

*Н. И. КОПЫЛОВ**, *Ю. Д. КАМИНСКИЙ*

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия,

**kolyubov@narod.ru*

ОТВАЛЫ ПЕРЕРАБОТКИ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ СОКРАЩЕНИЯ. ОБЗОР

Резюме: В накопленных отвалах металлургических производств находится огромное количество мышьяксодержащих отходов. В результате гипергенеза в них происходят химические реакции с прогрессирующим переходом мышьяка в растворимые формы, что представляет угрозу окружающей среде, а с длительностью хранения степень их токсичности резко прогрессирует. Для предотвращения заражения окружающей среды отвалы должны захораниваться в могильниках с бетонными покрытиями. На рубеже столетий наиболее устойчивой отвальной формой мышьяка в отходах были признаны скородит и феррогидритно-арсенатные комплексы. Однако эти материалы требуют выполнения особых условий хранения: pH среды в пределах 4-7, отсутствие сульфидов, органики и других примесей, способствующих образованию растворимых соединений мышьяка. Наиболее удачными для хранения являются сульфид мышьяка и железистая шпейза. Сульфид мышьяка относится к IV категории опасности, может храниться в обычном складском помещении и использоваться для получения товарной продукции. Железистая шпейза устойчива на воздухе и в водной среде. Тем не менее, крупнотоннажное накопление даже хранимых форм мышьяка в случае возникновения каких-либо неординарных ситуаций, вызванных природными или антропогенными факторами, способно привести к спонтанному заражению окружающей среды с непредсказуемыми последствиями. Поэтому кардинальным решением проблемы сокращения и в перспективе ликвидации мышьяксодержащих отвалов может быть многотоннажное использование мышьяка в промышленности и народном хозяйстве, в частности при деревообработке, в противообрастающих покрытиях корпусов морских судов и других объектах, эксплуатируемых в биоагрессивных средах.

Ключевые слова: мышьяксодержащие отходы, отвалы, скородит, феррогидритно-арсенатные комплексы, железистая шпейза, деревообработка, сульфид мышьяка, биоцид, противообрастающее покрытие.

Введение. В цветной металлургии экологическая ситуация на начало XXI столетия остаётся неизменной [1]. Отрасль вынуждена перерабатывать некондиционное, упорное сырьё, содержащее высокие концентрации нежелательных примесей, в частности, соединений мышьяка. Это осложняет переработку, а после вывода этого вредного продукта из процесса остро встаёт проблема его безопасного складирования или захоронения [2].

В условиях технического прогресса антропогенные источники выбрасывают в литосферу до $9,4 \cdot 10^4$ т/год мышьяка. Столько же поступает при этом и в атмосферу [3]. Основную долю этой массы составляют отходы металлургических предприятий. Накопленные отвалы уже к концу 1960-х годов создали серьёзную экологическую проблему. Поэтому Минцветмет СССР во второй половине XX столетия разработало комплекс работ (Программа МП – 16/20) по её решению [1]. В результате был выполнен большой объём работ,

однако эта программа не была завершена в связи с развалом СССР.

Предыстория и современное состояние мышьяксодержащих отвалов. В настоящее время при переработке мышьяксодержащего сырья сохраняется тенденция вывода мышьяка в отходы. Их захоранивают в отвалах, хвостохранилищах или спецмогильниках. К накопленному колоссальному объёму токсичных отвальных отходов постоянно добавляются новые массы токсичных отходов действующих производств. Так, очистка промышленных газов от мышьяка производится сухим (в пыли) или мокрым способами (с осаждением в отвальные арсенатные кеки). Сухие пыли содержат более 70 % триоксида. В основном они переводятся в отвальный арсенат-арсенит кальция.

Основным критерием очистки растворов от мышьяка является утилизация образующихся осадков или их захоронений в могильниках. Для этой цели используются следующие способы: пи-

ролюзитный, фосфатный, осаждение мышьяка в виде сульфидов, сорбция сульфидными минералами, осаждение в форме малорастворимых арсенатов железа, кальция, иных металлов, а также ряд других способов [4, 5].

Продукты обжига, очистки газов, оборотных и сточных вод кроме мышьяка содержат другие ценные металлы. Их утилизация включает комплексную переработку и захоронение мышьяка в малорастворимой форме с использованием ряда методов [4].

Для извлечения мышьяка гидрометаллургическим методом предложен большой набор реагентов: серная, соляная и азотная кислоты, растворы карбонатов натрия и аммония, едкого натра, сернистого натрия и др. Так, например, предложено [5] выщелачивать металлы сульфидом натрия и осаждать мышьяк из раствора различными реагентами: оксидом кальция, сульфидом железа, смесью фосфорной кислоты с гидроксидом кальция. Известны разработки автоклавных технологий извлечения мышьяка из пылей от переработки медных и других упорных концентратов. При этом в зависимости от состава пылей используют растворы минеральных кислот и ряда других реагентов [5]. Так, например, внедрённая в практику технология грануляции с крепкой серной кислотой и обработкой гранул в печи КС, позволяет удалять до 85 % мышьяка в голове процесса и извлекать ценные компоненты [6].

Как правило, для удаления мышьяка из концентратов используют окислительный обжиг. При низких содержаниях мышьяка ~ до 1 % (здесь и далее мас. %) обжиг ведут в смеси с оксидом кальция, с переводом мышьяка (V) при плавке в отвальный шлак. Богатые мышьяком концентраты (>5 % As) обжигают в смеси с пиритом и 10 % угольной мелочи с отгонкой возгонов, содержащих до 90-98 % As_2O_3 [5]. Возгоны могут быть использованы как товарная продукция и после перевода в арсенат кальция направляться в отвал.

В конце XX столетия достаточно интенсивно проводились работы по выводу мышьяка из технологических процессов с переводом их в отвальные продукты различных металлургических переделов: отвальные шлаки, бетоны для заполнения горных выработок, железистую шпейзу и пр. [1, 7-12]. Так, в частности, при введении арсенат-кальциевых отходов в расплавленный отвальный шлак (до 4 % к массе расплава) он достаточно надёжно удерживается в отвальном шлаке [9]. Испытания при закладке камер выработок Лениногорского комбината бетонной смеси, со-

державшей в среднем 0,38 % As (после введения в бетон арсенатных отходов УК СЦК с 11-13 % As), дали хорошие результаты по прочности бетона и отсутствию вымываемости из него мышьяка [1]. Имеются сведения о проведении работ опытным цехом ТОО «Казцинк» (г. Усть-Каменогорск, Казахстан) по введению в закладочные бетоны мышьяка в форме скородита с получением положительных результатов.

Основным компонентом образующейся в медном производстве шпейзы является арсенид железа Fe_2As . Кроме этого в ней содержится эвтектика $Cu_3As - Fe_2As - Fe$. Шпейзы свинцового производства имеют значительные концентрации золота и серебра, что объясняется высокой растворимостью серебра в арсенидах меди и золота в железе [13,14]. По данным [15] при рассмотрении шпейзовых расплавов свинцовых заводов, фазовый состав и свойства образующихся медных шпейз определяются диаграммой состояния тройной системы $Cu-Fe-As$. Следует добавить, что исследования по фазовому состоянию мультисистемы $(Cu, Fe, Pb, Na) - (As, S)$ [16] показали в них наличие твёрдых растворов замещения $(Fe, Cu)_nAs$, где $n \approx 2$.

При гидрообработке шпейзы предварительно подвергали окислительному (а также в смеси с содой) обжигу с целью перевода арсенидов в легкорастворимые арсенатные формы. При огневом удалении мышьяка из шпейз использовали окислительный, хлорирующий или сульфидизирующий режимы обжига [17].

Большой объём работ был проведён по переработке медно-мышьяковых материалов свинцового и медного производств с переводом свинца и драгметаллов в свинцовый расплав, меди – в штейн, мышьяка – в отвальный железо-мышьяковый сплав (железистую шпейзу) [8, 10, 18], являющийся отвальным по благородным металлам. Испытание на растворимость в течение >5 лет показали содержание мышьяка в воде ниже ПДК. При этом на фауну аквариума отрицательного влияния не оказывается [8].

На свинцовых заводах обогащённая по свинцу медная шпейза может также образовываться при переработке медных шликеров стадии обезмеживания черного свинца, в которые переходит до 60 % и более мышьяка веркблея.

В зарубежье (США, Италия) применялась технология отражательной плавки шликеров с кальцинированной содой [17]. В 50-х годах XX века в Казахстане было осуществлено внедрение на ряде заводов сульфат-натриевой электроплавки

медных шликеров с переводом свинца в металл, а мышьяка и примесных компонентов – в шлако-штейновый расплав [17, 19]. Существенным недостатком этой технологии являлась межзаводская циркуляция мышьяка, что не позволило эффективно её использовать.

Позже был предложен способ электроплавки медных шликеров и шпейз на отвальную железную шпейзу с введением в шихту восстановителя – железа в смеси с фаялитом и известняком [20]. Необходимые показатели не были получены.

Институтом Гидроцветмет (г. Новосибирск), УК СЦК (г. Усть-Каменогорск) и ИХН АН КазССР (г. Алма-Ата) были проведены исследования по отработке технологии плавки шликеров центрифугирования грубого обезмеживания свинца с выводом мышьяка в нетоксичные отвальные продукты. Шликеры отличались повышенным содержанием мышьяка ($\geq 10\%$), меди (до 30%) и пониженным по свинцу (до 40%). Плавку шликеров проводили в смеси с чугуном и сульфидом натрия с переводом мышьяка в отвальную железистую шпейзу, меди – в медно-натриевый штейн, а свинца – в расплав (подобно цементационной плавке шлаков медного производства [21]). Получаемый медно-натриевый штейн затем продували воздухом. В результате получали медный штейн и расплав сульфата натрия, который в смеси с углём при нагреве до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ восстанавливался в сульфид натрия.

По этим данным был предложен способ переработки шликеров и шпейз путём их плавки на железистую шпейзу [22]. Со шликерами или шпейзой в шихту вводят чугунный скрап ($\sim 30\%$ от веса шликеров, шпейз) и сернистый натрий ($50\text{-}100\%$ от веса шликеров, шпейз) в качестве реагента-сульфидизатора, повышающего извлечение мышьяка в отвальный железо-мышьяковистый сплав, свинца – в металл, меди – в штейн, благородных металлов – в свинец. Железистая шпейза содержала $34\text{-}36\%$ мышьяка, $0,1\text{-}0,4\%$ свинца, $0,6\text{-}1,3\%$ меди, остальное – железо.

Глобальные события конца XX столетия в корне изменили структуру и характер хозяйственной деятельности не только на государственном уровне, но и на уровне отдельных отраслей и предприятий. Оказались бесхозными, неучтёнными складываемые в своё время промпродукты технологических переделов, содержащие драгоценные и цветных металлы, в том числе шпейзы, шликеры. Проявляемый интерес к этим промпродуктам, как к возможному вторсырью, со стороны деловых

структур закономерно повлёл за собой и интерес к технологии переработки данных продуктов.

В этой связи, для подтверждения возможности использования данной цементационной технологии [22] на пробах (массой по 1000 г) представленных промпродуктах свинцового производства были проведены опыты по их переработке с переводом всех ценных компонентов в технологические продукты, а мышьяка – в нетоксичную хранимую форму. Пробы промпродуктов имели следующий состав, %, г/т:

– проба 1 (сыпучий материал, крупностью до $3\text{-}5\text{ мм}$): Pb – $51,76$; Cu – $26,39$; Fe – $6,16$; As – $9,34$; S – $2,01$; Au – $7,9$; Ag – $838,5$;

– проба 2 (кусовая проба, крупностью до $50\text{-}70\text{ мм}$): Pb – $48,72$; Cu – $26,82$; Fe – $8,15$; $10,83$ – As; S – $3,51$; Au – $4,5$; Ag – 1186 .

Опыты проводили по разработанной ранее технологической схеме [22]. В результате было получено следующее распределение по продуктам плавки:

– свинец на $95,7\text{-}96,3\%$ концентрируется в свинцовом расплаве; $0,7\text{-}1,6\%$ – в медном штейне, на $0,1\text{-}0,4\%$ – в железистой шпейзе, от $1,6$ до $3,1\%$ – в пылях (возгонах);

– медь на $95,5\text{-}96,3\%$ концентрируется в штейне; $2,4\text{-}3,9\%$ – в свинцовом расплаве; $0,6\text{-}0,8\%$ – в железистой шпейзе; $0,1\text{-}0,2\%$ – в пылях (возгонах);

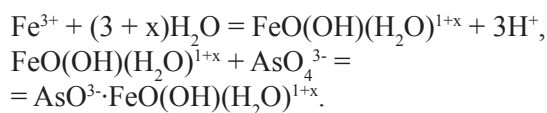
– серебро и золото соответственно распределились: в свинцовый расплав – $76,2\text{-}78,0\%$ и $87,9\text{-}93,2\%$; штейн – $21,7\text{-}22,5\%$ и $5,4\text{-}9,7\%$; железистую шпейзу – $0,5\text{-}0,6\%$ и $0,6\text{-}0,8\%$; пыли – по $0,1\%$;

– мышьяк на $95,5\text{-}97,1\%$ концентрируется в железистой шпейзе; $1,0\text{-}2,1\%$ – в штейне; $0,7\text{-}1,0\%$ – в свинцовом расплаве; $0,4\text{-}0,5\%$ – в пылях.

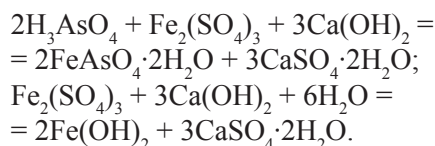
Таким образом, наши дополнительные опыты подтвердили, что цементационная технология [22] может быть рекомендована для переработки мышьяксодержащих вторичных промпродуктов с извлечением цветных и благородных металлов в товарные продукты и переводом мышьяка в устойчивый отвальный продукт – железистую шпейзу. В качестве плавильного агрегата могут использоваться электропечи или индукционные печи необходимой мощности. Всё это может в полной мере обеспечить рентабельность малых производств. Высокие содержания мышьяка в железистой шпейзе делают её потенциальным товаром в случае расширения спроса, в частности, в качестве лигатуры при производстве сплавов спецназначения.

Для захоронения или складирования на практике до недавнего времени достаточно широко использовался перевод мышьяка в арсенатно-кальциевую форму, несмотря на высокое остаточное содержание его в растворе, во много раз превышающее санитарную норму. Этот метод в ряде случаев сохраняется, например, в свинцовом производстве, однако при хранении получаемых осадков происходит загрязнение мышьяком грунтовых вод и окружающей среды.

В настоящее время, как уже указывалось выше, наиболее оптимальной формой для захоронения отходов считаются соединения типа скородита или мышьяковых гидроксидов железа (ферригидрита) [23]. При быстрой нейтрализации As-Fe-содержащих растворов происходит образование и осаждение фазы оксигидрита железа (III) – ферригидрита, который сорбирует ионы AsO_4^{3-} и AsO_3^{2-} . Процесс происходит по реакциям:



Эффективность по переводу мышьяка в устойчивую форму из кислых растворов достигается при одновременной подаче в раствор избытка солей железа (III) и извести. Взаимодействие с образованием арсената и гидроксида железа происходит по реакциям:

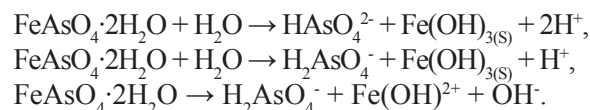


При осаждении арсената Fe(III) соотношение Fe/As должно быть ≥ 3 , поскольку при меньшем содержании железа осадки нестабильны в широком диапазоне pH. Несмотря на существенные недостатки (ограничение pH = 4-7, большие объёмы рыхлых осадков, большой расход железа и нейтрализатора) этот ферригидритный способ интенсивно используется в Канаде и США [23].

Вывод мышьяка из процесса в форме скородита (3-ий класс опасности) находит всё большее применение в ряде стран зарубежья (ЮАР, США, Канаде, Австралии) при биовыщелачивании (БВ) и автоклавной переработке концентратов [1, 24]. Имеются сведения по использованию БВ при подземном и кучном выщелачивании [1, 25]. Получаемые осадки смешивают с отходами, в частности, с отходами обогатительных переделов, и

направляют в хвостохранилище или отвал.

Если при окислительном обжиге мышьяк отгоняется в виде триоксида с дальнейшим переводом его в арсенат кальция, то при кислотном, автоклавном способах и БВ мышьяк переводится в форму кальций-железистых солей типа скородита. Так, при БВ образуются отвальные осадки, содержащие от 8 до 23 % As в форме сложных солей типа сульфоскородита [4]. Хотя эти соли считаются устойчивыми и имеют низкую растворимость в воде, тем не менее, ещё в 60-80-х годах прошлого столетия отечественными исследователями [26] указывалось на возможность взаимодействия этих соединений с окружающей средой и миграции мышьяка в окружающую среду. Это же подтверждается рядом поздних исследований. Так, по данным [27] большинство гидроксиларсенатов и арсенатов метастабильны и со временем разлагаются с выделением мышьяка в водный раствор. Скородит растворяется в водных растворах инконгруэнтно с образованием гетита и водного раствора арсената в зависимости от pH по следующим реакциям:



Полевые исследования (ГГиМ СО РАН, г. Новосибирск) гипергенеза отвалов ряда горнообогатительных объектов подтвердили выводы о нестабильности состояния отвалов и указали на их реальную угрозу окружающей среде [28]. В этих работах особое внимание было уделено изучению состояния отвалов в Хову-Аксы (бывшего комбината «Тувакобальт»). Эти отвалы существенно отличаются от других, как по составу, так и по более высоким содержаниям мышьяка (~ 3,5-6,4 %). Мышьяк в них находится в основном в форме арсенатов. При длительном хранении отходов, в образующихся поровых растворах накапливаются высокие концентрации мышьяка (2,2 мг/л). В полученной водной вытяжке также было обнаружено высокое содержание мышьяка (5,5 мг/л), что указывает на наличие водорастворимых форм мышьяка в данных отвалах.

В проведенных исследованиях была выявлена неустойчивость полученного при очистке раствора арсената магния в условиях длительного его отвального хранения. Дополнительным подтверждением этому авторы работы [28] считают то, что единственным магниевым минералом при достижении системой равновесия является доло-

мит. Растворимость минералов, образующихся в данной системе, определяет устойчивое высокое содержание мышьяка в растворах. Со временем оно монотонно возрастает. При хранении отходов в отвалах, содержащиеся в них компоненты активно мигрируют по объёму, меняя формы их существования. Исследования показали, что процесс гипергенного изменения в отвалах приводит к разрушению прежних геохимических связей. Происходит переотложение фаз с изменением физико-химических условий в поровых водах, определяющих вымывание токсичных компонентов в окружающую среду. Опасность заражения токсичными соединениями мышьяка со временем будет неуклонно нарастать.

Такая динамика гипергенеза характерна для любого хвостохранилища или отвала. Примером может служить критическая ситуация, возникшая в штате Монтана (США), в связи с угрозой мышьякового загрязнения территории вблизи старых мышьяксодержащих отвалов [29]. Подобное имеет место и в российской практике. Так, на территории бывшего Ангарского металлургического завода (г. Свирск, Иркутская обл.) за время его работы (с 1934-1949 гг.) был накоплен большой объём отвалов арсенопиритных огарков. В 1949 г. производство было прекращено, а производственные мощности законсервированы. В начале «перестройки» (~1989 г.) в связи с ликвидацией ряда союзных министерств (МЦМ, Минхимпром СССР и др.) предприятие оказалось бесхозным. В результате в начале нового столетия на территории бывшего завода, кроме его руин, находятся бесхозные отвалы отходов в объёме более 48 тыс. м³, массой более 130 тыс. т, с общим содержанием в них ~1500 т мышьяка. За время хранения доля водорастворимого мышьяка в них к настоящему времени достигла 25 %. Соединения мышьяка проникли на глубину грунта до 20 м и обнаруживаются в водоносном горизонте и в скважинах водоснабжения города. В результате ветровой эрозии, дренажа, фильтрации талых и ливневых вод соединения мышьяка распространяются в окружающей среде. Ширина заражённой территории составляет 3,0-3,5 км, длина – более 9 км [30].

Примером миграции из отвалов мышьяка может служить баланс состояния отвалов УК СЦК [1]. За время работы с 1954 г. по 1996 г. в отвалах было накоплено 270 тыс. т отходов. Одновременно шло снижение содержания в них мышьяка: с 19,3 % в 1954 г. до 7,6 % в 1980 г. и до 2,9 % в 1996 г. Миграция мышьяка из отвала за данный период составила 44280 т.

Многолетнее накапливание отвалов [1, 4, 23, 29, 30 и др.] показало, что любые меры всевозможного складирования отходов являются временными, способными замедлить миграцию мышьяка в окружающую среду, но не решить данную проблему.

Особое внимание в этом плане заслуживают работы по выводу мышьяка при переработке упорных золотомышьяковых руд, поскольку этот вид сырья уже в настоящее время является одним из основных ресурсных источников золотодобычи. Так, ~ 75 % прогнозируемых ресурсов России сосредоточено в рудном сырье, в основном в мышьяксодержащих упорных рудах [4, 31]. Добыча золота в странах зарубежья ведётся преимущественно за счёт сырья коренных месторождений [32, 33]. Подобная ситуация характерна и для золотодобывающей промышленности Казахстана, где около 70 % разведанных запасов сульфидного золота сосредоточено в коренных месторождениях: Бакырчик, Бестюбе, Саяк-4 и др. [34]. Отсюда следует, что стратегия развития подотрасли в XXI столетии целиком определяется переработкой рудного сырья, значительную часть которого представляют упорные трудно перерабатываемые мышьяксодержащие руды.

Одним из матричных минералов этих руд является арсенопирит. Золото с ним находится в тесной минеральной ассоциации и кроме макроструктуры образует элементы тонкой вкрапленности, эмульсионных включений, а также «невидимого» золота в арсенопирите и пирите. В работе [35] были получены результаты, подтверждающие предположения о механизме вхождения золота в структуру арсенопирита, заключающиеся в следующем: в минерале железо находится в виде иона (Fe^{3+}); а структура арсенопирита содержит ионы $[Fe]^{3+}$ и $[AsS]^{3-}$. Золото входит в структуру арсенопирита, замещает в нём железо, приобретая форму иона Au^{3+} . Замена иона железа на ион золота в решётке арсенопирита была доказана экспериментально. Из этого следует, что золотосодержащее сырьё, с золотом, химически связанным в матричном материале, не может быть переработано традиционными способами. Без предварительного вскрытия извлечение золота возможно лишь в пределах от 10 -70 % в зависимости от состава сырья [35-37].

Несмотря на большое количество разработок по вскрытию материала, ни одна из альтернативных окислительному обжигу технологий не превзошла его по уровню использования на практике. Он достаточно хорошо изучен и освоен. При об-

жиге этих руд и концентратов применяют, как правило, многоподовые печи и печи кипящего слоя. При окислительном обжиге происходит отгонка серы и мышьяка в газовую фазу, железо окисляется до гематита. При этом создаётся пористая, хорошо проницаемая структура огарка, способствующая максимальному извлечению золота в раствор при цианировании. Однако при отклонении от установленных режимов обжига (температуры, состава дутья) и состава сырья мышьяк, окисляясь до As(V), в материале образует стойкие арсенаты, появляется возможность образования спёков, снижающих пористость огарка.

Основными же недостатками окислительного обжига являются возможность спекания легкоплавких силикатных фаз, высокий пылевынос, необходимость утилизации сернистого газа и триоксида мышьяка с проблемой его последующего перевода в отвальный продукт, обеспечения его экологического захоронения (складирования) и контроля. В связи с этим следует отметить тревогу экологов о состоянии отвалов золотодобывающих производств. Особенно сложное положение складывается с захоронением отходов, содержащих соединения нескольких токсичных элементов, например, отвалы, включающие отходы различных операций золотодобычи [38].

В этой связи вывод мышьяка в голове процесса в форме сульфида в наибольшей степени отвечает требованиям времени, обеспечению комплексности освоения истощающихся запасов сырья, охраны окружающей среды. При этом мышьяк выводится селективно из процесса в виде сульфида (IV группа токсичности), удобного для складирования, транспортировки и дальнейшего использования в технологическом производстве. Попытки удаления мышьяка из промпродуктов металлургического производства путём их обжига в присутствии сульфидизатора предпринимались ещё в середине прошлого столетия [39]. Системные же исследования и разработки в этом направлении были осуществлены в ХМИ им. Ж. Абишева (г. Караганда, Казахстан) [37]. Значительная часть исследований была посвящена переработке мышьяксодержащих пылей, шламов и других промпродуктов металлургических переделов [40, 41].

Исследования по применению сульфидизирующего обжига для переработки упорного золото-мышьякового сырья в печи шахтного типа проводили на материалах месторождений Казахстана (Бестюбинское, Бакырчикское, Акбакайское, Саяжское и др.) и России (Нежданское). Технологи-

я прошла проверку на установках Нежданского опытно-металлургического цеха (НОМЦ), опытного завода ДжекказганНИПИЦветмет, опытной фабрики Бакырчикского ГМК. Опыты показали полное вскрытие материала, включая упорное углистое сырьё, достижение извлечения золота на 95-98 %. Данная технология была внедрена в НОМЦ (Нежданская ЗИФ) и Джекказгане [37, 42, 43].

Сульфидизирующий обжиг в шахтной печи использовали при разработке технологии переработки золото-кобальтмышьяковистого концентрата месторождения Саяк-4. Полученные огарки подвергали сульфатизирующему обжигу с переводом кобальта и меди в водорастворимую сульфатную форму и, затем, в кобальтовый и медный концентраты. Из кека от сульфатизации выделяют висмут в отдельный промпродукт, а обогащённый по драгметаллам шлам передаётся на металлургический завод [44]. Технология характеризуется следующими данными по извлечению: золота и серебра в шлам – 99,7 %; кобальта в кобальтовый концентрат – 87,8 %; меди в медный – 87,5 % и висмута в висмутовый – 92,1%. Мышьяк на 99,3 % переводится в компактный и устойчивый сульфид. Сброс растворов полностью исключён. Технология не требует сложного оборудования, больших капитальных затрат и не загрязняет окружающую среду. Она примечательна ещё возможностью использования в ней в качестве сульфидизатора золотосодержащих пиритных, пирротинных концентратов и промпродуктов ЗИФ, отдельная переработка которых на данном этапе невозможна.

В конце XX столетия в ХМИ (Караганда, Казахстан) была разработана технология переработки концентратов Бестюбе окислительно-сульфидизирующим обжигом в шахтной печи [34, 45]. Технология обеспечивает глубокое вскрытие материала, отгонку мышьяка на 96-98 % в форме сульфидов, полную утилизацию сернистого газа, отсутствие пылевыноса и исключает потери золота. К преимуществам технологии следует отнести простоту и надёжность технологической аппаратуры, а также значительное энергосбережение при использовании теплоты реакций горения сульфидов.

В дальнейшем были проведены дополнительные исследования по оптимизации параметров окислительного обжига концентратов Бестюбе в шахтной печи. На основании проведенных лабораторных опытов, анализа химического взаимодействия и возможных фазовых преобразований,

происходящих в материале по мере его перемещения по температурным зонам в печи, найдены оптимальные параметры. Были рекомендованы оптимальные температуры обжига в шахтной печи концентрата Бестюбе, равные 500-600 °С [45].

В итоге предложены два варианта технологии по переработке данного сырья.

Окислительно-сульфидизирующий обжиг в печи шахтного типа, представляющий технологию предварительного вывода мышьяка в виде его сульфидов, возгоны которых в виде плавленых брикетов хранятся по III-IV категории опасности или направляются для производства товарной продукции. Получаемый огарок в виде флюсуемых материалов вводится в шихту медных заводов. Вариант исключает потери ценного металла.

Для технологии окислительного обжига бестюбенских концентратов необходимо решить вопросы аппаратного оснащения процесса полного вскрытия сульфидных минералов (пирита, арсенипирита) с учётом полученных данных лабораторных опытов.

Значительная доля работ программы по сократительной пирометаллургической селекции (СПС) упорных и двойной упорности коренных руд и концентратов золота, выполняемых на стыке веков (XX-XXI вв.) сотрудниками АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения» под руководством академика С. М. Кожахметова (г. Алматы, РК), относится к исследованию и разработке технологий переработки упорных золотомышьяковистых руд и концентратов (ЗМК) Казахстана [46]. В этом случае к задачам по максимальному извлечению ценных металлов из сырья добавляется проблема вывода мышьяка из процесса в нетоксичной форме. В рамках разрабатываемой технологии мышьяк при плавке шихты переводится в возгоны с улавливанием мышьяка в циклонах и скрубберах. При этом возгоны обрабатываются щелочными растворами сернистого натрия. Из образующихся растворов мышьяк удаляется в форме сульфида, а раствор возвращают на орошение возгонов. Следует отметить, что при сульфидирующем обжиге в шахтной печи в голове процесса [37] полностью отсутствует пылевынос, а возгоны представляют практически чистые формы сульфидов мышьяка, подвергаемые сплавлению или брикетированию перед их складированием. В то же время в разрабатываемых процессах - СПС [46] технология вывода мышьяка сопровождается высоким пылевыносом, что

обуславливает необходимость дополнительной очистки газов и последующего вывода мышьяка из процесса по какой-либо из выше рассмотренных схем [40-41]. По-видимому, при сравнении этих способов следует принимать во внимание экономический фактор.

Технология предварительного сульфидизирующего обжига [37] была использована в работах института Гидроцветмет по комплексной переработке золотомышьяковых упорных продуктов месторождений Сибири (Токура, Нежданка, Аллах-Юня, Джалинды, Менкече), включающая обжиг и последующую коллекторную плавку сульфидного огарка [31, 47]. Исследования и укрупнённые опыты показали, что в зависимости от состава исходного сырья продукт сульфидизирующего обжига может быть эффективно переработан совместно с полиметаллическими концентратами или вторсырьём на свинцовый, сурьмяный или штейновый коллектор с применением автогенных процессов, электротермии или низкотемпературной щелочной плавки. С переходом на данные технологии можно полностью отказаться от высокотоксичных переделов амальгамации, цианирования, от дорогостоящей транспортировки сырья и промпродуктов за пределы регионов добычи для их переработки.

Несмотря на наметившийся прогресс по выводу мышьяка из технологического процесса в устойчивые формы, проблема существования мышьяксодержащих отвалов и их потенциального воздействия на окружающую среду не устранена. Актуальной задачей являются поиски направлений многотоннажного использования мышьяка и его солей в технике и народном хозяйстве, что позволило бы сократить объёмы отвалов и за счёт этого получить как прямой, так и косвенный экономический эффект. В этой связи особое внимание наряду с сельским хозяйством, стекольной промышленностью и радиоэлектроникой заслуживает перспектива широкого применения мышьяковых соединений в производстве антисептиков для консервации древесины и биоцида противообрастающих покрытий корпусов морских судов и сооружений, эксплуатируемых в биоагрессивных средах.

Как показывает зарубежный опыт, мышьяковые антисептики обеспечивают надёжную защиту древесины в самых экстремальных условиях эксплуатации. США лидируют по использованию этих антисептиков. Их годовое потребление ~ до 25 тыс. т, из которых расходуется 31 % на гербициды, 15 % на обработку хлопчатника и 45-46 % на деревообработку [2].

За рубежом развитие получило производство антисептиков группы ССА (Cu-Cr-As). Основным компонентом препаратов является соединение мышьяка (V) – As_2O_5 или H_3AsO_4 , а рецептурными компонентами – соединения меди и хрома [2,4,5]. В СССР в 1955-1961 гг. был разработан антисептик серии ССА – МХМ-235, высокоэффективный препарат, предохраняющий древесину сроком до 40 лет и более [48]. Основным компонентом данного типа препарата является ортомышьяковая кислота, получаемая при разложении арсенатно-кальциевых кеков свинцового производства. Впервые на УК СЦК была предпринята попытка использовать отвальные арсенатно-кальциевые кеки для производства товарной продукции. Эта технология получения невымываемого бессолевого препарата МХМ-235 была заложена при проектировании цеха по производству антисептика [49]. Инициаторы этого проекта уже в то время считали, что «настало время рассматривать мышьяк не только как вредную примесь в технологических процессах производства цветных и редких металлов, но и как необходимый продукт для отраслей народного хозяйства». Однако, несмотря на ожидаемую высокую эффективность этого производства (2442 тыс. руб./год по ценам 1963г), рабочее проектирование было остановлено по неизвестным причинам.

Начиная с 1960-х гг., разработанные в СССР препараты типа ФХМ (F-Cr-As) и ССА (Cu-Cr-As) [48, 50] прошли основательную проверку на промышленных объектах в различных климатических зонах. Мышьяк не выделяется из материала даже в самых экстремальных условиях. Они превосходят импортные по растворимости, диффузии и фиксации в древесине, повышают механическую прочность, не корродируют металлы. Их рецептура составляется на основе промышленных отвальных промпродуктов. Так, например, на основе промстоков медеплавильного завода был получен антисептик типа ССА – «Урал Р-111», получивший после доработки и опытно-промышленных испытаний товарный знак «УЛТАН» [50]. Промышленная партия препарата массой 5 т была получена в виде концентрированного раствора, пасты и брикетов. Препарат подвергся промышленным испытаниям и показал высокую антисептическую эффективность и безопасность.

В плане потребности данной продукции можно привести положительный опыт США (представленный выше), а также данные института «ВНИИДрев» по потребности СССР в высококачественной древесине, нуждающейся в защите,

которая в конце XX в. составляла ~ 40 млн м³. Для обработки этого объёма необходимо ~ 400 тыс. т антисептического препарата [48]. Всё это указывает на широкие возможности использования отечественной мышьяковой продукции при деревообработке.

Следующим объектом многотоннажного использования соединений мышьяка могут быть биоциды для противообрастающих покрытий корпусов морских судов. Если при использовании мышьяксодержащих отходов в качестве сырья производства антисептиков для консервации древесины накоплен значительный опыт и остаётся преодолеть узость субъективно-экологического мышления, то использование их для противообрастающих покрытий представляется новым направлением, требующим дополнительных исследований и опытных наработок. Данные первичных исследований и стендовых испытаний однозначно показывают перспективность этого направления.

В институтах Химии ДВО РАН (г. Владивосток) и Гидроцветмете (в последующем Институте Химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск) было положено начало работам особой группы противообрастающих термопластичных покрытий, где в качестве биоцида были опробованы высокомышьяковистые соединения – возгоны сульфидизирующего обжига золотомышьяковых концентратов и промпродуктов Токура (Амурская обл. РФ), Нежданинки и Аллах-Юня (Рес.Саха, РФ). Постановка этих исследований предопределялась не только их высокими биоцидными свойствами, но и актуальностью решения важной для цветной металлургии проблемы – утилизации экологически опасных мышьяксодержащих отходов [47]. Лабораторные опыты и стендовая проверка показали, что лучшими свойствами биоцидности обладают возгоны сульфида мышьяка. Морские испытания (бухта Рында, Японское море) опытного образца покрытия на основе упрощённой термопластичной матрицы и биоцида – сульфидных возгонов обжига золотомышьяковых концентратов (до 40 % от массы покрытия) показали, что такой тип покрытия способен эффективно противостоять обрастанию в течение годичного навигационного периода [51-53].

Учитывая низкую стоимость этих покрытий (замену в них оксидов меди и других дефицитных и токсичных в океанической среде материалов) и их положительные биоцидные характеристики, открывается перспектива использования их для

защиты от коррозии и обрастания корпусов морских судов малотоннажного, рейдового флота, гидротехнических сооружений. На этой основе в Институте Химии ДВО РАН был разработан ряд опытных образцов термопластичных покрытий для защиты трубопроводов и конструкций, эксплуатируемых в биоагрессивных средах, гидроизоляции бетонных подвальных фундаментов и помещений [54].

Особо следует отметить важный экологический фактор использования данного покрытия. Мышьяк – один из немногих элементов, обладающих свойством метаболизма [1]. Его соединения способны трансформироваться в различных субстратах окружающей среды с образованием безвредных и устойчивых молекулярных форм. После выполнения своих защитных функций на поверхности подводной части корпуса судна при поступлении мышьяковых соединений в морскую среду, они синтезируются в сложные солевые комплексы, взаимодействуют с коллоидами глин и гидроксидов металлов. В результате мышьяк переходит в устойчивую природную форму и поступает в донные океанические отложения. Осуществляется уникальный экологический процесс выведения мышьяка из природного кругооборота на основе естественного механизма в долговременное экологически безопасное захоронение в виде сложного равновесного комплекса донных океанических отложений [1, 4].

До сих пор остаётся открытым вопрос возможности использования в качестве лигатуры железо-мышьякового сплава (железистой шпейзы) в свете аналогии с мышьяковыми бронзами, определившими на заре человеческой цивилизации целую эпоху развития человечества [1]. Имеется огромный массив работ, по влиянию примеси мышьяка на свойства чугуна и стали (в основном полученных из керченских руд), обобщённых в монографии [55]. Критический анализ этих работ, а также более поздних системных исследований влияния мышьяка на важнейшие физико-механические и технологические свойства стали, приведённый в монографии [56], показал, что обнаруженное ранее негативное влияние мышьяка на свойства стали достаточно сильно преувеличено. На ряд свойств он, как лигатурный элемент, влияет положительно: износостойкость, статическая и циклическая прочность, прочность сварных швов и др. Получены данные о положительном влиянии мышьяка на хладостойкость стали, особенно при более низких температурах, что является важным условием использования сталей в Север-

ных районах. В связи с этим вопрос возможности использования железистой шпейзы в качестве лигатуры для спечссплавов требует отдельных исследований.

Как уже указывалось выше, особое беспокойство вызывают старые отвалы. Показательным примером могут служить отвалы Хову-Аксы комбината «Тувакобальт» [4], массой более 2 млн м³, с содержанием в пределах 3,5-6,3 % As. В настоящее время ведутся исследования по выводу мышьяка из этих отвалов по следующим направлениям [57, 58].

Опыты по сульфидизирующему обжигу [57] шламов отвала Хову-Аксы показали возможность глубокого удаления мышьяка в форме сульфидных возгонов посредством их предварительной прокали и последующего сульфидирования при 900-950 °С, с получением остаточной концентрации 0,28-0,30 % As в огарке. Данный способ позволяет получить мышьяк в виде компактной, хранимой формы сульфида. Однако для его реализации необходимо спецоборудование, что требует определённых стартовых вложений.

Наиболее приемлемым в данных условиях следует считать комбинированный способ [58], включающий низкотемпературный обжиг – спекание смеси шлама с содой и последующее водное выщелачивание получаемого огарка. Мышьяк из раствора переводится в сульфид мышьяка по известным технологиям (сернистым натрием, сероводородом и др.), а кек выщелачивания с содержанием ~ 0,4 % As и массой ~ 96 % от массы шлама может использоваться в стройиндустрии. Для этого были проведены исследования термических свойств смесей шлама и кека выщелачивания с местными глинами [59]. На основании полученных данных был проведён подбор оптимальных составов смесей и термических условий обработки. В результате дальнейших исследований были получены керамические материалы с прочностью 29 Мпа из смеси «Красноярская глина + кек» и 25 Мпа из смеси «Сукпакская глина + кек».

Выводы. Таким образом, из представленного материала следует, что в настоящее время полученные данные исследований позволяют в большинстве своём при переработке упорных мышьяк-содержащих руд и концентратов обеспечить максимальную комплексность использования минерального сырья. Наряду с выполнением основной задачи – получения цветных и благородных металлов, выявляется возможность получаемые мышьяк-содержащие отвальные материалы пере-

вести в ранг техногенного сырья для народного хозяйства. Мышьяковая компонента переводится в гербициды, антисептики для деревообработки, биоциды для термопокрытий корпусов морских судов и гидротехнических сооружений, а кек – в минеральную составляющую отвала (~ 96 % от массы руды), можно использовать в составе шихты для производства стройматериалов и керамики. Тем самым все отвальные продукты и получаемые соединения мышьяка переводятся в категорию товарной продукции при соответствующем сокращении мышьяксодержащих отвалов. Такой подход к данной проблеме согласуется с позицией В.С. Гамаюровой [60], предельно точно отражающей состояние данного вопроса: «Огульное отрицание возможности использования соединений мышьяка ведёт к экологической катастрофе в тех регионах, где находятся его отходы. Это не означает призыва к бесконтрольному применению всех соединений мышьяка. Разумный и осторожный подход, не нарушающий созданных природных механизмов детоксикации и естественного равновесия элемента в окружающей среде – вот путь решения проблемы мышьяка».

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. Мышьяк. Науч. ред. акад. РАН Толстикова Г.А. – Новосибирск: Сиб.универ., 2004. – С. 10, 225-313.
- 2 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Максимов И.Е. Переработка и захоронение мышьяковых отходов цветной металлургии // Химическая технология. – 2001. № 7. – С. 42-46, № 8. – С. 26-32.
- 3 Matschullat J. Arsenic in the geosphere – a review // Sci. Total Environ. – 2000. – V. 249 – P. 297.
- 4 Копылов Н.И. Проблемы мышьяксодержащих отвалов. Науч. ред. акад. РАН Толстикова Г.А.– Новосибирск: Академ. ГЕО, 2012. – 182 с.
- 5 Набойченко С.С., Мамячиков С.В., Карелов С.В. Мышьяк в цветной металлургии. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – С. 112-202.
- 6 Гецкин Л.С., Ларин В.Ф., Яцук В.В. Отгонка мышьяка в процессе сульфатизации свинцовых пылей // Бюл. Цветная металлургия. – 1961. – № 16 (189). – С. 34-37.
- 7 Петров А.Н. Об арсенатах кальция как форме отвальных мышьяксодержащих продуктов // Изв. Вузов. Цветная металлургия. – 1976. – № 4. – С. 152-154.
- 8 Козьмин Ю.А., Давыдов В.Я., Серба Н.Г., Пестунова Н.П., Багаев И.С. К вопросу о поведении и выводе мышьяка в свинцовом производстве // Совершенствование технологии производства свинца и цинка. Сб. науч. трудов ВНИИЦветмет. – 1982. – С. 44-51.
- 9 Турбина З.И., Козьмин Ю.А., Копылов Н.И. Получение нетоксичных мышьяксодержащих соединений сплавлением арсената кальция со шлаками // Сб. науч. трудов ВНИИЦветмет. – 1976. № 2. – С. 33-35.
- 10 А.С. 1082849 СССР. Способ переработки мышьяксодержащих материалов / Козьмин Ю.А., Серба Н.Г., Куленов А.С., Багаев И.С. Приор. 17.03. 1983.; опубл. 30.03.1984, БИ № 12.
- 11 А.С. 1063137 СССР. Способ переработки медных шликеров и шпейз / Слободкин Л.В., Бейлин Я.З., Пашков Г.Л., Копылов Н.И. Приор. 07.10. 1982.; не опубл.
- 12 А.С. 1497250 СССР. Способ вывода мышьяка из технологического процесса / Копылов Н.И., Семёнов А.С., Чирик Я.И. Приор. 30.12.1987.; опубл. 30.07.1989, БИ № 28.
- 13 Зайцев В.Я., Маргулис Е.В. Металлургия свинца и цинка. – М.: Металлургия, 1985. – С. 117-118.
- 14 Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Под общей ред. акад. РАН Лякишева Н.П. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1, – С. 270,347.
- 15 Чижиков Д.М. Металлургия тяжёлых цветных металлов.– М.-Л.: АН СССР, 1948. – С. 194-195.
- 16 Копылов Н.И., Смирнов М.П., Тогузов М.З. Диаграммы состояния в металлургии тяжёлых цветных металлов. – М.: Металлургия, 1993. – С. 161-163.
- 17 Пономарёва Е.И., Соловьёва В.Д., Боброва В.В., Бахтина И.И., Макарова Т.И. Мышьяк в свинцово-цинковой промышленности. – Алма-Ата: Наука Каз ССР, 1976. – С. 68-69.
- 18 А.С. 1043178 СССР. Способ переработки мышьяксодержащих материалов / Козьмин Ю.А., Давыдов В.П., Серба Н.Г. Приор. 12.04.1982.; опубл. 22.10.1983, БИ № 35.
- 19 Польшванский И.Р., Демченко Р.С. Электроплавка медных шликеров. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1967. – 181 с.
- 20 European Patent application 7890, MKU C22B 13/02, 1978.; опубл. 06.02.80. Chem. Abstr. 1980, V. 93, № 6, 51456 f.
21. Шелудяков Л.Н., Косьянов Э.А. Комплексная переработка шлаков цветной металлургии. – Алма-Ата: Наука, 1990. – С. 108-123.
- 22 А.С. 1063137 СССР. Способ переработки медных шликеров и шпейз /Чучалин Л.К., Шелудяков Л.Н., Касьянов Э.А., Чирик Я.И., Копылов Н.И. Приор. 07.04.1982.; не опубл.
- 23 Riveros P.A., Dutrizat Y.E., Spencer P. Arsenic disposal Practices in the Metallurgical Industry // Canad. Metallurg. Quarterly. – 2001. – V. 40, № 4. – P. 395-420.
- 24 Шнеерсон Я.М., Набойченко С.С. Тенденция развития автоклавной гидрометаллургии цветных металлов // Цветные металлы. – 2011. № 3. – С. 15-20
- 25 Подшивалов В.В. Опыт выщелачивания золота из золотосодержащих руд нетрадиционными методами // Биотехнология и выщелачивание золота из золотосодержащих руд: матер. I Международн. симпозиума. – Красноярск: КрГАЦМЗ, 1997. – С. 33-38.
- 26 Руководство по обезвреживанию мышьяксодержащих растворов обработкой сульфидсодержащими реагентами, накоплению, транспортировке и захоронению осадков соединений мышьяка. Под ред. Передерия О.Г. – М.: Минцветмет СССР, 1988. – 57 с.
- 27 Robins R.G., Jayawera I. D. – Arsenic in Gold Processing // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. –1992. – Rev. 9. – P. 255-271.
- 28 Бортникова С.Б., Гаськова О.Л., Бессонова Е.П. Геохимия техногенных систем. – Новосибирск: Академ. ГЕО, 2006. – С. 23-26, 79-99, 151.
29. Тридвелл Л.Дж., Плессас К.О., Комба П.Г., Данке Д.Р. Удаление мышьяка из сточных вод и стабилизация мышьяксодержащих твёрдых отходов // Цветные металлы. – 1996. – № 9. – С. 27-31.
- 30 Богданов А.В., Столярова Е.А. Рекуперативная технология обезвреживания промплощадки Ангарского металлургического завода // Экология и промышленность России.– 2006. – № 2. – С. 25-27.

31 Каминский Ю.Д., Копылов Н.И. Технологические аспекты извлечения золота из руд и концентратов. – Новосибирск: СО РАН, 1999. – С. 6-18.

32 Каровайко Г.И., Седелников Г.В., Аслануков Р.А. Биометаллургия золота и серебра // Цветные металлы. – 2000. – № 8. – С. 20-26.

33 Захаров Б.А., Меретуков М.А. Золото: упорные руды. – М.: Руды и Металлы, 2013. – 452 с.

34 Кузгибекова Х.М., Исабаев С.М., Малышев В.П., Жумаев К.Ж. Принципы выбора оптимальной технологии переработки золотомышьяковистых концентратов Бестюбинского месторождения // Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья: Междунар. научно-практ. конф. – Караганда, ХМИ им. Ж.Абишева, 2015. – С. 619-623.

35 Genkin A.D., Bortnikov N.C., Cabri L.J., Wagner F.E. et al. – A Multidisciplinary Study of Invisible Gold in Arsenopyrite from Four Mesothermal Gold Deposits in Siberia, Russian Federation // Economic Geology. – 1998. – Vol. 93. – P. 463-487.

36 Румянцев Ю.В., Чикин Ю.М., Губайдулина А.В. О распределении мышьяка при переработке золотосодержащих руд и перспективах его использования // Цветные металлы. – 1980. – № 9. – С. 23-25.

37 Исабаев С.М., Пашинкин А.С., Мильке Э.Г., Жамбеков М.И. Физико-химические основы сульфидирования мышьяк-содержащих соединений. – Алма-Ата: Наука, 1986. – С. 128-164.

38 Сухенко С.А. Экологические проблемы использования ртути при добыче золота: обзор мировой литературы // Химия в интересах устойчивого развития. – 1995. – Т. 3, вып. 1-2. – С. 37-42.

39 А.С. 150629 СССР. Способ удаления мышьяка из пылей свинцово-цинковых и других предприятий / Кершанский И.И., Рогова Л.Н.; опубл. 10.04.1962, БИ № 19.

40 А.С. 1253155 СССР. Способ получения сульфидных возгонов мышьяка / Исабаев С.М., Мильке Э.Г., Полукаров А.Н., Кузгибекова Х.М. Приор. 17.12.1984.; не опубл.

41 А.С. 1624037 СССР. Способ удаления мышьяка из медно-мышьяковистых шламов / Журинов М.Ж., Жумаев К.Ж., Жамбеков М.Н., Исабаев С.М. Приор. 28.02.1989.; опубл. 30.01.1991, БИ № 4.

42 Исабаев С.М., Ковальчук В.А., Мильке Э.Г., Клименко В.А. Об извлечении золота из упорных и мышьяковистых концентратов // Цветные металлы. – 1983. – № 2. – С. 30-32.

43 Пат. 24478 РК. Способ извлечения золота из упорных золотомышьяковистых концентратов / Кузгибекова Х., Исабаев С.М., Зиканова Т.А., Ким С.Н., Исабаев А.С.; опубл. 30.01.2000, БИ № 8.

44. Исабаев С.М., Полукаров А.Н., Чунаева С.М., Мильке Э.Г., Шайхутдинов Ж.М. Комплексная переработка мышьяковистого золото-кобальтового концентрата // Комплексное использование минерального сырья. – 1986. – № 5. – С. 45-50.

45 Исабаев С.М. Развитие научного направления заложеного академиком Е.А.Букетовым // Химия и металлургия комплексной переработки минерального сырья: матер. Междунар. научно-практ. конф. – Караганда: ХМИ им. Ж. Абишева, 2015. – С. 18-25.

46 Кожахметов С.М. Новые эффективные процессы в пирометаллургии меди, никеля и золота. Избранные труды, кн. 2. – Алматы: ЦНЗМО, 2015. – С. 326-377.

47 Копылов Н.И., Каминский Ю.Д. О нетрадиционных технологиях переработки золотосодержащего сырья // Химия в интересах устойчивого развития. – 2001. – Т. 9, вып. 3. – С. 433-436.

48 Возможности производства и применения мышьяковых антисептиков для защиты древесины и других материалов от

биовреждений. // Тезисы докл. науч.-техн. конф. – Свердловск, УЛТИ, 1988. – 73 с.

49 Ахметов К.Т., Кубышев Н.Н., Дашков К.С. О попутном извлечении мышьяка из отходов металлургического производства // Цветные металлы. 1963. – № 2. – С. 42-45.

50 Производство, применение, свойство первого в России хромомедно-мышьякового (ССА) антисептика УЛТАН: матер. межрегиональной научно-технич. конф. под ред. Беленкова Д.А. – Екатеринбург: УГЛУ, 2006. – 55 с.

51 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. – V. 41, № 5. – P. 780-785.

52 Копылов Н.И., Каплин Ю.М., Исабаев С.М. Многоотнажное использование мышьяк-содержащих промпродуктов – решение экологических и технологических проблем мышьяковых отвалов металлургии // Комплексное использование минерального сырья. – 2008. – № 5. – С. 126-132.

53 Пат. 2433154 РФ. Бицид для противообрастающего покрытия / Копылов Н.И., Каминский Ю.Д., Ляхов Н.З.; опубл. 2011, Бюл. № 31.

54 Каплин Ю.М., Копылов Н.И. Разработка противообрастающих и бактерицидных красок, не нарушающих экологию среды // Природа без границ: матер. II Междунар. экологического форума. – Владивосток: ДГУ, 2007. – С. 92-94.

55 Казарновский Д.С. Влияние мышьяка, фосфора и углерода на свойства стали. – М.: Металлургия, 1966. – 295 с.

56 Харлашин П.С. Деарсенизация металла и качество стали. – Киев: УМК ВО, 1992. – С. 66-98.

57 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D. Sulphidization roasting of dump industrial product of «Tuvacobalt» combine // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series. – 2016. – № 1(81), – P. 65-69.

58 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D. Output of arsenic from dumps of plant «Tuvacobalt» by combined method // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series. – 2016. – № 1 (81). – P. 60-64.

59 Каминский Ю.Д., Копылов Н.И., Шоева Т.Е., Полякова Н.С., Очур-оол А.П. К вопросу использования техногенного сырья для производства керамики //Актуальные проблемы внедрения энергоэффективных технологий в строительство и инженерные системы городского хозяйства: матер. Междунар. научно-практ. конф. – Кызыл: ТувГУ, 2015. – С. 40-42.

60 Гамажурова В.С. Мышьяк в экологии и биологии – М.: Наука, 1993. – 202 с.

REFERENCES

1 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D. *Mysh'yak* (Arsenic). *Nauch. red. akad. RAN Tolstikov G.A.* (Sci. Ed. Acad. RAS Tolstikov G.A.). Novosibirsk: Sib. Univer. **2004**. 10, 225-313 (in Russ.). (in Eng.).

2 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Maksimov I.E. *Pererabotka i zakhoroneniye mysh'yakovykh otkhodov tsvetnoy metallurgii*. (Processing and burial of arsenic wastes from nonferrous metallurgy). *Khimicheskaya Tekhnologiya = Chemical Technology*. **2001**, 7. 42-46, 8. 26-32 (in Russ.).

3 Matschullat J. Arsenic in the geosphere – a review. *Sci. Total. Environ.* **2000**. 249. 297 (in Eng.).

4 Kopylov N.I. *Problemy mysh'yaksoderzhashchikh otvalov* (Problems of arsenic-containing dumps). *Nauch. red. akad. RAN Tolstikov G.A.* (Sci. Ed. Acad. RAS Tolstikov G.A.). Novosibirsk: Akad. GEO. **2012**. 182 (in Russ.).

5 Naboichenko S.S., Mamyachikov S.V., Karelov C.V. *Mysh'yak v tsvetnoy metallurgii* (Arsenic in nonferrous metallurgy). Ekaterinburg: UrO RAN. **2004**. 112-202 (in Russ.).

6 Getskin L.S., Larin V.F., Yutsuk V.V. *Otgonka mysh'yaka v protsesse sulfatizatsii svintsovykh pylej* (Arsenic sublimation during sulfatization of lead dust). *Byul. Tsvetnaya Metallurgiya = Nonferrous Metallurgy*. **1961**. 16 (189). 34-37 (in Russ.).

7 Petrov A.N. *Ob arsenatakh kal'tsiya kak forme otval'nykh mysh'yaksoderzhashchikh produktov* (Calcium arsenates as the form of dump arsenic-containing products). *Izv. Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya = Nonferrous Metallurgy*. **1976**. 4. 152-154 (in Russ.).

8 Kozmin Yu.A., Davydov V.Ya., Serba N.G., Pestunova N.P., Bagaev I.S. *K voprosu o povedenii i vyvode mysh'yaka v svintsovom proizvodstve*. (The behavior and removal of arsenic in lead production). *Sovershenstvovanie tekhnologii proizvodstva svinca i cinka* (Mastering the technology of lead and zinc production). *Sb. nauch. trudov VNIITsvetmet = A collection of proceedings VNIITsvetmet*. **1982**. 44-51 (in Russ.).

9 Turbina Z.I., Kozmin Yu.A., Kopylov N.I. *Poluchenie netoksichnykh mysh'yaksoderzhashchikh soedinenij splavlennym arsenata kal'tsiya so shlakami* (Obtaining nontoxic arsenic-containing compounds by calcium arsenate fusion with slag). *Sb. nauch. trudov VNIITsvetmet = A collection of proceedings VNIITsvetmet*. **1976**. 2. 33-35 (in Russ.).

10 A.S. 1082849 USSR. *Sposob pererabotki mysh'yaksoderzhashchikh materialov* (Method to process arsenic-containing materials). Kozmin Yu.A., Serba N.G., Kulenov A.S., Bagaev I.S., Opubl. 30.03.1984. Bl 12 (in Russ.).

11 A.S. 1063137 USSR. *Sposob pererabotki mednykh shlikerov i shpejz* (Method to process copper slips and speiss). Slobodkin L.V., Beylin Ya.Z., Pashkov G.L., Kopylov N.I. Prior. 07.10.1982. ne opubl. (not published). (in Russ.).

12 A.S. 1497250 USSR. *Sposob vyvoda mysh'yaka iz tekhnologicheskogo processa* (Method to remove arsenic from technological process). Kopylov N.I., Semjonov A.S., Chirik Ja.I. Prior. 30.12.1987. Opubl. 30.07.1989. Bl. 28 (in Russ.).

13 Zaytsev V.Ya., Margulis E.V. *Metallurgiya svintsa i tsinka* (Metallurgy of lead and zinc). Moscow: Metallurgiya. **1985**. 117-118 (in Russ.).

14 *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskich sistem* (Diagrams of state of binary metal system). *Spravochnik* (A handbook). Pod obshej red. akad. RAN Ljakisheva N.P. Moscow: Mashinostroenie. **1996**. 270, 347 (in Russ.).

15 Chizhikov D.M. *Metallurgiya tyazhelnykh tsvetnykh metallov* (Metallurgy of heavy nonferrous metals). Moscow-Leningrad: AN USSR. **1948**. 194-195 (in Russ.).

16 Kopylov N.I., Smirnov M.P., Toguzov M.Z. *Diagrammy sostoyaniya v metallurgii tyazhelykh tsvetnykh metallov* (Diagrams of state in the metallurgy of heavy nonferrous metals). Moscow: Metallurgiya. **1993**. 161-163 (in Russ.).

17 Ponomareva E.I., Solovyeva V.D., Bobrova V.V., Bakhtina I.I., Makarova T.I. *Mysh'yak v svitsovo-tsinkovoj promyshlennosti* (Arsenic in lead and zinc industry). Alma-Ata: Nauka Kaz SSR. **1976**. 68-69 (in Russ.).

18 A.S. 1043178 USSR. *Sposob pererabotki mysh'yaksoderzhashchikh materialov* (Method of processing arsenic-containing materials). Kozmin Yu.A., Davydov V.P., Serba N.G. et al. Prior. 12.04.1982. Opubl. 22.10.1983. Bl. 35 (in Russ.).

19 Polyvyanni I.R., Demchenko R.S. *Ehlektroplavka mednykh shlikerov* (Electrofusio of copper slips). Alma-Ata: Nauka KazSSR. **1967**. 181 (in Russ.).

20 European Patent application. 7890. MKUC22B 13.02.1978. Publ. 06.02.1980. Chem. Abstr. 1980. 93, 6. 51456 f.

21 Sheludyakov L.N., Kasyanov E.A. *Kompleksnaya pererabotka shlakov tsvetnoj metallurgii* (Integrated processing of slag from nonferrous metallurgy). Alma-Ata: Nauka. **1990**. 108-123 (in Russ.).

22 A.S. 1063137 USSR. *Sposob pererabotki mednykh shlikerov i shpejz* (Method of processing copper slips and speiss). Chuchalin L.K., Sheludyakov L.N., Kasyanov E.A., Chirik Ya.I., Kopylov N.I. Prior. 07.04.1982. ne opubl. (not published). (in Russ.).

23 Riveros P.A., Dutrizat Y.E., Spencer P. Arsenic disposal Practices in the Metallurgical Industry. *Canad. Metallurg. Quarterly*. 2001. 40. 4. 395-42. (in Eng.).

24 Shneerson Ya.M., Naboychenko S.S. *Tendentsiya razvitiya avtoklavnoj gidrometallurgii tsvetnykh metallov* (Trend of the development of autoclave hydrometallurgy of nonferrous metals). *Tsvetnye metally = Nonferrous metals*. **2011**. 3. 15-20 (in Russ.).

25 Podshivalov V.V. *Opyt vyshchelachivaniya zolota iz zoloto-soderzhashchikh rud netradtsionnymi metodami* (Experience of gold leaching from gold-containing ores using non-conventional methods). *Biotekhnologiya i vyshchelachivanie zolota iz zoloto-soderzhashchikh rud: mater. I Mezhdunar. Simpoziuma* (Biotechnology and gold leaching from gold-containing ores. Proceedings of the I International Symposium). Krasnoyarsk, Russia, **1997**. 33-38 (in Russ.).

26 *Rukovodstvo po obezvrezhivaniyu mysh'yaksoderzhashchikh rastvorov obrabotkoj sulfidoderzhashchimi reagentami, nakopleniyu, transportirovke i zakhroneniyu osadkov soedinenij mysh'yaka, pod red. Perederija O.G.* (A guide to detoxication of arsenic-containing solutions by treatment with sulfide-containing reagents, accumulation, transportation, and burial of the precipitates of arsenic compounds ed. Perederiy O.G). Moscow: Mintsvetmet USSR. **1988**. 57 (in Russ.).

27 Robins R.G., Jayaweral D. Arsenicin Gold Processing. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. **1992**. 9. 255-271 (in Eng.).

28 Bortnikova S.B., Gaskova O.L., Bessonova E.P. *Geokhimiya tekhnogennykh sistem* (Geochemistry of technogenic systems). Novosibirsk: Akadem. GEO. **2006**. 23-26. 79-99. 151 (in Russ.).

29 Tridwell L.J., Plessas K.O., Komba P.G., Danke D.R. *Udalenie mysh'yaka iz stochnykh vod i stabilizatsiya mysh'yaksoderzhashchikh tvjordykh otkhodov* (Arsenic removal from waste water and stabilization of arsenic-containing solid wastes). *Tsvetnye metally = Nonferrous metals*. **1996**. 9. 27-31 (in Russ.).

30 Bogdanov A.V., Stolyarova E.A. *Rekuperativnaya tekhnologiya obezvrezhivaniya promplohshadki Angarskogo metallurgitsheskogo zavoda* (Recuperative technology of detoxication of the industrial ground of the Angarsk Metallurgical Plant). *Ehkologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and Industry of Russia*. **2006**. 2. 25-27 (in Russ.).

31 Kaminsky Yu.D., Kopylov N.I. *Tekhnologicheskie aspekty izvlecheniya zolota iz rud i kontsentratorov* (Technological aspects of gold recovery from ores and concentrates). Novosibirsk: SO RAN. **1999**. 6-18 (in Russ.).

32 Karovayko G.I., Sedelnikov G.V., Aslanukov R.A. *Biometallurgiya zolota i serebra* (Biometallurgy of gold and silver). *Tsvetnye metally = Nonferrous metals*. **2000**. 8. 20-26 (in Russ.).

33 Zakharov B.A., Meretukov M.A. *Zoloto: upornye rudy* (Gold: persistent ores). Moscow: Rudy i metally. **2013**. 452 (in Russ.).

34 Kuzgibekova Kh.M., Isabaev S.M., Malyshev V.P., Zhumashev K.Zh. et al. *Printsipy vybora optimal'noj tekhnologii pererabotki zolotomyshe'yakovistkykh kontsentratorov Bestyubinskogo mestorozhdeniya* (Principles for choosing the optimal technology of processing gold-arsenic concentrates from Bestyubinsk deposit). *Himija i metallurgiya kompleksnoj pererabotki mineral'nogo syr'ya: Mezhdunar. nauchno-prakt. konf.* (Chemistry and Metallurgy of Integrated Mineral Raw Processing: International Conference). Karaganda, Kazakhstan, **2015**. 619-623 (in Russ.).

35 Genkin A.D., Bortnikov N.C., Cabri L.J., Wagner F.E. et al. A Multidisciplinary Study of Invisible Gold in Arsenopyrite from Four Mesothermal Gold Deposits in Siberia, Russian Federation. *Economic Geology*. **1998**. 93. 463-487 (in Eng.).

- 36 Rumyantsev Yu.V., Chikin Yu.M., Gubaydulina A.V. *O raspredelenii mysh'yaka pri pererabotke zolotosoderzhashchikh rud i perspektivakh ego ispol'zovaniya* (Arsenic distribution during the pretreatment of gold-containing ores and the outlooks of its use). *Tsvetnye Metally = Nonferrous metals*. **1980**. 9. 23-25 (in Russ.).
- 37 Isabaev S.M., Pashinkin A.S., Mulke E.G., Zhambekov M.I. *Fiziko-khimicheskie osnovy sul'fidirovaniya mysh'yaksoderzhashchikh soedineniy* (Physicochemical foundations of sulfidation of arsenic-containing compounds). Alma-Ata: Nauka. **1986**. 128-164 (in Russ.).
- 38 Sukhenko S.A. *Ehkologicheskie problemy ispol'zovaniya rtuti pri dobyche zolota: obzor mirovoj literatury* (Ecological problems of the use of mercury in gold mining: a review of world literature). *Himija v interesakh ustojchivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*. **1995**. 3. 1-2. 37-42 (in Russ.).
- 39 A.S. 50629 USSR. *Sposob udaleniya mysh'yaka iz pylej svintsovo-tsinkovykh i drugikh predpriyatij* (Method of arsenic removal from dust of lead-zinc and other plants). Kershansky I.I., Rogova L.N. Opubl. 10. 04. **1962**. Bl. 19 (in Russ.).
- 40 A.S. 1253155 USSR. *Sposob polucheniya sul'fidnykh vozgonov mysh'yaka* (Method of obtaining sulfide sublimates of arsenic). Isabaev S.M., Mulke E.G., Polukarov A.N., Kuzgibekova Kh.M. Prior. 17.12. **1984**. ne opubl. (not published). (in Russ.).
- 41 A.S. 1624037 USSR. *Sposob udaleniya mysh'yaka iz medno-mysh'yakovistyykh shlamov* (Method to remove arsenic from copper-arsenic sludge). Zhurinov M.Zh., Zhumashev K.Zh., Zhambekov M.N., Isabaev S.M. Prior. 28.02. 1989. Opubl. 30.01. **1991**. Bl. 4 (in Russ.).
- 42 Isabaev S.M., Kovalchuk V.A., Milke E.G., Klimenko V.A. *Ob izvlechenii zolota iz upornykh i mysh'yakovistyykh kontsentrato* (Gold recovery from persistent and arsenic concentrates). *Tsvetnye metally = Nonferrous metals*. **1983**. 2. 30-32 (in Russ.).
- 43 Patent 24478 RK. *Sposob izvlecheniya zolota iz upornykh zolotomysh'yakovistyykh kontsentrato* (Method to recover gold from persistent gold-arsenic concentrates). Kuzgibekova Kh., Isabaev S.M., Zikanova T.A., Kim S.N., Isabaev A.S. Opubl. 30.01. **2000**. Bl. 8 (in Russ.).
- 44 Isabaev S.M., Polukarov A.N., Chunaeva S.M., Milke E.G., Shaikhutdinov Zh.M. *Kompleksnaya pererabotka mysh'yakovistogo zoloto-kobalt'ovogo kontsentrata* (Integrated processing of arsenic-containing arsenic-containing gold-cobalt concentrate). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Complex use of mineral raw materials*. **1986**. 5. 45-50 (in Russ.).
- 45 Isabaev S.M. *Razvitie nauchnogo napravleniya, zalozhennogo akademikom E.A. Buketovym* (Development of scientific direction founded by Academician E.A. Buketov). *Himija i metallurgiya kompleksnoj pererabotki mineral'nogo syr'ya: mater. Mezhdunar. nauchno-prakt. konf.* (Chemistry and Metallurgy of Integrated Processing of Mineral Raw Material Proceedings of International Conference). Karaganda, Kazakhstan, **2015**. 18-25 (in Russ.).
- 46 Kozhakhmetov S.M. *Novye ehffektivnye protsessy v pirometallurgii medi, nikelya i zolota. Izbrannyye trudy, kn. 2.* (New efficient processes in pyrometallurgy of copper, nickel and gold. Selected works, book 2). Almaty: CNZMO. **2015**. 326-377 (in Russ.).
- 47 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D. *O netraditsionnykh tekhnologiyakh pererabotki zolotosoderzhashchego syr'ya* (Nontraditional technologies of the treatment of gold-containing raw material). *Himija v interesakh ustojchivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*. **2001**. 9. 3. 433-436 (in Russ.).
- 48 *Vozmozhnosti proizvodstva i primeneniya mysh'yakovykh antiseptikov dlya zashchity drevesiny i drugikh materialov ot biopovrezhdenij* (Possibilities of the production and use of arsenic antiseptics for the protection of wood and other materials from bio-damage). *Tezisy dokl. nauch.-tekhn. konf.* (Abstracts of Scientific and Technological Conference). Sverdlovsk: ULTI. **1988**. 73 (in Russ.).
- 49 Akhmetov K.T., Kubyshev N.N., Dashkov K.S. *O poputnom izvlechenii mysh'yaka iz otkhodov metallurgicheskogo proizvodstva* (Accompanying recovery of arsenic from the wastes of metallurgical works). *Tsvetnye metally = Nonferrous metals*. **1963**. 2. 42-45 (in Russ.).
- 50 *Proizvodstvo, primeneniye, svoystvo pervogo v Rossii khromomedno-mysh'yakovogo (SSA) antiseptika ULTAN* (Production, application, properties of the first Russian Chromium-Copper-Arsenic (CCA) antiseptic ULTAN). *Mater. mezhdunar. nauchno-tekhnich. konf. pod red. Belenkova D.A.* (Proceedings of the Interregional Scientific and Technological Conference, Ed. by D.A. Belenkov). Ekaterinburg: UGLU. **2006**. 55 (in Russ.).
- 51 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**. 41. 5. 780-785 (in Eng.).
- 52 Kopylov N.I., Kaplin Yu.M., Isabaev S.M. *Mnogotonnazhnoe ispol'zovanie mysh'yaksoderzhashchikh promproduktov – reshenie ehkologicheskikh i tekhnologicheskikh problem mysh'yakovykh otvalov metallurgii* (Large scale use of arsenic-containing middlings as a solution of ecological and technological problems of arsenic dumps in metallurgy). *Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya = Integrated use of mineral raw material*. Almaty. **2008**. 5. 126-132 (in Russ.).
- 53 Pat. 2433154 RU. *Biotsid dlja protivobrastayushchego pokrytiya* (Biocide for antifouling coating). Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Lyakhov N.Z. Opubl. **2011**. 31 (in Russ.).
- 54 Kaplin Yu.M., Kopylov N.I. *Razrabotka protivobrastayushchikh i bakteritsidnykh krasok, ne narushayushchikh ehkologiyu srede* (Development of antifouling and bactericidal paints bringing no distortion to environmental ecology). *Priroda bez granic: mater. II Mezhdunar. ehkologicheskogo foruma* (Nature without boundaries. Proceedings of the II International Ecological Forum). Vladivostok, Russia. **2007**. 92-94.
- 55 Kazarnovsky D.S. *Vliyaniye mysh'yaka, fosfora i ugleroda na svoystva stali* (Effect of arsenic, phosphorus and carbon on the properties of steel). Moscow: Metallurgiya. **1966**. 295 (in Russ.).
- 56 Kharlashin P.S. *Dearsenizatsiya metalla i katshestvo stali* (Dearsenization of metal and the quality of steel). Kiev: UMK VO. **1992**. 66-98 (in Russ.).
- 57 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D. *Sulphidization roasting of dump industrial product of «Tuvacobalt» combine. Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series*. **2016**. 1 (81). 65-69 (in Eng.).
- 58 Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D. *Output of arsenic from dumps of plant «Tuvacobalt» by combined method. Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series*. **2016**. 1(81). 60-64 (in Eng.).
- 59 Kaminsky Yu.D., Kopylov N.I., Shoeva T.E., Polyakova N.S., Ochurov A.P. *K voprosu ispol'zovaniya tekhnogennogo syr'ya dlya proizvodstva keramiki* (The use of technogenic raw material for the production of ceramics). *Aktual'nye problemy vnedreniya ehnergoehffektivnykh tekhnologiy v stroitel'stvo i inzhenernye sistemy gorodskogo khozyajstva: mater. Mezhdunar. nauchno-prakt. konf.* (Urgent problems of the introduction of energy-efficient technologies into construction and engineering systems of city economy: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference). Kyzyl, Russia, **2015**. 40-42 (in Russ.).
- 60 Gamayurova V.S. *Mysh'yak v ehkologii i biologii* (Arsenic in ecology and biology). Moscow: Nauka, **1993**. 202 (in Russ.).

ТҮЙІНДЕМЕ

Шолу өзекті технологиялық тақырыпқа – металлургия өндірісінің күшәнқұрамды үйінділері мәселесіне және олардың қоршаған орта экологиясына токсикологиялық әсерін азайту мүмкіндіктеріне арналған. Металлургиялық қайта өңдеудің күшәнқұрамды қалдықтарының түзілуі, үйінділердің қалыптасуы, неғұрлым аз уытты және сақтағанда неғұрлым тұрақты болатын күшән қосылыстарын алу мүмкіндіктері, ұзақ сақтағанда күшәннің суда еритін қосылыстарының түзілуінен гипергенездің қоршаған ортаға зиянды әсері туралы мәселелер қарастырылған. Жинақталған тәжірибе негізінде бұл мәселені шешу үшін өнеркәсіпте және халық шаруашылығының басқа салаларында күшәнді көп тоннажды қолдану ұсынылған. Мысалы, ауыл шаруашылығында, ағаш өңдеуге қажетті антисептик өндіруде, теңіз флоты кемелерінің корпустарын, биоагрессивті ортада орналасқан техникалық ғимараттардың сыртын қаптайтын биоцид өндірісінде және шаруашылық қызметтің басқада болашағы бар салаларында қолдану ұсынылған.

Түйінді сөздер: күшәнқұрамды үйінділері, скородит, биоцид, ағаш өңдеуге қажетті антисептик, күшән сульфиді, феррогидритті-күшәнді кешендер, темір шпейзасы.

ABSTRACT

Enormous amount of arsenic-containing wastes is present in the accumulated dumps of metallurgical works. As a result of hypergenesis, chemical reactions involving the transition of arsenic into soluble forms occur in the dumps, which brings danger to the environment. Investigation of hypergenesis taking place in the dumps showed that the degree of toxicity of any arsenic-containing wastes increases sharply with an increase in the time of storage. To prevent environmental contamination, the dumps are to be disposed in landfills with concrete roofs. At the border between the centuries, scorodite and ferrosulfate-arsenate complexes were acknowledged as the most stable forms of arsenic in wastes. These forms of wastes disposed in tailing dumps of concentrating plants are widely involved in Canada, USA, and are being introduced in Russian Federation in processing arsenic-containing raw materials according to autoclave technology and bioleaching. However, special storage conditions are necessary: pH of the medium is to be kept within the range 4-7; the absence of sulfides, organics and other admixtures promoting the formation of soluble arsenic compounds is necessary. The most advantageous forms for storage are arsenic sulfide and ferriferous speiss. Arsenic sulfide belongs to the IV hazard rating group, it may be stored in a usual storage room and used to obtain commercial products. Ferriferous speiss is stable in the air and in aqueous medium. Nevertheless, large-scale accumulation of arsenic compounds, even these storable forms, can lead to spontaneous contamination of the environment causing unpredictable consequences in the case if any extraordinary situations arise, caused by natural or anthropogenic factors. Because of this, a crucial solution of the problem of reduction and then complete elimination of arsenic-containing dumps may be large-scale use of arsenic in industry and in national economy, in particular in wood processing, in antifouling coatings of the hulls of sea crafts.

Key words: arsenic-containing wastes, dumps, scorodite, ferrosulfate-arsenate complexes, ferriferous speiss, wood processing, arsenic sulfide, biocide, antifouling coating.

Поступила 19.09.2016.