

Литература

- Изменение свойств техногенных руд цветных металлов в процессе хранения / В.А.Чантурия, В.Н.Макаров, Калинин А.М. и др. // Цветные металлы. - №10. - 2000. - С.80-85.
- Изменения содержания Ni, Cu, Co, Fe, Mg в хвостах обогащения медно-никелевых руд в процессе их хранения / Д.В.Макаров, В.Н.Макаров, Т.Н.Васильева, Е.Р.Фарвазова // Инженерная экология. - №1. - 2004. - С.18-28.
- Использование горнопромышленных отходов как сырья для производства строительных и технических материалов / В.Н.Макаров и др. // Химия в интересах устойчивого развития. - Т.7. - 1999. - С.183-187.
- Калинников В.Т., Макаров В.Н., Суворова О.В., Макарова И.В. Математическое описание некоторых свойств расплавов базальтового состава. - Апатиты, КНЦ, 1998. - 105 с.
- Калинников В.Т., Макаров Д.В., Макаров В.Н. Последовательность окисления сульфидных минералов на действующих и выведенных из эксплуатации хранилищах горнопромышленных отходов // Теоретические основы химической технологии. Т.35, - №1, - 2001. С.68-72.
- Макаров В.Н. Оценка и управление качеством горнопромышленных отходов при переработке их в строительные и технические материалы. Автореф. дисс. докт. техн. наук. – Москва, 1994. 30 с.
- Макаров В.Н. Экологические проблемы хранения и утилизации горнопромышленных отходов. – Апатиты, КНЦ, 1998. - Ч.1. 126 с. - Ч.2. 146 с.
- Макаров Д.В., Макаров В.Н. Взаимодействие нерудных минералов горно-промышленных отходов с водорастворимыми продуктами окисления сульфидов железа // Химия в интересах устойчивого развития. Т.8, - 2000. С.829-835.
- Математическое описание зависимости вязкости от состава и температуры сульфидсодержащего базальтоидного расплава / В.Т.Калинников, В.Н.Макаров, О.В.Суворова др. // Доклады АН. - Т.362. - №3. - 1998. - С.357-358.
- Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Изменение нерудных минералов горнопромышленных отходов в процессе хранения под воздействием минеральных кислот // Инженерная экология. - №1, - 2000. С.31-40.
- Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Классификация горнопромышленных отходов по типу минеральных ассоциаций и характеру процессов окисления сульфидов // Геоэкология. - №2, - 2000. С.136-143.
- Чантурия В.А., Макаров В.Н., Макаров Д.В. Экологические и технологические проблемы переработки техногенного сульфидсодержащего сырья. – Апатиты, КНЦ, 2005. - 227 с.

USE OF AMELIORATING MATERIALS BASED ON WASTE FROM ORE MINING AND PROCESSING PLANTS FOR RECUPERATION OF FORESTS AFFECTED BY ACID RAINS

N.K. Manakova¹, V.N. Makarov^{†1}, N.V. Lukina²

¹ Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, KoltSC RAS;

² CAPL RAS (Institute of forest)

“Acidic” rains promote a selective leaching from vegetation and soils of the forest ecosystems a series of vital elements, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} cations in the first place. An effective method of eliminating the adverse effect of ‘acidic’ atmospheric precipitation is applying low-cost ameliorating agents which could both replenish the lost elements, improve the soil structure and neutralize excess acidity, and have a prolonged and mild action. Low production costs of the agents can be achieved by involving mining wastes in the production.

We have obtained magnesium-based ameliorating agents by the method of thermal activation of serpentine-bearing starting products (magnesium hydrosilicates) and magnesium-based ameliorating agents from olivine-bearing sources (magnesium silicates) coupled with acidic treatment. The resulting fertilizers contain MgO from 23 to 40 mass % as well as calcium and manganese. All the components are present in a hard-to-solve in water phase, which means that they are not washed out by rains but are easily extracted to the solution by weak organic acids, thus being accessible for plants.

Pilot testing has shown that thermally activated sungulite effectively enriches the soil with mobile compounds accessible for plants; the concentration of principal nutritious elements in soil solutions is observed to increase; and the soil acidity reliably decreases.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕЛИОРАНТОВ НА ОСНОВЕ ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЛЕСОВ, ПОДВЕРЖЕННЫХ ВЛИЯНИЮ «КИСЛОТНЫХ» ДОЖДЕЙ

Н.К. Манакова¹, В.Н. Макаров¹, Н.В. Лукина²

¹ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр РАН, root@chemy.colasc.net.ru;

² ЦЭПЛ РАН

“Кислотные” дожди в определенных условиях могут приводить к значительным изменениям свойств почв лесных биогеоценозов. Под их воздействием повышается кислотность почв, возрастает растворимость и мобильность катионов, в том числе тяжелых металлов и алюминия. Они также способствуют снижению запасов элементов минерального питания (катионов кальция, калия, магния, марганца и других) и замещению в почвенном поглощающем комплексе этих элементов ионами водорода, катионами тяжелых металлов. Из-за дисбаланса в поглощении элементов питания растениями возникает явление дефолиации лесов.

Действенным способом сохранения и восстановления поврежденных территорий может быть оптимизация питательного режима почв путем внесения безвозвратно утраченных экосистемами элементов питания в виде удобрений и мелиорантов. Применение традиционных удобрений в качестве мелиорантов для восстановления дефолирующих лесов дает положительный эффект, но ограничено прежде всего из-за того, что они имеют ряд недостатков: удобрения достаточно дороги, некоторые из них быстро вымываются из почвы, а также слишком резко снижают кислотность почв.

Актуальной задачей является поиск и разработка нетрадиционных мелиорантов, позволяющих оптимизировать функционирование природных экосистем в индустриально развитых регионах. Для почв Кольского полуострова наиболее дефицитным элементом питания растений является магний. В связи с этим, первоочередной задачей является получение магниевых мелиорантов. Классическое магниевое сырье является дефицитным, Предприятиями Мурманской области накоплено большое количество отходов, содержащих силикаты магния. Следует отметить, что разработка безотходных технологий переработки минерального сырья и, в частности, технологий утилизации горнопромышленных отходов в настоящее время является основной тенденцией развития промышленности.

Нами были разработаны мелиоранты на основе серпентинсодержащих (термоактивированного сунгулита) и оливинсодержащих (хвостов обогащения вермикулитовых руд) горнопромышленных отходов (Пат. ..., 2000, 2002). Мелиоранты испытывались в лабораторных и в полевых условиях. Производились исследования содержания питательных элементов в почве, лизиметрических водах и хвое.

В образцах хвои, отобранной на контрольном участке, содержание магния уменьшается с увеличением возраста хвои, что является причиной дефолиации. После внесения термоактивированного сунгулита в почву опытных участков прослеживается динамика роста содержания магния в хвое разного возраста относительно контрольного опыта, причем наибольшее возрастание происходит в хвое 6 - 9 лет (рисунок 1).

Эти данные свидетельствуют о том, что мелиорант способствует улучшению питательного режима растений.

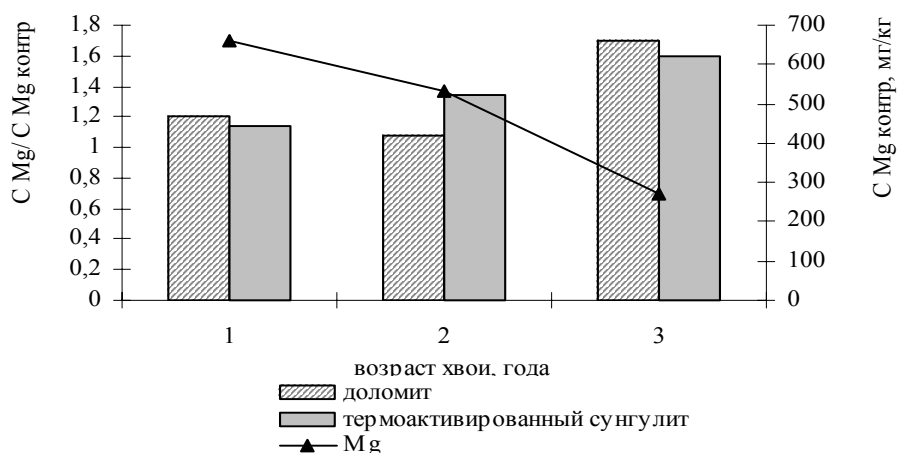


Рис. 1 - Содержание магния в хвое ели разного возраста в контрольном опыте (кривая) и его изменение относительно контрольного опыта при внесении в почву доломита и термоактивированного сунгулита (гистограмма)

В результате сравнения нескольких опытных участков выявлено, что внесение мелиорантов позволяет увеличить концентрацию Mg в почвенных растворах на площадке 2 до 54 мг/кг, т.е. до контрольного уровня 1 площадки. Если содержания Mg в почве после внесения мелиорантов сопоставимы, то концентрация Mg в лизиметрических водах площадки 1 в 8 раз больше, чем площадки 2.

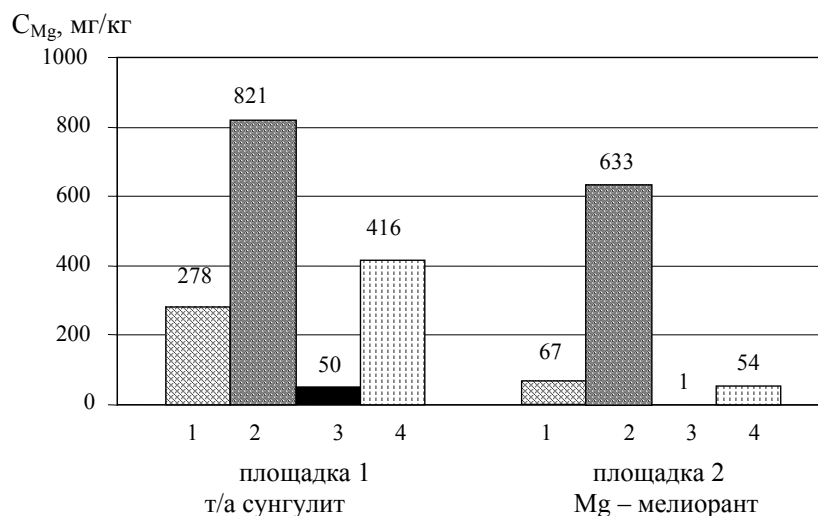


Рис. 2 - Сопоставление содержания магния в почве (1,2) и почвенных растворах (3,4) контрольных (1, 3) и опытных (2, 4) участков на различных экспериментальных площадках

Не смотря на то, что содержание Mg в лизиметрических водах существенно возросло, поступление Mg в ассимилирующие органы древесных растений не наблюдалось. Исключением является хвоя возраста 6 - 9 лет, т.е. наиболее обедненная магнием, для которой зафиксировано увеличение концентрации Mg при внесении мелиоранта в количестве 2 т/га. В эксперименте с магниевым мелиорантом на основе оливинсодержащего сырья получены данные по изменению концентрации элементов в почвенных растворах с течением времени.

При внесении мелиоранта на основе оливинсодержащего сырья в количестве 2 т/га наблюдается вымывание питательных веществ из почвы в начальный период. Через 3 месяца происходит выравнивание химического состава почвенных растворов в экспериментах с различными дозами мелиоранта. Кратковременный избыток магния в растворе, по-видимому, способствует его активному поглощению ассимилирующими органами (хвоя 6 - 9 лет).

Опытные партии мелиоранта на основе термоактивированного сунгулита и мелиоранта, полученного из оливинсодержащего сырья с помощью сернокислотной обработки вносили в почву опытных участков района, подверженного вредному воздействию кислотных дождей.

Натурные испытания показали эффективность применения предложенных мелиорантов для восстановления дефолирующих лесов. Достоинствами разрабатываемых мелиорантов, произведенных на основе отходов горнопромышленных предприятий - силикатов и гидросиликатов магния, являются:

1. высокая эффективность снижения негативного воздействия "кислотных" дождей на лесные биогеоценозы благодаря уменьшению кислотности почв, обогащению их дефицитными элементами питания (магнием и кальцием);
2. пролонгированное и мягкое действие вследствие медленного высвобождения элементов питания, которые поглощаются микроорганизмами и растениями и не выносятся в грунтовые и поверхностные воды;
3. частичная иммобилизация соединений алюминия и тяжелых металлов;
4. относительно низкая стоимость, широкая распространенность сырья - горнопромышленных отходов («хвосты» обогащения оливинитов, вермикулита, медно-никелевых руд) для его получения на Кольском полуострове.

Литература

Пат. 2151132 РФ МПК⁶ С 05 D 5/00, 9/00. Способ получения магниевое удобрения / Макаров В.Н., Калинин В.Т., Корытная О.П., Васильева Т.Н., Никонов В.В., Лукина Н.В.; № 99110045/12; Заявл. 07.05.99; Оpubл. 20.06.2000, Бюл. № 17.

Пат. 2206554 РФ МПК⁶ С 05 D 5/00, 9/00. Способ получения магниевого удобрения / В.Н. Макаров, Н.К. Манакова, Калинин В.Т., Никонов В.В., Лукина Н.В.; № 2002111945/12; Заявл. 06.05.2002; Опубл. 20.06.2003, Бюл. № 17. Приложение А.

MORTAR ON THE BASIS OF ALUMINIUM PHOSPHATE

V.A. Matveev, I.P. Kremenetskaya, T.V. Kochetkova, O.V. Suvorova, I.S. Kozhina

Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, KolSC RAS

Data on the properties of aluminium phosphate-based composition are presented. A theoretical possibility of using it as a mortar component for chamotte lining of drying apparatuses is discussed. There has been obtained evidence on the beneficial effect of NiO on the properties of phosphate-bearing compositions.

МЕРТЕЛИ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА АЛЮМИНИЯ

В.А. Матвеев, И.П. Кременецкая, Т.В. Кочеткова, О.В. Суворова, И.С. Кожина

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева, Кольский научный центр РАН

Одной из особенностей фосфатных связующих, обусловившей их широкое применение, является способность образовывать достаточно прочные структуры при относительно невысоких температурах и сохранять прочностные характеристики при нагревании (Копейкин и др., 1976). Фосфатными связующими обычно называют растворы фосфорных кислот и их солей, а также твердые кислые соли различной степени замещения. Наиболее широкое применение нашли алюмофосфатные растворы с весовым отношением P_2O_5/Al_2O_3 в пределах от 3 до 4 (алюмофосфатные связки АФС).

В настоящей работе представлены предварительные данные о свойствах композиции на основе фосфата алюминия. Связующее (ФА) представляет собой высушенную на воздухе смесь фосфата алюминия $AlPO_4$ и фосфорной кислоты, отношение. Использование ФА вместо АФС является более удобным при футеровке промышленных сушильных агрегатов.

Традиционно для кладки шамотных кирпичей используют мертель следующего состава, мас. %: шамот 75 и глина 25. Опыты по использованию фосфатных связующих выполнены на образцах, в которых отклонения содержания компонентов от указанного состава находятся в пределах 5 -15%. Поскольку в обычных мертелях роль связующего играет глина, часть глины заменяли сухим порошком состава $AlPO_4 + H_3PO_4$ (ФА). Кроме того, для сравнения ряд образцов вместо воды, которой затворяют обычные мертели, содержат АФС.

По результатам ограниченного количества опытов можно сделать следующие выводы. Образцы на АФС, как и следовало ожидать, имеют большую прочность по сравнению с образцами с добавлением ФА (обр. 1к, 5к, 10к и 6к – 8к табл.1). Известно, что в фосфатных системах в процессе взаимодействия основного и кислого компонентов возникают в зависимости от скорости и условий реакции продукты, обладающие вяжущими свойствами, - кислые фосфаты или не обладающими такими свойствами – средние фосфаты (Копейкин и др., 1976). Вследствие этого процесс структурообразования является процессом связывания частиц наполнителя за счет формирования на их границах пленок клеящего вещества. В концентрированных растворах фосфатов, т.е. в алюмофосфатных связках, сильное межмолекулярное взаимодействие, обусловленное водородными связями, обеспечивает малую подвижность молекул в растворе, что затрудняет их переориентацию при переходе от жидкости к твердому телу и способствует формированию структур с высокой механической прочностью. Очевидно, что раствор, содержащий композицию $AlPO_4 + H_3PO_4$ (ФА), не обладает указанными свойствами.

Следует отметить, что изменение содержания ФА в пределах 10 -20% практически не влияет на механическую прочность фосфатсодержащих мертелей (обр. 6к – 8к).

Известно, что при нагревании фосфатных клеев или изделий на их основе происходит дегидратация гидратов фосфатов и некоторое их разупрочнение, которое при более высоких температурах компенсируется спеканием (Сычев, 1974). Введение в состав связующего NiO увеличивает термостойкость материалов на фосфатной связке (Копейкин, 1976). Прочностные свойства образца с добавлением NiO (10к) либо не отличаются, либо несколько ниже характеристик аналогичных образцов без добавки NiO (обр. 1к и 5к).