

**О ВЛИЯНИИ СООТНОШЕНИЯ ШЛАК/ВОДА  
НА МИГРАЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ КОМПОНЕНТОВ ШЛАКА**

**А.Л. Котельникова**

Использование медеплавильного шлака в качестве микроэлементной добавки для повышения урожайности почв предполагает исследование его взаимодействия с водой и водными растворами в изменяющихся физико-химических условиях при различных соотношениях шлак/вода с учетом того, что в почвенных процессах заметную, а часто определяющую роль играют пленочные растворы.

С целью выявления влияния соотношения шлак/вода на поведение компонентов шлака при взаимодействии с водой нами были проведены лабораторные эксперименты.

В экспериментах использовался продукт вторичной переработки отвалного медеплавильного шлака Среднеуральского медеплавильного завода размерности 0,05 мм, в дальнейшем «песок». Химический состав шлака (по данным Рябинина В.Ф.) представлен в табл. 1. Лабораторные эксперименты проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении в открытых поливиниловых стаканах в течение 20 суток при соотношении шлак/вода=1/5 (50 г шлака, 250 мл воды) и 5/1 (50 г шлака и 10 мл воды). Для учета влияния элементного состава воды проводился холостой опыт. В экспериментах использовалась дистиллированная вода. Имитация проточно-застойных условий достигалась периодической заменой раствора на свежую дистиллированную воду. В пробе с

соотношением шлак/вода=5/1 раствор перед фильтрацией разбавляли, доливая 240 мл дистиллированной воды. Отбор проб проводили из фильтратов. Элементный состав фильтратов устанавливали методом АЭС с ИП на плазменном эмиссионном спектрометре ОРТМА-4300-DV (ИВЭХ УрО РАН, аналитик Н.И. Москаленко). Результаты представлены в табл. 1.

Для сравнения данных лабораторного эксперимента удобно использовать коэффициент водной миграции ( $K_x$ ) [Перельман, 1975]:

$$K_x = m_x \times 100 / \sum m_x \times n_x,$$

где  $m_x$  – концентрация элемента в водном растворе, моль/кг  $H_2O$ ;  $n_x$  – процентное содержание элемента в шлаке.  $K_x$  характеризует интенсивность миграции для систем с активной циркуляцией водных растворов, тогда как для застойных систем он характеризует интенсивность накопления компонентов раствора. Рассчитанные значения  $lg K_x$  для компонентов шлака представлены в табл. 1. Использование  $K_x$  позволяет установить ряды интенсивности выноса химических элементов из медеплавильных шлаков по данным лабораторного эксперимента (табл. 2).

В результате эксперимента было установлено (см. табл. 1), что переход от соотношения шлак/вода=1/5 к соотношению 5/1 способствует увеличению общей концентрации в растворе практически всех компонентов шла-

**Интенсивность миграции элементов в системе шлак-вода**

Элемент	Состав шлака, %	Соотношение шлак/вода=1/5				Соотношение шлак/вода=5/1			
		1 сут.	20 сут.	$m_i$	Lg $K_x$	1 сут.	20 сут.	$m_i$	Lg $K_x$
Si	20	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-3}$	-1,3	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	-1,99
Al	0,2	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	-1,98	$6 \cdot 10^{-6}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	-1,58
Fe	37,64	$2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	-4,47	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	-2,79
Mn	0,07	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,13	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	0,07
Mg	0,75	0,004	0,009	0,013	0,75	0,009	0,007	0,016	0,81
Ca	3,55	0,022	0,122	0,144	1,12	0,082	0,046	0,128	1,04
Na	0,51	0,011	0,010	0,021	1,12	0,023	0,010	0,033	1,29
K	0,55	0,002	0,003	0,005	0,47	0,004	0,002	0,006	0,52
P	0,07	$3 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	0,14	$3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	0,24
S	0,42	0,029	0,097	0,126	2,31	0,085	0,054	0,139	2,00
Cu	0,30	$6 \cdot 10^{-5}$	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	-1,02	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-4}$	-0,70
Zn	2,46	$9,9 \cdot 10^{-4}$	0,0022	0,0032	-0,38	0,0027	0,002	0,0047	-0,21
Pb	0,14	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	-0,52	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	-0,34
$\Sigma m_i$				0,31				0,33	

Примечание.  $m_i$  – общая концентрация элемента в водном растворе в г/л.

Таблица 2

**Ряды миграционной активности элементов по данным лабораторного эксперимента**

Миграционная активность	Очень сильная Lg $K_x > 1$	Сильная $0 < \text{Lg } K_x < 1$	Средняя $-1 < \text{Lg } K_x < 0$	Слабая $-2 < \text{Lg } K_x < -1$	Очень слабая Lg $K_x < -2$
1/5	S>[Ca, Na]	Mg>K>P>Mn	Zn>Pb	Cu>Si>Al	Fe
5/1	S>Na>Ca	Mg>K>P>Mn	Zn>Pb>Cu	Al>Si	Fe

ка. Исключение составляют Si, Ca, Mn, концентрации которых в растворе уменьшаются при соотношении шлак/вода=5/1.

Наблюдается очень высокая миграционная активность S, Na и Ca как в системе 1/5, так и в системе 5/1. В системе 5/1 отмечается возрастание роли Na. При всех исследованных соотношениях шлак/вода (см. табл. 2) фиксируется сохранение высокой степени миграционной активности для Mg, K, P, Mn. Для Zn, Pb характерна средняя степень миграционной активности. Следует отметить также, что последовательность элементов в этих миграционных рядах остается неизменной при всех условиях эксперимента.

Высокая миграционная активность S, Na и Ca может быть объяснена высокой степенью дисперсности шлака, используемого в лабораторном эксперименте. Высокая степень дисперсности определяет большую площадь поверхности раздела фаз, что является причиной высокой сорбционной способности шлака. Значительные количества серосодержащих газов, являющихся основным компонентом газовых

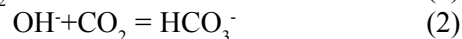
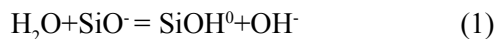
выбросов медеплавильного производства, могли сорбироваться на поверхности частиц шлака во время хранения на территории СУМЗ. В то же время, технологические условия вторичной переработки шлака для дополнительного извлечения меди способствуют накоплению хорошо растворимых серосодержащих солей кальция и натрия в «песке». В этом случае при взаимодействии «песка» с дистиллированной водой будет наблюдаться высокая интенсивность выноса этих компонентов из «песка» в раствор.

Вместе с тем, большая площадь и неоднородность поверхности частиц «песка» определяет структурирование воды под действием поверхностной энергии дисперсных частиц, соответствующее изменение ее физико-химических свойств вблизи фазовой границы и образование сложноорганизованного приграничного пространства.

В системе «песок»-вода, в соответствии с [Поверхностные..., 1988], можно выделить: 1) связанную воду, включающую воду кристаллической решетки и адсорбированную воду; 2) воду переходного типа, в которую входят «ос-

мотически» поглощенная и капиллярная вода; 3) свободную (объемную) воду. Связанная вода представляет собой воду, химически связанную с активными центрами минеральной поверхности; вода переходного типа связана с поверхностью твердого тела более слабыми Ван-дер-Ваальсовыми связями. Связанная вода и вода переходного типа образуют слой толщиной от единиц до ~20 нм [Птицын, 1998], через который осуществляются обменные процессы и энергетические взаимодействия между твердой фазой и свободным раствором.

Связанная вода обладает аномальными физико-химическими свойствами: высокой вязкостью, высокой удельной электропроводностью, рН около 3,6,  $E_h = -0,15$  В, низкой растворяющей способностью, обусловленной уменьшением числа водородных связей [Основы..., 1982]. В системе 1/5 при  $V_{\text{свободной воды}} \gg V_{\text{связанной воды}}$  происходит постепенное уменьшение слоя связанной воды за счет осмотических явлений, вызванных разностью химических потенциалов воды свободного раствора и адсорбированной водной пленки, в связи с чем наблюдается увеличение растворимости компонентов «песка» (см. табл. 1). Уменьшение разности химических потенциалов воды свободного раствора и адсорбционного слоя за счет увеличения концентрации растворенных веществ в свободном растворе приведет в итоге к замедлению процесса растворения. Важную роль в процессе растворения «песка» играет постоянно присутствующий в системе  $\text{CO}_2$ , участвующий в связывании избыточного гидроксид-иона, который образуется при взаимодействии воды и содержащих кремний активных центров поверхности частиц «песка» по реакциям:



Связывание гидроксид-ионов  $\text{CO}_2$  приводит к смещению равновесия в реакции (1) вправо, поэтому в системе 1/5 наблюдается повышение концентрации кремния в растворе.

В условиях системы 5/1, где  $V_{\text{свободной воды}} \approx V_{\text{связанной воды}}$ , особую роль начинают играть электрохимические процессы, в частности электроосмотические и электродиффузионные, интенсивность которых зависит от величины двойного электрического слоя (ДЭС).

Оптимальное развитие ДЭС наблюдается при влажности свободного набухания поро-

ды [Королев и др., 1998].

Поэтому в системе 1/5 электрохимические процессы будут менее ощутимы по сравнению с системой 5/1. Недостаток свободной воды и быстрое насыщение ее растворимыми компонентами «песка» в системе 5/1 приведет к затуханию осмоса и восстановлению слоя связанной воды с эффективным ДЭС. Поскольку на поверхности частиц «песка» имеется неэквивалентное количество активных центров с некомпенсированными связями, имеющих как положительный, так и отрицательный заряд, то в целом поверхность частиц будет заряжена. Большинство породообразующих минералов заряжается отрицательно [Птицын, 1998]. Поэтому при взаимодействии с водой или водным раствором молекулы воды будут ориентироваться одним из водородов в сторону поверхности частиц «песка». Свободные протоны, также будут притягиваться отрицательно заряженной поверхностью. Восстановление плотного слоя связанной воды будет препятствовать проникновению  $\text{CO}_2$  к поверхности частиц, что в конце концов приведет к накоплению гидроксид-иона в приповерхностном слое. Торможение реакции (1) приведет к уменьшению концентрации кремния в растворе, что наблюдалось нами при проведении эксперимента (см. табл. 1). Положительно заряженные ионы с поверхности частиц «песка» под действием электростатических сил будут перемещаться в сторону отрицательно заряженной зоны связанной воды с постепенным переходом в свободный раствор компонентов за счет электродиффузии и электроосмотической фильтрации. Этим можно объяснить повышение интенсивности выноса Cu, Al и Fe из «песка» в условиях системы 5/1 (см. табл. 1). Косвенным подтверждением этого являются данные экспериментальных исследований электрохимической миграции ионов металлов в дисперсных породах [Королев и др., 1998], согласно которым за счет электроосмоса, электродиффузии или под действием постоянного электрического тока происходит очистка породы от ионов металлов, в том числе от Zn, Pb и Cu.

Таким образом, лабораторные эксперименты по выщелачиванию продукта переработки отвального медеплавильного шлака водой в соотношении 1/5 и 5/1 показали, что 1) высокая миграционная активность S, Ca и Na в системе шлак-вода при любых соотношениях обусловлена технологическими условиями по-

лучения и размерностью «песка», способом его хранения на территории СУМЗ; 2) повышение миграционной активности Cu, Al, Fe в пасте с соотношением шлак/вода=5/1 связано с явлениями электроосмоса и электродиффузии в слое связанной воды; 3) снижение подвижности кремния при соотношении шлак/вода=5/1 обусловлено упрочнением слоя связанной воды при подавлении осмотических процессов в условиях выравнивания значений химического потенциала воды в слое связанной воды и в свободном растворе.

*Список литературы*

*Королев В.А., Некрасова М.А.* Экспериментальные исследования электрохимической миграции ионов металлов в дисперсных породах. *Геохимия*. 1998. № 12. С. 1277-1283.

*Основы гидрогеологии. Гидрогеохимия.* / Под ред. С.Л. Шварцева. М.: Наука, 1982. 286 с.

*Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах* / Под ред. Е.Д. Щукина. М.: Изд-во МГУ, 1988. 279 с.

*Птицын А.Б.* Особые свойства пленочных растворов и их роль в геохимических процессах. *Геохимия*. 1998. № 12. С. 1291-1297.