

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ
И КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ**

УДК 631.416

**З. Ф. АНДРЕЕВА, Б. А. РЫБАКОВА, В. Е. КАУШАНСКИЙ,
С. В. ПЕТРОВ****ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ШЛАКОВ С КОМПОНЕНТАМИ
ПОЧВЕННОГО РАСТВОРА**

Исследовано взаимодействие шлака медеплавильного производства, содержащего микроэлементы, и шлакового минерала α -CaSiO₃ с компонентами почвенного раствора. Выявлено, что в кислой и щелочной средах химическая активность шлака возрастает. Показано, что фульвокислоты в интервале концентраций от 0,2 до 2% способствуют переходу меди, кобальта, никеля в состояние, доступное для усвоения их растениями, что указывает на возможность использования шлаков в качестве удобрений.

Взаимодействие гумусовых веществ с минералами и природа их связи является предметом многих исследований. В ряде работ сообщается об образовании минералгумусовых соединений в основном с макроэлементами, такими, как железо, алюминий, кальций, магний [4, 6, 8].

В связи с развитием учения о микроэлементах особый интерес представляет взаимодействие гумусовых кислот с объектами, содержащими такие элементы, как Cu, Co, Ni, Cr, Mo. Ранее на модельных опытах нами было установлено образование соединений фульвокислот с медью [3]. Настоящие эксперименты были направлены на выяснение возможности взаимодействия гумусовых кислот с минералами, находящимися в шлаках, которые все чаще используются как удобрения, содержащие микроэлементы.

Использование шлаков и главным образом входящих в их состав микроэлементов, столь важных для нормального роста и функционирования растений, предполагает достижение максимально полного извлечения последних при внесении шлаков в почву, где они подвергаются воздействию жидких сред различного химического состава.

Для правильного использования такого рода удобрений необходимо тщательное изучение характера взаимодействия шлаков и находящихся в них минералов с жидкой фазой. Химическая активность шлаковых минералов может меняться в довольно широких пределах в зависимости от их строения и свойств. Как было установлено ранее, повышение активности шлаков и отдельных шлаковых минералов может быть достигнуто путем направленного наведения дефектов в их кристаллической решетке [1, 2]. Повышение их химической активности способствует более полному извлечению широкого набора микроэлементов, обычно содержащегося в шлаках цветных и тяжелых металлов. Состав и свойства жидкой фазы также, несомненно, оказывают влияние на скорость и полноту взаимодействия микроэлементов и раствора.

В зависимости от химического и минералогического состава шлака, технических особенностей его производства, цели его использования жидкими фазами, обеспечивающими извлечение микроэлементов, являются вода, слабые растворы минеральных кислот и щелочей, а в почвах — растворы гумусовых кислот. Наиболее растворимыми из гумусовых кислот фульвокислоты, поэтому они использовались нами для изучения влияния жидкой фазы на химическую активность шлаков. Микроэлементы шлака, являющиеся в основном *d*-элементами, образуют твердые растворы I рода с такими шлаковыми минералами, как фаялит, виллемит и другие, входящими в состав шлака медеплавильного производства, и становятся способными образовывать соединения с фульвокислотами при распаде твердого раствора, т. е. в процессе разрушения или перестройки его кристаллической решетки. Поэтому степень извлечения фульвокислотами ионов меди, кобальта, никеля и других, входящих в состав твердого раствора, может свидетельствовать о химическом взаимодействии шлака с растворами фульвокислот.

В работе представлены результаты исследования шлака медеплавильного производства, имеющего состав по основным компонентам (в %): SiO_2 — 48,10, Al_2O_3 — 7,23, CaO — 9,68, MgO — 1,32, FeO — 31,50, ZnO — 1,37, S — 0,62, Cu — 0,50, Ni — 0,015, Co — 0,010, Cr — 0,037, и шлакового минерала α - CaSiO_3 синтезированного из окислов CaO и SiO_2 шлагом при 1450°. Основными фазами шлака являются фаялит Fe_2SiO_4 , анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, псевдоластонит α - CaSiO_3 , виллемит Zn_2SiO_4 . Шлак кислый, так как модель основности менее единицы.

В качестве жидкой фазы использовали растворы фульвокислот и щелочи. Препараты фульвокислот были очищены от микропримесей минеральной части в процессе выделения из почв. В зольных остатках их не обнаружено «следов» таких элементов, как медь, кобальт, никель.

Для проведения эксперимента навески измельченного шлака помещали в конические колбы с притертыми пробками и обрабатывали растворами фульвокислот концентрации от 0,2 до 2% в течение длительного времени. Смеси систематически перемешивали. Образцы анализировали в течение первой недели ежедневно, а затем каждую неделю в течение месяца. Для анализа раствор отделяли от твердой фазы, фильтрат упаривали в платиновой чашке, остаток обрабатывали концентрированной серной кислотой, высушивали и прокаливали на горелке до полного сгорания органического вещества. Для определения степени извлечения микроэлементов шлака фульвокислотами остаток анализировали методом бумажной хроматографии [5]. Разделение проводили в ацетон-солянокислой среде, проявляли рубиано-водородной кислотой в аммиачной среде, цветные зоны колориметрировали визуально.

Исследование зависимости степени извлечения от времени контакта жидкой и твердой фаз показало, что равновесие устанавливается в течение первой недели. Изучение влияния концентрации фульвокислот на полноту извлечения, например меди, показало, что для исследуемых количеств шлака концентрация 1—2% извлекает близкие по значению количества микроэлемента (табл. 1).

Содержание микроэлементов в исследуемом шлаке и фильтрате после обработки растворами фульвокислот приведено в табл. 2.

Как следует из результатов исследования, в кислой среде, создаваемой фульвокислотами, происходит извлечение меди, кобальта и никеля. Хром и молибден при анализе не обнаружены. Чтобы исключить влияние воды, шлак обрабатывали параллельно дистиллированной водой. В водной вытяжке указанные элементы не обнаружены. Следовательно, шлак взаимодействует с фульвокислотами, т. е. химическая активность его возрастает с изменением состава жидкой фазы.

Обрабатывая шлак раствором щелочи, мы получили коллоидный раствор, плохо фильтруемый, очевидно, за счет частичного растворения

Таблица 1

Результаты определения степени извлечения меди из шлака медеплавильного производства от концентрации фульвокислот и времени контакта фаз (m шлака = 1 г; v фульвокислот = 10 мл)

Концентрация фульвокислот, %	Содержание меди, мкг/г							
	время контакта, сутки							
	1	2	3	4	5	6	7	14
0,5	Не обн.	Не обн.	5	12	20	25	25	25
1,0	»	Следы	8	14	23	28	28	28
2,0	»	»	7	15	23	29	28	28

Таблица 2

Содержание микроэлементов

Элемент	В шлаке		В фильтрате, мкг/г	Элемент	В шлаке		В фильтрате, мкг/г
	%	мкг/г			%	мкг/г	
Сu	0,50	5000	25	Сг	0,037	370	Не обн.
Со	0,010	100	9	Мо	0,020	200	»
Ni	0,015	150	15				

Таблица 3

Содержание воды и двуокиси кремния в фильтрате после обработки минерала щелочью

Жидкая фаза	Содержание химически связанной воды, %			Содержание SiO ₂ в растворе, мг/г		
	время контакта, сутки					
	3	7	28	3	7	28
Вода	0,8	1,2	1,5	0,8	0,8	0,8
Гидроксид калия	1,2	1,8	2,1	1,26	1,34	2,50

составляющих шлака с образованием основных солей различного состава. Поскольку шлак является полиминеральным веществом, то целесообразно выяснить возможность взаимодействия отдельных его составляющих с компонентами почвенного раствора. В качестве первоначального объекта исследования был выбран α -CaSiO₃.

Шлаковый минерал α -CaSiO₃ при взаимодействии с кислыми растворами фульвокислот образует гель кремневой кислоты, который затрудняет дальнейшую оценку изменений химической активности минерала. Прежде всего были поставлены предварительные опыты, имеющие целью выяснить возможность химического взаимодействия минерала с раствором щелочи. Минерал обрабатывали 1—3%-ным раствором гидроксида калия. Наличие химического взаимодействия устанавливали по изменению химически связанной минералом воды методом Бруш — Пенфильда [7] и содержание двуокиси кремния в жидкой фазе колориметрически [7].

Как следует из приведенных данных (табл. 3), гидроксид калия активизирует процесс взаимодействия α -CaSiO₃ жидкой фазой. Роль ионов OH⁻, по-видимому, сводится к тому, что они поляризуют связь Si—O—Si, имеющуюся в исходном силикате. Под воздействием полярных молекул воды происходит частичный разрыв этих связей, за счет чего возникают не нейтрализованные связи. Присоединение гидроксильных групп по месту разрыва создает силанольные группировки Si—OH , являющиеся необходимой структурной единицей гидросили-

катов кальция — продукта взаимодействия α -CaSiO₃ с водой. В результате проходящих в несколько стадий последовательных химических реакций вновь возникает силанольная связь, но уже в гидросиликате кальция. В процессе осуществления этих реакций происходит значительная перестройка кристаллической решетки исходного минерала, что обуславливает возможность поступления в жидкую фазу микроэлементов, образующих твердый раствор с матричным кристаллом.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ускорить процесс взаимодействия шлаковых минералов с водой и тем самым увеличить количество поступающих в раствор микроэлементов, способных взаимодействовать с гумусовыми кислотами, можно не только воздействуя на структуру твердой фазы, но и путем регулирования состава и свойств жидкой фазы.

Выводы

1. Показано, что как в кислой, так и в щелочной средах химическая активность шлака и его составляющей увеличивается.

2. Обнаружено, что фульвокислоты способствуют переходу микроэлементов — меди, кобальта, никеля, входящих в состав шлака — в состояние, доступное для усвоения их растениями, что дает основание использовать шлаки как удобрения.

Литература

1. Андреева З. Ф., Каушанский В. Е., Петров С. В. Изучение возможности активации шлаковых минералов и шлаков. Докл. ТСХА, вып. 198, 1974.
2. Андреева З. Ф., Каушанский В. Е., Петров С. В., Тихомиров И. М. О влиянии ионов элементов II А группы на химическую активность силикатов кальция. Изв. ТСХА, вып. 4, 1974.
3. Андреева З. Ф., Рыбакова Б. А. Спектрофотометрическое исследование фульвокислот и их соединений с медью. Почвоведение, 1974, № 9.
4. Горбунов Н. И., Ерохина Г. Л., Шурина Г. Н. Связь минеральной части почвы с гумусовыми веществами. Почвоведение, 1971, № 7.
5. Исаева К. Г., Викторова М. Е. Определение кобальта методом бумажной хроматографии. Ж. аналит. химии, т. 25, № 6, 1970.
6. Орлов Д. С., Пивоварова И. А., Горбунов Н. И. Взаимодействие гумусовых веществ с минералами и природа их связи. Агрохимия, 1973, № 9.
7. Пономарев А. И. Методы анализа минералов и горных пород. Изд-во АН СССР, 1951.
8. Хан Д. В. Органо-минеральные соединения и структура почвы. М., 1969.

Кафедра неорганической и аналитической химии
ТСХА

Дата поступления
29.VI.1976 г.

Z. F. ANDREEVA, B. A. RYBAKOVA, V. E. KAUSHANSKY, S. V. PETROV

INTERACTION OF SLAGS WITH THE COMPONENTS OF SOIL SOLUTION

The interaction of slags of copper-smelting works containing minor elements, and of the slag mineral α — CaSiO₃, with the components of soil solution has been studied. It has been found that in acid and alkaline media the chemical activity of slags increased. It has been shown that fulvic acids within 0,2% — 2% concentrations promote the transition of copper, cobalt and nickel into a state accessible to plants. This indicates the possibility of using slags as fertilizers.