



**К ВОПРОСУ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ  
ГОРНОДОБЫВАЮЩИХ И ГОРНО-ПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

**К. А. Коваленко**

*Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, E-mail: kovalenko-ksusha@mail.ru,  
Красный проспект 54, г. Новосибирск 630091, Россия*

Показано, что деятельность горнодобывающих и горно-перерабатывающих предприятий связана с поступлением значительных концентраций высокотоксичных соединений мышьяка в водный бассейн. Отмечено, что перспективными методами очистки водных сред от мышьяка являются сорбционные технологии с применением доступных природных сорбентов и окислителей. Рассмотрены результаты сорбционного удаления соединений мышьяка на магниевых и марганецсодержащих минералах. Установлено, что использование данного природного минерального сырья позволит значительно повысить эффективность природоохранной деятельности предприятий горного производства.

*Мышьяк, брусит, марганцевая руда, окисление, сорбционная очистка, сточные воды*

**ENSURING ENVIRONMENTAL SAFETY  
IN MINING AND MINERAL PROCESSING INDUSTRIES**

**K. A. Kovalenko**

*Chinakal Institute of Mining, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,  
E-mail: kovalenko-ksusha@mail.ru, Krasny pr. 54, Novosibirsk 630091, Russia*

It is shown that mineral mining and processing operations produce inflow of highly toxic arsenic compounds in considerable amounts to water bodies. Among the promising methods for arsenic removal from aqueous media are the sorption technologies using available natural adsorbents and oxidizers. Results obtained from the experimental removal of arsenic compounds by adsorption on magnesium- and manganese-bearing minerals are studied. It is found that the use of this natural mineral material can essentially enhance efficiency of the environmental strategies in mining and mineral processing industries.

*Arsenic, brucite, manganese ore, oxidation, sorption treatment, waste water*

В связи с интенсивной разработкой земных недр горная промышленность оказалась перед необходимостью вовлечения в переработку некондиционных руд с высоким содержанием примесей, которые в процессе добычи, обогащения, металлургической переработки концентрируются в сточных водах, хвостах обогащения, технологических растворах и отвальных продуктах. Особую проблему представляют соединения мышьяка (As), которые являются постоянной примесью в сырье тяжелых, цветных и благородных металлов (табл. 1). В сульфидных золотоносных рудах его содержание может достигать 20 % [1]. При обогащении руд с повышенным содержанием As основное его количество (80 % и более) попадает в отходы. Например, в оловорудных месторождениях оно достигает 2 100 г/т и почти весь As уходит в отвал, в колчеданно-полиметаллических — 1000 г/т, а в отходы переходит 200 г/т. Еще большие его количества выбрасываются при добыче и переработке золоторудного сырья [2].

Высокие концентрации As встречаются в регионах рудодобычи, где происходит окисление минеральных пород при вскрытии и контакте с воздушной средой. Значительной агрессивностью к металлам и бетону обладают кислые мышьяковые воды рудничного типа, которые

обнаружены в месторождениях: Зубийское (Кавказ), Гайское, Дегтярское, Карабашское, Кочкарское, Блявинское (Урал), Восточно-Коунрадское (Казахстан), Хову-Аксы (Тыва) [3]. В рудничных водах медных месторождений Урала (Гайское и др.) содержится около 0.4 г/дм<sup>3</sup>As; рН таких вод находится на уровне 2.5–3. Высвобождение As из рудных минералов в процессе добычи губительно действует на растительный мир. Так, на площадях медных месторождений Южного Урала и Казахстана часто можно обнаружить участки, лишенные растительности [4].

ТАБЛИЦА 1. Содержание мышьяка в основных промышленных минералах, масс. %

Минерал	Формула	As	Минерал	Формула	As
Мышьяковые руды			Комплексные руды		
Арсенопирит	FeAsS	46.0	Хлоанит	NiAs <sub>3</sub>	73.5
Леллингит	FeAs <sub>2</sub>	72.8	Чатамит	(Fe, Ni)As <sub>3-2</sub>	70.1
Реальгар	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	70.1	Герсдорфит	NiAsS	45.3
Аурипигмент	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	61.0	Кобальтин	CoAsS	45.2
Скородит	FeAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	49.8	Смальтин	CoAs <sub>3-2</sub>	63.4–71.6
			Скуттерудит	CoAs <sub>3</sub>	73.0–76.4
			Ni-скуптерудит	NiAsS <sub>3</sub>	75.4–76.1
			Прустит	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	15.2
			Энаргит	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>4</sub>	19.1
			Теннантит	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	17.0

Концентрации соединений As в шахтных сточных водах составляют от 0–0.8 до 2–3 мг/дм<sup>3</sup> [5, 6], в стоках свинцовых и свинцово-цинковых обогатительных фабрик — 0.02–0.35 мг/дм<sup>3</sup>, фабрик обогащения медных и медно-молибденовых руд — 0.5–0.7 мг/дм<sup>3</sup>. В наибольших концентрациях (от 3.5 до 50 мг/дм<sup>3</sup>) As присутствует в отдельных потоках сточных вод от обогащения медно-вольфрамовых, вольфрамовых и молибдено-вольфрамовых руд. В сточных водах от переработки медных, медно-цинковых и полиметаллических руд его концентрации варьируют в широких пределах от 1.5 до 15 000 мг/дм<sup>3</sup>. Объемы стоков также значительно изменяются — от 4–5 (титано-магниевого) до 40 000 м<sup>3</sup>/сут (свинцово-плавильные) [1, 5–7]. Не меньшую проблему представляют воды из хранилищ хвостов обогащения. Много мышьяка содержится в промывных растворах, получаемых при очистке отходящих газов перед использованием их для производства серной кислоты. Эти воды загрязнены серной кислотой, взвесями, соединениями As и не пригодны для технологических целей. В целях сокращения сброса сточных вод в промывных отделениях используют замкнутую схему мокрой очистки газов с выводом небольшого количества, но более концентрированной воды (до 40 г/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 10 г/дм<sup>3</sup> As).

Мышьяк — один из немногих элементов, спрос на который меньше, чем возможности его производства. Современная деятельность горнодобывающих и горно-перерабатывающих предприятий не располагает полностью безотходными и экологически безопасными технологиями, что приводит к значительному поступлению высокотоксичных соединений As со сточными водами в природные водные объекты. Загрязнению подвергаются целые регионы, где расположены основные месторождения, содержащие As, и предприятия по переработке данного минерального сырья (Якутия, Сибирь, Забайкалье, Средняя Азия, Казахстан, Урал, Кавказ и Чукотка), в связи с чем должны быть предприняты меры по уменьшению концентрации токсиканта в природных и сточных водах.

В водных системах мышьяк находится преимущественно в виде арсенатов (V) и арсенидов (III). Соединения As (III) более опасны и, как правило, сложнее удаляются из воды, чем соединения As (V). Поэтому для глубокой очистки водных сред от соединений мышьяка необходимо включать этап предварительного окисления As (III) до As (V). Учитывая токсичность

соединений мышьяка и ограниченный спрос на них, технологии обезвреживания мышьяк-содержащих вод должны обеспечивать получение растворов, удовлетворяющих санитарным нормам (ПДК As в воде рыбохозяйственных водоемов составляет 0.05 мг/дм<sup>3</sup>, в водоемах санитарно-питьевого и культурно-бытового водопользования — 0.01 мг/дм<sup>3</sup>) и концентрирование As в малотоксичные и труднорастворимые осадки, пригодные для захоронения. В последнее время возник повышенный интерес к сорбционным технологиям с использованием природных материалов. Это обусловлено тем, что, обладая развитой удельной поверхностью и относительно высокой сорбционной способностью, они в десятки раз дешевле искусственных сорбентов и поэтому при их использовании возможно исключение стадии регенерации.

Многолетние исследования магний- и марганецсодержащих минералов в ИГД СО РАН показали:

1. Возможность сорбционного извлечения мышьяка (III) и (V) на природном минерале класса гидроокислов брусите Mg(OH)<sub>2</sub>. Установлено, что образующиеся фильтраты удовлетворяют санитарным нормам, а осадки являются труднорастворимыми и пригодны к захоронению. Обнаружено, что термическая обработка природного брусита позволяет увеличить его сорбционную емкость по отношению к соединениям мышьяка при сокращении расхода сорбента [8]. В табл. 2 представлены значения сорбционной емкости брусита и некоторых известных сорбционных материалов по отношению к мышьяку [8–14]. Очевидно, что брусит природный и модифицированный проявляет наибольшую сорбционную активность к токсиканту по сравнению с приведенными сорбентами.

ТАБЛИЦА 2. Сравнение сорбционной емкости брусита по отношению к соединениям мышьяка с некоторыми известными сорбентами

Сорбент	Расход сорбента, г/дм <sup>3</sup>	Исходная концентрация As, мг/дм <sup>3</sup>		Сорбционная емкость, мг/г	
		As (III)	As (V)	As (III)	As (V)
Брусит: природный	4	1 – 100		4	2
модифицированный	1			46 – 60	13 – 21
Цеолит, покрытый железом	33.3	—	20.12	—	0.68
Цеолитовые туфы: ZMA	—	0.1 – 4		0.0048	0.1
ZME				0.0028	0.025
ZMS				0.017	0.1
ZMT				0.003	0.05
ZH				0.002	0.006
Глинистые минералы: каолинит	76	8	10	0.4	0.09
монтмориллонит	76 / 19			0.1	0.19
Гематит	40	1	—	0.02	—
Отходы промышленности: красный шлам	20	33.37 – 400.4 мкмоль/дм <sup>3</sup> (2.5 – 30 мг/дм <sup>3</sup> )		0.663	0.514
зола	—			—	28

2. Марганцевые руды различного генезиса, содержащие оксидные формы марганца, проявляют не только сорбционную, но и окислительную активность к арсенитам [8, 15, 16]. Это свойство позволяет заметно улучшить степень очистки от мышьяка на марганцевых рудах и других сорбентах, например, на брусите, так как сорбционная емкость по отношению к арсенатам значительно выше, чем к арсенитам. Исследования проведены на марганцевых рудах четырех месторождений Сибири: Дурновского, Порожинского, Усинского и Селезеньского. Отмечено, что сорбционные характеристики значительно выше у руд, прошедших предварительную обработку (рис. 1).

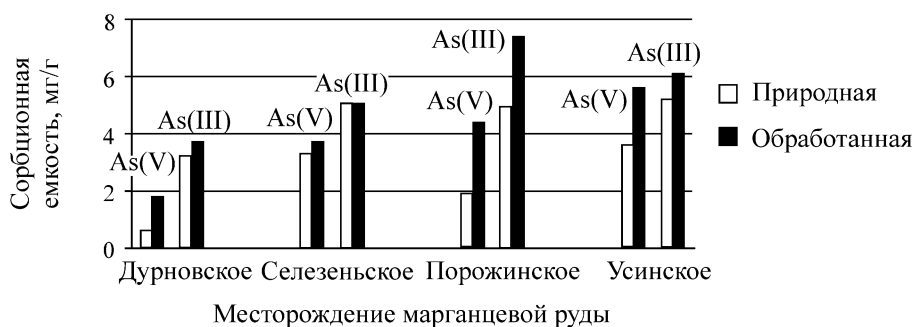


Рис. 1. Сорбционная емкость природной и обработанной марганцевой руды по отношению к мышьяку

Образцы руды Усинского и Порожинского месторождений были термически прокалены при  $t = 600^\circ\text{C}$  для разложения карбонатов. После такой обработки структура минералов плохо окристаллизована, несовершенна, характеризуется высоким содержанием активных центров и, следовательно, высокой сорбционной и окислительной способностью. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что в руде Порожинского месторождения практически все соединения марганца (манганит, родохрозит) превратились в биксбиит ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ). В руде Усинского месторождения родохрозиты полностью превратились в гаусманит ( $\text{MnMn}_2\text{O}_4$ ). Таким образом, термическая обработка этих руд позволила перевести их в активную оксидную форму. Содержание марганца в руде Порожинского месторождения 46 %, Усинского — 22.2 %. Руды Дурновского и Селезеньского месторождений обогащали, используя магнитную сепарацию. В руде Дурновского месторождения магнитной сепарацией концентрацию марганца повысили с 16.36 до 36.53 %, в руде Селезеньского месторождения концентрация марганца увеличилась незначительно — с 21.25 до 26.71 %.

Исходя из результатов экспериментов на модельных растворах и реальных стоках [8, 15–18], разработана принципиальная технологическая схема сорбционной очистки сточных вод от мышьяка с использованием магний- и марганецсодержащих минералов (рис. 2). В предлагаемых схемах целесообразно использовать стандартное оборудование для сорбционной очистки воды.

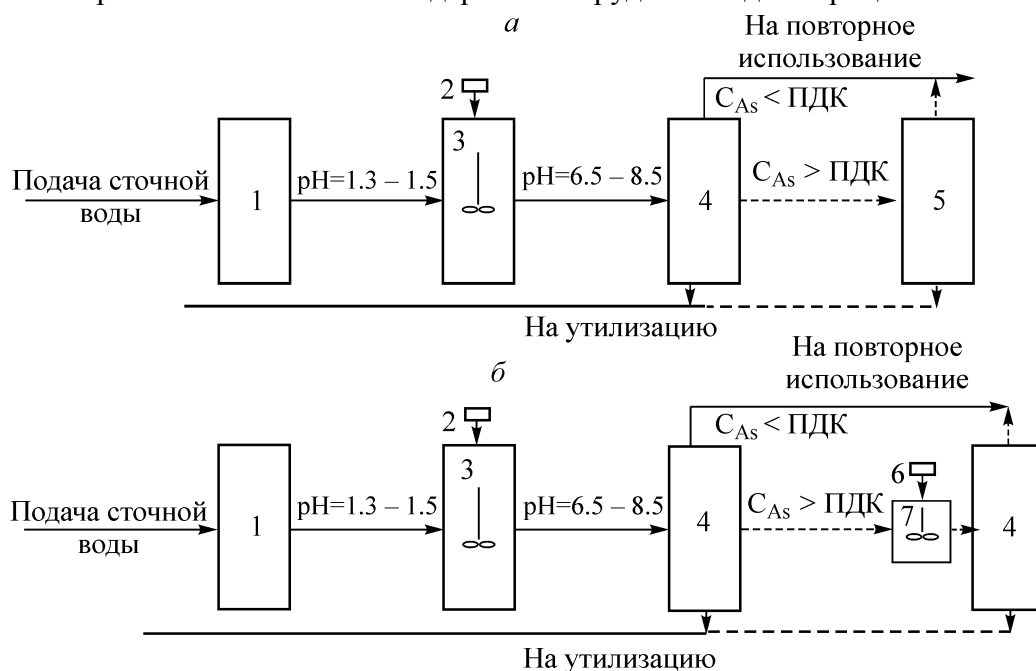


Рис. 2. Принципиальные технологические схемы сорбционной очистки сточных вод от мышьяка на брусите и марганцевых рудах в динамических условиях (а) и статических условиях (б): 1 — усреднитель; 2 — дозатор брусита; 3 — камера нейтрализации; 4 — отделение осадка; 5 — сорбционный фильтр, загруженный бруситом или фильтр окислитель, загруженный марганцевой рудой; 6 — дозатор брусита или марганцевой руды; 7 — резервуар с перемешивающим устройством

Сточные воды от технологических процессов горно-перерабатывающих предприятий содержат кислоты. С целью предупреждения коррозии материалов канализационных очистных сооружений нарушения биохимических процессов в водоемах усредненный поток сточных вод необходимо нейтрализовать. Поскольку брусит обладает щелочными свойствами, то предложено использовать его для нейтрализации кислых стоков. В отличие от других часто применяемых химических реагентов (сода и известь), брусит постепенно нейтрализует кислоты, достигая максимального pH 9–10.5. При нейтрализации не происходит значительного выделения тепла и отсутствует опасность получения сильно щелочных растворов при неверной дозировке реагента. Благодаря более низкой молекулярной массе гидроксид магния выделяет больше ионов, чем каустическая сода и гашеная известь: 1 т NaOH эквивалентна 0.73 т Mg(OH)<sub>2</sub> и 1 т Ca(OH)<sub>2</sub> эквивалентна 0.79 т Mg(OH)<sub>2</sub> [19].

Согласно результатам экспериментов [17] уже в процессе нейтрализации при правильном подборе расхода брусита вероятно полное осаждение As. В очищенном растворе без As, как правило, присутствуют значительные концентрации ионов цветных тяжелых металлов (медь, цинк и др.), которые можно селективно выделить на брусите [18]. Далее осадки перерабатываются известными способами для возврата металлов в цикл производства. Если после нейтрализации содержание As в сточной воде выше санитарных норм, то сточную воду направляют на доочистку, которую можно осуществлять на брусите или на марганцевой руде в зависимости от содержания и формы нахождения токсиканта.

#### ВЫВОДЫ

Разработанная технологическая схема сорбционной очистки сточных вод от мышьяка на брусите и марганцевых рудах позволяет:

- обеспечить глубокую очистку сточных вод не только от мышьяка, но и от других сопутствующих вредных примесей;
- получить осадки с мышьяком, пригодные к утилизации;
- селективно выделить ценные металлы и вернуть их в производство;
- очищенные от мышьяка воды повторно использовать в производстве или направлять их на слив, проведя при необходимости дополнительную очистку.

Таким образом, в работе предлагается решение актуальной научно-технической задачи, имеющей большое значение для повышения эффективности природоохранной деятельности предприятий горного производства, связанной с обезвреживанием мышьяксодержащих вод высокоэффективными природными сорбентами и окислителями.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. **Naboichenko S. S.** Arsenic in Nonferrous Metallurgy, Yekaterinburg, UrORAN, 2004, 240 pp. [**Набойченко С. С.** Мышьяк в цветной металлургии. — Екатеринбург: УрО РАН, 2004. — 240 с.]
2. **Ivanov V. V.** Ecological Geochemistry of Elements: Reference Book, Book 3: Rare *p*-Elements, Moscow, Nedra, 1996, 352 pp. [**Иванов В. В.** Экологическая геохимия элементов: справочник. Кн. 3: Редкие *p*-элементы. — М.: Недра, 1996. — 352 с.]
3. **Gamayurova V. S.** Arsenic in Ecology and Biology, Moscow, Nauka, 1993, 208 pp. [**Гамаюрова В. С.** Мышьяк в экологии и биологии. — М.: Наука, 1993. — 208 с.]
4. **Sotnikov V. I.** Environmental impact of mineral deposits and their development, Sorosovskii obrazovatelnyi zhurnal, 1997, no. 5, pp. 62–65 [**Сотников В. И.** Влияние месторождений и их отработки на окружающую среду // Соросовский образовательный журнал. — № 5. — 1997. — С. 62–65.]
5. **Milovanov L. V.** Wastewater Treatment in Nonferrous Metallurgy, Moscow, Metallurgiya, 1971, 192 pp. [**Милованов Л. В.** Очистка сточных вод предприятий цветной металлургии. — М.: Металлургия, 1971. — 192 с.]

6. **Belevtsev A. N., Belevtsev M. A., and Miroshkina L. A.** Theory of Environment Protection. Water Pollution Control in Metallurgy, MISIS Teaching Aid, no. 229, Moscow, Ucheba, 2007, 102 pp. [**Белевцев А. Н., Белевцев М. А., Мирошкина Л. А.** Теоретические основы защиты окружающей среды. Охрана водного бассейна в металлургии: учеб. пособие № 229, МИСиС. — М.: Учеба, 2007. — 102 с.]
7. **Grigoryan V. Z.** Removal of arsenic from washing solutions of vitrol works, *Tsvetnyemetally*, 1972, no. 3, pp. 54–56 [**Григорян В. З.** Очистка от мышьяка промывных растворов серноокислотного цеха // Цвет. металлы. — 1972. — № 3. — С. 54–56.]
8. **Bochkarev G. R., Pushkareva G. I., and Kovalenko K. A.** Natural sorbent and catalyst to remove arsenic from natural and waste waters, *Journal of Mining Science*, 2010, vol. 46, no. 2, pp. 197–202 [**Бочкарев Г. Р., Пушкарёва Г. И., Коваленко К. А.** Извлечение мышьяка из природных вод и технологических растворов с использованием природного сорбента и катализатора // ФТПРПИ. — 2010. — № 2. — С. 102–108.]
9. **Jeon C.-S., Baek K., Park J.-K., Oh Y.-K., and Lee S.-Do.** Adsorption characteristics of As (V) on iron-coated zeolite, *Journal of hazardous materials*, 2009, vol. 163, pp. 804–808.
10. **Elizalde-Gonzalez M. P., Mattusch J., and Einicke W.-D.** Sorption on natural solids for arsenic removal // *Chemical engineering journal*, 2001, vol. 81, pp. 187–195.
11. **Elizalde-Gonzalez M. P., Mattusch R., and Wennrich P.** Morgenstern Uptake of arsenite and arsenate by clinoptilolite-rich tuffs, *Micropor. Mesopor. Mater*, 2001, vol. 46, no. 2–3, pp. 277–286.
12. **Altundogan H. S., Altundogan S., Tumen F., and Bildik M.** Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud // *Waste Manage*, 2002, vol. 22, pp. 357–363.
13. **Diamadopoulos E., Ioannidis S., and Sakellaropoulos G. P.** As (V) removal from aqueous solutions by fly ash, *Water Research*, 1993, vol. 47, pp. 30–35.
14. **Singh D. B., Prasad G., Rupainwar D. C., and Singh V. N.** As (III) removal from aqueous solution by adsorption, *Water, Air, and Soil Pollution*, 1988, vol. 42, pp. 373–386.
15. **Bochkarev G. R., Pushkareva G. I., Kovalenko K. A.** Oxidizing and sorptive properties of manganese ore in Siberia, *Fundamental Problems of Geoenvironment Formation under Industrial Impact*, Russian National Conference, Novosibirsk, IGD SO RAN, 2012, vol. 1, pp. 327–330 [**Бочкарев Г. Р., Пушкарёва Г. И., Коваленко К. А.** Об окислительных и сорбционных свойствах марганцевых руд Сибири // Фундаментальные проблемы формирования техногенной геосреды: труды Всерос. конф. с участием иностр. ученых. Т. 1. — Новосибирск: ИГД СО РАН, 2012. — С. 327–330.]
16. **Kovalenko K. A.** Use potential of manganese ore from Selezenskoe deposit in after purification of mining and processing sewage water. *Fundamental and Applied Mining Science*, 2014, vol. 2, no. 1, pp. 212–216 [**Коваленко К. А.** О перспективности использования марганцевой руды Селезенского месторождения для доочистки сточных вод предприятий горного производства // Фундаментальные и прикладные вопросы горных наук. — 2014. — № 1. — Т. 2. — С. 212–216.]
17. **Bochkarev G. R., Pushkareva G. I., Kovalenko K. A.** Arsenic removal from multi-component solutions by sorption. *Plaksin's Lectures-2010: Int. Conf. on Science and Modern Integrated Processing of Rebellious Minerals*, Kazan–Moscow, 2010, pp. 446–449 [**Бочкарев Г. Р., Пушкарёва Г. И., Коваленко К. А.** Сорбционное извлечение мышьяка их многокомпонентных растворов // Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья (Плаксинские чтения-2010): материалы Междунар. совещ. — Казань, 13–18 сентября 2010 г. — М., 2010. — С. 446–449.]
18. **Kondratiev S. A., Rostovtsev V. I., Bochkarev G. R., Pushkareva G. I., and Kovalenko K. A.** Justification and development of innovative technologies for integrated processing of complex ore and mine waste, *Journal of Mining Science*, 2014, vol. 50, no. 5, pp. 959–973 [**Кондратьев С. А., Ростовцев В. И., Бочкарев Г. Р., Пушкарёва Г. И., Коваленко К. А.** Научное обоснование и разработка инновационных технологий комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья // ФТПРПИ. — 2014. — № 5. — С. 187–202.]
19. **Russian Mining Chemical Company.** Waste Water Treatment. Available at: <http://www.magminerals.ru/application-field/water-treatment-gas-treatment/acidic-waste>. Last accessed: 25.04.19 [**Русское горно-химическое общество.** Водоподготовка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.magminerals.ru/application-field/water-treatment-gas-treatment/acidic-waste> (дата обращения 25.04.19).]