На правах рукописи

Иванова Татьяна Константиновна

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ РЕАГЕНТ НА ОСНОВЕ СЕРПЕНТИНОВЫХ МИНЕРАЛОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ РАСТВОРОВ

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Работа выполнена в Отделе технологии силикатных материалов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева — обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

Научный руководитель:

Кременецкая Ирина Петровна

кандидат технических наук, старший научный сотрудник Отдела технологии силикатных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН

Официальные оппоненты:

Нараев Вячеслав Николаевич

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии неорганических веществ (ТНВ), Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (технический университет)» (СПбГТИ(ТУ))

Поляков Евгений Валентинович

доктор химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химических методов анализа, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук (ИХТТ УрО РАН)

Ведущая организация:

Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ), г. Владивосток

Защита состоится «7» июня 2024 г. в 14 часов 30 мин на заседании диссертационного совета 24.1.226.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Федеральном исследовательском центре «Кольский научный центр Российской академии наук» по адресу: 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, д. 26а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХТРЭМС КНЦ РАН и на сайте http://chemi-ksc.ru.

2024 -

Автореферат разослан «»	20241.
Учёный секретарь диссертационного совета 24.1.226.01 кандидат технических наук	Л — Т. Ю. Прохорова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Серпентиновые минералы широко распространены в земной коре и входят в состав отходов добычи и обогащения различных видов минерального сырья. Расширение сферы применения серпентинитов является актуальной задачей в связи с большими объемами накопленных к настоящему времени серпентинсодержащих отходов. Перспективным направлением является использование серпентинов в виде термоактивированного продукта.

Термоактивированные серпентиновые минералы представляют собой комплексный магнезиально-силикатный реагент, который обладает кислотонейтрализующей способностью благодаря наличию активного оксида магния. Растворение магнезиального компонента способствует нейтрализации кислого техногенного раствора и осаждению соединений металлов различного состава.

Свойства термоактивированных серпентиновых минералов дают возможность использовать данный материал вместо дорогостоящего щелочного реагента — кальцинированной соды. Кальцинированная сода применяется, в частности, для раздельного осаждения металлов из подотвальных вод горнодобывающих предприятий. Подотвальные воды отличаются значительными объемами, высокой минерализацией, повышенным содержанием металлов и низкими значениями рН.

Состав и объем техногенных вод позволяют рассматривать их в качестве источника сырья для получения цветных металлов и редких элементов. Большой интерес представляет выполнение одновременно двух задач — обеспечение как высокой степени очистки техногенных вод от металлов, так и получения осадков, пригодных для дальнейшего промышленного использования или извлечения из них ценных компонентов. Необходимость разработки технологий очистки сточных вод и техногенных растворов, образующихся на промышленных предприятиях, связана не только с необходимостью защиты окружающей среды, но и с ценностью самих извлекаемых металлов.

При реализации технологии очистки высококонцентрированных техногенных растворов необходимо осуществить дробное осаждение металлов с получением продуктов, обогащенных по одному или нескольким компонентам. Разделение металлов достигается путем постепенного повышения рН с выведением осадков на отдельных этапах взаимодействия реагента с раствором. С целью отделения осажденной металлсодержащей фазы, полученной при очистке растворов с высоким уровнем загрязнения, реагент, содержащий плохо растворимые компоненты, следует использовать в виде гранул. Поскольку термоактивированные серпентиновые минералы обладают вяжущими свойствами, на их основе может быть получен гранулированный щелочной реагент.

Преимуществами материалов на основе термоактивированных серпентиновых минералов являются низкая стоимость и доступность. Отработанный реагент наряду с полученными металлсодержащими осадками может быть утилизирован при изготовлении полезной продукции.

Степень разработанности проблемы

В работах, посвященных применению термоактивированных серпентиновых минералов для очистки растворов от металлов, используют слабокислые одно- или двухкомпонентные растворы с невысокими концентрациями компонентов. Исследования, связанные с очисткой кислых высококонцентрированных растворов гранулированным магнезиально-силикатным реагентом с возможностью получения осадков, обогащенных по одному из металлов, не проводились.

Целью исследования являлась разработка гранулированного магнезиально-силикатного реагента на основе серпентиновых минералов для очистки высокозагрязненных техногенных растворов от соединений металлов с получением ликвидных утилизируемых продуктов.

Задачи исследования

- 1. Разработать способ экспресс-контроля процесса обжига серпентина с высоким содержанием железа.
- 2. Изучить влияние структуры исходных серпентиновых минералов на процесс образования магнезиально-силикатного вяжущего при взаимодействии термоактивированных серпентиновых минералов с водными растворами.
 - 3. Исследовать процесс гидратации термоактивированных серпентинов.
- 4. Изучить прочностные характеристики вяжущего, полученного на основе термоактивированных серпентинов и воды.
- 5. Определить условия извлечения металлов из высококонцентрированных растворов.
- 6. Предложить способ использования отработанного магнезиально-силикатного реагента на основе серпентинов.

Научная новизна работы

- 1. Разработан метод экспресс-контроля процесса обжига серпентиновых минералов с высоким содержанием железа.
- 2. Изучены закономерности образования магнезиально-силикатного вяжущего на основе термоактивированных серпентиновых минералов и воды; получен гранулированный реагент.
- 3. Показана возможность применения гранулированного магнезиальносиликатного реагента на основе серпентинов для очистки кислых

высококонцентрированных техногенных растворов от металлов с получением осадков, обогащенных по одному из компонентов.

- 4. Отработанный магнезиально-силикатный реагент на основе серпентиновых минералов использован в качестве мелиоранта для восстановления техногенно нарушенных земель.
- 5. Отработанный магнезиально-силикатный реагент на основе серпентиновых минералов использован в качестве добавки в шихту для получения теплоизоляционных пеностекольных материалов.

Практическая значимость исследования определяется разработкой способа очистки высокозагрязненных техногенных растворов от алюминия, железа, меди, никеля и цинка гранулированным магнезиально-силикатным реагентом на основе термоактивированных серпентиновых минералов с утилизируемых получением ликвидных продуктов. Отработанный серпентиновый реагент может быть использован в качестве мелиоранта для восстановления техногенно нарушенных земель, а также в виде добавки в шихту улучшения свойств теплоизоляционных пеностекольных материалов.

Объекты исследования

Разработка гранулированного магнезиально-силикатного реагента выполнена с использованием материалов, содержащих серпентиновые минералы с различной структурой, в том числе отличающиеся по геологическому происхождению: лизардиты (Хабозерское и Ковдорское месторождения, Мурманская обл.), антигорит (Печенгское рудное поле, Мурманская обл.), хризотил (Халиловское месторождение, Оренбургская область)

Для разработки технологии очистки высокоминерализованных сточных вод использовались реальные и модельные растворы подотвальных вод Гайского ГОКа (г. Гай, Оренбургская область).

Методы исследования

Для решения поставленных задач применялись: рентгенофазовый и дифференциально-термический анализ, мёссбауэровская и оптическая спектроскопия, электронная микроскопия. Химический анализ проводили на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой и на атомно-абсорбционном спектрометре. Цифровые изображения получали на оптическом микроскопе, совмещенном с фотоаппаратом. Параметры цвета серпентинов определялись с применением цветовых моделей RGB, СТЕСАВ и HSB. Термодинамическое моделирование проводилось с помощью пакета программ HCh (Шваров Ю. В.) и банка термодинамической информации UNITHERM.

Математическая обработка данных осуществлялась в программе Microsoft Excel 2019, для построения графиков использовались программы Grapher 8 и Origin.

Основные положения, выносимые на защиту

- 1. Цвет образцов термообработанных серпентинов зависит от кристаллохимических характеристик атомов железа, входящих в структуру минерала. Визуальное сравнение цвета обожженного материала с эталонным образцом может применяться в качестве метода экспресс-контроля условий обжига.
- 2. Установлено, что образование гидратированной магнезиально-силикатной фазы, обладающей вяжущими свойствами, происходит в результате взаимодействия с водой рентгеноаморфных форстерита и / или энстатита термоактивированных образцов. Количество гидратированной магнезиально-силикатной фазы коррелирует со степенью активации серпентинов.
- 3. Использование турболопастного смесителя-гранулятора для получения гранулированного магнезиально-силикатного реагента обусловлено выраженной способностью к самопроизвольной агрегации термосерпентина при влажности более 20% по исходному сырью. Получены гранулы с заданными технологическими свойствами количество не разрушенных гранул при нагрузке 3 МПа не менее 95%, размер гранул 1-3 мм.
- 4. Применение гранулированного термоактивированного серпентинового материала в качестве щелочного реагента для нейтрализации и очистки техногенных растворов от Fe, Al, Cu, Zn и Ni позволяет получить осадки, обогащенные по железу и алюминию. Для меди, цинка и никеля наблюдаются процессы сорбции и соосаждения. Получены растворы с высокой степенью очистки от металлов.
- 5. Отработанный серпентиновый реагент может быть использован в качестве мелиоранта для восстановления растительного покрова на техногенном подзоле. Применение реагента позволяет снизить актуальную кислотность почвы, увеличить содержание в водорастворимой фракции Ca, Mg и K и уменьшить концентрацию потенциально токсичных металлов. Результаты фитотестирования показали увеличение длины и массы надземных органов растений.
- 6. В технологии получения мелкопористых теплоизоляционных материалов добавление отработанного серпентинового реагента в шихту снижает температуру вспенивания на 25–50 °C, при этом свойства изделий соответствуют нормативным требованиям.

Достоверность полученных результатов обеспечена применением методически обоснованного комплекса исследований с использованием стандартных методик, многократным повторением экспериментов, применением поверенного оборудования, сравнительным анализом полученных результатов с государственными стандартными образцами. Механические испытания проводили с

использованием приборной базы Кольского испытательного центра строительных материалов и изделий (КИЦСМИ) — подразделения ОТСМ ИХТРЭМС КНЦ РАН, имеющего заключение о состоянии измерений в лаборатории № 15/2021, удостоверяющее наличие необходимых условий для выполнения измерений в закрепленной за Центром области деятельности.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.7. «Технология неорганических веществ» по направлениям: технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щёлочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, неорганические препараты; способы сорбенты, И последовательность технологических операций и процессов переработки сырья, промежуточных и побочных продуктов, вторичных материальных ресурсов (отходов производства и потребления) в неорганические продукты; экологические проблемы создания неорганических материалов и изделий на их основе; способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ.

Апробация полученных результатов

Результаты исследований были представлены на следующих российских и международных конференциях: Всероссийская научная конференция с международным участием «Исследования и разработки в области химии и технологии функциональных материалов» (Апатиты, 2010); Ферсмановская научная сессия ГИ КНЦ РАН (Апатиты, 2011, 2016, 2020, 2022); научнотехническая конференция «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2016, 2018, 2019, 2020); Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 2013); Международная конференция «Международная конференция по химии и химической технологии» (Ереван, 2013); Всероссийская научная конференция с международным участием «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических материалов» (Апатиты, 2013); Международная научно-техническая конференция «Новейшие достижения инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2015); Международная практическая конференция «Наука и образование в арктическом регионе» (Мурманск, 2016); Менделеевский съезд «Международная конференция-школа по химической технологии» (Волгоград, 2016); Всероссийская конференция с

международным участием «Эволюция биосферы и техногенез» (Чита, 2016); Международная конференция «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья» (Плаксинские чтения, 2016); Международная научная конференция «Высокие технологии и инновации в науке» (Санкт-Петербург, 2020); Международный семинар "International workshop on innovations in agro and food technologies" (Волгоград, 2021); Российское совещание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ» (Москва, 2022).

Публикации результатов исследования

По теме диссертации автором опубликовано 18 печатных работ, 4 из которых — в журналах, рекомендуемых ВАК РФ. В журналах, индексированных в базах данных Web of Science и Scopus, опубликовано две статьи. По результатам исследований получено два патента.

Личный вклад автора

Автор лично принимал участие в выполнении всех этапов работы, а именно: формулировке проблем, постановке целей и задач, планировании и проведении экспериментальных исследований, обосновании методических подходов и проведении анализа экспериментальных материалов, интерпретации результатов, подготовке отчетов и публикаций. Кроме того, автором проводилась подготовка образцов к рентгенографическим, электронно-микроскопическим и другим исследованиям. Автор участвовал в обработке и анализе результатов рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализа, мёссбауэровской и оптической спектроскопии и др. Результаты, приведенные в данной диссертационной работе, неоднократно докладывались автором на международных и российских конференциях.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 173 страницах, содержит 31 таблицу, 49 рисунков. Список цитируемой литературы насчитывает 259 источников.

Благодарности

Автор выражает искреннюю признательность и благодарность за постоянную поддержку, помощь в обсуждении результатов и за чуткое наставничество на всех этапах выполнения диссертационной работы своему научному руководителю к. т. н. Кременецкой Ирине Петровне. Автор также благодарит: ведущего технолога Корытную О. П. за помощь в проведении экспериментальной работы; научно-

технологическую группу Отдела технологии силикатных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН; к. б. н. Слуковскую М. В. за помощь в обсуждении результатов и подготовке научных статей; сотрудников лаборатории химических и оптических методов анализа ИХТРЭМС КНЦ РАН с. н. с., к. х. н. Дрогобужскую С. В., м. н. с. Новикова А. И. и м. н. с. Широкую А. А. за выполнение химических анализов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Ввеление

Во введении представлено общее описание исследовательской работы, обоснована актуальность темы, определены цели и задачи, дана характеристика объектов исследования и формулировка научной новизны, практической значимости и основных положений, выносимых на защиту. Приведены сведения об апробации работы и личном вкладе автора.

1. Обзор литературы

В первой главе рассмотрены вопросы, связанные с особенностями состава и структуры серпентиновых минералов. На разрушение кристаллических решеток серпентинов при термической обработке значительное влияние оказывает структура минералов. Материалы, полученные путем обжига серпентинов, обладают высокой химической активностью и могут применяться для очистки водных растворов от соединений основных потенциально токсичных металлов. Максимальная активность термосерпентинов соответствует условиям обжига в узком диапазоне температур — 650–700 °C.

Проанализирована литература, содержащая сведения о вяжущих свойствах термообработанных серпентиновых минералов. Рассмотрены процессы, происходящие при гидратации серпентинитового цемента, которые приводят к твердению вяжущего. Описаны стадии образования гранул (нуклеация, коалесценция, рост шарика), наблюдающиеся при гранулировании материалов с использованием турболопастных смесителей-грануляторов.

Приведена краткая характеристика традиционных технологий удаления металлов из промышленных сточных вод, а также примеры использования серпентинов для очистки техногенных вод от тяжелых металлов. Показано, что гидроминеральные ресурсы медно-колчеданных производств (например, ПАО «Гайский ГОК») являются перспективным источником металлов, практически не уступающим по отдельным элементам месторождениям твердых полезных ископаемых.

2. Объекты и методы исследования

В разделе 2.1 представлен минеральный и химический состав серпентинов, использованных в работе (таблицы 1, 2).

Таблица 1 — Минеральный состав серпентинитов

Минерал	Маркировка	Месторождение	Минеральный состав, мас. %
Антигорит	AC	Печенгское	Антигорит ~ 100
Серпентинито- магнезит	CM	Халиловское	Ортохризотил 85, магнезит 10, доломит 5
Хризотил	XC	Халиловское	Хризотил ~ 100
Лизардит	CX	Хабозерское	Лизардит 89,5, форстерит 1,5, доломит 7,6, эгирин кальциевый 1,3
	СК	Ковдорское	Лизардит 53,3, форстерит 4,1, доломит 8,0, эгирин кальциевый 1,9, вермикулит 12,0, клинохлор 3,6, шабазит 0,8, каолинит 16,4

Таблица 2 — Химический состав серпентинов, мас. %

Маркировка	MgO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	H_2O	Примеси	Сумма
AC	36	40,7	5,7	2,2	0,3	2,2	11,8	0,18	99,08
CM	40,6	30,9	1,3	6,4	1,3	1,4	15,8	2,3	100
XC	36,3	36,1	1,1	5,4	1,5	1,8	14,6	3,2	100
CX	39,9	44,9	-	0,8	1,8	0,4	12,6	0,3	100,7
СК	35,4	39,1	-	1,7	1,8	2,2	17,4	0,8	98,4

В качестве загрязненных техногенных растворов использовали модельные растворы и натурные подотвальные воды Гайского ГОКа, которые представляют собой кислые растворы (pH = 1,6), содержащие железо 5 г/л, алюминий 2 г/л, медь и цинк 0,5 г/л, никель 0,05 г/л.

В разделе 2.2 описаны: процесс измельчения и условия обжига серпентинов, методы контроля качества обжига термосерпентинов, методика гранулирования и методы определения свойств гранул, а также методы исследования, использованные при разработке и изучении процесса утилизации отработанного гранулированного магнезиально-силикатного реагента.

3. Метод экспресс-контроля обжига серпентинов с высоким содержанием железа

В разделе 3.1 представлены результаты изучения влияния температуры обжига на фазовый состав и активность образцов серпентинов. В качестве материалов использовали серпентинитомагнезит (СМ), обожжённый в лабораторной вращающейся печи, и мономинеральный образец хризотила (ХС),

термообработанный в муфельной печи. По мере увеличения температуры обжига происходит изменение фазового состава образцов, которое отражается на их активности, оптимальную температуру обжига следует устанавливать для каждого конкретного теплового агрегата.

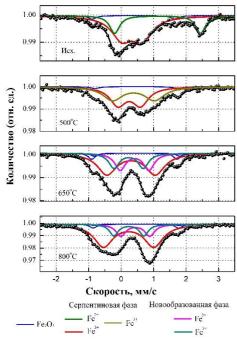


Рисунок 1. Мёссбауэровские спектры хризотила, температура обжига образцов указана на рисунке

Кристаллохимическое железа исследовали состояние мёссбауэровской методом (рис. 1). спектроскопии исходном серпентине железо находится четырех неэквивалентных окружениях. Дублет 1 соответствует атомам Fe³⁺ в октаэдрической позиции, дублет 2 — атомам железа Fe²⁺ также в октаэдрической позишии. оставшихся окружения соответствуют

магнитоупорядоченному состоянию железа в составе гематита ${\rm Fe}_2{\rm O}_3$.

При увеличении температуры обжига происходит окисление Fe^{2+} . При температуре $500\,^{\circ}\mathrm{C}$ дублет, соответствующий Fe^{2+} , полностью исчезает. При температуре $650\,^{\circ}\mathrm{C}$ и выше наблюдаются три дублета, соответствующие Fe^{3+} . Первый дублет первоначально присутствовал в образцах, остальные сильно искаженные

дублеты появились вследствие окисления двухвалентного железа и перехода серпентина в аморфное состояние. Фаза ${\rm Fe_2O_3}$ не изменяется при повышении температуры.

Таким образом, окраска термоактивированного продукта обусловлена изменением кристаллохимического состояния железа в структуре серпентинового минерала. Методом оптической спектроскопии установлено, что образцы разных серий с близкой величиной активности характеризуются близкими параметрами оптических спектров.

В разделе 3.2 рассмотрено изменение цвета образцов в зависимости от температуры обжига (рис. 2). В наиболее темном по цвету образце CM8 (950 $^{\circ}$ C)

наблюдается наличие большего количества темно-серых частиц по сравнению с другими образцами. Темные частицы являются магнетитом; наличие данного компонента подтверждают данные РФА.

В разделе 3.3 описан процесс определения параметров цвета термосерпентинов с применением различных моделей (RGB, HSB и CIELAB). Модель HSB позволила выявить, что причиной отличия образцов двух серий по цвету является более высокое содержание серых частиц в продуктах обжига образцов СМ по сравнению с образцами XC. Использование моделей RGB и CIELAB показало, что в каждой серии образцы с одинаковой степенью активации по цвету не отличаются. Параметр «цветовое отличие» (модель CIELAB) свидетельствует о том, что образцы, которые отличаются по степени активации от материала, полученного в оптимальных условиях, можно определить визуально по цвету.

В разделе 3.4 предложен экспресс-контроля метод режима обжига серпентинов с использованием визуального сравнения цвета получаемого материала эталонным образцом. Если между образцами нет видимой границы температура обжига образец оптимальна, светлее эталонного следует увеличить температуру, темнее температуру необходимо уменьшить.

На основании полученных результатов разработан алгоритм контроля условий термоактивации:

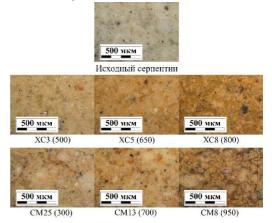


Рисунок 2. Внешний вид образцов XC и СМ, в скобках указана температура обжига

1) получение образцов с разной степенью термоактивации путем изменения параметров обжига; 2) определение активности полученных образцов; 3) выбор эталонного образца с максимальной активностью; 4) установка параметров обжига, при которых получен наиболее активный материал, для проведения технологического процесса обжига серпентинита; 5) периодический контроль условий обжига путем визуального сравнения цвета получаемого материала с цветом эталонного образца.

4. Разработка гранулированного материала на основе термоактивированных серпентинов

В разделе 4.1 для определения условий получения гранулированного реагента на основе серпентиновых минералов изучен процесс фазообразования при взаимодействии термоактивированых серпентинов (антигорита (AC), лизардита Хабозерского (СХ) и Ковдорского (СК) месторождений, хризотила (ХС)) с водой.

Термоактивированные серпентиновые минералы содержат активные оксид магния и кремнезем. При смешении термосерпентинита с водой указанные компоненты образуют продукты гидратации — гидроксид магния и / или гидросиликаты магния нерегулярного состава, прочность серпентиновых цементов обуславливают гидросиликаты магния. Необходимым условием формирования вяжущего является наличие активной магнезиально-силикатной фазы, гидратация которой обуславливает прочностные свойства полученных материалов.

О наличии активной фазы судили на основании кислотонейтрализующей способности (активности) образцов. Активность образцов, полученных при оптимальной температуре обжига, уменьшается в ряду (мг-экв/г): хризотил (19,6), лизардит (18,6), антигорит (7,7), что соответствует значениям энергии активации реакции дегидроксилирования. Хризотил является наименее стабильным из серпентиновых минералов, энергия активации реакции дегидроксилирования 184 кДж/моль; для лизардита и антигорита это значение значительно больше — 221 и 255 кДж/моль соответственно. Степень активации хризотила составляет почти 100 %, лизардита — около 80 %, антигорита — 40 %. Степень активации также тем больше, чем меньше энергия дегидроксилирования.

Таблица 3 — Характеристики серпентинов

Образец			горит	Хризотил		Лизардит	
			T/a	Исх.	T/a	Исх.	T/a
Компоненты, мас. %	П. П. П.	11,8	2,8	15,6	7,4	13,6	8
	MgO	39	39,7	35,1	39,5	44,9	47,9
	SiO_2	40,7	44,9	37,3	42,6	39,7	42,5
Кислотонейтрализующая	$B_{\text{теор}}$, м Γ -эк B/Γ	18	19,9	17,6	19,8	22,5	24
способность	$B_{\text{эксп}}$, м Γ -эк B/Γ	1,5	7,7	8,2	19,6	5,3	18,6
	Ea, %	-	40	-	100	-	80
Выщелачивание	МgО, г/100г	-	32,6	-	39	-	40
раствором НС1 (8 мас. %)	SiO ₂ , г/100 г	-	12,6	-	11,4	-	14,5
	E 04 MgO	-	82	-	98	-	84
	E_{B} , % SiO_2	-	28	-	26	-	34
	Mg/Si, моль	-	3,9	-	5,1	-	4,1

В разделе 4.2 описаны результаты исследования процесса гидратации термосерпентинов. Поскольку у термоантигорита сохраняется упорядоченная структура, минерал из газовой фазы практически не сорбирует воду, в отличие от

лизардита и хризотила. По результатам потенциометрического титрования и термодинамического моделирования установлено, что при взаимодействии термоантигорита с водными растворами с течением времени происходит образование в качестве продукта гидратации соединения состава, близкого к MgO·SiO₂, соответствующего метасиликату магния.

Изменение фазового состава серпентинов в результате термоактивации и гидратации было изучено с использованием рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Результаты РФА показали наличие широкого размытого пика в области 2Ө 17–43° во всех термоактивированных образцах, что свидетельствует о присутствии аморфного компонента. В термоактивированных XC и CX (СК) отсутствуют окристаллизованные серпентиновые минералы, а в антигорите они сохраняются.

На рентегораммах термоактивированных серпентинов в области 2Θ 36–38° и 59–63° наблюдаются широкие рефлексы, которые соответствуют продуктам распада серпентиновых минералов — аморфным форстериту Mg_2SiO_4 и / или энстатиту $Mg_2Si_2O_6$. Те же соединения сохраняются в гидратированных образцах (хранение во влажных условиях в течение 28 суток). Данные фазы могут быть отнесены к гидратированным магнезиально-силикатным (M-S-H) фазам, которые обладают вяжущими свойствами.

Таблица 4 — Результаты термогравиметрического анализа образцов серпентинов

	Образец	Фаза В	Фаза S	Фаза В Фаза В + Фаза S
AC	Исходный	1,1	12,8	8,0
	T/a	0,7	3,0	18,9
	Т/а, гидр.	3,8	7,3	34,4
XC	Исходный	4,0	10,0	28,9
	T/a	1,1	3,7	22,1
	Т/а, гидр.	6,3	2,9	68,4
CX	Исходный	2,3	10,6	17,8
	T/a	1,7	4,6	27,0
	Т/а, гидр.	4,2	4,2	50,0
СК	Исходный	3,4	9,1	26,9
	T/a	0,7	6,5	9,1
	Т/а, гидр.	4,8	7,1	40,1

О наличии продуктов гидратации судили по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии. Потери массы образцов определены в интервалах температур (°С): 20–350 (дегидратация, фаза D), 350–600 (дегидроксилирование магний-силикатного связующего и прекурсора связующего, фаза В), 600–900 (дегидратация серпентинового минерала, фаза S) (таблица 4). Общей тенденцией для всех термоактивированных, гидратированных образцов является снижение по сравнению с исходными образцами содержания фазы S и увеличение по сравнению с термоактивированными образцами фазы В. Количество фаз и соотношение фаз

коррелирует со степенью активации, которая определена по кислотонейтрализующей способности — чем больше степень активации, тем меньше фазы S, больше фазы B и больше относительное содержание фазы B (фаза B/(фаза B + фаза S)).

В разделе 4.3 приведены результаты исследования прочностных характеристик вяжущего на основе термоактивированных серпентинов и воды. Между прочностью образцов и содержанием в термоактивированных серпентинах активной метастабильной фазы корреляция отсутствует (таблица 5). Прочность образцов лизардита (СХ) была меньше прочности образцов антигорита (АС). Наиболее вероятной причиной такого несоответствия является слоистая структура микрокристаллитов лизардита.

Таблица 5 — Прочность при сжатии термоактивированных серпентинитов

Ognopovi	Прочность при сжатии через сут, МПа							
Образец	7	28	180	360				
AC	2,0	2,4	2,9	3,0				
XC	2,2	3,5	6,6	7,9				
CX	0,5	0,7	1,1	1,1				
СК	0,5	0,5	0,5	-				

Разницу в прочности двух образцов лизардитов СХ и СК можно объяснить рекристаллизацией серпентинового минерала в образце СК в результате взаимодействия с водой, а также наличием вермикулита, который негативно влияет на прочность целевых материалов.

Раздел 4.4 посвящен исследованию влияния дисперсности и среды хранения на серпентинового вяжущего (XC). На формирование твердения макроструктуры цементного камня и, как следствие, на его прочность решающее влияние оказывает гранулометрический состав серпентинового цемента, а именно наличие такого количества мелкой фракции с размером частиц менее 10 мкм, которое обеспечивает как плотную упаковку частиц, так и достаточное количество магнезиально-силикатной фазы, образующейся на поверхности частиц. Общей тенденцией для всех образцов, твердеющих в разных условиях хранения, является закономерное повышение прочности по мере увеличения продолжительности твердения, за исключением образцов, твердевших на воздухе (нарастание прочности прекращается после 28 суток). Оптимальной для серпентинового вяжущего является влажная среда хранения, в которой на протяжении всего времени твердения происходит образование новой фазы, что обуславливает прочность, достаточную для проведения гранулирования метасерпентина.

5. Получение гранулированного магнезиально-силикатного реагента и его технологические характеристики

В разделе 5.1 описано влияние скоростного режима гранулирования на прочность гранулометрический продукта. Гранулирование состав готового термоактивированного серпентинитомагнезита (образец СМ) проводили на смесителе-грануляторе турболопастном ТЛ-020. Для определения типа оптимального режима гранулирования изменяли скорость вращения ротора либо на стадии образования гранул Ф_{гран} от 2400 до 2800 об/мин, либо на стадии опудривания зависимости от скоростного режима представлены в таблице 6.

Таблица 6 — Влияние режима гранулирования серпентина на прочность гранул, $R_{\rm cw}=3~{
m M\Pi a}$

- CAR C C C C C C C C C C C C C C C C C C	Содержание частиц размером 1–3 мм (%) в материале после							
~ (•	испыта	ния на про	очность	•		
∞ _{гран} , об/мин	Фолудр, об/мин							
	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	
2500	-	-	71	70	85	85	72	
2600	-	-	71	73	88	69	71	
2700	-	78	74	83	90	64	67	
2800	68	79	80	88	95	75	53	

Зависимость прочности гранул от скорости вращения ротора в процессе опудривания при постоянной скорости на этапе гранулирования имеет экстремальный характер. Слишком большая скорость ротора повышает склонность гранул к перепрессовке, т. е. к получению дефектных полуфабрикатов с заниженной прочностью. Недостаточная скорость вращения лопастей приводит к образованию гранул, состоящих из нескольких частиц — «субгранул», что снижает их механическую прочность. Изменение скорости вращения ротора при проведении процесса гранулирования незначительно сказывается на механической прочности гранул. При постоянной $\omega_{\text{опудр}}$ 1800 об/мин уменьшение $\omega_{\text{гран}}$ с 2800 до 2500 об/мин привело к потере 10 % прочности. Таким образом, скоростной режим 2800/1800 об/мин является оптимальным для получения гранул с высокой прочностью.

В разделе 5.2 приведены результаты исследования влияния процесса опудривания на физические свойства гранул ($\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}} = 2800/2000$ об/мин). При однократном опудривании 94 % гранул имели размер менее 1 мм. После выполнения шести операций опудривания-увлажнения основное количество полученных гранул (81 %) были размером 1–2 мм. Увеличение количеств чередований до десяти привело к росту процентного содержания гранул 2–3 мм (40 %), более 3 мм (25 %)

и уменьшению гранул менее 1 мм (4 %). С уменьшением размера гранул количество разрушенных частиц уменьшается ($R_{\rm cж}=3$ МПа). Для образцов размером более 3 мм сумма разрушенных гранул 30 %, для гранул 2–3 мм — 24 %, а для гранул (1–2 мм) — 8 %. При сопоставлении прочности гранулированных термохризотила и цеолита NaA (который взят для сравнения) существенной разницы не наблюдалось. Плотность гранул коррелирует с данными по прочности образцов. Чем крупнее гранулы, тем меньше их прочность на истирание. При твердении на воздухе и во влажных условиях прочность гранул практически не отличается. Для образцов, помещенных в воду, прочность гранул растет, поскольку вода способствует образованию дополнительного количества связующего. Образцы, выдержанные в воде в течение 10 суток, разрушились всего на 0,5 %.

Активность образцов уменьшается с увеличением размера частиц. Через одни сутки взаимодействия активность гранул была почти в два раза ниже, чем активность исходного порошкообразного СМ. С течением времени (14 суток) происходит высвобождение щелочного компонента серпентина, причем для исходного порошка прирост активности составил 12,5 %, в то время как для гранул данный показатель увеличился практически в два раза.

Увеличивая или уменьшая скоростной режим и количество чередований вода — опудривание, можно контролировать гранулометрический состав готового продукта, а также влиять на качество гранул. Получены гранулы с оптимальным размером (1–3 мм) для использования их в насыпном фильтре.

6. Раздельное осаждение металлов из высококонцентрированных растворов гранулированным магнезиально-силикатным реагентом

В разделе 6.1 описаны результаты экспериментальной работы по очистке модельного раствора подотвальной воды Гайского ГОКа (pH 1,6). Раствор обрабатывали термоактивированным гранулированным реагентом (CM) постадийно путем введения новой порции реагента при $T: \mathcal{K}=1:10$ на каждой стадии с образованием и отделением поликомпонентного осадка, обогащенного преимущественно по одному из металлов. Исходная активность реагента 9,6 мг-экв/г. При однократном использовании реагент не до конца расходует свой щелочной потенциал, в связи с чем были изучены закономерности его многократного применения (второе и третье) (рис. 3).

Во всех вариантах использования реагента монотонный рост рН наблюдается вплоть до пятой ступени, а на шестой — резкий скачок в результате завершения процесса нейтрализации раствора. Потеря активности реагента проявляется при третьем использовании, когда аналогичное повышение рН наблюдается только на следующей, седьмой, ступени. При третьем использовании реагента для достижения

рН > 9 становится необходимым применение дополнительной ступени, добавочная восьмая порция исходных гранул обеспечивает требуемое значение.

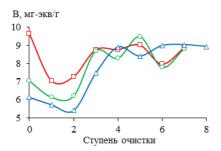


Рисунок 3. Зависимость активности В на ступенях обработки при первом (□), втором (о) и третьем (∆) использовании порции реагента для очистки модельного раствора

Для всех вариантов эксперимента очистка растворов от железа происходит за первые три ступени обработки раствора до обеспечения рН 3,1–3,7. Степень очистки составила 99 %, остаточная концентрация 100 мг/л. Степень очистки раствора от алюминия после третьей ступени составляет 30–40 %, т. е. происходит совместное осаждение железа и алюминия. На четвертой ступени количество железа, выведенного из раствора, существенно снижается, в то время как для алюминия процесс осаждения продолжается. При рН > 7,8 степень очистки раствора от алюминия составляет 97–99 %, данным показателям соответствует шестая ступень (для всех вариантов эксперимента).

На первой ступени не наблюдается осаждение меди и цинка, далее происходит равномерное снижение концентрации от ступени к ступени вплоть до практически полного осаждения на шестой (седьмой) ступени при рН > 7,8. Поведение никеля отличается от остальных металлов увеличением концентрации в растворе в четырех вариантах эксперимента — на первой и второй ступенях при втором и третьем использовании реагента. Данные варианты характеризуются высокой кислотностью растворов, что способствует частичному растворению данного компонента из реагента. Никель, медь и цинк начинают осаждаться при значениях рН существенно меньших, чем необходимо для осаждения гидроксидов (7,7,5,1 и 6,4 соответственно). Уменьшение концентрации цветных металлов в области рН менее пяти можно объяснить их соосаждением с алюминием.

Анализ состава растворов после очистки показал, что наиболее высокие показатели разделения между металлами могут быть получены при третьем использовании реагента (таблица 7).

Таблица 7 — Состав осадков, полученных при третьем использовании реагента

№ mii		Содержание компонентов, мас. %								
ступени	pН	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CuO	NiO	SO_3	MgO	SiO ₂	Σ	H ₂ O
1	2,4	61,5	0,9	0,1	0,03	16,8	0,6	0,7	80,6	19,4
2	2,8	62,9	1,3	0,2	0,03	17,0	1,0	0,8	83,2	16,8
3	3,7	48,6	7,2	0,5	0,03	16,8	1,4	1,2	75,7	24,3
4	4,0	5,0	29,1	0,9	0,06	16,8	4,8	7,1	63,7	36,3
5	4,2	1,7	33,8	0,6	0,04	19,0	2,7	5,6	63,4	36,6
6	4,4	2,6	28,5	4,5	0,05	17,2	2,7	2,5	58,2	41,8
7	6,2	4,1	25,9	8,5	0,08	16,0	3,2	1,7	59,5	40,5

Основным компонентом осадков на первой, второй и третьей ступенях, которым соответствует рН 2,4–3,7, является железо. При достижении рН 4,0 (четвертая ступень) осадок состоит преимущественно из соединений алюминия, его содержание в осадках, полученных на четвертой — седьмой ступенях, составляет величину порядка 30 мас. % в пересчете на оксид алюминия. Сера в виде сульфат-аниона распределяется по всем осадкам равномерно, что свидетельствует об образовании смеси основных сульфатов и оксогидроксидов. Содержание в осадках меди и никеля увеличивается в результате как уменьшения количества макрокомпонентов (алюминия и железа), так и достижения рН осаждения малорастворимых соединений данных элементов. Удаление цинка из раствора происходит не в осадок, а на поверхность гранул. Распределение цинка по поверхности гранулы является равномерным, что свидетельствует о сорбционном механизме его извлечения продуктами гидратации термоактивированного серпентина. Средняя концентрация цинка на поверхности гранул — 8,2 мас. %.

В разделе 6.2 описаны результаты исследования процесса очистки реальных подотвальных вод Гайского ГОКа. Значение рН исходного раствора 2,3. В составе анионов преобладают сульфаты (концентрация SO_4^{2-} —23,42 г/л), хлориды и нитраты с концентрацией Cl^- —0,18 и NO_3^- —0,20 г/л.

В растворе также присутствуют металлы и петрогенные элементы в количестве нескольких граммов на литр. Среди петрогенных элементов наиболее высокие концентрации наблюдаются для магния, в заметных количествах обнаружены натрий и кремний, а кальций и калий практически отсутствуют. В концентрациях несколько граммов на литр содержатся железо и алюминий, примерно в одинаковом количестве порядка 0,5 г/л — целевые металлы деятельности Гайского ГОКа медь и цинк. Концентрации никеля, кобальта, хрома и титана — 2–8 мг/л. В группе редкоземельных элементов наиболее высокая концентрация отмечена для иттрия (3 мг/л), церия и неодима в три раза меньше. В растворе содержатся высокотоксичные элементы мышьяк и кадмий (2,7 и 1,72 мг/л соответственно). Содержание остальных элементов данной группы на один-два порядка меньше.

Степень очистки растворов составила более 99 % для железа, алюминия, меди, цинка, мышьяка, кадмия и 97–98 % — для кобальта и никеля. Низкие остаточные концентрации на уровне нескольких микрограммов на литр раствора получены для мышьяка, кадмия, иттрия. Остаточная концентрация железа составляла величину 6,4 мг/л, уровень концентрации остальных металлов в очищенном растворе не превышал 0,1 мг/л.

7. Разработка способа утилизации отработанного магнезиально-силикатного реагента

Раздел 7.1 посвящен применению отработанного магнезиально-силикатного реагента для ремедиации подзола техногенной пустоши, загрязненного и деградированного вследствие длительного воздействия аэротехногенных выбросов предприятия по переработке медно-никелевых руд. Почва является кислой (рН(Н₂О) 4,65), характеризуется высоким содержанием подвижной формы основных потенциально токсичных металлов (ПТМ) — Al, Fe, Cu, Ni. Отработанный реагент сохраняет щелочные свойства, что является предпосылкой для применения его в повышенным технологии детоксикации почвы c уровнем Кислотонейтрализующая способность отработанного реагента ~ 8 мг-экв/г. В химическом составе материала преобладают оксиды кремния и магния (37,2 и 32,0 мас. %), а также вода (17,2 мас. %), присутствует незначительное количество кальция (0,7 мас. %), концентрации остальных компонентов соответствуют характеристикам загрязненного подзола, мас. %: Al₂O₃ 1,35; Fe₂O₃ 11.0; NiO 0.45; SO₂ 0.5.

Исходная обладает низкой почва влагоемкостью. ДЛЯ увеличения водоудерживающей способности в состав смеси введен вспученный вермикулит. Исследовано несколько вариантов почвосмесей с разным массовым соотношением отработанного магнезиально-силикатного реагента, термовермикулита и подзола. Внесение термовермикулита приводило к увеличению влагоудерживающей способности смесей по сравнению с подзолом, а добавление к системе дополнительных 5 % реагента при равном соотношении термовермикулита и подзола увеличивало полную влагоемкость на 20 %. Наличие избытка магния способствовало процессу катионного обмена с Al³⁺, Fe³⁺ и Ca²⁺ и его встраиванию в межслоевое вермикулита, что подтверждается увеличением содержания пространство водорастворимого Са по мере увеличения доли термовермикулита в смеси. Дополнительное связывание воды обусловлено процессом гидратации магния в структуре вермикулита.

Значение pH водной суспензии реагента зависело от продолжительности взаимодействия — 9,9 при продолжительности выдержки в течение одного часа и 9,5 — через 7 суток. На pH(H_2O) почвосмесей влияли как продолжительность

взаимодействия, так и количество вносимого реагента, значение рН изменялось от 6,0 до 8,8. Нейтрализация кислотности почвы сопровождалась осаждением ПТМ в виде труднорастворимых соединений. Например, содержание водорастворимых фракций Al, Fe, Cu и Ni в почвосмесях снизилось по сравнению с исходным подзолом в 5, 8, 14 и 1,5 раза соответственно. Добавление к системе серпентинового реагента увеличило концентрацию водорастворимой фракции Ca, Mg и К. Результаты фитотестирования показали, что добавление мелиорантов к подзолу снижало токсичность техногенно загрязненной почвы, что выражалось в увеличении длины и массы надземных органов растений.

В разделе 7.2 описаны результаты исследования влияния добавки отработанного магнезиально-силикатного реагента на технические свойства пеносиликатов. Получены мелкопористые вспененные материалы, свойства которых соответствуют нормативным требованиям к строительным теплоизоляционным материалам. Исследования проводили на основе кремнеземсодержащего сырья: отработанного на водозаборе «Центральный» (г. Кировск, Мурманская обл.) сорбента из опоки Сухоложского месторождения и отхода обогащения апатитонефелиновых руд хибинских месторождений, в качестве щелочного компонента использовали гидроксид натрия. В полученную кремнеземсодержащую матрицу вводили модифицирующую добавку — отработанный серпентиновый реагент в количестве 10 мас. % сверх 100 %. Согласно данным ДТА, добавка способствует интенсификации процессов полимеризации силиката натрия с образованием дисиликата Na₂Si₂O₅ (134–153 °C) и его полиморфного превращения (522–650 °C), что позволяет снизить температуру тепловой обработки на 25–50 °C. По сравнению с исходным составом полученный материал обладает более высокой прочностью (1,6 и 2,6 МПа соответственно) и пониженным водопоглощением (38 и 12 % соответственно).

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований предложено два способа утилизации отработанного магнезиально-силикатного сорбента. Материал может быть использован для ремедиации техногенных ландшафтов, поскольку его применение улучшало гидрофизические и агрохимические характеристики загрязненной почвы, снижая её кислотность и токсичность, повышало морфометрические показатели тест-культур. Кроме того, отработанный реагент может быть использован в качестве активной добавки при получении теплоизоляционных материалов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Фазовый состав образцов серпентинов изменяется по мере увеличения температуры обжига, что отражается на их активности. Анализ активности показал, что оптимальную температуру обжига следует устанавливать для каждого

конкретного теплового агрегата. В процессе обжига изменяется также цвет образцов, который определяется кристаллохимическими характеристиками железа, входящего в структуру серпентинового минерала. Дано физико-химическое обоснование метода контроля процесса обжига серпентина с использованием визуального сравнения цвета получаемого материала с эталонным образцом.

- 2. Структура серпентинов играет важную роль в разрушении кристаллических решеток минералов при термообработке. Степень трансформации серпентинов в метастабильную активную фазу тем выше, чем меньше энергия дегидроксилирования. активашии реакции Кислотонейтрализующая способность (активность) термоактивированных серпентинов уменьшается в ряду, (мг-экв/г): хризотил (19,6), лизардит хабозерский (18,6), антигорит (7,7). В той же последовательности уменьшались потери веса гидратированных образцов при температуре 350-600 °C. Данную величину можно считать косвенным показателем суммарного содержания связующих и прекурсора вяжущего, образующихся при гидратации термосерпентинов. В отличие от содержания вяжущего, прочность образцов на основе термоактивированных серпентинов снижалась в ряду хризотил — антигорит — лизардит. Несмотря на то что активность лизардита была заметно выше, чем у антигорита, его прочность была меньше, что можно объяснить слоистой структурой минерала и наличием примесей, снижающих прочность полученного материала. Таким образом, для получения гранулированного реагента целесообразно использовать хризотил.
- 3. Формирование макроструктуры цементного камня и, как следствие, его прочность зависят от наличия мелкой фракции с размером частиц менее 10 мкм, которое обеспечивает плотную упаковку частиц и достаточное количество магнезиально-силикатной фазы. Оптимальной для серпентинового вяжущего является влажная среда хранения, в которой на протяжении всего времени твердения происходит образование новой фазы, что обуславливает прочность, достаточную для проведения гранулирования.
- 4. Гранулометрический состав гранулированного материала и прочность гранул использовании полученных турболопастного серпентина, при гранулятора типа ТЛ-020, зависят от скоростного режима гранулирования, количества добавляемой воды и дополнительного количества порошка, подаваемого перед завершением процесса. Характеристики гранулированного материала в большей степени зависят от скорости опудривания, чем от скорости вращения ротора при образовании гранул. Недостаточная скорость гранулирования приводит к образованию «субгранул», что увеличивает пористость и снижает прочность образцов. При скоростном полученных гранулирования режиме Ф_{гран}/Ф_{опулр} 2800/1800 об/мин получены гранулы с высокой прочностью (количество неразрушенных гранул 95 %), сопоставимой с прочностью традиционных сорбентов

(например, гранулированного цеолита NaA). Полученный продукт характеризуется максимальным выходом гранул размером 2–3 мм.

- 5. Термоактивированные серпентиновые минералы в виде гранул могут быть использованы в качестве щелочного реагента для нейтрализации и очистки техногенных растворов. Потеря кислотонейтрализующей способности реагента происходит после трехкратного применения гранул. При высоких концентрациях железа и алюминия получены осадки, обогащенные по данным компонентам. Наличие в осадках серы свидетельствует о том, что они представляют собой смесь основных сульфатов и оксогидроксидов. Для меди и никеля наблюдаются процессы соосаждения, что препятствует процессу образования данными металлами индивидуальных осадков. Цинк не переходит в осадок, однако он диагностирован на поверхности гранул, где его среднее содержание может достигать значений порядка 8 мас. %.
- 6. Использование отработанного серпентинового реагента в качестве мелиоранта для восстановления техногенного кислого подзола увеличивает щелочность почвы, концентрацию водорастворимой фракции Са, Мg и К и снижает содержание наиболее токсичной водорастворимой фракции тяжелых металлов. Результаты фитотестирования показали увеличение длины и массы надземных органов растений при добавлении реагента. Добавка отработанного магнезиально-силикатного реагента позволяет получить мелкопористые вспененные материалы, свойства которых соответствуют нормативным требованиям к строительным теплоизоляционным материалам (прочность 1,9–2,6 МПа, водопоглощение 12 %), а также снизить температуру вспенивания на 25–50 °С (при добавлении 10 %).

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА, В КОТОРЫХ ОТРАЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Издания, входящие в перечень ВАК РФ:

- Вяжущие свойства метасерпентина / И. П. Кременецкая, Б. И. Гуревич, Т. К. Иванова, В. В. Лащук, Т. П. Бубнова // Техника и технология силикатов. — 2014. — Т. 21, № 2. — С. 9–16.
- 2. **Иванова Т. К.**, Кременецкая И. П., Гуревич Б. И. Получение и технологические характеристики гранулированного магнезиально-силикатного реагента // Химическая технология. 2018. Т. 19, № 1. С. 2–10.
- 3. Модифицированные материалы на основе слоистых силикатов как мелиоранты для ремедиации подзола техногенной пустоши / **Т. К. Иванова**, М. В. Слуковская, И. А. Мосендз, Е. А. Красавцева, В. В. Максимова, И. П. Канарейкина, А. А. Широкая, И. П. Кременецкая // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Агрономия и животноводство. 2021. Т. 16, № 4. С. 370–388.
- 4. Раздельное осаждение металлов из высококонцентрированных растворов гранулированным магнезиально-силикатным реагентом / И. П. Кременецкая,

Т. К. Иванова, Б. И. Гуревич, А. И. Новиков, В. В. Семушин // Вестник МГТУ. Труды Мурманского государственного технического университета. — 2021. — Т. 24, № 1. — С. 118–130.

Издания, индексируемые в базах данных Scopus и WoS:

- In Situ Control of Thermal Activation Conditions by Color for Serpentines with a High Iron Content / T. K. Ivanova, I. P. Kremenetskaya, A. I. Novikov, V. G. Semenov, A. G. Nikolaev, M. V. Slukovskaya // Materials. — 2021. — Vol. 14, № 21. — P. 6731.
- Magnesium Silicate Binding Materials Formed from Heat-Treated Serpentine-Group Minerals and Aqueous Solutions: Structural Features, Acid-Neutralizing Capacity, and Strength Properties / T. K. Ivanova, I. P. Kremenetskaya, V. V. Marchevskaya, M. V. Slukovskaya, S. V. Drogobuzhskaya // Materials. — 2022. — 15. — P. 8785.

Патенты РФ:

- 7. Пат. 2768871 С1 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/62, С 02 F 1/64, С 02 F 1/66. Способ очистки кислых растворов от ионов цветных металлов и железа / Иванова Т. К., Кременецкая И. П., Мосендз И. А.; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук». № 2021113266; заявл. 07.05.2021; опубл. 25.03.2022.
- 8. Пат. 2795705 С1 Российская Федерация, МПК В 09 С 1/00, А 01 В 79/02. Способ ремедиации техногенно-нарушенной почвы, загрязненной тяжелыми металлами / **Иванова Т. К.**, Кременецкая И. П., Мосендз И. А., Слуковская М. В.; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук». № 2022127201; заявл. 18.10.2022; опубл. 11.05.2023.

Прочие изданиях:

- 9. Влияние микроструктуры магнезиальносиликатного цемента на его прочность / И. П. Кременецкая, Н. О. Зулумян, А. Р. Исаакян, **Т. К. Иванова**, Б. И. Гуревич // III Международная конференция по химии и химической технологии: 16–20 сентября 2013 г. Ереван. Сборник материалов (Ереван, 16–20 сентября 2013 г.) / редколлегия: Н. Б. Князян, Г. Г. Манукян, А. Р. Исаакян, А. Е. Костанян. Ереван: Институт общей и неорганической химии НАН РА, 2013. С. 595–597.
- 10. Иванова Т. К., Гуревич Б. И., Кременецкая И. П. Прочность гранулированного магнезиально-силикатного реагента при различных условиях твердения // Материалы международной конференции «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения 2016) (Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2016 г.). М.: АО «Издательский дом «Руда и металлы», 2016. С. 500–503.
- 11. Кременецкая И. П., **Иванова Т. К.** Магнезиально-силикатный реагент для извлечения тяжелых металлов из техногенных растворов // V Международная

- конференция-школа по химической технологии XT'16: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 3 т. (Волгоград, 20 мая 2016 г.). Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2016. С. 255–257.
- 12. Иванова Т. К. Выщелачивание компонентов из гранулированного серпентинито-магнезита // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: Материалы X Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов (Апатиты, 20–22 апреля 2016 г.) / под ред. А. И. Николаева, Д. П. Домонова. Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2016. С. 49–52.
- 13. Исследование термического разложения хризотила Халиловского месторождения / **Т. К. Иванова**, И. П. Кременецкая, Н. О. Зулумян, А. Р. Исаакян, А. А. Бегларян // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. Т. 9, № 2–2. С. 852–856.
- Иванова Т. К. Вяжущие свойства хризотила // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловеденье. Вып. 3. — 2019. № 1 (10). С. 113–119.
- 15. Использование серпентинсодержащей добавки для получения теплоизоляционных материалов / Т. К. Иванова, Н. К. Манакова, О. В. Суворова, И. П Кременецкая // Труды Кольского научного центра РАН. 2020. Т. 3, № 11. С. 75–81.
- 16. **Иванова Т. К.**, Кременецкая И. П., Дрогобужская С. В. Применение магнезиально-силикатного реагента для очистки растворов с высоким уровнем загрязнения // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2020. № 17. С. 213–217.
- 17. Improvement of the hydrophysical properties of substrates of technogenic landscapes using expanded vermiculite / E. A. Krasavtseva, **T. K. Ivanova**, V. V. Maksimova, I. A. Mosendz, I. P. Kanareykina, T. L. Panikorovskii, A. A. Shirokaya, M. V. Slukovskaya // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Volgograd, 17–18 июня 2021 г.) / Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering. Krasnoyarsk: IOP Publishing Ltd, 2021. P. 12144.
- 18. Гидрофизические свойства как лимитирующий фактор самовосстановления техногенных ландшафтов / Е. А. Красавцева, Т. К. Иванова, И. А. Мосендз, В. В. Максимова, И. П. Канарейкина, Т. Л. Паникоровский, М. В. Слуковская // Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения 2021) (Владикавказ, 04–08 ноября 2021 г.). Владикавказ: Северо-Кавказский горнометаллургический институт (Государственный технологический университет), 2021. С. 562–565.