

Х.Б. ОМАРОВ, З.Б. АБСАТ, С.К. АЛДАБЕРГЕНОВА,
Н.Ж. РАХИМЖАНОВА, Н.Х. ОМАРОВ

БИОЦИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПРОИЗВОДСТВО ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ИСТОЧНИК ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Карагандинский государственный университет им.Е.А. Букетова,
г.Караганда, Республика Казахстан
E-mail: omarov_hb@ksu.kz

The literature review for obtaining biocidal materials from chemical waste. Of special interest is the obtaining of biocidal materials (antiseptic) of arsenic waste, in particular from the technological solutions of copper sulphate production

Проведен литературный обзор мышьяксодержащих отходов и их использования в качестве биоцидных материалов.

На химических производствах основное количество мышьяка хранится в виде отвалов или выводится с отходящими газами. Лишь незначительное его количество используется в виде промпродуктов или на смежных предприятиях. При этом мышьяк циркулирует при переработке сырья и оказывает негативное влияние на технико-экономические показатели производств. Более того, мышьяксодержащие отходы являются токсичными и загрязняют окружающую среду.

Неисключением является медное производство, где мышьяк циркулирует на всех стадиях получения меди. Большое количество меди теряется в виде медно-мышьякового кека, к тому же из-за высокого содержания вредных примесей, в том числе и мышьяка, при электрорафинировании меди часть раствора вынужденно удаляется на получение менее ценного медного купороса.

Кроме того следует отметить высокую стоимость таких мероприятий: например стоимость полигона для захоронения 10 тыс. тонн арсенит-арсенатно-кальциевых отходов (примерно годовой выпуск УК МК АО «Казцинк» при его полном объеме работы) составляет около 12 млн тенге (в ценах 2000 года) [1].

В связи с этим использование мышьяксодержащих отходов в виде препаратов, обладающих противомикробными свойствами актуально.

По своей природе антисептики разделяются на масляные, применяемые в их натуральном виде или в виде смесей с другими антисептиками и разбавителями, и водорастворимые, применяемые в виде водных растворов определенных концентраций.

Широкое распространение во всем мире нашли препараты на основе соединений меди и хрома (далее ХМ): в США, например, с 1928 года, в Англии с 1926 года, в СССР с 1958 года и т.д. В значительных объемах используются они и на сегодняшний день [1].

В литературе [2, 3] имеются данные о высокой скорости фиксации медь-хром-мышьяксодержащих препаратов (антисептиков), в результате чего снижается их диффузионная способность, что особенно важно при пропитке труднопропитываемой древесины. Отмечается и повышенное набухание и усушка древесины, пропитанной этими составами даже с поглощением 4-8 кг/м³. При более высоких поглощениях влияние на усушку и набухание снижается, но повышается гигроскопичность пропитанной древесины.

Препараты ХМ также имеют, хоть и меньшую, но достаточно высокую скорость фиксации в древесине и поэтому также невысокую диффузионную способность. При проведении пропитки и последующем использовании пропитанной древесины следует иметь в виду, что помимо оптимального для полной фиксации соотношения компонентов в препарате, требуется определенное время, необходимое для взаимодействия соединений с древесиной и между собой, причем тем большее, чем ниже температура окружающего воздуха. При этом продолжительность фиксации соединений в древесине резко сокращается при прогреве.

При выборе препаратов для конкретных условий применения и службы следует учитывать их особенности и в частности невысокую эффективность препарата МХМ по отношению к некоторым видам плесневых грибов, и частности к грибу *Penicillium brevicaulis*, а также к грибам умеренной гнили типа *Soft rot*. и недостаточную эффективность препарата ХМ по отношению к домовым грибам и особенно к грибам рода *Poria*. Вместе с тем по отношению к комплексу грибов, развивающихся в контакте с грунтом, оба препарата имеют высокую эффективность и при достижении при пропитке требуемых параметров защищенности способны длительно защищать древесину.

Основными критериями антисептиков, определяющих их эффективность при защите древесины от гниения, являются: токсичность или ядовитость для плесчатого домового гриба, разрушающего древесину и защищающая способность. Первый определяет минимально необходимое количество и запас введенного в древесину защитного средства, второй характеризуется фиксацией в древесине и определяет продолжительность защитного действия в реальных условиях эксплуатации [4, 5].

ХМ-11 и ХМ-32 являются хромомедными антисептиками, содержащими медный купорос и бихроматы натрия или калия. Медный купорос обладает низкой токсичностью для разрушающих грибов, а при сочетании с бихроматом в соотношении 1:1 и 3:2 его токсичность еще более уменьшается. Биозащитный эффект может быть достигнут при очень большом количестве этих антисептиков в древесине. Для тяжелых условий эксплуатации эти антисептики непригодны.

ХМФС – состоит из бихроматов натрия и калия, медного купороса, фтористого натрия и соды. Основной токсичный компонент фтористый натрий. Содержание фтора около 7%. В связи с малым количеством фтора и легкостью вымывания его из древесины антисептик не пригоден для пропитки древесины в открытых сооружениях.

УЛТАН – антисептик, относящийся к группе ССА (Cr + Cu + As). Антисептики для древесины этой группы существуют и используются длительное время. Их производство и применение организовано в Англии, Германии, Финляндии, Франции, Швеции и в др. странах. Используются при пропитке полов морских контейнеров, в которых перевозятся различные товары и продукты питания в первичной упаковке. Для этой цели они регистрируются Департаментом здравоохранения Австралии в Канберре и насчитывают более пятидесяти наименований.

При введении в древесину 6-8 кг/м³ сухой соли средний срок эксплуатации столбов и других деревянных деталей составляет 25-30 лет. При введении 10-12 кг/м³ соответственно 40-50 лет.

Имеются литературные данные о мышьякорганических биоцидах, используемых для защиты материалов и изделий от биологического повреждения и обрастания. Показано, что наиболее эффективными в качестве биоцидов являются гетероциклические производные трехкоординированного мышьяка: производные феноксарсина и 5,10-дигидрофенарсазина.

Особая роль в решении задачи повышения качества продукции и эффективности управления в отраслях промышленности, базирующихся на использовании химико-технологических процессов, наряду с внедрением новых процессов, отводится очистке сырья от примесей.

В этой связи разработка новых способов очистки медьсодержащих технологических растворов от мышьяка, отвечающих требованиям экономической эффективности и экологической безопасности, актуальна и имеет большое теоретическое и практическое значение.

В работе проведены исследования очистки технологических растворов электролиза меди хромсодержащими соединениями от мышьяка методом математического планирования. Навеску осадителя, взятую в необходимом соотношении к мышьяку, вводили в раствор медного электролита с заданной температурой. Процесс осаждения мышьяка проводили при непрерывном перемешивании с продолжительностью диктуемой условием матрицы.

По истечении заданного времени, твердые осадки отделяли фильтрованием, с последующей идентификацией рентгенофазовым, дифференциально-термическим и микроскопическим методами анализа, в фильтрате определяли остаточное содержание мышьяка (таблица). В маточном растворе установлено наличие содержания хрома.

Анализ частных зависимостей показал, что значительное влияние на процесс осаждения мышьяка оказывают такие факторы, как отношение подаваемого осадителя к мышьяку, температура процесса и содержание серной кислоты в технологическом растворе. Средняя степень осаждения мышьяка по результатам 25-ти проведенных экспериментов составила 57%.

Таблица

Результаты осаждения мышьяка из медьсодержащего сернокислого электролита оксидом хрома

№	Cr:As	Температура, °С	[H ₂ SO ₄], г/л	Время, мин	Кратность дозировки осадителя	Степень осаждения As, %
1	1:1	50	200	30	3	65,6
2	1:1	25	120	15	1	54,25
3	1,5:1	25	200	45	2	49,85
4	2:1	50	175	45	1	60,05
4	2,5:1	40	120	45	3	43,75
5	2,5:1	60	200	60	1	46,5
6	2,5:1	50	150	15	2	63,4

Проведенные исследования позволили предположить, что сернокислый медный электролит при определенных способах его переработки с использованием хромсодержащих реагентов может стать перспективным потенциальным источником для изготовления из них антисептиков.

Литература

1. Копылов Н. И Проблемы мышьяксодержащих отвалов цветной металлургии. Цветные металлы . - 2013. - №3, С.26-32.
2. Каминский Ю.Д., Копылов Н.И. Технологические аспекты извлечения золота из руд и концентратов, Новосибирск,: СО РАН, 1999, 124 с.
3. Копылов Н.И. Комплексная экологически чистая переработка упорного золото-мышьякового сырья. Материалы Международной научно-технической конференции «Индустриально-инновационная политика – новый этап развития Казахстана». Усть-Каменогорск, 2003, С.174-176.
4. Возможности производства и применения мышьяковых антисептиков для защиты древесных и других материалов от биоповреждения / Тезисы докладов научно-технической конференции. Свердловск, 1988, С.73.
5. Стенина Е.И. Автореферат кандидатской диссертации «Технология пропитки древесины мышьяксодержащими антисептиками». - 2009. 23с.