

# ЛИКВИДАЦИЯ НАКОПЛЕННОГО ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА И ВОЗВРАТ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ЦИКЛ

В результате хозяйственной деятельности к настоящему времени в Российской Федерации накоплено 31,6 млрд т отходов, из которых 2–2,3 млрд т являются токсичными. Объекты их хранения занимают значительные площади земель, опасные химические вещества попадают в грунтовые воды, что приводит к загрязнению поверхностных и подземных водных объектов, в том числе источников водоснабжения, и нарушению геохимического баланса территорий. В результате пыления отвалов происходит загрязнение атмосферного воздуха.

Спецификой локализации накопленного в Российской Федерации экологического ущерба является распределение предприятий горнодобывающей, тяжелой и перерабатывающей промышленности, военно-промышленного комплекса с учетом географических и природоресурсных аспектов.

Подавляющее число таких территорий загрязнено в результате прошлой хозяйственной деятельности, земельные участки, на которых расположены отвалы и хвостохранилища, как правило, являющиеся бесхозными, принадлежали или принадлежат предприятиям-банкротам, находятся в государственной или муниципальной собственности. По данным предварительной оценки Минприроды России, наиболее проблемными в этом отношении субъектами Российской Федерации являются Забайкальский край, Кемеровская область, Свердловская область, Республика Саха (Якутия).

Например, в Оренбургской области, где на сегодняшний день скопилось 1,1 млрд т промышленных отходов, особенно остро стоит проблема экологического ущерба от разработки месторождений полиметаллических руд – Блявинского и Яман-Касы. После завершения работ на месторождении отходы образуют стоки подотвальных вод с концентрацией загрязняющих веществ, многократно превышающей допустимые значения. Причем в настоящее время в регионе разрабатываются новые месторождения, так что данная проблема будет только усугубляться.

В результате переработки кобальтовых мышьяк-содержащих руд на комбинате «Тувакобальт» накопились

шламовые продукты с высоким содержанием мышьяка (2,2–5,2%, среднее – 3,5%), образовавшиеся в результате применения технологии магнетиальной очистки растворов от мышьяка, что является небезопасным для окружающей среды. Частично (10–20%) мышьяк представлен в форме арсенидов металлов, не разложившихся в процессе автоклавного выщелачивания.

По результатам проведенных анализов был произведен подсчет ресурсов, находящихся в шламовых отвалах, которые составили: кобальта – 1708 т (при среднем содержании 0,122%), никеля – 1712 т (0,125%), меди – 1746 т (0,116%), висмута – 231 т (160 г/т), серебра – 101,9 т (65,1 г/т), золота – 107,7 кг (0,069 г/т), мышьяка – 43,8 тыс. т (2,973%).

Аналогичные проблемы с отвалами есть на Новосибирском оловянном комбинате, Кыштымском медеплавильном заводе, Медногорском медно-серном комбинате и практически на всех предприятиях цветной металлургии.

По поручению Правительства Российской Федерации Минприроды России разработана Федеральная целевая программа «Ликвидация накопленного экологического ущерба» на 2014–2025 годы, которая, в частности, предусматривает «экологическую реабилитацию территорий, подверженных негативному воздействию объектов накопленного экологического ущерба в результате прошлой хозяйственной деятельности добывающей и горно-обогатительной промышленности».

Использованная нами идеология переработки отходов металлургической и горно-обогатительной промышленности предусматривает, кроме экологической реабилитации территорий, возврат в промышленный оборот лигатур черных и цветных металлов и получение чистого оксида мышьяка как исходного сырья для производства полупроводниковых материалов и для стекольной промышленности России.

Переход в металлургии к экологически чистым технологиям невозможен без решения проблемы обезвреживания мышьяк-содержащих отходов.

1



НОВАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ВЫВЕДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА ИЗ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

Таблица 1

СРАВНИТЕЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА  
В СВИНЦОВО-ЦИНКОВОМ ПРОМПРОДУКТЕ, МАСС. %

Элемент	До очистки	После очистки
Cu	3	4,5
Pb	13	19,7
Zn	16	24,2
Fe	3	4,5
As	20	< 1,0

Другой не менее важной проблемой для металлургов свинцового, медного, оловянного и других производств являются накопленные отвальные шламы, содержащие ценные компоненты (свинец, цинк, медь, благородные металлы, олово, 20–25% железа). Вовлечение в переработку отвальных шламов позволит дать концентратам ценных элементов вторую жизнь.

Исходя из этого, отметим, что организация вывода мышьяка из различного вида полупродуктов и отходов цветной металлургии позволит достичь значительного социального и экономического эффекта.

Кроме того, можно констатировать, что работа всех металлургических предприятий в серьезной степени отягощена необходимостью поиска рациональных путей вывода мышьяка, его утилизации и захоронения малорастворимых мышьяковых отходов.

Известно, что для решения проблемы переработки отходов, содержащих мышьяк в виде оксида или сульфида, 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 масс.% мышьяка. Однако из образующейся в значительных объемах жидкой фазы

необходимо выводить мышьяк в виде нерастворимой твердой фазы (арсенатов, сульфидов и т.д.), что требует больших затрат и при этом не решает в полной мере экологических задач.

- Сублимационный, основанный на многократной возгонке части полупродуктов в виде  $As_2O_3$ , что в конечном итоге приводит к получению товарной продукции.

ФБУ «ГосНИИЭНП» разработана новая технология выведения  $As_2O_3$  и  $As_2S_3$  из пылей, возгонов и других твердых отходов, возникающих в ходе проведения окислительного или окислительно-сульфидирующего отжига руд в черной и цветной металлургии, основанная на их переводе в растворимую форму и последующем выводе в виде товарного продукта (рис. 1).

Разработанный способ, в отличие от существующих жидкофазных подходов, не требует значительных количеств растворяющих агентов и не приводит к образованию огромных объемов жидких стоков, требующих дальнейшего вывода соединений мышьяка. Соединения мышьяка, образующиеся в жидкой фазе, рациональным путем трансформируются в товарную продукцию или формы для компактного хранения.

Пыли, возгоны и другие отходы, образующиеся на стадии отжига руд и содержащие мышьяк в форме окси-



2



ЛАБОРАТОРИИ ГОСНИИЭНП

3



да или сульфида, подвергаются переработке с целью выведения соединений мышьяка, с одной стороны, и лигатуры цветных металлов – с другой.

Примером реализованного подхода служат результаты очистки свинцово-цинкового промпродукта от соединений мышьяка (указано содержание основных – базовых – элементов) (табл. 1).

Осуществление процесса в рамках замкнутого цикла позволяет уходить от *значительных объемов жидких промстоков*, а самое главное, от *необходимости очистки их от остаточных количеств мышьяка*.

Накопленный объем полученного оксида мышьяка рациональным путем трансформируется в наиболее труднорастворимую форму мышьяка – сульфид, который плавится в чушки, удобные для последующего хранения или захоронения на полигонах.

Необходимая часть оксида мышьяка может перерабатываться в товарную продукцию. Для этого нами создан ряд методов глубокой очистки оксида мышьяка в рафинированную и более чистую продукцию – вплоть до 6N.

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

*Преимущества предлагаемого подхода:*

1. Возможность адаптации процесса практически к любым видам отходов, содержащих мышьяк в виде оксида или сульфида.
2. Возвращение в производственный цикл аддукта<sup>1</sup> вследствие обратимости процессов растворения и разложения, что обуславливает более низкую себестоимость разделения отхода на  $As_2O_3$  и примеси.
3. Отсутствие промстоков, которые необходимо доводить до уровня ПДК по мышьяку, вследствие замкнутости цикла по образующейся водной фазе (насыщенный раствор  $As_2O_3$ ).
4. Возможность варьирования соотношений Т : Ж в широких пределах, которая регламентируется изменением содержания оксида или сульфида в отходах.
5. Возможность утилизации избытка  $As_2O_3$  без стадии образования больших объемов загрязненной жидкой фазы.

6. Возможность осуществления очистки на стационарном промышленном оборудовании при мягких условиях проведения процесса.

7. Возможность использования  $As_2O_3$  в качестве сырья.

8. Возможность очистки по желанию заказчика выделяемых соединений  $As_2O_3$  до коммерческих продуктов со степенью чистоты от 3N до 6N.

С учетом мощности российских заводов цветной металлургии речь идет о возможности получения лигатуры в объемах более 1 млн т/год и о возможности выделения оксидов и сульфидов мышьяка в объемах до 100 тыс. т/год.

Основными предприятиями, выпускавшими мышьяковую товарную продукцию в СССР, являлись Кочкарский обжиговой завод предприятия «Южуралзолото», Рагинский и Цанский горно-химические заводы производственного объединения «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 завода производили рафинированные продукты 2-го и 1-го сорта соответственно с содержанием основного вещества не менее 99,5%.

Общий объем выпуска доходил до 800 т/год, закрывая в основном потребности стекольной отрасли страны. Однако существовавшие на объектах технологии не обеспечивали проведение процессов в экологически приемлемых вариантах, в связи с чем эти предприятия были закрыты. В настоящее время в России по указанной причине не производится мышьяксодержащая продукция, включая оксид мышьяка.

Сейчас в России отсутствуют какие-либо предприятия, получающие товарную продукцию на основе мышьяка, и в частности оксид мышьяка (III), который, помимо непосредственного применения в стекольной и оптоволоконной отраслях промышленности, является исходным веществом для получения всего спектра мышьяксодержащей продукции.

Основными конечными потребителями рафинированного оксида мышьяка являются:

- предприятия оптико-волоконной промышленности;
- предприятия полупроводниковой промышленности;
- предприятия микроэлектроники;
- производители солнечных батарей и специальных видов стекла.



Наиболее перспективными потребителями оксида мышьяка являются предприятия оптико-волоконной промышленности. Мировое производство оптического волокна и кабелей за последние 10 лет увеличилось более чем в 3 раза, достигнув в 2012 году 215 млн км. Средний рост за этот период составил около 15% в год. Рост мирового производства оптического волокна в основном обеспечивает китайская промышленность.

Исходя из этого, группа специалистов под руководством доктора химических наук, профессора А.Г. Демакина разработала новые технические и технологические решения, позволяющие организовать производство высокочистого препарата  $As_2O_3$  в коммерческих объемах и ликвидировать зависимость РФ от его импорта. Разработанный технологический процесс реализуется как на стандартном, так и на специально разработанном нестандартном оборудовании в условиях минимального количества жидких стоков и твердых отходов.

В основу технологии заложен процесс предварительной глубокой очистки технического оксида мышьяка от основных сопутствующих примесей (как металлов, так и неметаллов). Именно эти операции обеспечивают получение следующих промежуточных продуктов: оксида мышьяка марки «Рафинированный» (содержание основного вещества не менее 99,9 масс.%) и оксид мышьяка марки «Специальный» (содержание основного вещества не менее 99,99 масс.%).

Необходимо отметить, что данный процесс очистки является уникальным, защищен патентами РФ и позволяет получать оксид мышьяка различных марок вплоть до 6N.

Нами разработана принципиально новая технология получения оксида мышьяка марки 6N, качество продукта подтверждено результатами анализов, проведенных в международном аналитическом центре Evans Analytical Group, Франция.

Разработанная технология отличается от принятой в мире техники многократной сублимации, требующей

значительных затрат энергии и не дающей достаточной чистоты продукта. Кроме того, мировая технология работает в кварцевом стекле, что не позволяет создавать аппараты большой единичной мощности (до десятков килограммов). Разработанные и успешно опробованные аппараты из нержавеющей стали имели емкость до 5 кг.

Особое место занимает производство высокочистого мышьяка. Весь мир работает по технологиям, которые требуют значительных затрат электроэнергии (многократная сублимация), применения особо токсичных веществ (газообразный арсин) и неоднократного повторения рабочих циклов. Эти технологии позволяют достичь требуемых параметров, но стоимость мышьяка марок 6N и 7N, необходимых для электронной промышленности, очень высока (до 1,5–2 тыс. долларов/кг).

Рынок особо чистого мышьяка не превышает в РФ 1 т/год, а в мире сегмент рынка мышьяка марок 6N и 7N составляет всего около 250 т/год.

Высокочистый мышьяк является необходимым компонентом для получения полупроводниковых материалов, особенно арсенида галлия, который сейчас находит всё большее применение в промышленности (солнечные батареи, кристаллы светодиодных ламп видимого спектра, быстродействующие микросхемы, устойчивые к воздействию радиации, и т.д.).

В настоящее время на основе имеющегося комплекса технологий разработан проект создания производства элементной базы для микроэлектроники, включающий технико-экономическое обоснование и предложения о методах реализации проекта. Проект ориентирован на обеспечение имеющихся потребностей России в широком спектре мышьяксодержащих продуктов и создаваемых на их основе базовых материалах для микроэлектроники, промышленное производство которых в России в настоящее время полностью утрачено: высокочистого и сверхчистого мышьяка (квалификации 6N и 7N), монокристаллов арсенида галлия и полупроводниковых пластин GaAs.

ДИРЕКТОР ФБУ «ГОСНИИЭНП»  
Анатолий Петрович Тругуб,

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ДИРЕКТОРА ФБУ «ГОСНИИЭНП»  
ПО НАУКЕ И РАЗВИТИЮ ЗАСЛУЖЕННЫЙ ХИМИК  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Юрий Григорьевич Радюшкин,

СОВЕТНИК ДИРЕКТОРА  
ФБУ «ГОСНИИЭНП» ПО НАУКЕ  
ЧЛЕН-КОРРЕСПОНДЕНТ РАЕН  
Анатолий Григорьевич Демакин