мышьяка, находящегося в виде оксида или сульфида, из различных полупродуктов (пылей, возгонов, шликеров, шпейз и др.) для улучшения технологических процессов и получения концентратов цветных металлов. Кроме того, существует проблема получения концентратов мышьяка в виде  $As_2O_3$  и  $As_2S_3$  для последующей очистки и производства товарной продукции.

Для решения указанных проблем в мире используются два подхода:

- Жидкофазный, основанный на обработке различных полупродуктов, содержащих мышьяк в виде  $As_2O_3$  или  $As_2S_3$ , щелочными растворами. Указанный подход позволяет извлекать из полупродуктов более 90% мас. мышьяка. Однако при последующем выводе мышьяка в виде нерастворимой твердой фазы (арсенатов, сульфидов и т.д.) образуются огромные объемы растворов, содержащих остаточные количества мышьяка.

1

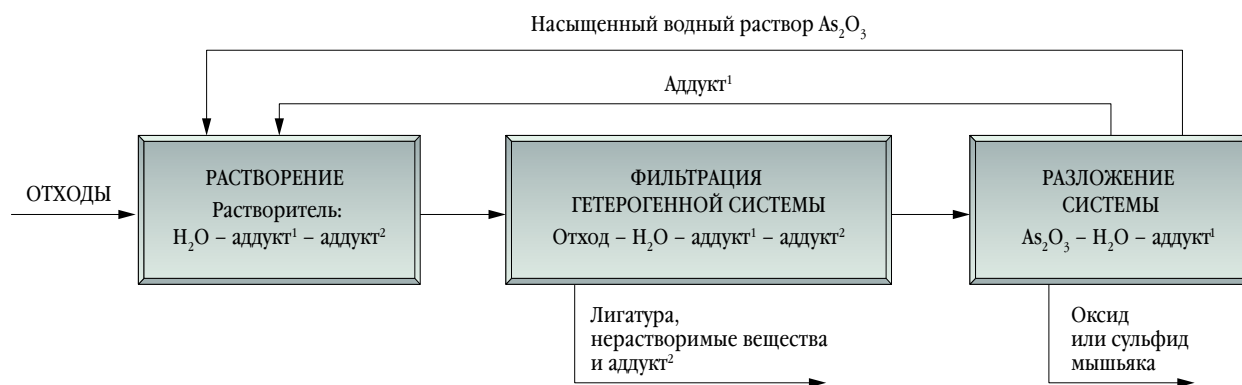


СХЕМА НОВОГО СПОСОБА УДАЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

2



ШЛАМ ИСХОДНЫЙ

3



СУЛЬФИД МЫШЬЯКА

– Сублимационный, основанный на многократной возгонке части полупродуктов в виде  $As_2O_3$ , что в конечном итоге приводит к получению товарной продукции, но данный метод требует значительных энергетических затрат, не решая в полной мере экологических задач.

Поэтому работа всех металлургических предприятий связана с необходимостью постоянного поиска новых рациональных путей вывода мышьяка, его утилизации и захоронения малорастворимых мышьяковых отходов.

В этом плане нами решена задача по извлечению сульфида мышьяка и оксида мышьяка из шламов металлургических производств жидкофазным путем. Разработан новый подход выведения  $As_2O_3$  и  $As_2S_3$  из различных мышьяксодержащих полупродуктов, основанный на их переводе в растворимую форму и последующем выводе в виде товарного продукта.

Разработанный способ, в отличие от существующих жидкофазных подходов, не требует значительных количеств растворяющих агентов и не приводит к образованию попутных объемов жидких стоков, требующих дальнейшего вывода из них соединений мышьяка. Соединения мышьяка, образующиеся в жидкой фазе, рациональным путем трансформируются в товарную продукцию (рис. 1).

Новый подход не имеет аналогов как по эффективности выведения оксида и сульфида из различных мышьяксодержащих полупродуктов, так и по себестоимости получения товарной продукции.

Новая технология открывает возможность:

- для вывода сульфида или оксида мышьяка из шламов (рис. 2, 3) и других мышьяксодержащих отходов;
- в ряде случаев для реализации способов концентрирования руд путем вывода из них мышьяка в форме сульфида или оксида (уход от окислительного или сульфидирующего отжига).

Другой важной экологической проблемой является проблема вывода токсикантов (тяжелые металлы, соединения мышьяка) из питьевой воды.

Мышьяк вызывает серьезные заболевания в популяциях, долгое время употребляющих загрязненную воду. Хроническое отравление мышьяком приводит к развитию рака кожи, легких, мочевого пузыря и почек. Риск развития рака повышается уже при таких низких концентрациях мышьяка в воде, как 0,05 мг/л (NRC, 1998; Smith et al., 2000). Было также показано, что хроническое отравление мышьяком вызывает серьезные нарушения микроциркуляции крови и приводит к развитию гангрены стоп (Китай, Тайвань). Проблема хроническо-



го отравления мышьяком актуальна во многих странах, от США до Вьетнама. По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), в густонаселенных странах (Индия, Китай, Вьетнам, Тайвань, Корея, ряд африканских государств, Аргентина, Чили, Мексика) в большинстве источников питьевой воды концентрация мышьяка в десятки и сотни раз превышает допустимый уровень, установленный стандартом этой организации. Например, во Вьетнаме концентрация мышьяка в колодцах с питьевой водой выше ПДК в 300 раз, а в Бангладеш, согласно данным ВОЗ, сегодня происходит самое массовое в истории человечества отравление, которое возникло из-за заражения питьевой воды мышьяком.

Эта проблема в мире решается на основе двух подходов.

Первый – очистка воды сорбентами, помещаемыми в бытовые фильтры, которые закупаются определенной частью населения. Лидером в применении данного способа является фирма «Байер АГ» (Германия), которая в качестве действующего начала сорбентов использует специально подготовленный оксигидроксид железа.

Абстрагируясь от того, что очищенная таким образом вода потребляется только узким кругом населения, отметим, что при данном подходе нет четких критериев того, какой период времени сорбент очищает воду и какова степень ее очистки.

Второй – очистка воды на стационарных станциях до уровня, который задается соответствующими требованиями санитарных норм того или иного государства. Данный подход особенно актуален для населения тех стран, где питьевые воды содержат токсиканты, превышающие уровень ПДК в десятки и сотни раз. Укажем, что традиционные станции водоподготовки не могут эффективно решать вопросы снижения содержания в воде соединений мышьяка.

Нами реализованы технические решения, которые могут снижать содержание токсикантов в рамках второго подхода. Создание специальных станций водо-

очистки или дополнение существующих таким оборудованием и техническими решениями позволяют снизить содержание растворенных соединений мышьяка до уровней ПДК с одновременным (если это необходимо) снижением содержания тяжелых металлов.

Предлагаемая нами станция водоочистки от токсикантов состоит из двух узлов:

- очистки воды из водозабора от соединений мышьяка специальными сорбентами;
- синтеза и регенерации сорбента.

Узел очистки состоит из необходимого количества реакторов, обеспечивающих объем очищаемой воды для требуемого числа населения. В реакторы поступает очищаемая вода и добавляется сорбент, выводящий соединения мышьяка. Формирующаяся система поступает на фильтры очистки, из которых вода после отделения сорбента направляется в накопительные емкости для разбора населением.

Загрязненный сорбент накапливается на фильтре и далее направляется на узел синтеза и регенерации.

Узел синтеза и регенерации также содержит необходимое количество реакторов и фильтрующих устройств. Их число и объем определяются объемом очищаемой воды. Загрязненные сорбенты помещаются в реактор, и мышьяк из них вымывается специальной композицией растворителя. Отмытый сорбент направляется на новый цикл очистки воды, а из образованного раствора мышьяк выводится в виде элементного.

В этих же реакторах производится синтез необходимого количества сорбента.

Станция водоочистки может быть сформирована для удовлетворения потребностей жителей любого населенного пункта, а также может быть встроена в существующую стационарную систему очистки.

Программа по очистке воды от соединений мышьяка в рамках указанного подхода может реализовываться как на государственном, так и на муниципальном уровне.

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ДИРЕКТОРА ПО НАУКЕ

ФБУ ГОСНИИЭНП

Ю.Г. Радюшкин

ГЛАВНЫЙ НАУЧНЫЙ СОТРУДНИК

ФБУ ГОСНИИЭНП

А.Г. Демахин