

УДК 669.015.5

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ МИРОВОГО РЫНКА МЫШЬЯКА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

А.А. Гасанов,
Е.Е. Гринберг, А.В. Наумов

АО «ГИРЕДМЕТ»

Приведен обзор современного состояния и оценки перспективы российского рынка мышьяка и его соединений. Приведена динамика мирового производства и цен за последние годы. Уделено особое внимание рынку особо чистого мышьяка, как исходного компонента для производства GaAs и приборов на его основе.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: мышьяк, соединения мышьяка, рынок, особо чистый мышьяк, арсенид галлия.

Мышьяк – относится к рассеянным элементам. Содержание его в земной коре $1,7 \times 10^{-4}\%$ по массе (в 50 раз больше, чем селена). Известно около 200 мышьяксодержащих минералов. К минералам, имеющим промышленное значение, относится арсениопирит (мышьяковый колчедан) FeAsS или $\text{FeS}_2 \times \text{FeAs}_2$, также добывают мышьяковистый колчедан – лёллинит (FeAs_2). Некоторое промышленное значение имеют также аурипигмент – As_2S_3 и реальгар – As_4S_4 . Большие запасы мышьяка сосредоточены в месторождениях медных и цинково-свинцовых руд различных регионов, а также в месторождениях серебра, никеля и золота. Непосредственное получение мышьяка из руд перечисленных металлов экономически нецелесообразно. Его извлечение организуется как попутное производство при разработке преимущественно медных или свинцовых месторождений. [2, 3] Соединения мышьяка находят применение в сельском хозяйстве, медицине, ветеринарии, промышленности и технике, однако токсичность мышьяксодержащих материалов и ужесточение экологических требований затрудняет их практическое использование в ряде областей. Напротив, потребление высокочистых мышьяковых продуктов, таких, например, как GaAs, развивается весьма динамично [21].

ВЕСТНИК РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК

MODERN STATE OF THE WORLD MARKET OF ARSENIC AND IT'S COMPOUNDS

A.A. HASANOV,
E.E. GRINBERG, A.V. NAUMOV

A review over of the modern state and perspectives, Russian market of arsenic and its compounds is brought. A dynamics over of world production and prices is brought in the last few years. The special attention to the market of high purity arsenic is spared, as a basic component for the production of GaAs and devices on its basis.

KEYWORDS: arsenic, compounds, market, high purity, gallium arsenide.

МИРОВЫЕ ЗАПАСЫ И ИСТОЧНИКИ ПОЛУЧЕНИЯ

Мировые запасы мышьяка оцениваются Геологической службой США по медным и свинцовым месторождениям примерно в 11 млн т, извлекаемые резервы – в 1 млн т. Получение мышьяка возможно из пылей, образующихся при выплавке меди, золота и свинца; обожженного арсениопирита, а также реальгара и аурипигмента. Мышьяк получают как попутный продукт при переработке концентратов меди, свинца, кобальта, а также при получении фосфатов. В КНР, Перу, Грузии и на Филиппинах ресурсы этого металла заключены в реальгаре и аурипигменте, в Чили – в медно-золотых рудах, в Канаде – в золотоносных рудах.

Поскольку нет дефицита природных ресурсов мышьяка, регенерация его из скрапа не производится. Сведения о получении этого элемента из вторичного сырья отсутствуют, хотя Геологической службой США упоминается о регенерации «малых количеств» чистого мышьяка (без точных цифр) при рециклинге арсенида галлия (GaAs) в США [21].

ДИНАМИКА ПРОИЗВОДСТВА

В последние десятилетия мировое производство мышьяка колебалось в значительных пределах: от 62–64 тыс. т в 1970 г. до 47 тыс. т в 1990 г. (в пересчете

2016/1

на триоксид мышьяка) Это было обусловлено сокращением объемов переработки медных сульфидных руд вследствие повсеместного ужесточения законодательства об охране природы. Однако в начале 2000-х гг. производство начало вновь расти (рис. 1) до 60 тыс. т в 2006 г., после чего вновь стало снижаться до 46 тыс. т в 2014 г. Производство переместилось в Чили, КНР, Марокко и на Филиппины (рис. 2). Динамика производства трехоксида мышьяка в 2006–2014 гг. приведена на рис. 1.

СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА И ОСНОВНЫЕ СТРАНЫ-ПРОИЗВОДИТЕЛИ

При получении мышьяка и его соединений используют традиционные технологические схемы [3, 4]. При обжиге и плавке медных концентратов мышьяковые соединения возгоняются и после охлаждения осаждаются на специальных пылевых фильтрах. Полученные пыли подвергаются гидрометаллургическому выщелачиванию и последующей кристаллизации триоксида мышьяка (мышьяковистого ангидрида As_2O_3), из которого производят металл и другие соединения мышьяка.

Другим видом сырья служат анодные шламы, получающиеся в процессе электролитического рафинирования свинца. После окислительной плавки и восстановления шламов образуется лигатура «свинец-мышьяк-сурьма». После многостадийной вакуумной перегонки из нее получают металлический мышьяк.

До 1990 г. ведущими мировыми производителями исходных мышьяксодержащих материалов (триоксида и металла технической чистоты) в течение многих лет оставались Франция, Швеция и бывший СССР. В меньших объемах их производили Бельгия, Мексика, Филиппины, Чили, Канада и другие страны. Главными мировыми производителями мышьяка в настоящее время являются Китай, Марокко, Чили. Страны-про-

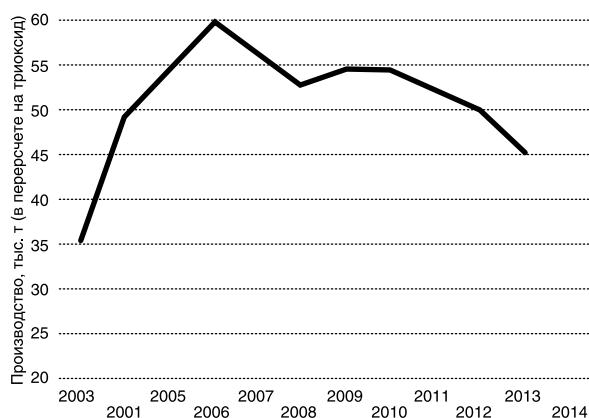


Рис. 1.

Динамика мирового производства мышьяка (в пересчете на трехокись) в 2003–2014 гг., тыс. т. Источник: USGS [21]

изводители мышьяка в 2014 г. и их доли в мировом производстве приведены на рис. 2. На долю Китая приходится более половины всего мирового произведенного мышьяка. По имеющейся информации производство мышьяка и его препаратов в Китае основано на использовании реальгарно-аурипигментных руд. При этом вопросы захоронения образующихся мышьяксодержащих отходов решены путем возвращения их в места добычи в форме труднорастворимых соединений, не представляющих экологической угрозы.

На территории бывшего СССР месторождения мышьяка находятся в следующих типах руд: реальгар-аурипигментовых (на Кавказе, в Якутии и Средней Азии), арсенипиритовых (на Кавказе), золото-мышьяковых (на Урале, Западной и Восточной Сибири, на Чукотке), полиметаллическо-мышьяковых (в Казахстане, Забайкалье, Средней Азии). Содержание мышьяка в ряде месторождений России приведено в табл. 1.

Основными предприятиями, выпускавшими мышьяковую продукцию в СССР, являлись Качканарский завод предприятия «Южуралзолото», Рачинский 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.

Основным предприятием-производителем высокочистого мышьяка, трихлорида мышьяка для микроэлектроники, ряда соединений для медицинских и других целей на основе Лухумского месторождения в Грузии являлся Рачинский горно-металлургический

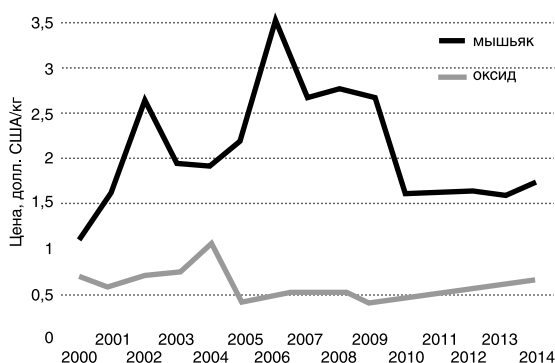


Рис. 2.

Динамика цен на технический мышьяк 99% и на триоксид мышьяка в США в 2000–2014 гг., \$/кг. Источник: www.metalpages

ТАБЛИЦА 1.

Производство мышьяка в 2014 г. по странам, в тоннах (в пересчете на трихокси́ Исходник: USGS [18, 21])

Страна	Производство, т/год	% мирового производства
Китай	23000	56
Чили	10000	22
Марокко	7500	17
Россия	1500	3
Бельгия	1000	2
Боливия	100	0,2
Япония	50	0,1

завод. Путем термического обжига сульфидные соединения переводили в трихокси́ мышьяка, затем гидрохлорировали концентрированной соляной кислотой до трихлорида мышьяка. После глубокой очистки последнего его восстанавливали водородом высокой чистоты до металла, который отвечал требованиям к исходным материалам для электронной техники того времени. Разработка месторождения была связана со значительными техническими трудностями и экономически была весьма невыгодна. Поэтому в последние годы своего существования Рачинский ГХЗ закупал в качестве сырья технический мышьяк производства «Южуралзолота» Челябинской области.

В современной России наследник Качканарского обжигового завода – ООО «Обжиговый завод» в г. Пласт – единственный завод по производству технического мышьяка. После банкротства объединения «Южуралзолота» в 1998 г. цех выделился в отдельное самостоятельное предприятие. Продукция: триоксид мышьяка (As_2O_3) «белый технический мышьяк». Технология производства завода связана с переработкой концентратов промышленных предприятий: Среднеуральского металлургического завода (г. Ревда), Новосибирского оловянного комбината, Неждановского ГОКа (Якутия). Лигатуры «медь-мышьяк» и «свинец-мышьяк» изготавливают с применением металлического мышьяка, который получают восстановлением белого технического мышьяка углем в ретортах. В настоящее время завод находится на реконструкции.

Ц Е Н Ы

Рынок соединений мышьяка можно разделить на три класса, в зависимости от чистоты продукции:

1) Продукты технического качества, такие как технический оксид мышьяка (III), мышьяковая кислота, сульфид мышьяка (III) – применяются в качестве пестицидов, дефолиантов, компонентов для биоцидной

обработки древесины и создания необрастающих красок для морских судов. Этот класс соединений мышьяка характеризуется низкой ценой в пределах 100 руб. за кг, малыми объемами рынка в России. Основным потребителем в данном сегменте являются фермерские хозяйства по всему миру, но спрос на соединения мышьяка за последние годы резко упал.

2) Продукты «средней» чистоты, такие как оксид мышьяка (III) класса 4N (99,99% масс. основного вещества). Его стоимость ориентировочно составляет 100–120 долл./кг, но в будущем имеет тенденцию к снижению. Основными потребителями рафинированного оксида мышьяка являются производители оптического стекла и оптоволокна, в России представленные заводом в г. Саранск ЗАО «Оптиковолоконные системы». Первоначальная мощность нового завода – 2,4 млн км телесвязного оптического волокна в год – позволит обеспечить около 50% потребности кабельных заводов страны в этой высокотехнологичной продукции. Этот рынок является растущим: во всем мире требуется около 320 млн км оптоволокна, и с каждым годом потребности увеличиваются, а мощности российского производства составляют лишь от 2 до 3% от мирового рынка. Можно ожидать рост рынка рафинированного оксида мышьяка, пропорциональный наблюдаемому росту производства оптического волокна ~ 10–15% в год и поддержание действующих цен на рафинированный оксид мышьяка на стабильном уровне.

3) Продукты высокой чистоты для нужд полупроводниковой промышленности. В данном классе представлен элементный мышьяк чистоты 6N (цена около 250–300 \$/кг) и 7N (цена около 1100–1200 \$/кг) и получаемый из них полупроводниковый арсенид галлия, а также твердые растворы на его основе. Подробнее этот сектор рынка будет рассмотрен ниже.

Цены на мышьяк в зависимости от уровня очистки и объемы потребления качественно изображены на рис. 2. Динамика цен на технический мышьяк и триоксид мышьяка в США в 2000–2014 гг. приведена на рис. 3 [18, 19].

ОБЛАСТИ ПОТРЕБЛЕНИЯ МЫШЬЯКА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

До середины XX века мышьяк и его соединения применялись, в основном, в производстве стекла. Затем доминирующей областью потребления становится сельское хозяйство. С середины 70-х годов XX века повышается спрос на предохранители древесины и, начиная с 1985 г. и по настоящее время, эта область применения мышьяковистых соединений занимает первое место. В долгосрочной перспективе на уровень спроса на мышьяк, в основном в форме триоксида металла, будет оказывать ужесточение экологического контроля.

Защита древесины. В состав предохранителей древесины входят преимущественно мышьяковистая

кислота и двузамещенный арсенат натрия. Медно-ромомышьяковые консерванты марки ССА, наиболее популярные древесные предохранители, которые взаимодействуют с деревом с образованием прочного долговременного покрытия, содержат мышьяк в менее токсичной пентавалентной форме. После пропитки и просушивания лесоматериалы, обработанные ССА, нетоксичны по отношению к людям, животным и растениям. Благодаря своим качествам и низкой цене применение ССА, по данным ассоциации American Wood-Preserver's [8, 9], уже многие годы является основным сектором потребления соединений мышьяка. Однако при сгорании и под воздействием агрессивных сред пропитанные консервантами ССА материалы могут выделять вредные соединения мышьяка. Поэтому в настоящее время для предохраняющей обработки древесины вместо ССА все шире применяются альтернативные безмышьяковые материалы. Расширяется также использование упрочненных и пластифицированных древесных продуктов. В США с 2003 г. прекращено использование ССА для обработки древесины, предназначенной для настила полов и наружной облицовки жилых зданий. В результате к концу 2014 г. импорт триоксида мышьяка в страну, в основном из Китая, снизился до 5,3 тыс. т. Лесоматериалы, используемые для строительства нежилых зданий в США, еще разрешается обрабатывать с помощью ССА. Динамика изменения областей потребления мышьяка в США за последние 40 лет приведена на рис. 3, из которого видно, как сократилось потребление мышьяка в США в начале 2000-х годов, при том, что в 1990–2000 гг. США потребляли более половины всего производимого мирового мышьяка и были основным драйвером роста [11, 14].

Сельское хозяйство. Издавна соединения мышьяка применялись в сельском хозяйстве для защи-

ты растений от вредных насекомых (инсектициды), заболеваний (фунгициды) и сорняков (гербициды). К сельскохозяйственным препаратам относятся триоксид мышьяка, двузамещенный арсенит натрия Na_2HAsO_3 , двузамещенный арсенит кальция Ca_2HAsO_3 , и др. В связи с развитием производства органических пестицидов и ужесточением требований охраны окружающей среды, начиная с конца 70-х гг XX века использование мышьяковистых препаратов в сельском хозяйстве сократилось с 45000 т/год до 300 т/год. В настоящее время мышьяковые химикаты ограниченно используются, в основном, в производстве хлопка как гербициды и осушители. Другие области применения таких препаратов – виноградарство и получение грейпфрутов. Оловосодержащие соединения мышьяка применялись в ветеринарии для лечения крупного рогатого скота.

Производство стекла. Традиционно соединения мышьяка использовали в производстве прессованного и другого стекла, а также стеклокерамики. Добавка триоксида мышьяка позволяет устранить образование воздушных пузырьков в стекле при его изготовлении. В качестве специальных стекол, используемых в инфракрасной области, применяют высокочистые сульфиды и селениды мышьяка. В производстве стекла вероятный спрос составляет, начиная с 2000 г., 300–1100 т/год.

Соединения мышьяка потребляются также в производстве удобрений, пиротехнических изделий. Металлический мышьяк используется как компонент антифрикционных сплавов для подшипников, для упрочнения свинцовых сеток в свинцово-кислых аккумуляторных батареях и в ряде других сфер.

Полупроводники. Высокочистый мышьяк ($\geq 99,9999\%$) применяют в электронной промышленности в производстве GaAs-полупроводников, для телекоммуникационных систем, солнечных элементов и др. Он является важнейшей составной частью целого ряда соединений и твердых растворов, применяемых в полупроводниковой технике (GaAs, InAs, GaInAs, GaAlAs, GaAsInSb), нелинейной оптике (Ag_3AsS_3 , Tl_3AsSe), а также волоконной оптике, акустооптике, ИК-оптике, голографии (As_2Se_3 , As_2S_3 , CdAs_2 , HgAs_4S_7) и др. Мировую потребность в высокочистом мышьяке для производства арсенида галлия в 2014–2015 гг. можно оценить, исходя из известной потребности в галлии, в 200–300 т/год [21].

АРСЕНИД ГАЛЛИЯ КАК ОСНОВНОЙ ПОТРЕБИТЕЛЬ ВЫСОКОЧИСТОГО МЫШЬЯКА

В середине 60-х гг XX века начались исследования использования свойств GaAs, которые завершились разработкой интегральных схем (ИС) высокого быстродействия, используемых в «интеллектуальных» системах управления огнем и в суперкомпьютерах. Следующим толчком стало появление светодиодов

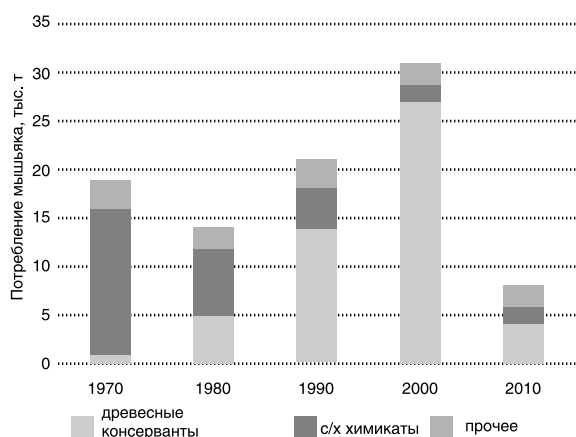


РИС. 3.

Изменение областей применения мышьяка в США 1970–2010 гг. Источник [18]

для различных применений, далее последовали ИС для систем обработки и передачи данных по волоконно-оптическим линиям связи и появление большого числа коммерческих космических спутников связи, для которых требовалось бортовое питание на основе солнечных батарей из GaAs. Одним из наиболее быстрорастущих сегментов рынка полупроводников стал рынок микроэлектроники сверхвысоких частот (СВЧ)-чипов GaAs для мобильной телефонии. В последнее десятилетие рынок мобильной связи демонстрирует стремительный рост. Количество пользователей сотовых сетей и беспроводного Интернета растет по экспоненциальному закону. Помимо увеличения количества абонентов, растет разнообразие предоставляемых услуг, расширяются зоны покрытия сетей, увеличиваются скорости передачи данных. В настоящее время количество абонентов сетей 3G и 4G уже исчисляется сотнями миллионов.

Основные типы приборов на основе GaAs приведены в табл. 2, из которой видно, что они покрывают необычайно широкий круг применений [12, 16, 17].

Количество приборов в мире на основе арсенида галлия растет (рис. 4).

Из изложенного следует, что перспективы развития рынка GaAs достаточно благоприятны, а значит, и перспективы роста потребности в особочистом мышьяке существуют. Однако следует отметить, что, несмотря на высокие финансовые показатели рынка арсенида галлия (рынок подложек GaAs к 2017 г. как ожидается составит 3,6 млн дюймов² и 650 млн \$), в физических показателях мировой рынок особочистого мышьяка останется достаточно малым по мировым меркам. Как отмечалось выше, косвенная его оценка по объему потребляемого галлия составляет 200–300 т/год. Для России эта цифра, видимо, до 5 т/год, даже при полном замещении импорта и выполнении программ развития отечественной СВЧ-микроэлектроники.

Следует отметить, что в настоящее время в России практически нет производства как ПИ GaAs для СВЧ-применений, так и легированного GaAs для оптоэлектронных применений и потребности покрываются за счет импорта. Необходимо также отметить, что в России практически отсутствует технологическая база по росту кристаллов GaAs (ПИ-GaAs выращивается методом Чохральского из-под флюса, легированный GaAs – методом вертикальной направленной кристаллизации). Поэтому сегодня общее состояние промышленного выращивания монокристаллов GaAs в России оценивается многими как близкое к «точке невозврата». Это необходимо учитывать при анализе любых планов развития производства особочистого мышьяка.

Сказанное иллюстрирует рис. 5, на котором приведена динамика экспорта и импорта кристаллов и пластин GaAs (таможенная стоимость по данным ФТС в тыс.\$/год).

Видно, что экспорт GaAs из России уменьшается с 2006 г., а импорт растет. При этом абсолютные цифры поставок находятся в диапазоне до 200–300 кг/год.

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ МЫШЬЯКА

Самые большие трудности в получении вышеперечисленных соединений нужного качества приходится, как правило, на мышьяк. Можно сказать, что его глубокая очистка в значительной мере определяет качество получаемых электронных материалов [11, 13, 15, 16]. Требования к чистоте мышьяка зависят от его применения и для разных случаев могут значительно различаться. Так, в полуизолирующем нелегированном GaAs особо жесткие требования предъявляются к содержанию Zn, элементов IV и VI групп, Si, C. Особенно это касается серы. Она сопутствует мышьяку генетически, начиная от руды и, являясь мелким донором,

ТАБЛИЦА 2.

Основные типы приборов на основе GaAs

Приборы	Структура	Назначение
Светодиоды от ИК-до УФ-области	Эпитаксиальные слои GaAlAs, GaAsP или InGaAsP на GaAs	СД стандартной яркости – для индикаторов, цифровых дисплеев и ИК-излучателей; СД повышенной яркости – для различных подсветок, иллюминации, сигнальных устройств, указателей, автомобильных огней
Лазерные диоды	Основа – GaAlAs и InGaAsP,	Для устройств записи и считывания CD и DVD-дисков, в телекоммуникационных устройствах, ВОЛС, медицине, принтерах, для накачки твердотельных лазеров
Солнечные батареи	Эпитаксиальные слои легированного GaInAs или AlGaInP на Ge	Для бортовых источников питания космических аппаратов ввиду существенно более высокого КПД и радиационной стойкости; растет рынок наземных батарей с высоким КПД
Аналоговые и цифровые интегральные схемы	Эпитаксиальные слои GaInP, GaInAs, AlGaInP и др. на GaAs	Высокоскоростные логические блоки, коммуникационные блоки для телекоммуникационных систем типа SONET и др.; усилители мощности для мобильных телефонов

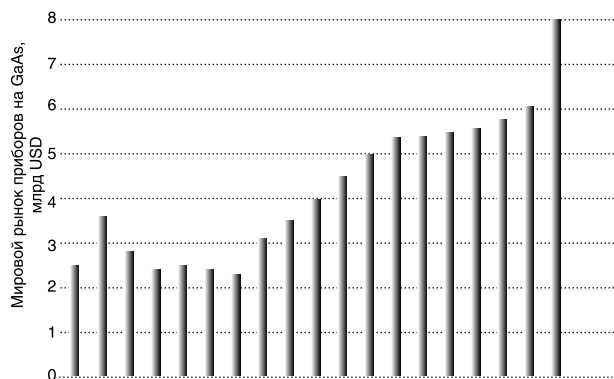


Рис. 4.

Динамика развития рынка приборов на GaAs в 1999–2016 гг. (млрд долл. США) и прогноз на 2019 г. [16]

резко ухудшает электрофизические параметры GaAs. В то же время, требования к содержанию Al, In, Si, O не столь критичны. С другой стороны, в мышьяке, используемом для получения оптических материалов на основе As_2Se_3 , примеси элементов VI группы не являются вредными. Наиболее распространенные методы получения мышьяка высокой чистоты основаны на предварительной очистке следующих соединений As_2O_3 , AsH_3 , $AsCl_3$ с последующим превращением их в элементарный мышьяк.

Очистку As_2O_3 производят химическими и физико-химическими методами с последующим восстановлением до элементарного мышьяка углем БАУ. В настоящее время этот метод почти не применяется.

«Гидридный» метод включает в себя синтез арсина (AsH_3), его очистку, восстановление (или разложение) до элементарного мышьяка, дополнительную очистку восстановленного мышьяка. Для очистки арсина применяются следующие методы: сорбция, химико-термическая обработка, фильтрация, медленная низкотемпературные дистилляция и ректификация. Недостатки гидридной технологии обусловлены высокой токсичностью и взрыво-пожароопасностью AsH_3 .

Получение высокочистого мышьяка по хлоридной технологии в настоящее время наиболее распространено. Исходный $AsCl_3$ синтезируют хлорированием технического мышьяка хлором или растворением As_2O_3 в соляной кислоте. Оптимальная схема очистки $AsCl_3$ включает в себя: термообработку паров (при $900-950^\circ C$) для очистки от большинства примесей органических веществ, сорбцию примесей на угле БАУ и двухстадийную эффективную ректификацию. Восстановление мышьяка из трихлорида осуществляется водородом. Процесс проходит с высокой скоростью и высоким выходом (~95%) при $850-900^\circ C$ и умеренном избытке водорода. Хлоридная технология широко применяется в промышленном масштабе.

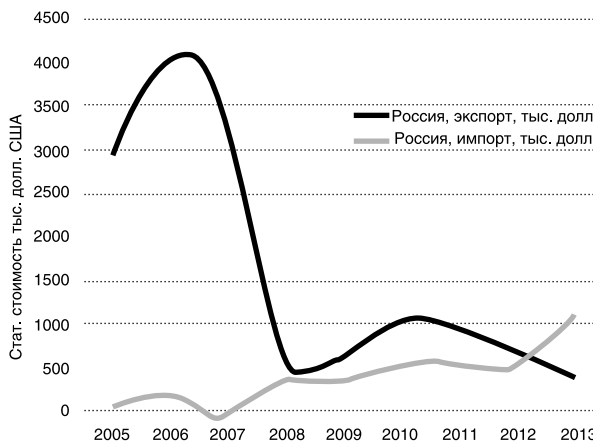


Рис. 5.

Динамика экспорта и импорта из РФ кристаллов и пластин GaAs 2005–2013 гг.

Для очистки мышьяка широко применяют сублимацию в вакууме или в токе водорода. Предложены варианты процесса, например, многократная сублимация. Однако этот метод не обеспечивает необходимую глубину очистки. Даже в 70-е годы качество мышьяка производства РГХЗ не удовлетворяло требованиям предприятий, использовавших его для изготовления полупроводниковых изделий класса $A_{III}B_{V}$. Поэтому такие организации как НИИМВ, ВНИИМЭТ и др. создавали собственные участки для финишной очистки исходных соединений мышьяка.

С ростом требований к арсениду галлия и твердым растворам на его основе потребовалось дальнейшее повышение качества металла, которое не могло быть обеспечено традиционной технологией. Потребовалось применение таких, например, процессов, как зонная плавка мышьяка под высоким давлением – появился значительный интерес к очистке мышьяка кристаллизацией из расплава. Хотя этот метод был предложен сравнительно давно, лишь в последнее время началось его практическое освоение [9]. Так, в Гиредмете была разработана технология очистки, состоящая из «сублимационной» и «кристаллизационной» частей. Сублимационный процесс очистки включает использование активных добавок (коллекторов примесей) и фильтрацию паров. Организованная в таком виде сублимационная технология позволяет из мышьяка технической чистоты получать продукт чистотой 6N–7N. Чистота же мышьяка, получаемого по кристаллизационной технологии (названный разработчиками «Super Ars»), превосходит чистоту продуктов многих зарубежных марок. Преимуществом описанной технологии очистки служит также то, что мышьяк получается в виде моно- или крупнокристаллических слитков. Такой материал обладает высокой устойчивостью к воздействию внешней среды, в частности, скорость его окисления на несколько порядков ниже по сравнению с обычными формами мышьяка

– сублимационными друзьями, а также повышенной безопасностью (в смысле токсичности) в хранении и работе с ним. Мышьяк в такой форме особенно удобен для применения его в качестве источника в молекулярно-лучевой эпитаксии (МЛЭ) [5].

Производителями высокочистого мышьяка являются Furukawa (Япония), PPM Pure Materials GmbH (Германия), China rare metal Materials Co, Sierpian Western Minmetals Co. (Китай), американская Espi Metals, Гиредмет (Россия).

ОСОБЕННОСТИ СИТУАЦИИ С МЫШЬЯКОМ В РОССИИ

После подписания Россией Международной конвенции по уничтожению запасов имеющегося химического оружия (1993 г.) были начаты работы по созданию соответствующих объектов уничтожения, в частности, мышьяксодержащего химического оружия в местах его хранения. Составной частью одного из таких объектов является завод по уничтожению запасов люизита и иприто-люизитных смесей. Было разработано несколько методов переработки его в различные виды товарной продукции – триоксид и трихлорид мышьяка, элементарный мышьяк. Несмотря на очевидные преимущества методов прямого перевода мышьяка из люизита в элементарные формы путем газофазного гидрогенолиза или аммонолиза [8], была принята технология детоксикации путем щелочного гидролиза люизита. ФКП «Горный» три года (2002–2005) работал на уничтожение запасов химического оружия – люизит был переработан в форму натриевых солей мышьяковой и мышьяковистой кислот. Затем в течение 10 лет на нем перерабатывались образовавшиеся реакционные массы, обеззараживались и утилизировались отходы и др. Однако до настоящего времени не решен главный вопрос – переработка 12,5 тыс. т продуктов детоксикации люизита, в основе которых содержится арсенит и арсенат натрия (смесь мышьяксодержащих солей и хлорида натрия). С учетом специфики объекта, а также отсутствия в России промышленного выпуска особо чистых соединений мышьяка, наиболее разумным, как многим представляется, является путь перепрофилирования завода в специализированное предприятие под решение задач получения продукции на основе мышьяка. Так, в конце 2014 г. Саратовский НИТЦ «Экохим» сумел получить на объекте в Горном рафинированный оксид мышьяка. В течение ряда лет рассматриваются различные предложения по переводу находящегося в этих отходах переработки люизита с целью выделения мышьяка в качестве особо чистого продукта или компонента соединения, имеющего товарную ценность. Эти предложения, как правило, экономически и технологически не обоснованы.

В то же время в отходах цветнометаллических руд концентрируется большое количество мышьяка, который по мере окисления и перехода в растворимые

формы является источником больших экологических проблем для ряда регионов, в частности, Челябинского, Иркутского и др. В медном и медно-цинковом сырье России содержание мышьяка составляет до 0,3%. Примерно такой же диапазон характерен для медных и цинковых концентратов, получаемых при обогащении этих руд. Однако из-за больших объемов переработки этих концентратов количество мышьяка, поступающего на медеплавильные заводы Урала, значительно. По оценкам [6], оно ежегодно составляет около 1500–2000 т. Помимо мышьяка в выбросах, опасность для человека представляет техногенный мышьяк в виде его соединений в хвостохранилищах обогатительных фабрик и отходах металлургического производства. В частности, Новосибирский оловянный комбинат складировал мышьяковистый кек от переработки оловянных концентратов, всего заскладировано около 6 тыс. м³, причем обустройство полигона не соответствует современным требованиям.

Следует учесть, что российский рынок специальных материалов (As, GaAs и др.) имеет незначительный объем и в ближайшей перспективе не достигнет уровня, необходимого для появления конкурентоспособного локального производителя, даже при условии выполнения программ импортозамещения. Мировой же рынок особочистого мышьяка характеризуется превышением предложения над спросом, а его основные игроки имеют возможность широкого ценового маневра. В то же время, существует понимание, что для создания материалов современной электронной компонентной базы необходимо развивать производство особо чистых соединений [7].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наряду с необходимостью организации постоянного мониторинга в России окружающей среды на содержание мышьяка в атмосфере, воде и почвах, необходимо внедрение комплексных технологий переработки сырья с переводом мышьяка в малотоксичные продукты и их безопасное захоронение.

Что касается использования мышьяксодержащих продуктов переработки люизита и др. с целью выделения мышьяка в качестве особо чистого продукта или компонента соединения, имеющего товарную ценность, то очевидно, что проблема сырьевых источников для получения высокочистого мышьяка и его соединений в практически любых требуемых количествах в России не является актуальной, а требует лишь технико-экономического обоснования с точки зрения возможности полноты выделения и минимизации количества отходов высокого класса опасности. Центр же тяжести проблемы существования реакционных масс отходов переработки люизита в ближайшей перспективе, как нам представляется, должен быть перенесен на вопросы безопасного хранения.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГРИНБЕРГ Е.Е., ДИОГИДЗЕ О.Ш., ЛЕВИН Ю.И., РЯБЦЕВА М.В., БАСИСТОВ Е.А. Некоторые аспекты сублимационной очистки мышьяка // *Georg. Eng. News*. 2002. № 3. С. 124–130.
2. ЗЫРИН Н.Г. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. М.: МГУ, 1985, 325 с.
3. КОРОВИН С.С., БУКИН В.И., ФЕДОРОВ П.И. и др. Редкие и рассеянные элементы // *Химия и технология*. М.: МИСиС, 2003. Т. III. 439 с.
4. НАУМОВ А.В. О современном состоянии мирового рынка галлия // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия*. 2014. № 2. С. 59–64.
5. НИСЕЛЬСОН Л.А., ЯРОШЕВСКИЙ А.Г., ГАСАНОВ А.А., ТРЕТЬЯКОВА К.В. Глубокая очистка мышьяка // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1999. Т. 2. № 4. С. 582–589.
6. ПЕТРОВ И.М., ВОЛЬФСОН И.Ф., ПЕТРОВА А.И. Выбросы мышьяка металлургическими заводами России и их влияние на состояние окружающей среды // *Экологический вестник России*. 2014. № 12. С. 44–49.
7. «Ради российской электроники разовьют производство мышьяка» // <http://www.business-vector.info/?p=28933#respond> (дата обращения 21.09.2015).
8. ФЕДОРОВ В.А., ЕФРЕМОВ А.А., ГРИНБЕРГ Е.Е., ЖУКОВ Э.Г., БАРАНОВ Ю.И. и др. Проблемы получения мышьяка и его соединений особой чистоты на основе люизита // *РХЖ*. 1994. Т. 38. № 2. С. 25–29.
9. ФЕДОРОВ В.А., ПАШИНКИН А.С., ЕФРЕМОВ А.А., ГРИНБЕРГ Е.Е. Физико-химические основы получения высокочистого мышьяка из сульфидных руд // *Высокочистые вещества*. 1991. № 5. С. 7–30.
10. ФРОЛОВ И.А., КУЛАКОВ С.И., ЯКУШ Г.М. Восстановление хлоридов элементов тетрагидроборатом натрия // *ЖПХ*. 1957. Т. 50. №11. С. 2561–2562.
11. American Metal Market Annual Rev. at URL <http://amm.com>.
12. ASIF ANWAR. Are silicon technologies poised to displace GaAs? // *Semiconductor today*. 2008. Vol. 2. N 1. P. 48–51.
13. BEDINGER G.M. Arsenic-2013 // U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey// <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/>(дата обращения 21.09.2015).
14. Bulletin Bureau Mines. US Department of Commerce. 1980. Vol. 671. P. 753–761.
15. CROWSON P.C.F. Minerals handbook 2000-01 statistics & analyses of the world's minerals industry // *Endebridge: Mining journal books*. 2001.
16. GaAs wafer market to exceed \$650 m by 2017 // *Semiconductor today*. 2012. Vol 7. N 3. P. 100–101.
17. GaAs epi production to grow from 29,000 to 31,600 ksi over 2012–2017 // www.strategyanalytics.com (дата обращения 21.09.2015).
18. Historical Statistics for Mineral Commodities in the United States. Open File Report OF-01-006, version 6.4, 2003.
19. Metal Pages // <http://www.metal-pages.com> (дата обращения 21.09.2015).
20. JOLLY W.L. The preparation of the volatile hydrides of groups IY-A and Y-A by means of aqueous hydroborate // *J. Amer. Chem. Soc.* 1961. Vol. 83. N 2. P. 335–357.
21. US Geological Survey Publications // <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/>(дата обращения 21.09.2015).

Гасанов Ахмедали Амиралы,
к.х.н., зав. лабораторией особо чистых веществ, редких и редкоземельных металлов ОАО «ГИРЕДМЕТ»

Гринберг Евгений Ефимович,
д.х.н., профессор, научный консультант ЗАО «ЭКОС-1» отделения «Методология и моделирование безопасного развития систем и процессов»,

Наумов Аркадий Валерьевич,
с.н.с., зам. директора ООО «НПК Макрооптика»

☎ 119017, г. Москва, Б.Толмачёвский пер., д. 5, стр. 1,
e-mail: ireon@mail.ru