


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»
(ФИЦ КНЦ РАН)

ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В.ТАНАНАЕВА
(ИХТРЭМС КНЦ РАН)



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»

*Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук*

Научный руководитель:
кандидат технических наук,
Кременецкая И.П.

Апатиты
2024

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1 Особенности состава и структуры серпентиновых минералов	13
1.2 Термическая обработка серпентинов.....	16
1.2.1 Процессы, происходящие при обжиге серпентиновых минералов.....	16
1.2.2 Изменение цветовых характеристик серпентинов с высоким содержанием железа при обжиге.....	18
1.3 Вяжущие свойства серпентиновых минералов.....	21
1.3.1 Серпентинитовый цемент.....	21
1.3.2 Получение гранулированных материалов с использованием турболопастных смесителей-грануляторов.....	24
1.4 Очистка промышленных стоков.....	27
1.4.1 Технологии удаления тяжелых металлов из промышленных сточных вод.....	27
1.4.2 Использование серпентинов для очистки техногенных вод от тяжелых металлов.....	31
1.5 Гидротехногенные ресурсы медноколчеданных месторождений на примере ПАО «Гайский ГОК».....	33
Выводы к главе 1.....	36
2 МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	37
2.1 Характеристики объектов исследования.....	37
2.1.1 Исходные серпентинсодержащие материалы	37
2.1.2 Подотвальные воды Гайского ГОКа.....	37
2.2 Методы и методики исследования.....	41
2.2.1 Измельчение и обжиг серпентинов.....	41
2.2.2 Методы контроля качества термоактивированных серпентинов	42
2.2.3 Методы гранулирования и определения физических свойств гранул.....	43
2.2.4 Физико-химические методы исследования.....	48
2.2.5 Методы исследования, использованные при разработке способов утилизации отработанного магнезиально-силикатного реагента.....	50
Выводы к главе 2.....	52
3 МЕТОД ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ ОБЖИГА СЕРПЕНТИНОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА	53
3.1 Влияние температуры обжига на фазовый состав и активность образцов серпентина.....	53

3.1.1	Изменение минерального состава термоактивированных образцов серпентинов по результатам рентгенофазового анализа.....	53
3.1.2	Кристаллохимические характеристики железа образцов хризотила	55
3.1.3	Исследование природы цвета серпентинов методом оптической спектроскопии	58
3.1.4	Активность серпентинов, обожженных в разных тепловых агрегатах.....	59
3.2	Визуальная оценка цвета образцов серпентинов.....	61
3.3	Определение параметров цвета образцов термоактивированного серпентинитомагнезита с применением различных цветовых моделей.....	62
3.4	Экспресс-метод визуальной оценки цвета серпентина.....	66
	Выводы к главе 3.....	68
4	РАЗРАБОТКА ГРАНУЛИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ СЕРПЕНТИНОВ.....	70
4.1	Влияние температуры обжига на фазовый состав и кислотонейтрализующую способность образцов серпентинов	70
4.2	Изучение процесса гидратации термоактивированных серпентинов.....	76
4.2.1	Взаимодействие термосерпентинов с парами воды.....	76
4.2.2	Взаимодействие термосерпентина с водными растворами.....	77
4.2.3	Гидратация термоактивированных серпентинов при образовании магнезиально-силикатного вяжущего....	80
4.3	Прочностные характеристики вяжущего на основе термоактивированных серпентинов и воды.....	81
4.4	Влияние тонкости помола термоактивированных серпентинов и среды хранения на прочность вяжущего.....	84
	Выводы к главе 4.....	88
5	ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНОГО РЕАГЕНТА И ЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	90
5.1	Влияние скоростного режима гранулирования на свойства гранул.....	90
5.1.1	Взаимосвязь параметров гранулирования и прочности гранул	90
5.1.2	Влияние среды хранения на прочность гранулированного магнезиально-силикатного реагента	92
5.1.3	Влияние параметров гранулирования на гранулометрический состав материалов	93
5.1.4	Морфологические характеристики и поверхностные свойства гранул.....	95

5.2	Изменение характеристик гранул при многократном опудривании.....	96
	Выводы к главе 5.....	103
6	ОЧИСТКА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГРАНУЛИРОВАННЫМ МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНЫМ РЕАГЕНТОМ.....	104
6.1	Очистка модельного раствора подотвальной воды Гайского ГОКа.....	104
6.1.1	Схема эксперимента.....	104
6.1.2	Кислотонейтрализующее действие реагента.....	105
6.1.3	Изменение состава растворов при взаимодействии с реагентом.....	109
6.1.4	Характеристика осадков соединений металлов.....	112
6.2	Очистка реальных подотвальных вод Гайского ГОКа.....	115
6.2.1	Химический состав подотвальных вод Гайского ГОКа.....	115
6.2.2	Взаимодействие магнезиально-силикатного реагента с пробой подотвальных вод Гайского ГОКа.....	118
	Выводы к главе 6.....	120
7	РАЗРАБОТКА СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННОГО МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНОГО РЕАГЕНТА.....	122
7.1	Применение отработанного магнезиально-силикатного реагента в качестве мелиоранта для ремедиации подзола техногенной пустоши.....	122
7.1.1	Схема полевого эксперимента с использованием отработанного магнезиально-силикатного реагента.....	122
7.1.2	Влияние мелиорантов на физико-химические свойства почвосмесей на основе подзола	126
7.1.3	Влагоудерживающая способность почвосмесей	129
7.1.4	Фитотестирование почвосмесей.....	131
7.2	Исследование влияния добавки отработанного магнезиально-силикатного реагента на технические свойства пеносиликатов.....	133
7.2.1	Получение пеностекольной композиции	133
7.2.2	Физико-технические свойства пеносиликатов на основе кремнеземсодержащих отходов.....	135
7.2.3	Физико-химические характеристики пеносиликатных материалов.....	136
	Выводы к главе 7.....	141
	ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.....	143
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Серпентиновые минералы широко распространены в земной коре и входят в состав отходов добычи и обогащения различных видов минерального сырья [1, 2]. 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 отдельного осаждения металлов из подотвальных вод горнодобывающих предприятий. Подотвальные воды отличаются значительными объемами, высокой минерализацией, повышенным содержанием металлов и низкими значениями pH [3].

Состав и объем техногенных вод позволяют рассматривать их в качестве источника сырья для получения цветных металлов и редких элементов [4]. 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 [5].

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 pH 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.

Преимуществом материалов на основе термоактивированных серпентиновых минералов является 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 магнезиально-силикатного 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 получением ликвидных утилизируемых продуктов. Отработанный серпентиновый реагент может быть использован в качестве мелиоранта для восстановления техногенно нарушенных земель, а также в виде добавки в шихту для 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, CIELAB 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, сорбенты, неорганические препараты; способы 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); научно-техническая 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 в области инновационного развития в химической промышленности и производстве

строительных материалов» (Минск, 2015); Международная научно-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

Автором опубликовано по теме диссертации 18 печатных работ, из которых 4 работы опубликованы в журналах, рекомендуемых ВАК РФ. В журналах, индексируемых 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, мессбауэровской 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 174 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. и м. н. с. Мосендз И. А. 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

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Особенности состава и структуры серпентиновых минералов

Серпентиновые минералы широко распространены в природе и входят в состав таких горнопромышленных отходов, как вскрышные породы хризотил-асбестовых, вермикулитовых, магнезитовых, оливинитовых месторождений, отходов обогащения медно-никелевых руд [9]. Серпентины являются продуктами изменения (серпентинизации) богатых магнием безводных минералов магматических, метаморфических и осадочных пород. Наиболее часто серпентинизации подвергаются основные и ультраосновные магматические горные породы, содержащие в большом количестве оливин и пироксены [10]. Образование серпентинов в результате гидратации оливина ($(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{SiO}_4$) в богатых ультрамафитовых породах происходит при относительно низких температурах [11]. Общий процесс серпентинизации может быть представлен реакцией: оливин + энстатит + H_2O = серпентин + магнетит (+ H_2) [12]. В качестве основных примесных минералов могут присутствовать брусит ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), тальк ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), кальцит (CaCO_3), магнезит (MgCO_3) и магнетит (Fe_3O_4) [13].

Минералы группы магнезиальных серпентинов имеют состав, отвечающий формуле $\text{Mg}_6\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\}(\text{OH})_8$, или $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с приблизительным содержанием MgO – 43,5%, SiO_2 – 43,46%, H_2O – 13,4% [14]. В структуре серпентиновых минералов могут присутствовать примесные элементы [15].

В структурном отношении все серпентины представляют собой, по существу, триоктаэдрические аналоги каолиновых минералов. Они также состоят из двухэтажных слоев 1:1, образованных сочленением через общие атомы кислорода одной тетраэдрической сетки с одной октаэдрической (серпентиновый слой) (рисунок 1.1) [16-20].

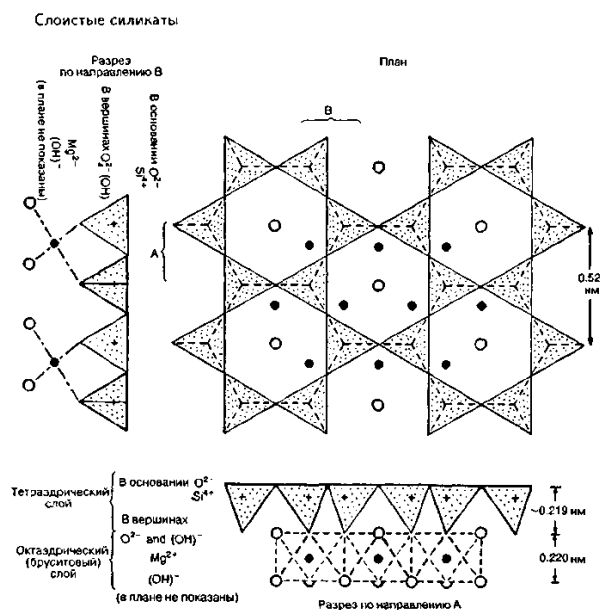


Рисунок 1.1 – Структура слоистого силиката типа серпентина $Mg_6\{Si_4O_{10}\}(OH)_8$

Одна из частей серпентинового слоя представляет собой псевдогексагональную сетку связанных друг с другом тетраэдров SiO_4 , основания которых расположены в одной плоскости. При этом все узлы по углам каждого треугольного основания обобществлены с соседними тетраэдрами, а вершины кремнекислородных тетраэдров ориентированы в одном направлении, соединяясь с бруситовым слоем. Бруситовый слой состоит из двух гидроксильных слоев, между которыми располагаются атомы магния, причем каждый атом Mg окружен шестью группами OH. В структуре серпентина бруситовый слой присутствует в немного измененном виде. В каждом бруситовом слое с одной стороны два из трех гидроксидов заменяются атомами кислорода, представляющими собой вершины тетраэдров SiO_4 [21, 22].

Размеры тетраэдрической сетки и бруситового слоя заметно отличаются [23]. Поскольку размеры тетраэдрической кремнекислородной сетки меньше, чем размеры октаэдрической сетки, ориентация сложных структурных слоев серпентинов происходит по-разному, что сказывается на различиях в структурных модификациях серпентиновых минералов [24]. Тремя основными модификациями серпентинов являются антигорит, хризотил и лизардит. Существует три способа, посредством которых составляющие слой двумерной сетки многогранники могут

наилучшим образом присоединяться друг к другу: 1) одновременно или порознь проявляющаяся замена ионов Si в тетраэдрическом слое более крупными ионами и замена в октаэдрическом слое ионов Mg более мелкими ионами; 2) совместное или раздельное искажение идеальных мотивов октаэдрических или тетраэдрических сеток; 3) искривление всего сложного слоя, при этом тетраэдрический кремнекислородный слой расположен с внутренней стороны поверхности изгиба [25-27].

У хризотила несоответствие сеток преодолевается закручиванием слоев, что приводит к образованию цилиндрической структуры, при этом тетраэдрическая сетка находится всегда с внутренней стороны слоя, а октаэдрическая с внешней (рисунок 1.2а). В антигорите несоответствие слоев проявляется гофрированным характером структуры. Серпентиновые слои волнообразно изгибаются таким образом, что на каждой линии перегиба полярность слоев меняется на противоположную (т.н. инверсия слоев) (рисунок 1.2б). В структуре лизардита слои плоскопараллельны, несоответствие преодолевается посредством смещения атомов от идеальной позиции [18, 20, 28].

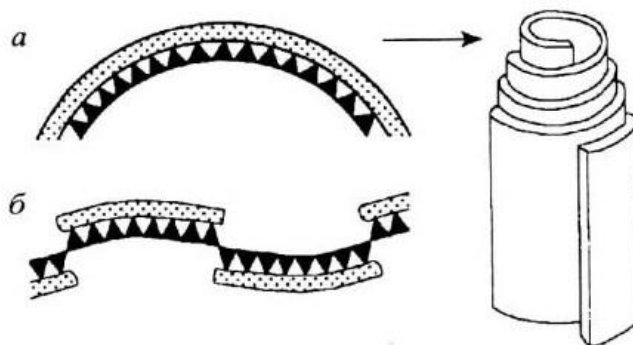


Рисунок 1.2 – Схемы структур хризотила (а) и антигорита (б)

Минералы серпентиновой группы отличаются не только по структуре, но и по химическому составу, который связан с условиями их образования в земной коре. Серпентиновые минералы содержат (%): H_2O (12,1 – 13,5), SiO_2 (41,0 – 42,1), MgO (38,3 – 40,9), отношение Fe_2O_3/FeO (0,31 – 9,78) [29]. В химическом составе серпентинов в качестве примесей часто присутствуют FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , а также небольшие количества NiO , Cr_2O_3 , MnO , ZnO , CoO , Na_2O , K_2O , CaO . Ионы Fe^{3+} и

Al^{3+} могут замещать Mg^{2+} в октаэдрах и частично Si^{4+} в тетраэдрах, остальные катионы входят в октаэдры.

Лизардит и хризотил можно описать идеализированной формулой $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ [30]. Для хризотила содержания MgO и SiO_2 близки к теоретическим, но повышено содержание H_2O . Количество закисного и окисного железа примерно одинаково, т.е. минерал характеризуется низким соотношением $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$. Для лизардита также, как и в хризотиле, содержание MgO и SiO_2 приближается к идеальному, весовой процент H_2O близок к хризотилловому. Количество Fe^{3+} обычно больше, чем Fe^{2+} , что отражает преимущественно окислительные условия образования минерала. Кремний замещается трехвалентными ионами в большей степени, чем в хризотилах и антигоритах. Содержание FeO невелико и составляет менее 7% от суммы $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ [31, 32].

Антигорит отклоняется от идеализированного состава в сторону химической формулы $\text{Mg}_{48}\text{Si}_{34}\text{O}_{85}(\text{OH})_{62}$ [29]. Для минерала характерно высокое содержание SiO_2 и низкое MgO и H_2O . В антигорите Fe^{2+} , как правило, преобладает над Fe^{3+} . Содержание FeO никогда не бывает ниже 20-25% от суммы $\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ [31].

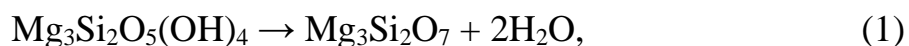
Магнезиально-силикатный реагент, получаемый термообработкой серпентиновых минералов, содержит активный оксид магния, при растворении которого происходит нейтрализация раствора и осаждение соединений металлов различного состава. Для получения реагента необходимо соблюдать определенные условия обжига, при которых кристаллическая решетка серпентина теряет гидроксильную воду без образования новых соединений.

1.2 Термическая обработка серпентинов

1.2.1 Процессы, происходящие при обжиге серпентиновых минералов

Термическому разложению минералов группы серпентина посвящена обширная литература, например, работы [33-37]. При нагревании серпентинов происходит выделение структурной воды с одновременным разрушением

кристаллической решетки минерала. На кривой ДТА фиксируется несколько эндотермических эффектов. Слабый эндоэффект при температуре 100-130°C соответствует удалению адсорбированной воды. Дальнейшее нагревание приводит к дегидратации серпентина, начинающейся при температуре около 400°C и заканчивающейся при 620±10°C. В этом интервале температур (400-620°C) кристаллическая решетка серпентина теряет гидроксильную группу [ОН]⁻ без образования каких-либо новых соединений. После полного удаления [ОН]⁻ в области температур 620-650°C существует дегидратированный рентгеноаморфный серпентин 3MgO·2SiO₂, называемый метасерпентином [8, 38]. Реакцию дегидроксилирования можно упрощенно описать уравнением 1.



При температуре выше 650°C кристаллическая решетка метасерпентина начинает перестраиваться преимущественно в решетку форстерита, а затем – клиноэнстатита. Образовавшийся промежуточный продукт Mg₃Si₂O₇, превращается в форстерит Mg₂SiO₄ (уравнение 2) [39-41].



На термограммах серпентинита присутствует ярко выраженный экзотермический эффект при 780-800°C, который обусловлен кристаллизацией вторичного минерала форстерита [42-44].

На термическую стабильность серпентинов влияет их кристаллическая структура [45]. Для лизардита, хризотила и антигорита средние значения температур эндоэффекта 635, 664 и 700°C соответственно. Термограммы хризотила отличаются от данных для антигорита более низкими значениями температур эндотермического эффекта (680-700°C вместо 780-800°C) и экзотермического эффекта (800-810°C вместо 820-840°C), а также более резко выраженным экзотермическим пиком. Хризотил является наименее стабильным

из серпентиновых минералов, его значения энергии активации дегидроксилирования 184 кДж/моль; для лизардита и антигорита это значение значительно больше – 221 и 255 кДж/моль, соответственно [46].

В ряде исследований показано, что размер частиц значительно влияет на температуру дегидроксилирования серпентинов [47-49]. Эндотермический эффект, связанный с удалением конституционной воды, с увеличением дисперсности сдвигается в сторону низких температур. Уменьшение затрат энергии на дегидроксилирование более мелких частицах объясняется частичной аморфизацией минерала в результате механического воздействия при измельчении. Температура экзотермического эффекта не зависит от размера частиц серпентинов, однако происходит изменение его интенсивности, которая возрастает с увеличением дисперсности [49]. Для природных образцов серпентинов отмечено влияние размера микрокристаллитов, которое не исчезает при истирании, на величину экзотермического эффекта [50].

Следует отметить различие в процессе дегидратации между синтезированным и природным хризотилом. Первый при нагревании от 750 до 1000°C дает форстерит и энстатит, а второй – форстерит и аморфный SiO₂, и только при нагревании выше 1000°C образуются форстерит и энстатит [15].

1.2.2 Изменение цветовых характеристик серпентинов с высоким содержанием железа при обжиге

Процедура обжига широко используется в технологиях переработки сырья, содержащего силикаты магния, в том числе серпентиновые минералы [51-55]. Путем воздействия температуры можно изменить фазовый состав серпентинов, изменить удельную поверхность и пористость [56], что увеличивает эффективность предлагаемых методов.

Возникает задача выполнения обжига в оптимальных условиях [57], которые для различных конструкций печей могут отличаться из-за разных способов теплопередачи от печи к материалу [58]. При осуществлении обжига в промышленных масштабах параметры обжига существенно отличаются от

установленных в лаборатории [59, 60]. Кроме того, точное соблюдение режима при обжиге в промышленных печах является важным с точки зрения экономии энергетических ресурсов [59].

Таким образом, для каждого температурного агрегата должен подбираться оптимальный режим обжига серпентина, который бы соответствовал получению готового продукта с максимально возможной активностью при наименьших экономических затратах. При исследовании серпентинов с высоким уровнем содержания железа было замечено, что по мере увеличения температуры обжига происходит изменение окраски, как и при обжиге высокожелезистых глин [61-62]. Данное свойство может быть использовано для быстрого контроля свойств получаемого материала по его цвету. Метод сравнения материалов по цвету используется, например, для визуальной оценки содержания железа в геологических образцах силиката магния сапролита [63].

Цветовая характеристика играет важную роль при изготовлении материалов, являясь одним из основных показателей, по которому можно судить о свойствах получаемой продукции [64]. Колористические характеристики, которые определяются состоянием и структурной организацией красящих примесей, можно использовать не только для разработки способа контроля окраски, но и как метод экспресс-контроля соответствия характеристик получаемого материала заданным свойствам. [65].

Для получения цветовых характеристик образцов используется их фотоизображение с последующей обработкой в графическом редакторе. Каждое цветное изображение в виртуальном пространстве можно описать при помощи алгоритма представления цвета – цветовой модели, которая предлагает способ математического описания и получения цветов. Цветовые модели различаются по области применения [65].

В модели RGB производные цвета получаются в результате сложения или смешения базовых цветов, называемых цветовыми координатами [66]. Координатами служат красный (Red), зеленый (Green) и синий (Blue) цвет. Свое название RGB модель получила по первым буквам английских наименований

цветовых координат. Цветовые координаты: красный, зеленый и синий иногда называют первичными или аддитивными цветами. Сумма трех цветовых каналов дает белый цвет [67].

Цветовая модель HSB является нелинейным преобразованием модели RGB с получением следующих координат цвета. Hue – цветовой тон, варьируется в пределах $0-360^\circ$, однако иногда приводится к диапазону $0-100$ или $0-1$. Saturation – насыщенность, варьируется в пределах $0-100$ или $0-1$. Чем больше этот параметр, тем «чище» цвет, поэтому этот параметр иногда называют чистотой цвета. Чем ближе этот параметр к нулю, тем ближе цвет к нейтральному серому. Еще одним параметром является Brightness – яркость, которая также задается в пределах $0-100$ или $0-1$ [68].

Воспринимаемый нами цвет предмета зависит от множества факторов, таких как его размер, фактура и текстура поверхности, освещение [69]. Восприятие цвета человеком является субъективным феноменом и зависит от наблюдателя, что затрудняет его измерение [70]. Почти все современные методы измерения цвета основаны на системе спецификации МКО (Международная комиссия по освещению). Цель системы МКО заключается в том, чтобы указать, каким образом можно воспроизвести цвет [71]. В дополнение к базовым моделям Международной комиссией по освещению разработана и учреждена в качестве межотраслевого стандарта цветовая модель CIE Lab. Модель имеет широкий цветовой охват и не привязана к устройству репродукции света. Любой цвет в модели определяется значением яркости L (Lightness) и двумя хроматическими координатами – a и b. Данную модель удобно использовать для характеристики цвета железосодержащих пигментов [72]. МКО предложила использовать формулу цветового различия, которая позволяет избежать субъективных визуальных оценок и использовать методы объективной колориметрии [73].

Для оценки возможности визуального отличия схожих цветов используется показатель цветового различия (ΔE), который определяется как разница между двумя цветами в одном из равноконтрастных цветовых пространств. Данная характеристика учитывает разницу цветовых координат L, a и b цветового

пространства CIE Lab. Характеристика Lab является аппаратонезависимой, позволяет дать точную цифровую оценку и соответствует особенностям восприятия цвета глазом человека [74]. Если величина $\Delta E < 2$, то отличить цвета на глаз невозможно, при величине ΔE в пределах ΔE 2-6 цвета являются малоразличимыми. Заметная разница между двумя цветами соответствует $\Delta E > 6$. По знаку изменения светлоты, насыщенности и цветового тона можно судить о степени изменения данных характеристик материала [75, 76].

1.3 Вяжущие свойства серпентиновых минералов

1.3.1 Серпентинитовый цемент

Наличие у обожженных серпентиновых минералов вяжущих свойств установлено многими учеными [77-79]. В работе Медведева М.Ф. [80] показана возможность использования обожженного серпентина в качестве гидравлической добавки при получении известково-змеевикowego гидравлического вяжущего. По мнению автора, процесс твердения осуществлялся за счет активной кремнекислоты, которая образуется при разложении серпентина.

Идея использования серпентиновых вяжущих получила развитие в работах Мчедлова-Петросяна О.П. [35, 81-83]. Автор полагал, что при нагревании серпентина до 500-600°C в материале появляются активные промежуточные фазы, которые в присутствии воды неустойчивы и стремятся восстановить структуру. При обжиге происходит отдача основного количества воды и понижение координации активных катионов кристаллической структуры. Перегрев материала выше заданной температуры недопустим, так как это приводит к образованию гидравлически инертного форстерита (Mg_2SiO_4). Процесс твердения обусловлен следующими факторами:

1. Образованием при обжиге свободных MgO и SiO_2 и последующим взаимодействием их с водой.
2. Образованием коллоидного гидрата окиси магния и его кристаллизацией.
3. Способностью форстерита, возникшего при дегидратации серпентина, гидратироваться с образованием $Mg_2SiO_4 \cdot H_2O$.

4. Кристаллизацией геля гидратированных продуктов обжига с образованием переплетенных структур.

По мнению Будникова П. П. и Мчедлова-Петросяна О. П. в процессе гидратации серпентинитового цемента может образовываться ряд соединений, что приводит к твердению вяжущего. Во-первых, образование гидрата окиси магния, который реагирует с активным кремнеземом с образованием гидросиликата магния по схеме: $Mg(OH)_2 + SiO_2 + nH_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$. Во-вторых, образование коллоидного гидрата окиси магния с последующей кристаллизацией при активном участии кремнезема по схеме: $MgO + nH_2O + SiO_2 \rightarrow Mg(OH)_2 + SiO_2 \cdot (n-1)H_2O$. В-третьих, кристаллизация геля гидратированных продуктов обжига с образованием переплетенных двумерных структур, что связано с частичным восстановлением серпентиноподобной структуры по схеме: $x[3MgO \cdot 2SiO_2] + nH_2O \rightarrow y[MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O] + 3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ [84].

Наличие вяжущих свойств у обезвоженного серпентинита связано с образованием при нагреве промежуточных продуктов, активность которых объясняется переходом иона магния при дегидратации минерала из шестерной в нестабильную, не свойственную этому сравнительно большому иону, четверную координацию [85]. Таким образом, при обезвоживании серпентинита решетка полностью не разрушается, а лишь отдает основное количество воды за счет координированных ОН-ионов; соответственно понижается и координация магния в бруситовом слое.

В соответствии с этим проявление вяжущих свойств заключается в обратной гидратации промежуточных продуктов. Сущность процессов, протекающих при твердении, заключается в кристаллохимической диспергации зерен цемента под действием ОН-ионов среды на частицы коллоидных размеров, структурообразовании на их основе и кристаллизационном срастании образовавшихся агрегатов. Композиция, полученная при замешивании термоактивированного серпентина с водой, сначала схватывается, а затем твердеет. Твердение продолжается как на воздухе, так и в воде.

В патенте [86] описан способ изготовления материала из гидравлического серпентинитового цемента, где серпентиновую породу обжигали с последующим помолом. В 1953 году Мчедлов-Петросян О. П. запатентовал способ улучшения свойств серпентинового вяжущего за счет предварительного измельчения материала перед обжигом [87]. Серпентинитовый цемент, по данным О.П. Мчедлова-Петросяна, обладает следующими свойствами [82]:

1. Образцы из серпентинитового цемента на 5-10% легче образцов из портландцемента.

2. При увеличении дисперсности порошка прочность образцов растет.

3. Длительное выдерживание цемента на воздухе снижает его прочность на 30-50% при хранении в течение месяца.

4. Цемент обладает большей прочностью при твердении во влажных условиях, чем при твердении на воздухе.

5. Прочность цемента возрастает при твердении в растворах хлоридов и сульфатов магния.

6. Водопотребность серпентинитового цемента лишь незначительно превышает таковую для портландцемента. Количество воды, необходимое для получения теста нормальной густоты, зависит от режима обжига и тонкости помола.

7. Усадка серпентинитового цемента при твердении теста на воздухе составляет 0,7-1%. При твердении во влажной среде цементное тесто дает усадку менее 0,1%.

8. Серпентинитовый цемент обладает значительной когезией и малой адгезией по отношению к песку, что характерно для цементов с малым коллоидообразованием. Мерой борьбы с этим недостатком будет, очевидно использование не инертных, а активных заполнителей, рациональное же использование нового вяжущего – это изготовление из него строительных деталей с коллоидообразующими добавками или малым количеством заполнителя.

9. Серпентинитовый цемент обладает высоким сцеплением с металлической поверхностью и низким тепловыделением. Пропарка не оказала заметного

влияния на прочность образцов. Положительное влияние на рост прочности оказывает предварительный прогрев (2 часа при 400-500°C) и предварительная выдержка в воде.

Гидросиликаты из группы серпентинов при прокаливании при оптимальной температуре приобретают вяжущие свойства. Затворенные водой они способны твердеть в нормальных влажных условиях. Однако результаты, полученные разными исследователями, не идентичны. Главные противоречия относятся к температуре обжига и прочности материалов на серпентинитовом цементе. По мнению Макарова В.Н. [88] эти расхождения обусловлены следующими причинами:

1. Исследователи работали не с чистыми минералами, а с продуктами, состоящими в основном из серпентиновых минералов, но и содержащих примеси. Состав минералов-примесей в разных случаях существенно отличается.

2. Серпентиновые минералы, как правило, более детально не диагностировались. В то же время известно, что многие свойства отдельных представителей группы серпентина существенным образом зависят от специфических черт кристаллической решетки минерала.

3. Не контролировалось агрегатное состояние серпентиновых минералов, степень упорядоченности кристаллической структуры, хотя эти факторы тоже оказывают существенное влияние на физические свойства серпентиновых минералов.

1.3.2 Получение гранулированных материалов с использованием турболопастных смесителей-грануляторов

Под гранулированием принято понимать процесс придания твердофазным порошкообразным продуктам определенной (требуемой) формы и, как следствие, необходимых потребительских свойств [89, 90]. Практический опыт показывает, что гранулированные порошки являются более сыпучими, лучше формуются и не слеживаются в бункерах [91]. Гранулирование порошкообразных материалов в присутствии связующего вещества широко применяется на предприятиях

химической, пищевой, фармацевтической, металлургической промышленности и на предприятиях сельскохозяйственного профиля. Гранулирование тонкодисперсных материалов с участием жидкой фазы осуществляют в шнековых, дисковых, тарельчатых и барабанных аппаратах и в аппаратах с перемешивающими устройствами (механические смесители с лопастными мешалками) [92]. Во всех случаях образование и рост гранул происходит благодаря увлажнению отдельных частиц порошка, приводящее к агломерации и коагуляции частиц при их соприкосновении друг с другом.

Гранулирование является многостадийным процессом, в котором реализуется несколько механизмов роста гранул. Начинается процесс со стадии нуклеации, когда отдельные частицы образуют первые мелкие, очень пористые частицы [93]. Стадия нуклеации характеризуется быстрым ростом гранул и небольшой продолжительностью процесса [94].

После нуклеации начинается стадия коалесценции. Она характеризуется медленным ростом гранул, большая часть гранул формируется именно на этой стадии. Коалесценция продолжается до тех пор, пока гранулы сохраняют способность изменять форму, т.е. деформироваться, при этом они не слишком велики. Гранулы непрерывно уплотняются внешними силами с образованием дополнительного количества связующего [95].

После того, как гранулы достаточно увеличились в размере и стали жесткими, начинается следующая стадия – рост шарика. На этой стадии рост гранулы происходит за счет дробления, истирания и наслоения. Дробление и наслоение – это механизм роста, при котором более мелкие гранулы разрушаются при столкновении друг с другом, со стенкой или с перемешивающим оборудованием; остатки измельченных гранул затем налипают на неповрежденные гранулы [96]. В результате в процессе формирования гранул мелкие частицы налипают на поверхность более крупных зерен. Данный механизм формирования гранул может наблюдаться при совместном присутствии крупных гранул и мелких частиц, которые могут представлять собой либо

появляющиеся в результате дробления и истирания обломки гранул, либо первичный порошок, дополнительно подаваемый в систему.

В общем виде процесс гранулирования можно разделить на следующие технологические стадии: 1) формирование гранул, их окатывание и уплотнение – стадия гранулирования, 2) нанесение поверхностного опудривающего слоя – стадия опудривания [97]. Добавление сухого порошка на стадии опудривания снижает влажность готовых гранул и улучшает их форму [92]. Первая стадия предусматривает подачу жидкого компонента, необходимого для образования связующего, на второй стадии добавляется сухой порошок исходного материала.

Существенное влияние на процесс гранулообразования оказывает содержание жидкой фазы, благодаря которой проявляются адгезионные, капиллярные и поверхностные силы, удерживающие частицы на поверхности гранулы. При формировании гранул в результате агломерации частиц порошка кроме физико-химических свойств исходных компонентов и влажности смеси большое значение имеет интенсивность перемешивания, которая зависит прежде всего от скорости вращения аппарата, а также от степени заполнения и угла наклона аппарата, соотношения жидкой и твердой фаз и т.д. Данные параметры определяют в конечном итоге качественные (плотность, прочность и т.д.) и количественные (производительность) характеристики процесса [98].

Гранулирование шихт, характеризующихся ярко выраженной способностью к самопроизвольной агрегации при влажности более 20% по исходному сырью, рационально осуществлять методом окатывания в скоростном динамическом режиме [99]. Такой режим реализуется в турболопастном грануляторе.

Применение турболопастных смесителей-грануляторов обеспечивает высокую скорость процесса перемешивания и гранулирования материала, что позволяет использовать меньшее количество жидких связующих по сравнению, например, с гранулированием в псевдооживленном слое, а также выполнить гранулирование очень когезионного материала [100, 101].

В турболопастном смесителе-грануляторе возможно регулирование гранулометрического состава получаемого продукта за счет изменения скорости

вращения лопастей. Сложное турбулентное движение материала обеспечивает активное перемешивание компонентов и равномерное распределение влажности во всем объеме порошка. При помощи лопастей крупные гранулы разбиваются на более мелкие, размером до 5 мм, а уплотнение гранул достигается за счет ударов о лопасти и стенку гранулятора [102]. Конструкционные особенности турболопастного смесителя-гранулятора способствуют интенсификации всех стадий процесса гранулирования, что предопределило выбор данного аппарата для гранулирования щелочного магнезиально-силикатного реагента на основе серпентиновых минералов.

С целью получения гранулированного материала заданного фракционного состава для каждого вида сырья следует подбирать скорость вращения ротора гранулятора, варьировать продолжительность гранулирования и влажность порошка. Подбирать режим гранулирования необходимо с целью увеличения производительности, снижения энергоемкости процесса, а также улучшения качества готового продукта.

1.4 Очистка промышленных стоков

1.4.1 Технологии удаления тяжелых металлов из промышленных сточных вод

В настоящее время антропогенное и техногенное воздействие на окружающую среду становится наиболее значимой проблемой не только в России, но и во всем мире [103-108]. Развитие промышленности, увеличение количества автотранспортных средств, использование воды на нужды сельского хозяйства приводят к повышенному загрязнению гидросферы. Большие объемы ядовитых веществ, таких как тяжелые металлы, фармацевтические препараты, пестициды, красители, поверхностно-активные вещества и т.д., являются причиной серьезного загрязнения водных ресурсов. Всего в Российской Федерации в среднем ежегодно используется 61...62,1 км³ свежей воды, в том числе из поверхностных источников – 48,2...49,4 км³, подземных – 7,7...8 км³, морской воды – 5,0...5,1 км³ [109, 110]. В структуре использования водных

ресурсов на долю сельского хозяйства приходится около 19%, на долю промышленности – 59 %, на жилищно-коммунальное хозяйство и прочие услуги – 22% [111-113]. Объем сбрасываемых сточных вод является значительным и составляет 51,3 млрд м³, в том числе загрязненных 46,0 млрд м³ [114].

Попадание поллютантов в организм человека вызывает нарушение нормального функционирования систем организма и может привести к заболеваниям или даже гибели [115-119]. Главная опасность загрязнения тяжелыми металлами заключается не в явном отравлении, а в том, что они способны постепенно накапливаться в почве и водных экосистемах и служат причиной разрушения исходного природного комплекса: уничтожению растительности, нарушению почвенного покрова, исчезновению животных и микроорганизмов. По сравнению с другими видами нарушений (эрозией, уплотнением, засолением и др.), химическое загрязнение почвы и воды – самая опасная причина их деградации [120].

Ужесточение требований к качеству отработанных стоков диктует поиск эффективных способов удаления широкого спектра тяжелых металлов [121]. Разработка высокоэффективных методов очистки водных ресурсов, содержащих тяжелые металлы, особенно промышленных сточных вод, стала ключевым вопросом в области охраны водной среды.

В течение нескольких десятилетий тяжелые металлы удалялись из промышленных стоков традиционными методами обработки: химическим осаждением, флотацией, ионным обменом, флокуляцией, коагуляцией, сорбционными методами и электрокоагуляцией. В процессе химического осаждения катионы металлов, подлежащие удалению, связываются в малорастворимые соединения. В зависимости от pH среды и произведения растворимости степень очистки составляет 50-80%. Наряду с достоинствами данного способа (доступность реагентов и быстрота процесса) следует отметить недостаток – образование большого объема шламов и необходимость их утилизации [122].

Эффективным методом очистки загрязненных вод является флотация. Метод подразумевает использование в качестве флотореагентов-собирателей ионогенных гетерополярных поверхностно-активных веществ для гидрофобизации поверхности и образования прочных связей с катионами металлов [123]. Преимуществами флотационной очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов являются универсальность, простота операций, высокая производительность и экономичность [124]. В результате флотационной очистки происходит загрязнение окружающей среды труднорастворимыми ПАВ, для удаления которых необходима доочистка [3].

С помощью ионного обмена можно реализовать практически любую глубину очистки сточных вод. Способ позволяет очистить раствор до ПДК, что дает возможность использовать очищенную воду в системах оборотного водоснабжения и производственных процессах. Основным недостатком способа – высокая стоимость ионообменных смол [125].

Методы флокуляции и коагуляции основаны на снижении коллоидной стабильности очищаемых производственных стоков. Осаждение взвешенных частиц происходит в результате реакции между реагентом-коагулянтом и частицами примесей, что приводит к образованию хлопьев, осаждающихся и увлекающих за собой диспергированные частицы. Широко применяемыми в промышленности реагентами являются соли алюминия и железа – сульфат алюминия и хлорид железа $Al_2(SO_4)_3$ и $FeCl_3$ [126]. Однако у коагулянтов есть и серьезные недостатки: эффективность очистки зависит от содержания органических веществ, мутности и цветности обрабатываемой воды. Очищение возможно при образовании коллоидной системы с развитой поверхностью; соли алюминия являются сильным нейротоксикантом, поэтому необходимо контролировать концентрацию ионов алюминия в очищенной воде [127]. Внедрение флокулянтов помогает ускорять процесс очистки воды коагуляцией и улучшает качественные характеристики очищенной воды по цветности, мутности [128].

К преимуществам сорбционного метода относится высокая эффективность очистки. Методом сорбции извлекают из сточных вод ценные растворенные вещества, которые в дальнейшем утилизируют, а очищенные сточные воды используют в системах оборотного водоснабжения. Сорбционную очистку рекомендуют для сточных вод, насыщенных органическими соединениями, слабыми электролитами, неэлектролитами. В качестве сорбентов используют разнообразные пористые материалы как искусственного, так и природного происхождения [129].

Очистка сточной воды электрокоагуляцией основана на электролизе с использованием металлических (стальных, алюминиевых) электродов, подвергающихся электролитическому растворению. К недостаткам следует отнести большие затраты электроэнергии и металлов (алюминия и железа), высокие выходы по току, необходимость предварительной очистки сточных вод от грубодисперсных примесей [130, 131].

Наиболее часто используется метод осаждения. Например, авторы работы [132] для очистки водных растворов от меди, цинка и свинца ($C_{исх} = 100$ мг/л) применяли в качестве реагентов-осадителей известь, кальцинированную соду и сульфид натрия. При использовании всех трех реагентов степень очистки растворов от меди и цинка составила 99,99%. Максимальное осаждение свинца наблюдалось при использовании сульфида натрия, степень очистки раствора составила 99,75%, при использовании извести и кальцинированной соды – 76,14% и 97,78% соответственно.

Использование для очистки сточных вод дорогостоящих реагентов и сорбентов предполагает выполнение операций регенерации или захоронения, что значительно удорожает процессы очистки [4]. Кроме того, применение такого традиционного метода осаждения металлов, как известкование, часто является временным решением, поскольку приводит к образованию вторичных отходов, состоящих из малорастворимых соединений металлов и гипса [133].

На многих производствах образуются крупнотоннажные промышленные отходы, которые ввиду особенности своих физико-химических свойств могут

быть использованы в водоочистке с достаточно высокой эффективностью. Кроме того, они не нуждаются в регенерации ввиду их дешевизны, а осадки, полученные при этом, могут быть в дальнейшем утилизированы при изготовлении полезной продукции. Поэтому разработка способов очистки сточных вод от тяжелых металлов с использованием отходов производств является актуальной задачей [5]. Серпентинсодержащие отходы горнодобывающей промышленности могут рассматриваться в качестве перспективных реагентов для удаления металлов из высокозагрязненных сточных вод.

1.4.2 Использование серпентинов для очистки техногенных вод от тяжелых металлов

Эффективный материал для удаления металлов из загрязненных водных объектов получают путем модификации поверхности, механической и термической активации серпентинов.

Серпентин с нанесенными на поверхность частицами железа можно использовать в качестве адсорбционного материала. Полученная модифицированная форма магнитного адсорбента была успешно применена для удаления шестивалентного хрома Cr(VI) и других тяжелых металлов и органических загрязнителей [134].

Чтобы решить проблему высоких концентраций фтора, железа и марганца в подземных водах, можно использовать кальцинированный серпентин. Было проанализировано влияние дозы кальцинированного серпентина, времени реакции, pH и температуры на эффективность удаления F^- , Fe^{2+} и Mn^{2+} . При использовании 3 г/л модифицированного серпентина для обработки проб воды, содержащей, мг/л: F^- 5, Fe^{2+} 20 и Mn^{2+} 5 (pH 6, температура реакции 35°C и время 150 мин) степень очистки растворов составила 94,3, 99,0, 98,9% соответственно. После пяти циклов регенерации кальцинированный серпентин все еще может сохранять хорошие свойства по удалению фтора, железа и марганца [135].

Серпентин легко преобразуется в неупорядоченное состояние в процессе механохимической активации, что позволяет MgO из серпентина легко

выщелачиваться в раствор, способствуя увеличению значения pH. Данный процесс приводит к осаждению металлов, а также позволяет селективно удалить Cu(II) из раствора, содержащего другие металлы, такие как Mn(II), Zn(II), Ni(II) и Cd(II) [136]. Процесс очистки загрязненных вод от меди с использованием механически активированного серпентина можно условно разбить на две стадии: 1) первоначальное быстрое сорбционно-гидролитическое осаждение меди с образованием гидратированных основных сульфатов меди за счет обменных реакций с катионами магния серпентина, сопряженных с гидролизом; 2) последующее медленное снижение содержания меди в растворе за счет сорбционных процессов, связанных, предположительно, с образованием гидросиликатов меди(II) [137].

При использовании механически активированного серпентина можно добиться эффективного разделения ионов Zn(II) и Cd(II) в смешанном растворе. Путем корректировки интенсивности измельчения, температуры реакции, дозировки серпентина и видов солей, были определены оптимальные условия и достигнута 92% степень разделения ионов Zn(II) и Cd(II) [138].

Термическая обработка серпентина при температуре 650–700°C приводит к тому, что кристаллическая решетка минерала теряет гидроксильную воду без образования новых соединений. Растворение магниального компонента способствует нейтрализации раствора и осаждению соединений металлов различного состава. Например, термически активированный серпентин обладает хорошими показателями адсорбционной емкости и сродством к Cd^{2+} . Осадки, образовавшиеся в результате очистки растворов, состояли из CdCO_3 и $\text{Cd}(\text{OH})_2$ [6]. Серпентин, активированный при 700°C, обладал максимальной адсорбционной способностью к Pb^{2+} . Повышение pH раствора, вызванное гидролизом серпентина, является основным фактором, влияющим на адсорбцию свинца. Структура серпентина существенно не изменялась в процессе адсорбции, а Pb^{2+} адсорбировался на поверхности серпентина в виде $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ [7].

Известен способ очистки воды открытых водоемов от металлов, в котором в качестве реагента использован предварительно термоактивированный серпентиновый

продукт с содержанием серпентиновых минералов 80-95% [139]. Цветные металлы и железо, взаимодействуя с реагентом, образуют силикаты, устойчивые в гипергенных условиях, что препятствует вторичному загрязнению.

В работе [140] показано, что термоактивированные хвосты обогащения медно-никелевых руд, которые на 60% состоят из серпентинов, являются перспективным материалом для создания искусственных геохимических барьеров. В результате модельных экспериментов содержание осажденного на барьере никеля возросло по сравнению с исходным содержанием в хвостах в 12, меди – в 28 раз.

Смесь серпентина и карбонатитов (кальцит и доломит) представляет собой перспективный геохимический барьер для осаждения меди [141]. В результате длительного взаимодействия минералов с раствором сульфата меди происходит образование новых фаз: основных сульфатов – познякита (брошантита) и слоистых гидросиликатов типа хлорита. За время эксперимента на барьере осаждалось 99,8% металла. Среднее содержание меди в материале 1,16%.

В работе [142] смесь серпентина и карбонатитов (кальцит и доломит) использовали для фильтрации через слой минералов сульфатных растворов никеля и меди. В результате были получены богатые концентраты никеля и меди (более 10%). Остаточные концентрации металлов в растворе не превышали ПДК для рыбохозяйственных водоемов.

Серпентин является перспективным материалом для получения из него щелочного реагента, который можно использовать для селективного извлечения металлов из поликомпонентных техногенных растворов.

1.5 Гидротехногенные ресурсы медноколчеданных месторождений на примере ПАО «Гайский ГОК»

Примером глубокой трансформации природной среды с образованием техногенных комплексов является территория размещения объектов ПАО «Гайский ГОК» – основной сырьевой базы Уральской горно-металлургической компании – крупнейшего производителя меди в России. Основным видом

деятельности ПАО «Гайский ГОК» является добыча, переработка и обогащение медно-цинковых руд [143]. Руда Гайского месторождения кроме меди содержит в промышленных концентрациях цинк, свинец, серу, золото, серебро, а также содержит кадмий, селен, теллур, галлий, висмут и др. [144]. Хвостохранилище Гайского ГОКа введено в эксплуатацию в 1966 году, представляет собой намывное сооружение косогорного типа [145]. Общая площадь хвостохранилища составляет приблизительно 190 га, ёмкость на максимальной отметке гребня 52,5 млн. м³ [146].

На Гайском месторождении, где переход от рудных залежей к пустой породе происходит постепенно, накопление сульфидов в отвалах является неизбежным. Пирит и другие сульфидные минералы (халькопирит, сфалерит, кварц и полевой шпат) окисляются в отвалах и хвостохранилищах под влиянием аэрации, атмосферных осадков, солнечной радиации, образуют сульфатные соединения, которые, мигрируя, оседают в почве, поверхностных и подземных водах [147]. Выход хвостов в зависимости от содержания металлов в руде составляет 80-85% от объема перерабатываемой руды.

Некондиционные руды с низким содержанием Cu и Zn направлялись в отдельные отвалы, под которыми воды техногенного горизонта являются наиболее кислыми (рН 2) и чрезвычайно агрессивными [148, 149]. Образование значительных объемов (до 40 тыс. м³/сут) загрязненных вод позволяет рассматривать их как техногенные гидроминеральные ресурсы, вовлечение которых в переработку увеличит минерально-сырьевую базу и позволит наиболее полно использовать природные ресурсы. Сброс неочищенных техногенных стоков на земную поверхность приводит к накоплению в окружающих водных объектах тяжелых металлов, таких как медь, цинк, железо, марганец, кадмий, никель и др., многие из которых обладают кумулятивным действием, а также токсичными, эмбриотропными и мутагенными свойствами [150, 151]. Значительное количество загрязненных вод обуславливают высокую техногенную нагрузку на природную среду. В работе, выполненной при участии специалистов компании «УГМК-холдинг», отмечается, что запасы гидроминерального сырья, образованного в

результате деятельности горно-обогатительных предприятий, сопоставимы по отдельным элементам с известными месторождениями твердых полезных ископаемых [152, 153].

Мероприятия, направленные на аккумуляцию кислых минерализованных вод в прудах накопителях, способствовали локализации загрязнения [148], однако не смогли решить проблемы загрязнения объектов гидросферы [154].

Проведенный анализ работы очистных сооружений действующих ГОКов показал, что наибольшие технические трудности связаны с обработкой шахтных и подотвальных вод, что обусловлено рядом причин [155].

1. Количество образующихся шахтных и подотвальных вод может достигать 1000 м³/ч и более. Указанные сточные воды образуются круглосуточно и независимо от сезона, при этом концентрации загрязняющих веществ в этих стоках изменяются в широких пределах в зависимости от климатических факторов и от горизонта, с которого происходит их откачка.

2. Шахтные и подотвальные воды являются высокоминерализованными, содержат свободную серную кислоту, соединения тяжелых металлов (железа, меди, цинка), сульфаты, а также другие специфические примеси [156]. При этом традиционная схема нейтрализации смеси шахтных и подотвальных вод известковым молоком, реализованная на большинстве ГОКов, не позволяет получить очищенную воду, пригодную для сброса в водный объект.

3. Использование воды после очистных сооружений (станций нейтрализации) в производственном водоснабжении затруднено из-за ее высокой минерализации, незначительных потребностей ГОКов в свежей технической воде, а также удаленностью очистных сооружений ГОКов от других крупных водопотребителей, например, металлургических предприятий [157, 158].

Поиск новых путей реализации процесса очистки подоотвальных вод с попутным извлечением металлов в качестве целевого продукта позволит не только снизить техногенную нагрузку на окружающую среду, но и получить осадки, которые в дальнейшем могут быть утилизированы при изготовлении полезной продукции.

Выводы к главе 1

В литературном обзоре рассмотрены вопросы, связанные с особенностями состава и структуры серпентиновых минералов. Кристаллографические и морфологические характеристики, обусловленные различными способами взаимного расположения двух главных структурных элементов (тетраэдрический и бруситовый слои), позволяют выделить три основные модификации серпентинов – антигорит, хризотил и лизардит.

Структура серпентинов оказывает значительное влияние на разрушение кристаллических решеток минералов при термической обработке. Энергия активации дегидроксилирования увеличивается в ряду хризотил – лизардит – антигорит. У серпентинов с высоким содержанием железа при обжиге происходит изменение цветовых характеристик. По цвету можно определить степень активации серпентиновых минералов. Для интерпретации цветовых характеристик можно использовать три цветовые модели – RGB, CIELAB и HSB.

Термоактивированные серпентиновые минералы обладают вяжущими свойствами, которые обусловлены наличием активной магнезиально-силикатной фазы, ее гидратация приводит к твердению вяжущего. Рассмотрены процессы (нуклеация, коалесценция, рост шарика), которые наблюдаются при гранулировании материалов. Для материалов, способных к самопроизвольному агрегированию при влажности более 20%, целесообразно использовать турболопастные смесители-грануляторы.

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

2 МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристики объектов исследования

2.1.1 Исходные серпентинсодержащие материалы

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

Халиловская площадь расположена в Гайском районе Оренбургской области. Район достаточно хорошо освоен, с развитой сетью автодорог, железнодорожных путей, линий ЛЭП, с населенными пунктами (пос. Халилово, Новорудный и др.). В 30 км от Халиловской площади находится действующая обогатительная фабрика металлургического комплекса в г. Гай.

Халиловская площадь включает одноименный массив серпентинитов, наложенные и прилегающие к нему депрессионные кайнозойские структуры. Халиловский серпентинитовый массив занимает площадь до 260 км² [159], массив является звеном огромной цепи гипербазитовых интрузий, вытянутых узкой полосой вдоль границы Уралтауского антиклинория с зеленокаменным синклином [160, 161]. Месторождение относится к группе ультраосновных горных пород (ультрабазитов), подгруппе дунита-перидотита-пироксена [162]. Продуктом гидротермального изменения ультраосновных пород является серпентинитомагнезит, основным рудообразующим минералом которого является хризотил ($Mg_6[Si_4O_{10}(OH)_2]OH_6$). Доля серпентина в руде составляет 55-90 %, сопутствующими компонентами являются карбонаты – доломит (10-14 %) и магнезит (5-40 %) [163, 164]

Партия Халиловского серпентинитомагнезита в количестве 120 кг изготовлена на предприятии ОАО «Оренбургский магнезит» и передана для проведения испытаний.

Хабозерское месторождение оливинитов расположено в Мурманской области. Горно-геологические условия благоприятствуют открытому способу разработки. Запасы Хабозерского месторождения 9692,4 тыс. т безрудных оливинитов. Годовой выпуск продукции 100 тыс. т может быть обеспечен добычей 216 тыс. т руды. [165].

Серпентин Хабозерского месторождения представлен сунгулитом и получен методом тяжелосредной сепарации на полупромышленной установке с использованием тяжелосредного конусного сепаратора [166]. На разработанный способ обогащения получен патент РФ [167].

Ковдорский щелочно-ультраосновной массив один из наиболее ярких представителей в семействе аналогичных комплексов Карело-Кольского региона. В пределах массива обнаружено несколько месторождений, которые имеют промышленное значение [168]. ООО «Ковдорслюда», до недавнего времени, являлся основным в России и одним из немногих в мире производителей вермикулита и флогопита. Предприятие осуществляло добычу открытым способом и переработку флогопитовых, вермикулитовых руд и кварц-полевошпатового сырья [169]. В настоящее время ООО «Ковдорслюда» не осуществляет разработку Ковдорского месторождения. Склад вермикулит-сунгулитовых отходов, который был сформирован при разработке открытым способом флогопитового месторождения, занимает площадь 74200 м² [170].

Образец серпентина Ковдорского месторождения представлен сугнулитом, который был выделен из геологических образцов вручную.

Печенгское рудное поле сложено туфогенно-осадочными и вулканогенно-осадочными породами четвертой (Пильгуярвинской) толщи печенгской серии и прорывающими их интрузиями ультраосновных-основных пород, относящихся к габбро-пироксенит-перидотитовой (верлитовой) формации. Сульфидные медно-никелевые руды приурочены к ультраосновным породам, представленным в основном серпентинитами. В рудном поле установлено более 300 массивов ультраосновных пород, в 15 из них присутствует промышленное оруденение [171].

Антигорит с включениями хризотила выделен из хвостов обогащения сульфидных медно-никелевых руд комбината "Печенганикель". Хвосты обогащения составляют от 85 до 95 % по массе от исходного сырья. Средний состав хвостов определяется типом переработанных руд и колеблется в пределах мас. %: серпентиновые минералы 60,0-90,0; тальк 0,3-20,0; кальцит, доломит 0,1-5,0; оливины, пироксены, амфиболы 0,2-20,0; магнетит 5,0-15,0; пирротин, пирит, пентландит, халькопирит 1,0-3,0.

Минеральный и химический состав серпентинов приведен в таблице 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Минеральный состав серпентинитов

Разновидность серпентинового минерала	Маркировка	Название серпентинита	Минеральный состав серпентинита, мас. %
Антигорит	АС	Печенгское месторождение	Антигорит ~ 100
Серпентинито-магнезит	СМ	Халиловское месторождение	Ортохризотил 85, магнезит 10, доломит 5
Хризотил	ХС	Халиловское месторождение	Хризотил ~ 100
Лизардит	СХ	Хабозерское месторождение	Лизардит 89,5, форстерит 1,5, доломит 7,6, эгирин кальциевый 1,3
	СК	Ковдорское месторождение	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 2.2 – Химический состав серпентинов

Маркировка	MgO	SiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	H ₂ O	Примеси	Сумма
АС	36	40,7	5,7	2,2	0,3	2,2	11,8	0,18	99,08
СМ	40,6	30,9	1,3	6,4	1,3	1,4	15,8	2,3	100
ХС	36,3	36,1	1,1	5,4	1,5	1,8	14,6	3,2	100
СХ	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

2.1.2 Подотвальные воды Гайского ГОКа

В качестве загрязненных водных объектов использовали модельные растворы и натурные подотвальные воды Гайского ГОКа. В таблице 2.3

приведены результаты обзорного (полуколичественного) анализа пробы подотвальных вод Гайского ГОКа.

Таблица 2.3 – Результаты обзорного (полуколичественного) анализа пробы подотвальных вод Гайского ГОКа, мг/л

Макрокомпоненты	Петрогенные	Na	K	Ca	Mg	Si				
		190	8	4	1257	33				
	Тяжелые металлы	Fe	Al	Cu	Zn	Co	Ni	Mn	Ti	Cr
		2297	1795	578	431	8	4	126	2	2,5
Высокотоксичные (яды)		As	Cd	Be	Pb	Bi	Tl			
		2,7	2,7	0,05	0,002	0,0002	0,0002			
Микрокомпоненты	Редкоземельные элементы	Y	Ce	Nd	Gd	Dy	La	Sm	Yb	Pr
		3,0	1,2	0,9	0,4	0,4	0,3	0,3	0,19	0,17
		Eu	Ho	Tb	Tm	Lu				
		0,09	0,08	0,06	0,03	0,03				
	Радиоактивные	U	Th							
		0,26	0,08							
	Драгоценные металлы, платиноиды	Au	Ag	Ir	Pt					
		0,03	0,005	0,005	0,0004					
	Переходные металлы	Zr	V	Mo	Re	Hf	W			
		5,24	0,19	0,06	0,04	0,003	0,0001			
	Щелочные и щелочнозем. металлы	Sr	Li	Rb	Cs					
		0,9	0,7	0,002	0,0006					
	Металлоиды	As	B	Te	Ge	Sb				
		2,7	0,10	0,05	0,01	0,002				
Неметаллы	Se									
	0,5									

Примечание: концентрация (г/л) Cl^- 0,18, NO_3^- 0,20, SO_4^{2-} 23,42

Закономерности осаждения металлов из высококонцентрированных вод Гайского ГОКа гранулированным серпентиновым реагентом изучали с применением модельного раствора, для приготовления которого использовали следующие реактивы: алюминий сернокислый 18-водный 95%, (ч); железо (III) сернокислое водное 75%, (ч); коагулянт сыпучий KEMIRA марки FERIX-3 в гранулах, (тех.), цинк сернокислый 7-водный, (чда); медь (II) сернокислая 5-водная, (чда), никель (II) сернокислый 7-водный, (ч); кислота серная жидкая на 1000 мл раствора (10 ампул/упак), (0,1 н). Содержание металлов в модельном растворе представлено в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Содержание металлов в модельном растворе подотвальных вод Гайского ГОКа, г/л

Металлы	Fe	Al	Cu	Zn	Ni
Содержание	5	2	0,5	0,5	0,05

2.2 Методы и методики исследования

2.2.1 Измельчение и обжиг серпентинов

Измельчение серпентинов проводили в шаровой мельнице МБЛ и фарфоровой шаровой мельнице при массовом отношении материала и мелющих тел 1:3 по массе. Время измельчения от 1 до 6 часов в зависимости от заданной крупности материала.

Термообработку серпентиновых образцов проводили в муфельной печи Nabertherm, модель L9/S (Германия). Материал (50 г) рассыпали тонким слоем на металлический противень и помещали в печь, нагретую до заданной температуры. Продолжительность обжига 20 минут. Обожжённый материал выгружался в кварцевую чашу, где остывал в воздушной атмосфере.

Для реализации обжига в условиях, приближенных к промышленным, использовали лабораторную вращающуюся печь (ЛВП), которая была разработана, изготовлена и смонтирована в ИХТРЭМС КНЦ РАН. Обжиг в ЛВП проводили при следующих условиях: скорость вращения обжиговой камеры 40-50 об/мин, угол наклона печи 30°, производительность за 9 часов работы – 20-23 кг. Температуру варьировали в диапазоне 300-950°C путем изменения силы тока в электрической обмотке печи, условия термообработки контролировали термопарой, конец которой помещали в середину зоны обжига. В течение всего периода работы печи обожжённый материал ссыпался в контейнер, где находился до полного остывания.

Методика взаимодействия серпентинов с парами воды. Отдельные навески термоактивированных серпентинов в условиях свободного доступа воздуха помещали в специализированные помещения при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха 95 и 75 %. Через заданное время выдержки определяли активность материала и величину потерь при прокаливании при 1000°C .

2.2.2 Методы контроля качества термоактивированных серпентинов

Методика определения активности (или щелочности) образцов серпентинита основана на ацидиметрическом титровании растворимых силикатов, которое позволяет определить суммарную щелочность раствора, т.е. содержание в нем свободной щелочи, силикатов и карбонатов. [172, 173]. Активность определяли следующим образом. Навеску материала (250 мг) помещали в 0,02 N раствор хлористоводородной кислоты (объем 250 мл). Первые три часа суспензию встряхивали на перемешивающем устройстве ПЭ-6410М (Россия, АОЗТ «ЭКРОС»), общая продолжительность взаимодействия составляла одни сутки. За это время происходила частичная нейтрализация раствора кислоты. Затем суспензию отфильтровывали через бумажный фильтр (синяя лента) и избыток кислоты в растворе титровали 0,01 N раствором Na_2CO_3 (в качестве индикатора использовали метиловый красный). Кислотонейтрализующая способность термоактивированных серпентинов рассчитывалась как разница между исходным и оставшимся количеством кислоты [174].

Метод измерения цветовых характеристик образцов серпентинов. Цифровые изображения образцов получали на оптическом микроскопе OSL-528 (OSEELANG, Китай), который был совмещен с фотоаппаратом Canon 600D (CANON INC, Китай). Цветопередачу калибровали относительно цветовой мишени.

Корректная цветовая оцифровка исследуемых объектов требует, чтобы передача цвета камерой производилась в одинаковых условиях освещения. В тех же условиях освещения снимали цветовую мишень, по которой производили настройку цветового профиля камеры. Полученный цветовой профиль фотокамеры использовали для коррекции цифровых снимков образцов. Графическую обработку проводили с помощью пакета программ Adobe Photoshop CS.

Цветовую характеристику материалов по моделям RGB и CIELAB определяли путем усреднения результатов, полученных для трех снимков образца, сделанных в различных участках материала.

Для получения среднего отображения цвета для каждого снимка в программе «Adobe Photoshop СС» был применен фильтр «Размытие-среднее». Используемый фильтр определяет среднее значение каждого из каналов RGB на изображении и присваивает его всей площади изображения. Затем производили коррекцию «баланса белого» относительно снимка белой бумаги, выполненного в тех же условиях. Такая коррекция позволяет получить изображение с цветом наиболее похожим на реальный цвет, который легко воспринимается человеческим глазом. Информацию о цифровых характеристиках цвета (RGB и Lab) получали при помощи панели «палитра цветов». Условные название цвета и цветовой код HEX образцов определяли по цветовой модели RGB [175].

Цветовое различие (ΔE) рассчитывали по формуле 2.1, утверждённой Международной комиссией по освещению (МКО):

$$\Delta E(\text{Lab}) = ((\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2)^{1/2}, \quad (2.1)$$

где различие ΔL – по светлоте между двумя образцами, Δa – по оси «красный (+a) – зеленый (-a)»; Δb – по оси «желтый (+b) – синий (-b)».

Визуальную оценку цвета проводили при источнике освещения D65 (стандартный дневной свет) в трёхкратной повторности. На предметное стекло насыпали по 1 г образцов, предназначенных для сравнения, прижимали покровным стеклом, определяли наличие или отсутствие визуальной границы между порошками.

2.2.3 Методы гранулирования и определения физических свойств гранул


Методика определения прочности при сжатии образцов кубической формы. Прочностные характеристики вяжущей композиции на основе термоактивированных серпентинитов определяли по методике с применением образцов кубической формы с размером ребра 1,41 мм. Затворяли образцы водой, при смешении с которой образуется пластичная масса наподобие глины. Водопотребность порошков для получения пластичной массы зависела от

модификации серпентинов и степени помола материала и составила В/Т от 0,37 до 0,44 мл/г, что соответствует условиям нормальной густоты цементного теста. Отформованные образцы твердели при температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$ в течение заданного времени в разных условиях: в воде и на воздухе при относительной влажности 90-95% и 70%.

Прочность образцов кубической формы определяли при помощи прессы ПГМ-100МГ4А (ООО «Специальное конструкторское бюро Стройприбор», Челябинск).

Гранулирование серпентина на смесителе грануляторе ТЛ-020. Для получения гранулированного серпентина использован турболопастный смеситель-гранулятор типа ТЛ-020 производства ООО «Держинсктехномаш» (Россия). Технические характеристики данной модели (таблица 2.5) дают возможность отрабатывать технологии гранулирования и набирать опытные партии материалов.

Таблица 2.5 – Технические характеристики смесителя-гранулятора типа ТЛ-020

Внешний вид	Технические характеристики	
	Номинальное напряжение сети, В	380
	Режим работы	Периодический
	Диаметр камеры, мм	200
	Масса, кг	125
	Длина, мм	600
	Ширина, мм	500
	Высота, мм	870
	Частота вращения ротора, об/мин	до 3000
	Мощность привода ротора, кВт	1,5
	Величина разовой загрузки, л	1,0-1,5
Загрузка/выгрузка	Ручная	
Максимальная разовая загрузка, кг	5	

Диапазон использования гранулятора достаточно широк – от приготовления простых сухих смесей до сложных красящих композиций; от введения жидких и пастообразных корректирующих добавок в керамическую порошковую основу с разрушением комков до влажной грануляции. Можно производить реверсивный процесс в режиме гранулирование – дробление, что особенно важно при работе с

ограниченным количеством продукта или в случае высокой стоимости исходного материала [176]. Основным узлом гранулятора является высокооборотный смесительный ротор с регулируемой частотой вращения, помещенный в наклонный вращающийся корпус. Сложное турбулентное движение материала обеспечивает кратковременность процесса, продолжительность гранулирования составляет от нескольких секунд до 1-5 мин. Гранулы обычно имеют шарообразную форму.

Гранулы можно получать в узком диапазоне размеров ($d = d_{\text{ср}} \pm 0,4$ мм) с выходом товарной фракции до 80%. Количество загружаемого материала и длительность процесса зависит от свойств продукта [177].

Порошок термоактивированного серпентина загружали в смеситель-гранулятор в количестве 1,2 л (1 кг). До начала процесса гранулирования с целью подавления пылеобразования порошок увлажняли водой в количестве 250 мл/кг. Полученную сыпучую увлажненную массу помещали в чашу смесителя и начинали процесс гранулирования. Скорость ротора при проведении процесса гранулирования и опудривания, а также количество добавляемого порошка при опудривании изменяли в зависимости от целей экспериментов. В процессе гранулирования через пневматический ручной распыскиватель вводилось дополнительно необходимое количество жидкого связующего (воды). При достижении удовлетворительного размера гранул частоту вращения ротора уменьшали и производили опудривание материала.

Продолжительность гранулирования составляла около 5 мин. После каждого опыта материал выгружали на поддон и сушили в условиях лабораторного помещения при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Методика определения прочности образцов сферической формы. Метод определения прочности гранулированного материала предусматривает возможность приложения нагрузки к слою гранул. В качестве характеристики прочности использовали такой показатель, как доля неразрушенных гранул m , %. Разрушенными считали гранулы с размером менее 1 мм. Использование данной методики позволяет сравнивать образцы между собой.

Методика предусматривает два варианта подачи нагрузки на материал. Согласно первому варианту к слою гранул прикладывали давление, соответствующее условию разрушения образцов, изготовленных из теста нормальной плотности на основе исходного материала и воды в виде кубиков с ребром 1,41 см. Их прочность при сжатии через год твердения на воздухе составила 3,0 МПа. Во втором варианте показатель прочности определяли при нескольких дискретных значениях нагрузки, превышающих 3,0 МПа.

Определение прочности проводили с использованием гидравлического пресса мощностью 15 т (Россия, Москва). В стальной цилиндр с внутренним диаметром 41 ± 1 мм со съемным дном и плунжером с таким же диаметром помещали навеску гранул, которая подбиралась таким образом, чтобы высота слоя соответствовала внутреннему диаметру цилиндра. Стальной цилиндр заполняли полученными гранулами, вставляли пуансон, затем цилиндр помещали на нижнюю плиту пресса и давали нагрузку.

Механическая прочность на истираемость гранул. Механическую прочность на истирание гранул проводили по ГОСТ 3956-76 (Силикагель технический) [178]. Истираемость гранул определяли в водной среде после предварительного насыщения гранул водой. Навески по 100 г помещали в колбы вместимостью 250 см^3 с пробками и наливали в них по 150 см^3 дистиллированной воды. Колбы плотно закрывали и помещали на 24 ч во встряхивающий аппарат (135 встряхиваний в минуту). После завершения встряхивания содержимое сосудов перенесли в фарфоровые чаши, выпарили воду и высушили при 105°C . Истираемость гранул оценивали по потере массы образцов.

Водопоглощение гранулированного серпентина. Водопоглощение определяли по методу полного погружения согласно ГОСТ 17177-94 [179]. Сущность метода заключается в помещении в воду образцов так, чтобы слой воды над поверхностью был 2-3 см, и выдерживали в течение 24 часов. Водопоглощение определяли по формуле 2.2:

$$W = \frac{m_1 - m}{m} 100, \quad (2.2)$$

где W – водопоглощение, %; m_1 – масса образца после пребывания в воде, г; m – масса образца до погружения в воду, г.

Максимальная влагоудерживающая способность почвенных образцов. Максимальную влагоудерживающую способность определяли согласно ГОСТ 32632-2014 [180]. Навеску материала в количестве 5 г отбирали при помощи пробоотборной трубки, после чего нижнюю часть трубки закрывали отрезком влажной фильтровальной бумаги и помещали ее на решетку в воду. Трубку постепенно погружали в воду до тех пор, пока уровень воды не становился выше уровня исследуемого материала. После заполнения водой трубку поднимали и давали воде стечь в течение 3-х часов в атмосфере с относительной влажностью 100%. Затем образец взвешивали, высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105°C и повторно определяли массу. Влагоудерживающую способность рассчитывали по формуле 2.3:

$$BC \text{ (в \% от сухой массы)} = \frac{S-T-D}{D} 100, \quad (2.3)$$

где S – масса насыщенного образца + масса трубки + масса фильтровальной бумаги;

T – масса трубки + масса фильтровальной бумаги;

D – масса высушенного образца.

Определение насыпной плотности гранулированного серпентина. Насыпную плотность образцов определяли согласно методике, описанной в ГОСТ 19440-94 [181], при помощи воронки и мерного цилиндра объемом 0,2 или 1 л. Для испытаний под воронкой устанавливали заранее взвешенный мерный цилиндр. С помощью воронки наполняли цилиндр гранулированным серпентином с избытком, металлической линейкой срезали от середины в обе стороны излишек материала вровень с краями цилиндра. При этом не допускали уплотнения материала. Затем цилиндр с материалом взвешивали с точностью до 0,05 г. Расчет насыпной плотности материала производили по формуле 2.4.:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (2.4)$$

где m – масса испытуемых гранул серпентина в емкости, г; V – объем мерного цилиндра, см³.

Испытание повторяли не менее трех раз и вычисляли конечный результат как среднее арифметическое трех определений с точностью до 0,01 г/см³.

2.2.4 Физико-химические методы исследования

Рентгенографические исследования выполнены с использованием рентгеновского дифрактометра D2 PHASER производства компании Bruker AXS GmbH (Германия), обработка дифрактограмм – с использованием программного обеспечения DIFFRAC.EVA; на приборе Shimadzu XRD-6000 с CuK α излучением. Сканирование проводилось с шагом 0,02° (2 Θ), время пребывания составляло 1 с. Фазы определялись с помощью программы PDF-4+2021 с использованием интегрированного программного обеспечения ICDD для обработки данных.

Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре фирмы WISSEL в режиме постоянных ускорений. Температура измерений 300°К. Источник для измерений –Co⁵⁷ в матрице родия (Rh) активностью 10 мКи (милликюри). Для калибровки шкалы скоростей использовался поглотитель из металлического железа толщиной 15 мкм. Изомерный химический сдвиг (IS) приводится относительно α -Fe.

Дифференциально-термический анализ был проведен на приборе STA409 PC Luxx NETZSCH (Германия) измерения проводились в токе воздуха (скорость потока 100 мл/мин). Использовались платиновые или корундовые тигли, скорость нагрева 5, 10, 15°С/мин. Разделение пиков выполняли с помощью программ NETZSCH-TA 4.8.2 и TRIOS TA Instruments 4.5.0.42498.

Определение *микроструктурных характеристик* и состояние поверхности образцов серпентина проводили с использованием цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420 (Германия). Для определения элементного состава поверхности гранул серпентина использован

рентгеноспектральный микрозондовый анализ (РМА), выполненный при помощи энергодисперсионной микрозондовой приставки INCA Energy 400 фирмы OXFORD Instruments к растровому электронному микроскопу LEO 420 фирмы Zeiss.

Оптические спектры поглощения записывались на стандартизированном спектрофотометре МСФУ-К (Россия) в интервале длин волн 400-800 нм с шагом 1 нм. Для объективного измерения и описания окраски использована методика расчета координат цветности по международной колориметрической системе XYZ. Все колориметрические результаты по интерпретации оптических спектров поглощения минералов были вынесены на стандартный цветовой треугольник международной комиссии по освещению (МКО-1964). Колориметрические параметры исследуемых минералов по международной системе CIE Lab рассчитывались с использованием специализированной программы «Спектр».

Для измерения значения *pH* использовали анализатор жидкости рН-метр-иономер модели «ЭКСПЕРТ-001» (ООО «Эконикс-Эксперт», Москва) с электродом стеклянным лабораторным ЭСЛ-63-07СР и электродом вспомогательным лабораторным хлорсеребряным ЭВЛ-1М3.1 (РУП «Гомельский завод измерительных приборов», Республика Беларусь, Гомель).

Анализ химического состава растворов. Исходные растворы и растворы после взаимодействия с реагентом анализировали на квадрупольном масс-спектрометре с индукционно связанной плазмой ELAN-9000 DRC-e (Parkin Elmer, США), на атомно-абсорбционном спектрометре "Квант-2А" фирмы "Кортек" и на приборе AAnalyst 400.

Удельная поверхность и гранулометрический состав серпентинов определяли методом адсорбции азота. Гранулометрический анализ выполнен на анализаторе частиц серии LS13320 (Beckman Coulter) методом лазерной дифрактометрии в сочетании с технологией PIDS (регистрация дифференциальной интенсивности поляризованного света).

Термодинамическое моделирование проводилось с помощью пакета программ «HCh» (HydroChemistry) с использованием банка термодинамической

информации UNITHERM при заданных условиях (температура 20°C, давление 1 атм) [182, 183].

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

2.2.5 Методы исследования, использованные при разработке способов утилизации отработанного магнезиально-силикатного реагента

Методика измерения pH. Навески почвы и почвосмесей в количестве 5 г помещали в 50 мл дистиллированной воды. Через 1 ч, 24 ч, 3 сут и 7 сут контролировали pH суспензий. Для измерения значения pH использовали анализатор жидкости pH-метр-иономер модели «ЭКСПЕРТ-001» с электродом стеклянным лабораторным ЭСЛ-63-07СР и электродом вспомогательным лабораторным хлорсеребряным ЭВЛ-1МЗ.1. Через 7 суток взаимодействия суспензию фильтровали, а полученный раствор анализировали.

Фракционный состав тяжелых металлов в техногенно загрязненной почве определен с помощью методов последовательного фракционирования тяжелых металлов с выделением водорастворимой, подвижной, связанной органическим веществом, связанной с гидроксидами Fe и Mn. Условноваловое содержание компонентов определено путем обработки раствором 1 н HNO₃ [184-186].

Кривые основной гидрофизической характеристики (ОГХ) получены методом равновесного центрифугирования [187] с аппроксимацией влажности и потенциала почвенной влаги по уравнению Ван Генухтена [188].

Фитотестирование проводили по стандартному протоколу (ISO 11269-2, 2012). Для фитотестирования использовались тест-культуры – овес обыкновенный (*Avena sativa* L.) и клевер луговой (*Trifolium pratense* L.). Тест-параметры – длина и масса надземных органов растений. Эксперименты проводились в трех повторностях, результаты обрабатывались статистически ($p < 0,95$).

Для пеносиликата плотность определялась в соответствии с ГОСТ 9758-2012 [189]. Среднюю плотность зерен (гранул) в кварцевом песке определяют как

отношение массы зерна к объему вытесненного им песка. Каждое зерно взвешивают на лабораторных весах с точностью до 0,01 г. Фарфоровый тигель объемом, в три-четыре раза превышающим объем зерна, заполняют песком, прокаленным при температуре 900-1000°С. Излишек песка снимают металлической линейкой. Около 3/4 объема песка отсыпают из тигля на лист бумаги. Испытуемое зерно помещают в тигель на оставшийся слой песка и засыпают песком с листа бумаги. Излишек песка снимают металлической линейкой на лист бумаги и определяют его объем в мерном стеклянном цилиндре вместимостью 10 см³. Встряхивание тигля и цилиндра не допускается. Объем зерна определяют по объему песка, вытесненного зерном.

Среднюю плотность определяли в кварцевом песке ρ , г/см³, рассчитывали по формуле 2.5:

$$\rho_{cp} = \frac{m}{V}, \quad (2.5)$$

где m – масса зерна (гранулы), г; V – объем зерна, см³. За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение результатов параллельных испытаний десяти зерен.

Определение теплопроводности и подготовка образцов к испытанию осуществлялась в соответствии с ГОСТ 7076-99 [190]. Для определения коэффициента теплопроводности использовался электронный измеритель теплопроводности ИТП-МГ 4 (Россия).

Определение прочности образцов пеносиликата проводили по ГОСТ 17177-94 [179]. Прочность при сжатии ($R_{сж}$) образцов в виде цилиндра вычисляли по формуле 2.6:

$$R_{сж} = \frac{P_{к}}{S}, \quad (2.6)$$

где $P_{к}$ – разрушающая нагрузка; S – площадь круга, см².

Выводы к главе 2

В главе представлены характеристики используемых в работе серпентиновых минералов и техногенно-загрязненной воды Гайского ГОКа. Исследования были выполнены на современном оборудовании, которое имеет высокий класс точности, а также с применением апробированных методик, что обеспечивает их достоверность и подлинность. Методы, описанные в данной главе, позволяют изучить процессы, происходящие при термической обработке и гидратации серпентинов, получить гранулированный продукт и исследовать процесс осаждения металлов из высококонцентрированных кислых растворов, а также изучить возможность утилизации отработанного магнезиально-силикатного реагента путем внесения его в качестве мелиоранта к техногенно-загрязненной почве и в качестве добавки к шихте для получения теплоизоляционных материалов.

3 МЕТОД ЭКСПРЕСС-КОНТРОЛЯ ОБЖИГА СЕРПЕНТИНОВ С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЖЕЛЕЗА

3.1 Влияние температуры обжига на фазовый состав и активность образцов серпентина

3.1.1 Изменение минерального состава термоактивированных образцов серпентинитов по результатам рентгенофазового анализа

В качестве материала для изучения изменения цветовых характеристик при обжиге использовали серпентинитомагнезит (образцы СМ), обожжённый в лабораторной вращающейся печи (ЛВП), и мономинеральный образец хризотила (образцы ХС), термообработанный в муфельной печи.

При термической обработке серпентина происходит разрушение кристаллической решетки минерала и образование вторичных минеральных фаз [191], что было зафиксировано рентгенофазовым анализом (рисунок 3.1). При обжиге в муфельной печи образцов серии ХС по мере увеличения температуры обработки выше 500°C наблюдается уменьшение интенсивности рефлекса серпентина и увеличение – форстерита и энстатита. Следует отметить, что при 650°C рефлексы серпентина полностью исчезают (рисунок 3.1а). Результаты РФА образцов серии СМ показали, что даже при температуре более 800°C отмечаются малоинтенсивные пики исходной минеральной фазы (рисунок 3.1б). Интенсивность рефлексов форстерита при обжиге в муфельной печи начинает увеличиваться при температуре 550°C, а при обжиге в ЛВП – при температуре более 700°C.

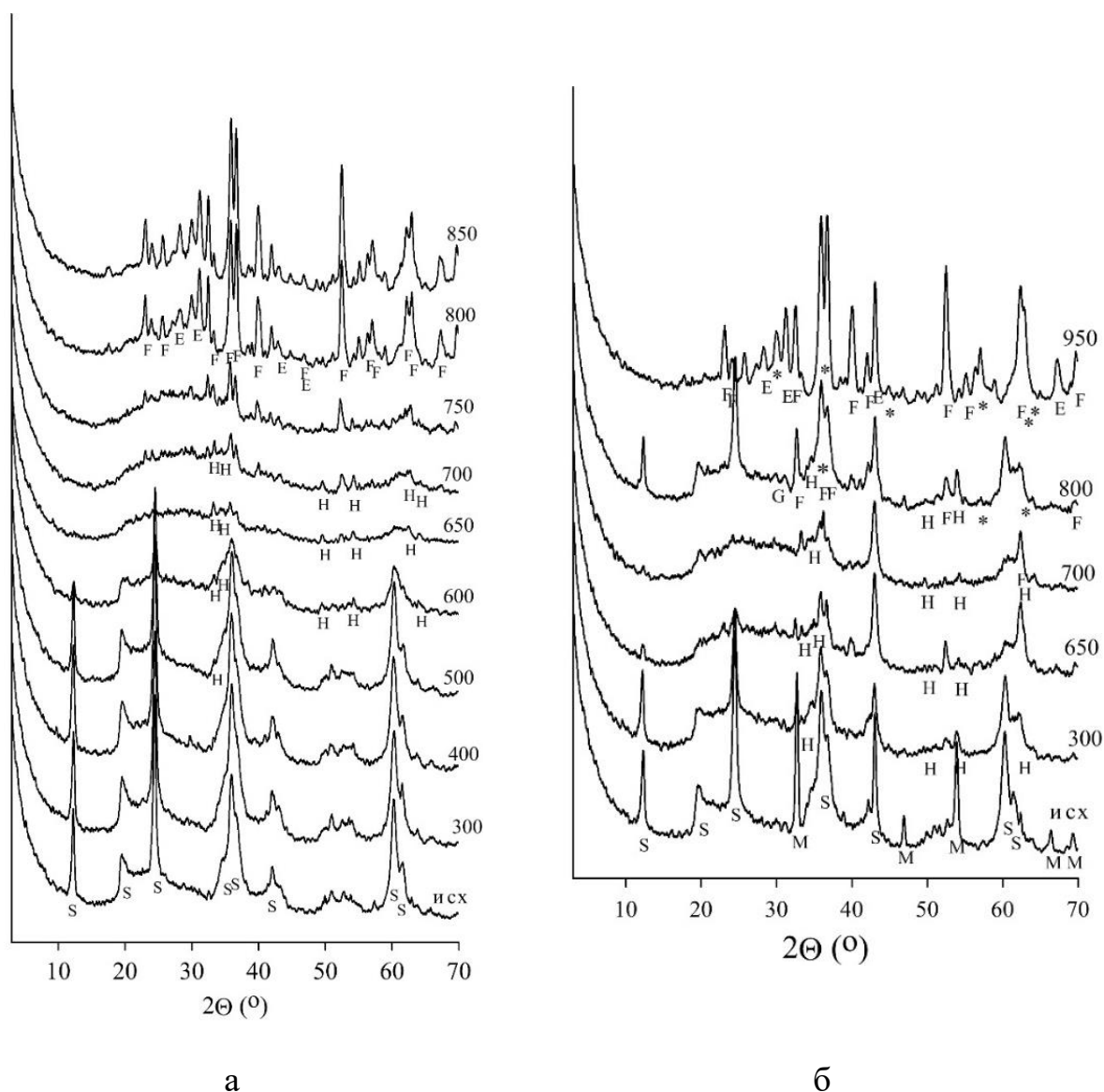


Рисунок 3.1 – Результаты рентгенофазового анализ образцов серий ХС (а) и СМ (б); S – хризотил; F – форстерит; E – энстатит; H – гематит; M – магнезит; * – магнетит

Поскольку цвет серпентина зависит как от количества примесного железа, так и от изменений, которые происходят с хромофорной примесью при обжиге, необходимо проследить трансформацию соединений железа в исследуемых образцах при повышении температуры.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в термообработанных образцах присутствует гематит (Fe_2O_3). Для образцов серии ХС по мере увеличения температуры обжига рефлексы гематита 2,696, 2,513 и 1,692 Å становятся более выраженными по сравнению с образцами серии СМ. При

увлечении температуры до 800°C в образцах серии СМ помимо рефлексов гематита появляются отражения, соответствующие магнетиту. В материале, обожжённом при 950°C, наблюдаются преимущественно рефлексы магнетита.

Как показано в работе [192], гидроксиды железа при температуре 300°C превращаются в гематит Fe_2O_3 , при температуре 650°C – в магнетит Fe_3O_4 , который при остывании в окислительных условиях вновь переходит в гематит. Появление в образцах серии СМ магнетита более вероятно по сравнению с серией ХС из-за более медленного остывания в большой массе материала (порядка нескольких килограммов) при обжиге во вращающейся печи по сравнению с охлаждением навески 70-100 г, которую подвергали обжигу в муфельной печи. Авторы работы [193] исследовали поведение хризотила в электрической трубчатой печи, оба конца которой открыты для воздуха. В серпентине, термообработанном при температуре выше 700°C, обнаружена фаза, мессбауэровские параметры которой соответствуют магнетиту (Fe_3O_4). Частицы магнетита окрашены в темно-серый цвет, что может оказать влияние на цвет образцов серии СМ.

3.1.2 Кристаллохимические характеристики железа образцов хризотила

Мёссбауэровские спектры серпентина до и после термической обработки в муфельной печи представлены на рисунке 3.2, соответствующие мессбауэровские параметры приведены в таблице 3.1. В исходном серпентине железо находится в четырех неэквивалентных окружениях. Два первых окружения относятся к немагнитным фазам и их подспектры представляют из себя дублеты. Дублет 1 указывает на то, что атомы железа находятся в состоянии Fe^{3+} , их доля около 49%. Параметры данного дублета близки к типичным параметрам Мессбауэра для железа в октаэдрической позиции серпентиновых минералов ($IS = 0,332$ мм/с, $QS = 0,629$ мм/с) [194, 195].

Дублет 2 соответствует атомам железа Fe^{2+} , их доля около 19%. В дублете 2 параметры железа характеризуются изомерным сдвигом $IS = 1,123$ мм/с и квадрупольным расщеплением $QS = 2,646$ мм/с. С этими параметрами хорошо

согласуются данные для атомов железа в октаэдрической позиции структуры серпентиновых минералов из работ Блау (IS = 1,12 мм/с, QS = 2,65 мм/с [194]) и О'Хэнли и Дьяр (IS = 1,13 мм/с, QS = 2,71 мм/с [195]).

Два оставшихся окружения по мессбауэровским параметрам соответствуют магнитноупорядоченному состоянию Fe_2O_3 . Два секстета с очень близкими параметрами указывают на наличие небольшого количества примесей других элементов. К стандартному Fe_2O_3 практически идеально подходит первый секстет. У второго секстета заниженное значение $N_{\text{эфф}}$ часто указывает на наличие примеси Al.

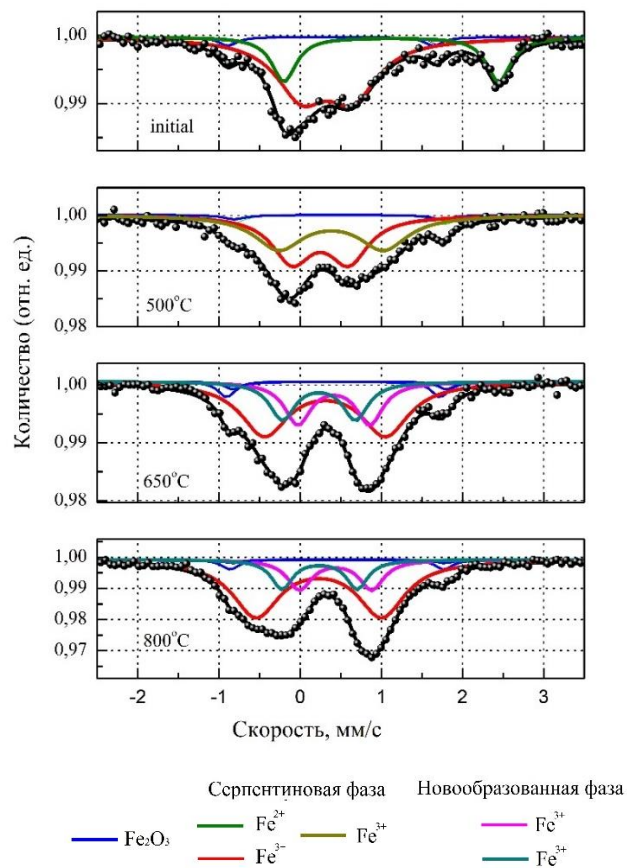


Рисунок 3.2 – Мёссбауэровские спектры исходного образца серии ХС и образцов, обожжённых при разной температуре

Таблица 3.1 – Параметры Мёссбауэровской спектроскопии образцов серии ХС

Температура, °С	Дублеты	IS (мм/с)	QS (мм/с)	%
Исходный	1	0,332+/-0,025	0,629+/-0,041	49
	2	1,123+/-0,018	2,646+/-0,036	19
500	1	0,220+/-0,030	0,867+/-0,033	51
	2	0,525+/-0,038	1,176+/-0,085	14
650	1	0,306+/-0,013	1,490+/-0,144	37

Продолжение таблицы 3.1

Температура, °С	Дублеты	IS (мм/с)	QS (мм/с)	%
650	2	0,414+/-0,061	0,887+/-0,067	16
	3	0,231+/-0,060	0,901+/-0,079	14
500	1	0,230+/-0,006	1,549+/-0,028	48
	2	0,437+/-0,025	0,891+/-0,018	13
	3	0,239+/-0,019	0,926+/-0,020	11

В образце, обожженном при 500°С, железу соответствуют два дублета, параметры которых указывают на то, что атомы железа находятся в состоянии Fe^{3+} , но в разных кристаллографических окружениях. Дублет, соответствующий двухвалентному железу, полностью исчезает (рисунок 3.2, таблица 3.1). Аналогичный результат получен в работе [193], в которой показано, что нагревание серпентина на воздухе ниже 200°С приводит к небольшому изменению в спектре Мёссбауэра, однако при температуре выше 200°С, начинается окислительный процесс Fe^{2+} , о котором можно судить по уменьшению площади дублета Fe^{2+} с соответствующим увеличением октаэдрического Fe^{3+} . Согласно [193], процесс окисления железа, входящего в структуру серпентина, заканчивается при 500°С.

Начиная с температуры обжига 650°С, которая соответствует полному исчезновению рефлексов серпентина, можно выделить три типа центров Fe^{3+} , находящихся в разных кристаллографических окружениях. Первый дублет уже первоначально присутствовал в образцах, остальные сильно искаженные дублеты появились вследствие окисления двухвалентного железа и перехода серпентина в аморфное состояние. О разупорядочивании структуры серпентина при нагревании говорит и увеличение параметра QS в первом дублете от 0,629 мм/с для не обожжённого образца до 1,549 мм/с для образца, обожженного при 800°С, в то время как параметры IS близки (0,22-0,33 мм/с).

В термообработанных образцах характеристики магнитоупорядоченной фазы (Fe_2O_3) не изменяются по сравнению с исходным серпентином. Таким образом, под воздействием температуры кристаллохимическое состояние железа изменяется только вследствие трансформации серпентинового минерала при термообработке. О данных процессах можно судить также по оптическим спектрам образцов.

3.1.3 Исследование природы цвета серпентинов методом оптической спектроскопии

Исследования кристаллохимических характеристик и природы цвета серпентина были проведены с помощью оптической абсорбционной спектроскопии. Оптические спектры исследованных образцов характеризуются интенсивной полосой поглощения в УФ области, которая относится к механизму переноса заряда $O^{2-} \rightarrow Fe^{3+}$. Окраска серпентинов обусловлена длинноволновым крылом данной полосы, которая захватывает значительную часть видимого спектра (рисунок 3.3). С увеличением температуры обжига общая доля трехвалентного железа увеличивается, поглощение в УФ области растет, что обуславливает более желтую окраску термообработанных образцов.

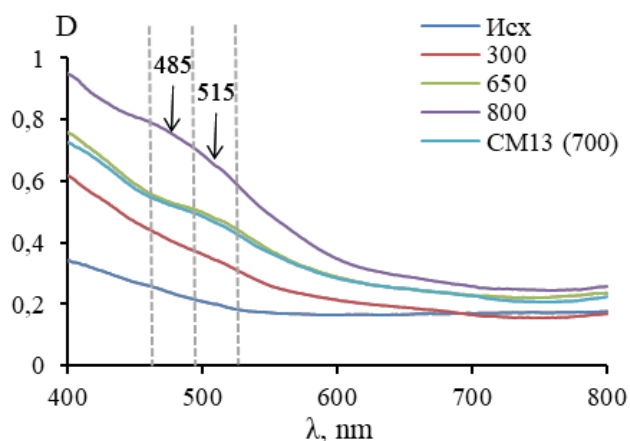


Рисунок 3.3 – Спектр оптического поглощения образцов ХС, обожжённых при разной температуре, и образца СМ13, обожженного при 700°С

Монотонное снижение оптической плотности наблюдалось в исходном образце и образце ХС, обожженном при 300°С. Для образцов серии ХС, термообработанных при 650 и 800°С, а также для образца СМ13, обожжённого при 700°С, происходило нарушение этой монотонности в области длины волны 460-525 нм. С помощью математической обработки спектров было установлено, что в этой области появились полосы с длиной волны 515 и 485 нм. В спектре образца ХС5, обожжённого при 650°С, появление линии 515 нм указывает на спин-запрещённые переходы d-d в Fe^{3+} в октаэдрической позиции в структуре

новой фазы, которая обнаруживается также методом Мёссбауэровской спектроскопии. В спектре образца ХС, обожжённого при температуре 800°C, отображается дополнительная полоса при 485 нм, что указывает на появление новой октаэдрической позиции с новыми линейными параметрами. Согласно РФА, появление данных линий может быть связано с образованием продуктов термической деструкции серпентинового минерала – аморфных соединений (при 650°C) и кристаллических соединений (при 800°C).

3.1.4 Активность серпентинов, обожженных в разных тепловых агрегатах

Изменение фазового состава отражается на активности (щелочности) образцов (рисунок 3.4). Для образцов серии ХС данный показатель увеличивается в интервале температур 500-650°C и достигает максимального значения при 650-700°C, далее при температуре обжига 750°C наблюдается незначительное снижение активности, а при 800°C – ее резкое уменьшение. Таким образом, оптимальными условиями для получения термоактивированного продукта с использованием муфельной печи является температурный интервал 650-750°C, что соответствует полученным ранее данным [174]. Следует отметить, что для образца, полученного при температуре 600°C, наблюдается резкое увеличение активности по сравнению с образцом, полученным при 550°C, что отражает начало процесса разрушения серпентина уже при 600°C.

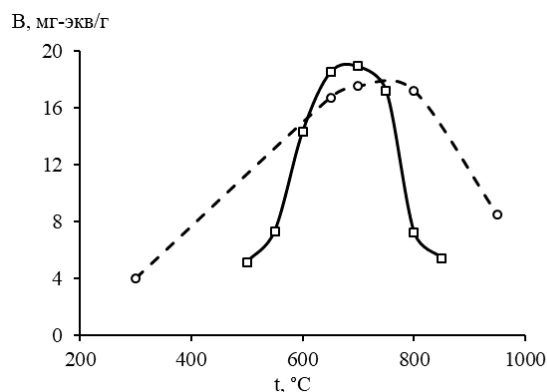


Рисунок 3.4 – Зависимость активности серпентинитомагнетита (В, мг-экв/г) образцов серии ХС (—□—) и серии СМ (--○--) от температуры обжига

Зависимость активности от температуры для образцов серии СМ несколько смещена в сторону более высоких температур обжига по сравнению с зависимостью для серии ХС. Активность образцов, полученных при температурах 650 и 700°C, для образцов серии ХС и СМ отличаются незначительно. При температуре обжига 800°C активность образца серии СМ остается на уровне максимальных показателей, в то время как для образца серии ХС резко уменьшается. Полученные результаты также наглядно свидетельствуют об отличии процессов обжига в двух тепловых агрегатах. Таким образом, анализ активности образцов термоактивированных серпентинов, полученных в различных печах, показал, что оптимальную температуру обжига следует устанавливать для каждого конкретного теплового агрегата.

В процессе обжига цвет серпентинитомагнезита изменяется, окраска порошков по мере увеличения температуры становится более темной. Данное свойство может быть использовано для быстрого контроля степени изменения исходного серпентинового минерала в активную метастабильную фазу.

Образцы разных серий с близкой величиной активности характеризуются близкими параметрами оптических спектров (рисунок 3.3, зеленая и синяя кривые). Результаты обработки оптических спектров с получением параметров цвета в цветовой модели XYZ представлены на рисунке 3.5. Соотношение интенсивности цветового тона и доминирующей длины волны для образцов серии ХС, обожженных при разной температуре, и образца СМ13, обожженного при 700°C, показало, что образцы с близкой величиной активности обладают также схожими цветовыми характеристиками, полученными путем обработки оптических спектров. Полученные данные показали взаимосвязь между активностью и оптическим спектром образцов, который, в свою очередь, определяется кристаллохимическими параметрами атомов железа в серпентине и продуктах его термообработки. Сравнение образцов по оптическим спектрам является процессом длительным и дорогим, в связи с этим приемлемым способом экспресс-контроля условий обжига серпентина является визуальное сравнение.

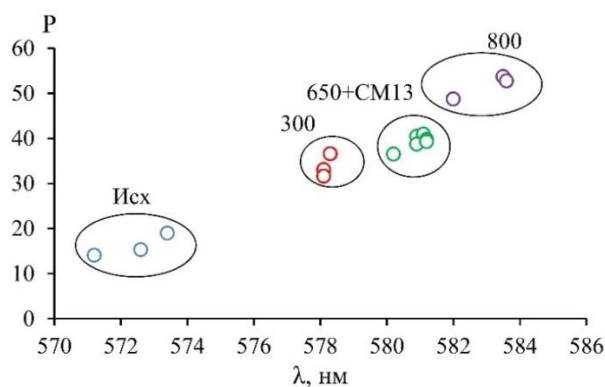


Рисунок 3.5 – Соотношение интенсивности цветового тона (Р) и доминирующей длины волны (λ) образцов ХС, обожжённых при разной температуре, и образца СМ13, обожжённого при 700°C

3.2 Визуальная оценка цвета образцов серпентинов

Внешний вид образцов серии ХС показан на рисунке 3.6. Порошок исходного серпентина представляет собой однородную массу серого цвета с отдельными включениями частиц черного цвета. У образца, полученного при температуре 500°C (ХС3), помимо изменения общей окраски порошка появляются заметные глазу островки рыжего цвета. По мере увеличения температуры обжига цвет порошка приобретает ярко рыжую окраску с включениями частиц цвета ржавчины. Частицы образцов, обожжённых в муфельной печи при 800°C (ХС8), выглядят спекшимися и пересушенными.

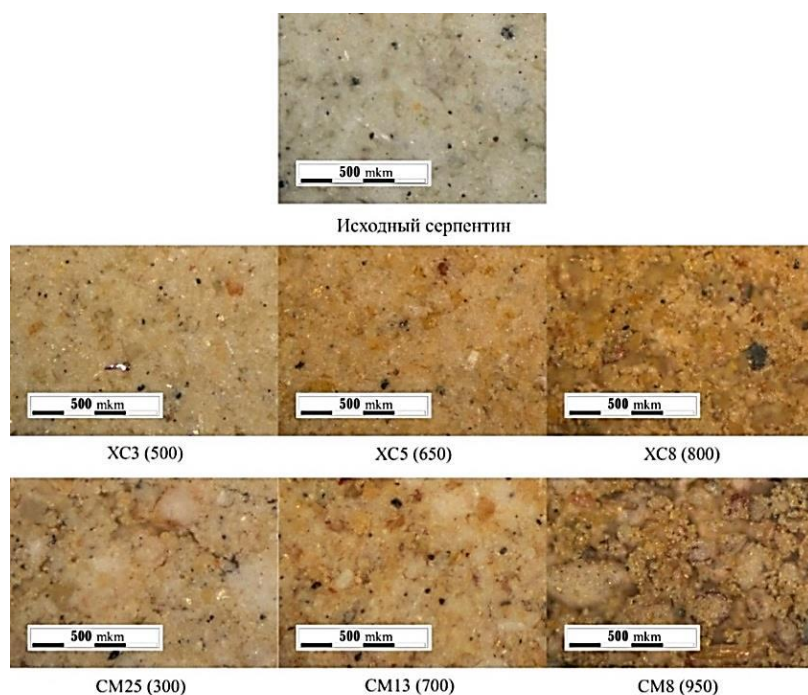


Рисунок 3.6 –

Внешний вид образцов серпентинов, полученных в лабораторной муфельной печи (ХС), и в лабораторной вращающейся печи (СМ) (в скобках указана температура обжига)

Внешний вид серпентинитомагнезита, термообработанного в ЛВП, отличается от образцов серии ХС (рисунок 3.6). Частицы образцов серии СМ выглядят более крупными. Укрупнение частиц наблюдали при обжиге серпентинов в промышленных аппаратах [196]. Увеличение размера частиц происходит за счет слипания при перемешивании материала во вращающейся температурной камере при термообработке.

В наиболее темном по цвету образце СМ8, который получен при температуре 950°C, наблюдается наличие большего количества темно-серых частиц по сравнению с другими образцами. Темные частицы, вероятнее всего, являются магнетитом; наличие данного компонента в образцах серии СМ подтверждают данные РФА (рисунок 3.1б).

3.3 Определение параметров цвета образцов термоактивированного серпентинитомагнезита с применением различных цветовых моделей

Отображение цвета, параметры цвета по моделям RGB и CIELAB, а также цветовой код НЕХ образцов серии ХС представлены в таблице 3.2.

Окраска исходного образца близка к Desert sand. После термической обработки материал изменяет свою окраску и в зависимости от температуры приобретает различные тона оранжевого цвета. Для образцов, обожженных при температурах от 300 до 500°C, практически не наблюдается изменение окраски, цвет образцов приближен к Pale gold. При температурах обжига 650, 700°C порошок серпентинитомагнезита имеет также одинаковую окраску, в этой области температур цвет близок к Indian yellow. Дальнейшее повышение температуры до 750°C приводит к окрашиванию материала в цвет Persian orange. При максимальной температуре обжига (900°C) цвет серпентинитомагнезита соответствовал University of California gold.

Сравнение цвета материалов по названию позволяет выделить две группы образцов – (1) полученные в области температур 300-500°C и (2) 650-700°C. Однако название может соответствовать группе цветов по различным моделям, что затрудняет точную идентификацию цвета образца. В то же время, цветовые

модели RGB и HEX не дают возможности численно отобразить степень сходства и различия между окраской образцов. Такую возможность дает модель CIELAB, а именно параметр цветового различия ΔE .

Таблица 3.2 – Колористические характеристики серии ХС

Маркировка	В, мг-экв/г	Температура обжига и отображение цвета, °С	Название цвета и код HEX	Цветовая модель RGB			Цветовая модель CIELAB			
				R	G	B	L	a	b	ΔE
XC0	-	Исходный	Desert sand #E0D0A3	224	208	163	85	3	26	-
XC1	-	300	Pale gold #EBC9E93	235	206	147	86	8	36	11,2
XC2	-	400	Pale gold #E7C378	231	195	120	82	11	47	12,1
XC3	5,1	500	Pale gold #E5C177	229	193	119	82	11	46	1,0
XC4	14,3	600	Earth yellow #DEAF63	222	175	99	77	17	51	9,3
XC5	18,5	650	Indian yellow #D8A251	216	162	81	73	21	56	7,5
XC6	18,9	700	Indian yellow #D5A253	213	162	83	73	20	54	2,2
XC7	17,2	750	Persian orange #D59E54	213	158	84	72	22	53	2,4
XC8	7,2	800	Satin sheen gold #CA9442	202	148	66	68	22	58	6,4
XC9	5,4	900	University of California gold #BF8A34	191	138	52	64	22	60	4,5

В таблице 3.3 представлены усредненные характеристики цвета образцов серии ХС в системе CIELab. Для соседних пар образцов были посчитаны цветовые различия ΔE , на основании которых может быть дана объективная характеристика цветовым показателям материала и установлена возможность различить цвет человеческому глазу. Полученные результаты соотнесены с активностью образцов.

По совокупности полученных данных образцы можно разделить на три группы. К первой группе относятся образцы, температура обжига которых менее 650°C, ко второй группе – образцы с максимальной активностью, полученные в

интервале температур 650-750°C, и к третьей – обожженные при температуре выше 750°C. Образцы второй группы, полученные в оптимальных условиях, не различимы между собой как по показателю активности, так и по цвету (ΔE 2,2-2,4). При отклонении от оптимальных условий термообработки в область температур ниже (недожог) или выше (пережог) оптимальных значений цветовое различие увеличивается до значений ΔE 7,5 между образцами ХС4 (600°C) и ХС5 (650°C) и ΔE 6,4 между образцами ХС7 (750°C) и ХС8 (800°C). Таким образом, на основании визуального восприятия цвета образцов можно определить условия обжига образцов серпентинитомагнезита.

Особенности обжига серпентинитомагнезита в ЛВП отражаются на окраске полученных образцов, они существенно отличаются по цвету от образцов серии ХС. Отображения и названия цветов образцов опытной серии представлены в таблице 3.3. Образцы СМ13 (700°C), СМ18 (650°C) и СМ15 (800°C) имеют одинаковую окраску – Fawen, цвет порошка СМ8 (950°C) можно описать как Café au lait. Данные таблиц 3.2 и 3.3 показывают, что практически не наблюдается совпадений при описании цвета образцов серии СМ и серии ХС по цветовой модели RGB.

Таблица 3.3 – Колористические характеристики образцов серии СМ

Маркировка	В, мг-экв/г	Температура обжига и отображение цвета, °C	Название цвета и код HEX	Цветовая модель RGB			Цветовая модель CIELAB			
				R	G	B	L	a	b	ΔE
СМ25	4,0	300	Peach-orange #EDD095	237	208	149	86	8	35	-
СМ18	16,7	650	Fawen #DAAF73	218	175	115	76	16	41	14
СМ13	17,5	700	Fawen #D8AD71	216	173	113	76	15	41	1
СМ15	17,2	800	Fawen #D5B173	213	177	115	75	12	39	4
СМ8	8,5	950	Café au lait #B2874B	178	135	75	62	17	44	15

Для образцов серии СМ рассчитаны значения цветового различия. Цвет образцов СМ18 (650°C) и СМ13 (700°C) зрительно не отличим, величина ΔE 1.

Образцы SM13 (700°C) и SM15 (800°C) также невозможно отличить друг от друга (ΔE 4), в то время как цветовое различие для пар образцов SM25 (300°C), SM18 (650°C) и SM15 (800°C), SM8 (950°C) составляет величины 14 и 15 соответственно.

Таким образом, согласно данным для образцов серии SM, область температур 650-800°C является оптимальной для проведения термоактивации в лабораторной вращающейся печи. В этой области температур практически не наблюдается изменение окраски материала, в то время как отклонение температуры обжига от оптимальных значений приводит к изменению цвета, что может быть достоверно установлено визуальным способом.

Параметрами цвета в цветовой модели HSB являются яркость, насыщенность, цветовой тон. При увеличении температуры обжига параметр, характеризующий цветовой тон, сначала уменьшается, а затем, при температуре выше 750°C, наблюдается тенденция к его увеличению (рисунок 3.7а). С увеличением температуры насыщенность цвета образцов серии ХС увеличивается, в то время как яркость уменьшается (рисунок 3.7б). Для образцов серии SM наблюдается та же тенденция, однако числовые значения насыщенности цвета ниже, чем у образцов ХС. Меньшие значения насыщенности для образцов серии SM по сравнению с образцами серии ХС, т.е. приближение цвета образцов SM к нейтральному серому, отражают более высокое содержание в них частиц темно-серого цвета.

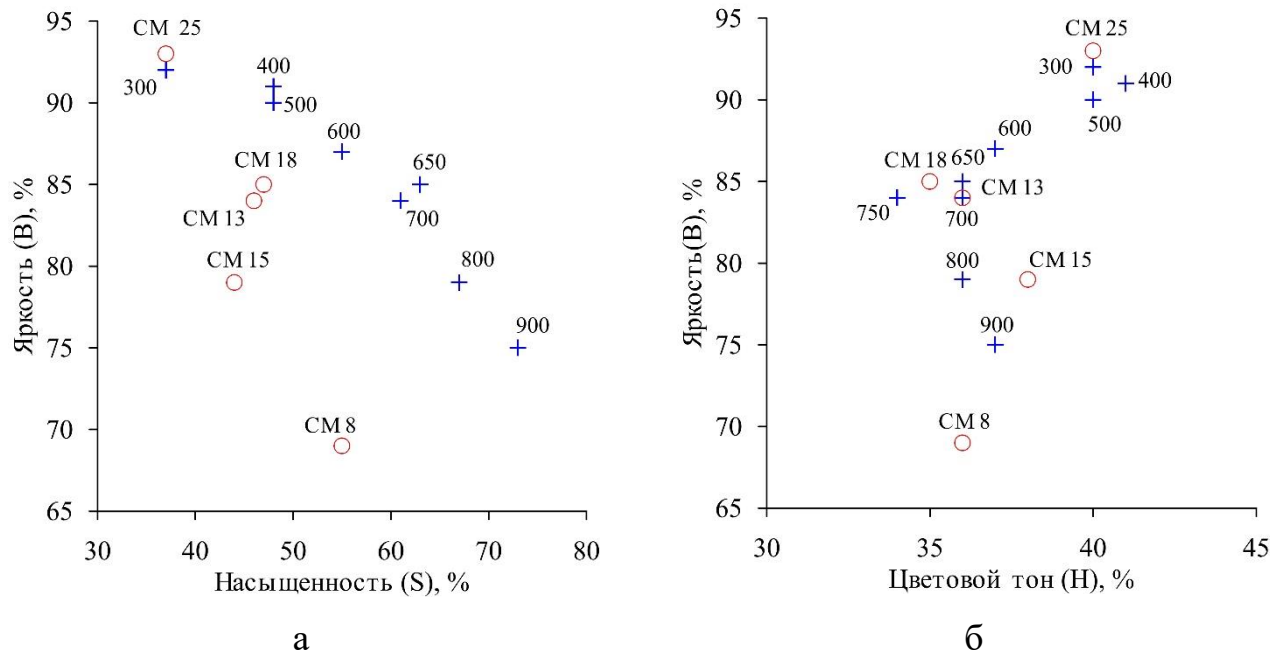


Рисунок 3.7 – Значения параметров цветовой модели HSB яркость (Brightness), насыщенность (Saturation) и цветовой тон (Hue) образцов XC (+) и CM (o)

3.4 Экспресс-метод визуальной оценки цвета серпентина

Применение модели HSB позволило выявить причину отличия образцов двух серий по цвету – высокое содержание серых частиц в продуктах обжига, полученных в лабораторной вращающейся печи, по сравнению с образцами из муфельной печи. С применением моделей RGB и CIELAB показано, что для каждой серии образцы с одинаковой степенью активации по цвету не отличаются. Данные о значении параметра цветовой тон, который рассчитан с использованием модели CIELAB, свидетельствуют о том, что образцы, которые отличаются по степени активации от материала, полученного в оптимальных условиях, можно определить визуально по цвету. Полученные результаты позволяют предложить следующий алгоритм контроля режима обжига серпентинитомagnesита.

Необходимо получить набор образцов, изменяя технологические параметры работы печи. Так, например, для электрической лабораторной вращающейся печи такими параметрами являются напряжение, подаваемое на электрическую обмотку, и скорость вращения печи. На основании данных об активности образцов необходимо определить оптимальный интервал изменения параметров,

при которых может быть получен материал с максимальной активностью, который будет использован в качестве эталонного образца.

Практический опыт осуществления технологического обжига показал, что поддержание выбранных параметров работы печи является недостаточным из-за неконтролируемого изменения условий теплопередачи от нагретых поверхностей печи к обжигаемому материалу. Соответствие параметров обжига оптимальным условиям следует периодически контролировать по наиболее объективному показателю – свойствам полученного материала.

Основной характеристикой термообработанного серпентина является активность, которая коррелирует с его цветом. В качестве метода экспресс-контроля режима обжига целесообразно использовать визуальное сравнение цвета получаемого материала с эталонным образцом.

В качестве примера такого сравнения на рисунке 3.8 приведены фотографии образцов опытной серии. Образец СМ13 (700°С) выбран в качестве эталонного. Между СМ13 (700°С) и СМ18 (650°С) нет видимой границы, а с между СМ25 (300°С) и СМ8 (950°С) граница видна хорошо. Дальнейший алгоритм может быть следующим: поскольку СМ18 (650°С) светлее эталонного СМ13 (700°С), следует увеличить температуру обжига; СМ8 (950°С) темнее СМ13 (700°С), значит температуру обжига необходимо уменьшить. Анализ цвета образцов выполняется в течение примерно одной минуты, что позволяет оперативно корректировать условия обжига.

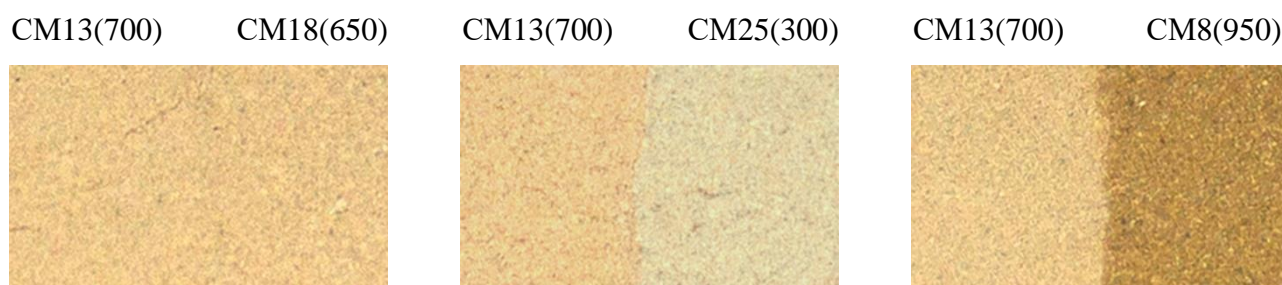


Рисунок 3.8 – Сравнение образцов серии СМ по цвету, в скобках указана температура обжига

Выводы к главе 3

Исследовано влияние температуры обработки на состав и оптические характеристики продуктов термической деструкции серпентинового минерала хризотила с высоким содержанием железа. Использование комплекса методов – РФА, Мёссбауэровской и оптической спектроскопии – позволило установить, что на цвет термообработанных образцов оказывает влияние изменение кристаллохимических характеристик железа, входящего в структуру серпентинового минерала. В свою очередь кристаллохимические характеристики железа в составе серпентинового минерала определяются фазовым составом продуктов термолиза серпентинов. Фазовый состав термосерпентина влияет на его активность при взаимодействии с кислыми растворами. Непосредственная связь между оптическими характеристиками термообработанного серпентина и его активностью дает возможность использовать цвет получаемого материала для контроля процесса обжига серпентинов с высоким уровнем содержания железа.

В главе систематизированы результаты измерения цвета образцов серпентинита с высоким содержанием железа, полученных при разной температуре обжига в двух тепловых агрегатах – муфельной печи (серия ХС) и лабораторной электрической вращающейся печи (серия СМ). Исследования выполнены с целью обоснования способа контроля условий обжига, а также свойств термосерпентина, путем визуальной оценки цвета получаемого продукта. Используются три цветовые модели – RGB, CIELAB, HSB.

С помощью характеристики «цветовое отличие» (модель CIELAB) показано, что при обжиге в оптимальном интервале температур не происходит изменения окраски серпентинитомagnesита, при этом образцы имеют близкие значения активности. При отклонении режима обжига в область более высоких температур, либо более низких, цвет образцов меняется таким образом, что их можно визуально отличить от материала, полученного в оптимальных условиях.

Наличие темно-серых частиц магнетита в материале, получаемом в лабораторной вращающейся печи, связанное с медленным остыванием в большой массе материала при обжиге, влияет на воспринимаемый цвет, наблюдается

несовпадение цветовых характеристик в рассматриваемых моделях. Это затрудняет создание эталонной палитры, которая могла бы применяться для обоих тепловых агрегатов. Поэтому необходимо создавать для каждой печи свой индивидуальный набор образцов для разных условий обжига.

На основании полученных результатов предлагается следующий алгоритм контроля условий термоактивации серпентинитов с высоким содержанием хромофорных примесей: 1) получение серии образцов с разной степенью термоактивации путем изменения параметров обжига (температура, продолжительность и др.); 2) определение активности полученных образцов; 3) выбор эталонного образца с максимальной активностью; 4) для проведения технологического процесса обжига серпентинита установить параметры обжига, при которых получен наиболее активный материал; 5) периодически контролировать условия обжига путем визуального сравнения цвета получаемого материала с цветом эталонного образца.

В отличие от определения активности, на которое уходит около суток, возможность экспресс-контроля «по цвету» позволяет в режиме «in situ» контролировать качество получаемого продукта.

4 РАЗРАБОТКА ГРАНУЛИРОВАННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ СЕРПЕНТИНОВ

4.1 Влияние температуры обжига на фазовый состав и кислотонейтрализующую способность образцов серпентинов

Поскольку на процесс деструкции серпентинов влияют конструкционные особенности тепловых агрегатов, для использованных в работе материалов определены зависимости активности от температуры обжига.

Согласно данным термического анализа серпентинов, температурный интервал образования активной метастабильной фазы ограничен значениями 550 и 800°C (рисунок 4.1). Зависимость активности от температуры имеет экстремальный характер, поскольку она определяется полнотой протекания двух процессов, по-разному влияющих на данный показатель. На кривых ДСК указанным процессам соответствуют эндотермический эффект разрушения кристаллической решетки серпентинового минерала и экзотермический эффект образования высокотемпературных фаз. Для антигорита (АС) характерно наложение пиков, т.е. еще до завершения процесса разрушения решетки серпентина начинается образование высокотемпературных неактивных соединений (рисунок 4.1а, кривая 1). В отличие от антигорита, у лизардита (СХ и СК) и хризотила (ХС) температура протекания данных процессов отличается на величину порядка 100°C (рисунок 4.1б,в,г кривые 1), т.е. образование высокотемпературных фаз начинается после деструкции исходных серпентиновых минералов.

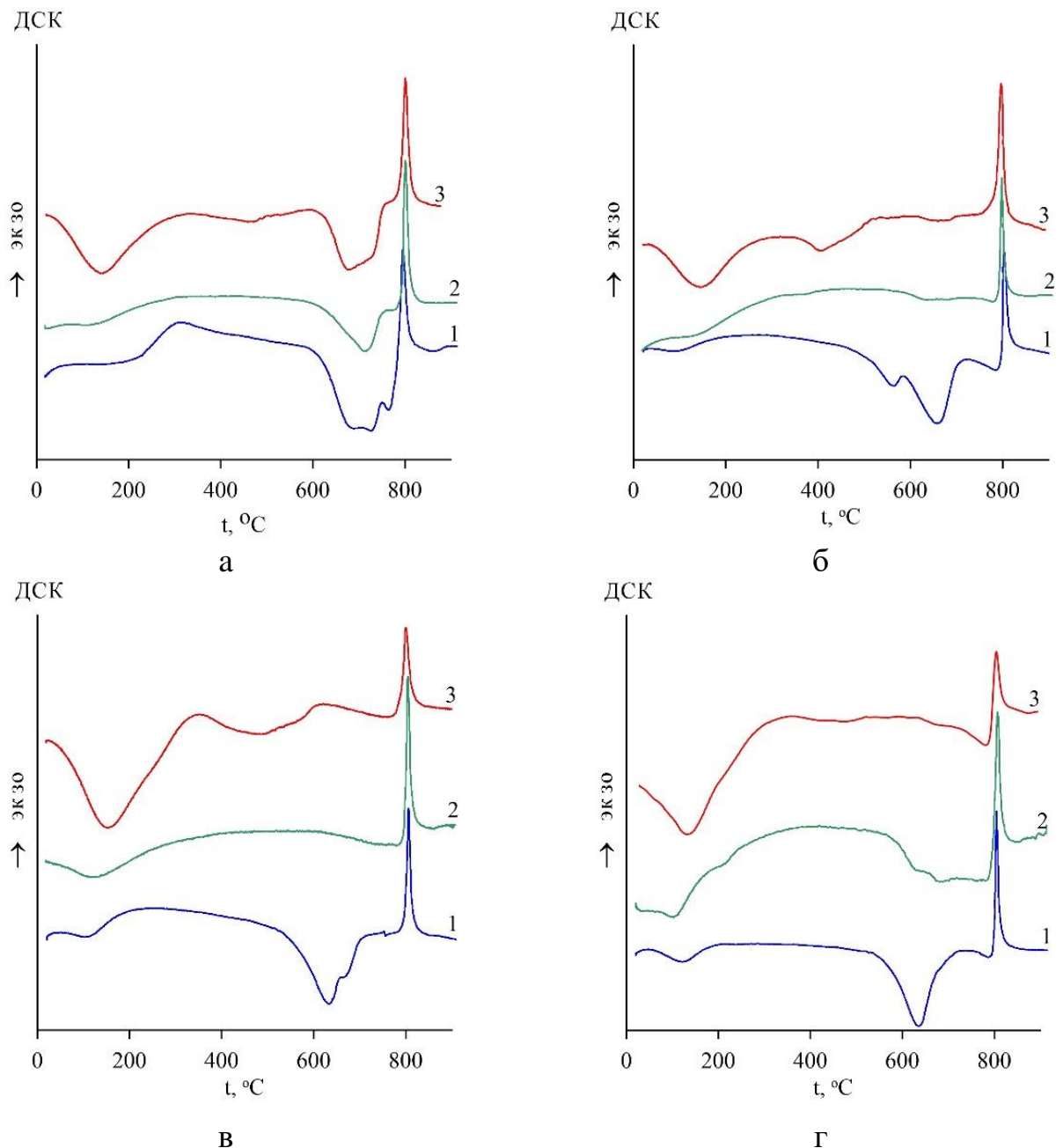


Рисунок 4.1 – Кривые ДСК образцов серпентинов. (а) – АС, (б) – ХС, (в) – СХ, (г) – СК; (1) – исходный, (2) – термоактивированный, (3) – после 28 дней твердения

В работе [197] показано, что содержание активной аморфной фазы коррелирует с выщелачиванием магния из образцов, т.е. кислотонейтрализующая способность отражает активность взаимодействия термоактивированных серпентинов с водными растворами. Данный процесс является ключевым фактором образования магнезиально-силикатной фазы [198]. Результаты определения активности образцов, полученных при различных температурах обжига, представлены в таблице 4.1. Образец АС (антигорит) проявляет максимальную активность при температуре 700°C. Активность ХС и СХ в

интервале температур 650-700°C отличается незначительно, для исследований использованы образцы, полученные при температуре обжига 650°C.

Таблица 4.1 – Активность термосерпентинов, мг-экв/г

Образец	Исходный	Температура обжига, °С					
		550	600	650	700	750	800
АС	1,5	1,7	4,8	7,3	7,7	4,5	-
ХС	8,2	12,6	18,0	19,6	19,7	18,5	9,8
СХ	5,3	12,1	16,9	18,6	18,9	18,4	5,3
СК	4,0	-	13,3	14,8	15,4	15,1	9,8

Активность образцов, полученных при оптимальной температуре, увеличивается в ряду АС – СХ – ХС, что соответствует значениям энергии активации дегидроксилирования. Хризотил является наименее стабильным из серпентиновых минералов, его значения энергии активации дегидроксилирования 184 кДж/моль; для лизардита и антигорита это значение значительно больше – 221 и 255 кДж/моль соответственно [46].

Изменение минерального состава серпентинов в результате термоактивации было изучено с помощью ДСК и РФА. Для термоактивированных лизардита и хризотила на кривой ДСК происходит значительное уменьшение эндоэффекта дегидроксилирования серпентинового минерала, следовательно, в оптимальных условиях обжига (температура 650°C) наблюдается высокая степень разрушения исходных серпентиновых минералов.

Результаты РФА показывают наличие широкого горба в области от 17 до 43° (2 θ) во всех термоактивированных образцах (рисунок 4.2, кривые 2), что свидетельствует о наличии аморфного компонента [199]. В термоактивированных ХС и СХ (СК) отсутствуют окристаллизованные серпентиновые минералы, при этом наблюдается образование силикатов магния, согласно [200] – плохо окристаллизованных форстерита Mg_2SiO_4 , энстатита $Mg_2Si_2O_6$.

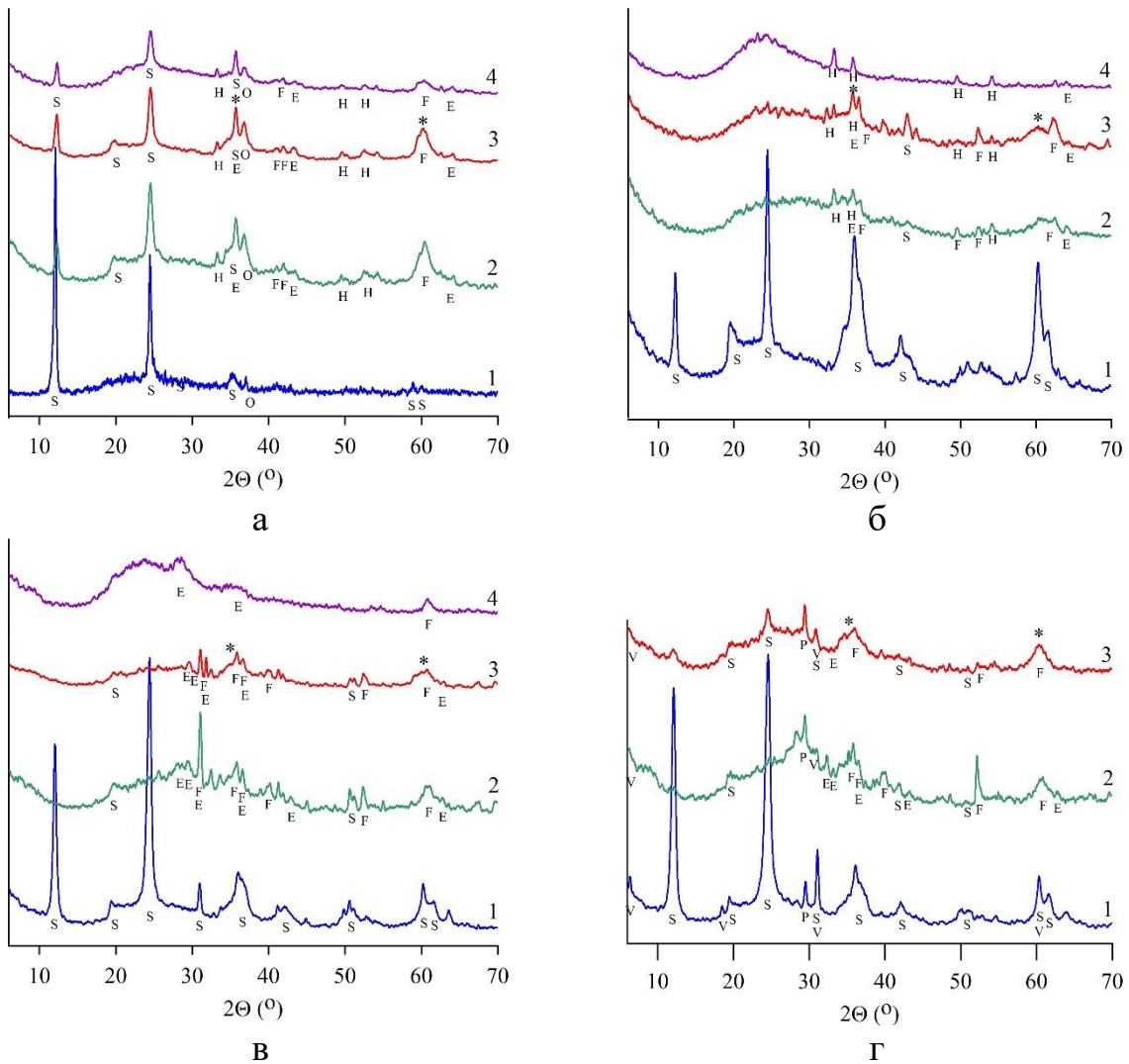


Рисунок 4.2 – Результаты рентгенофазового анализа образцов серпентинов АС (а), ХС (б), СХ (в), СК (г) исходных (1), термоактивированных (2), после 28 дней твердения (3), остатка от выщелачивания раствором HCl (8 мас. %) (4); S – серпентин, F – форстерит, E – энстатит, H – гематит, V – вермикулит, * – гидратированная магниезильно-силикатная фаза

Дополнительные исследования показали, что в термоактивированном ХС присутствует форстерит; на ИК-спектрах образца линии 874 и 991 см^{-1} соответствуют колебаниям тетраэдров SiO_4 в структуре форстерита. Уширение этих линий указывает на его аморфное состояние. В термоактивированных СХ и СК наряду с аморфным форстеритом присутствует аморфный энстатит (рисунок 4.2в,г, кривые 2). Для данных образцов определено содержание аморфной фазы, а также выполнено количественное определение содержания серпентиновых минералов (таблица 4.2). Кристалличность исходных лизардитовых серпентинов

снижалась после обжига при 650°C. Содержание кристаллической фазы серпентинов уменьшилось, особенно в лизардите Хабозерского месторождения. Содержание кристаллического серпентина в образцах СХ уменьшилось в 9,3 раза, а в образцах СК – в 1,7 раза.

Таблица 4.2 – Фазовый состав образцов лизардита, мас.%

Компоненты серпентина	СХ			СК		
	Исх.	Т/а	Т/а и гидр.	Исх.	Т/а	Т/а и гидр.
Кристаллический	75,2	4,8	5,6	44,8	13,9	20,1
Аморфный	15,9	53,0	60,5	15,8	55,5	48,5

Примечание: Т/а – термоактивированный образец, гидр. – гидратированный образец

Антигорит в большей степени сохраняет исходную структуру в оптимальных, с точки зрения активности, условиях при температуре обжига 700°C. На кривой ДСК сохраняется основной эндоэффект разрушения кристаллической решетки серпентинового минерала (рисунок 4.1а, кривая 2).

На рентгенограмме термоактивированного образца антигорита, полученного при 700°C, присутствуют основные базальные рефлексы исходного минерала (рисунок 4.2а, кривая 2). Антигорит более устойчив к процессу обжига благодаря своей менее дефектной структуре по сравнению с другими разновидностями серпентинов [201]. Следствием устойчивости антигорита является наличие в его структуре отдельных микроблоков относительно большого размера, что может вызвать диффузионные затруднения при удалении воды. Согласно данным работы [46], диффузия паров воды в антигоритовой решетке в направлении, перпендикулярном плоскости базиса (ось с), отсутствует. По оси а наблюдается ограниченная диффузия, и только по оси b молекулы воды свободно перемещаются [46].

Степень активации серпентинов рассчитана как отношение экспериментальной кислотонейтрализующей способности к теоретической, выраженной в процентах (таблица 4.3). Теоретическая кислотонейтрализующая способность рассчитана по содержанию магния в термоактивированных образцах.

Степень активации хризотила составляет почти 100%, лизардита – около 80%, и антигорита – 40%. Сопоставление с данными работы [46] показывает, что степень активации тем больше, чем меньше энергия дегидроксилирования.

Таблица 4.3 – Характеристики образцов серпентинов

Образец		Компоненты, (мас.%)			Кислотонейтрализующая способность			Выщелачивание раствором HCl (8 мас.%)				
		п.п.п.	MgO	SiO ₂	V _{теор} , мг- экв/г	V _{эксп} , мг- экв/г	E _а , %	MgO, г/100г	SiO ₂ , г/100 г	E _в , %		Mg/Si моль
										MgO	SiO ₂	
АС	Исх.	11,8	39,0	40,7	18,0	1,5	-	-	-	-	-	-
	Т/а	2,8	39,7	44,9	19,9	7,7	40	32,6	12,6	82	28	3,9
ХС	Исх.	15,6	35,1	37,3	17,6	8,2	-					
	Т/а	7,4	39,5	42,6	19,8	19,6	100	39,0	11,4	98	26	5,1
СХ	Исх.	13,6	44,9	39,7	22,5	5,3	-	-	-	-	-	-
	Т/а	8,0	47,9	42,5	24,0	18,6	80	40,0	14,5	84	34	4,1

Примечание: V_{теор} – кислотонейтрализующая способность теоретическая, V_{эксп} – кислотонейтрализующая способность экспериментальная, E_а – степень активации, E_в – степень выщелачивания

Исследование термолиза серпентина под руководством Н.О. Зулумяна показало, что эффективность аморфизации серпентинов связана, прежде всего, с условиями их образования в земной коре [202]. Степень извлечения кремнезема при кислотной обработке по предложенной авторами методике является наиболее объективным показателем степени превращения серпентиновых минералов в метасерпентин [203]. При обработке термоативированных серпентинов раствором HCl (8 мас. %) происходит выщелачивание в раствор ортосиликатных анионов (SiO₄)⁴⁻, выделенных из силикатного слоя серпентина в виде ортокремниевой кислоты [201]. Кремнийсодержащая фаза, которая не выщелачивается HCl (8 мас.%), характеризуется низкой активностью и будет участвовать в реакциях образования магнезиально силикатного вяжущего лишь в условиях высоких концентраций щелочного компонента (MgO) [198]. Кремний в большей степени выщелачивается из лизардита (34%) и в меньшей – из антигорита (28%) и хризотила (26%). Данный показатель не связан с энергией активации реакции дегидроксилирования серпентиновых минералов, а может, вероятно, отражать влияние примесей на растворимость силикатного компонента. По сравнению с

магнезиально-силикатной системой, в которой присутствует алюминий, растворимость кремнезема выше [204], а с кальцием – ниже [205].

В состав остатка от выщелачивания всех термоактивированных серпентинов входит аморфный кремнезем, который диагностируется по рефлексу с максимумом 22° (2Θ) (рисунок 4.2 а,б,в, кривая 4). Для ХС другие силикатные фазы не диагностируются, для АС отмечены исходный серпентин, аморфные форстерит и энстатит, для СХ – аморфные форстерит и энстатит.

Степень выщелачивания магния раствором HCl (8 мас.%) для хризотила близка к 100%, а для лизардита и антигорита составляет 82-84%. Это подтверждает отсутствие силикатов магния в остатке выщелачивания хризотила и, напротив, их наличие для антигорита и лизардита, в которых магнезиально-силикатные продукты деструкции исходных серпентинов являются более устойчивыми к воздействию раствора HCl (8 мас.%).

Отношение Mg/Si в реагирующей системе является важным показателем, который влияет на состав и свойства магнезиально силикатного вяжущего [198]. Данное отношение в активной фазе изменяется от 3,9 до 5,1, что говорит об избытке магния, т.е. процесс минералообразования при взаимодействии термоактивированных минералов с водой будет протекать в системе с высокой щелочностью, значения pH водных суспензий термоактивированных / термоактивированных, гидратированных серпентинов увеличиваются в ряду АС (10,23/9,40) – СК (10,34/8,55) – ХС (10,4/10,06).

4.2 Изучение процесса гидратации термоактивированных серпентинов

4.2.1 Взаимодействие термосерпентинов с парами воды

Термодеструкция серпентинов приводит к образованию магнезиальных фаз, склонных к гидратации [206]. В исследованиях по оптимизации состава магнезиальных вяжущих процессы гидратации оксида магния рассматриваются как ключевое звено формирования прочности и водостойкости магнезиального камня [207, 208]. При взаимодействии с парами воды количество сорбированной влаги зависит как от химической природы минеральных фаз, так и от величины

поверхностного заряда частиц [206, 209, 210]. Таким образом, кинетические параметры сорбции воды частицами термоактивированных серпентинов должны коррелировать с активностью полученного материала.

Термоантигорит из газовой фазы практически не сорбирует воду (рисунок 4.3). Данное наблюдение подтверждает отмеченный ранее факт сохранения упорядоченной структуры в термоактивированном антигите [9, 46].

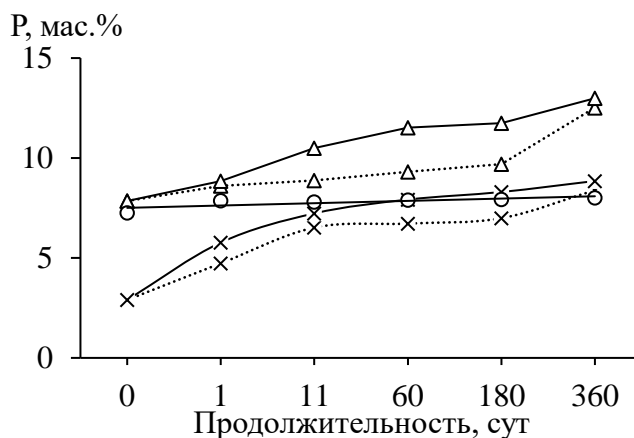


Рисунок 4.3 – Содержание воды Р (мас.%) в образцах термоактивированных антигорита (○), лизардита (×) и хризотила (Δ) при различной продолжительности выдержки при температуре $20\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности 95 (—) и 75 % (····)

Термоактивированные лизардит (СХ) и хризотил (ХС), по сравнению с термоактивированным антигритом, активнее взаимодействуют с парами воды. Более высокие значения сорбции воды хризотилом по сравнению с лизардитом можно объяснить тем, что слоистое строение лизардита и наличие в его составе алюминия снижает активность термолизардита [211].

4.2.2 Взаимодействие термосерпентина с водными растворами

Закономерности гидратации термоактивированных серпентинов в водных растворах исследованы с использованием термоактивированного антигорита (образец АС) методами потенциометрического титрования и термодинамического моделирования.

На рисунке 4.4 представлены зависимости изменения значения рН от количества HNO_3 в системе, полученные при различной продолжительности

взаимодействия термоантигорита – одни сутки (серия А1) и тридцать суток (серия А30). Точка эквивалентности (серия А1) соответствует 1,8 мг-экв, т.е. наблюдается полная нейтрализация MgO – активного щелочного компонента метасерпентина.

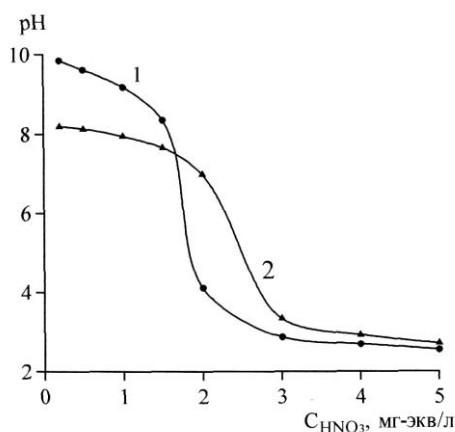


Рисунок 4.4 – Результаты потенциометрического титрования, полученные при разной продолжительности взаимодействия термоантигорита: 1 – одни сутки (серия А1) и 2 – тридцать суток (серия А30)

Фазовый состав продукта гидратации, судя по зависимости концентрации магния от pH суспензии, изменяется с увеличением продолжительности взаимодействия. На представленных зависимостях (рисунок 4.5) можно выделить два участка, на первом (I) наблюдается постепенное снижение концентрации магния в растворе до значений pH ~10 (серия А1) и pH~8,2 (серия А30). Второму участку (II) соответствует снижение концентрации при практически неизменном значении pH.

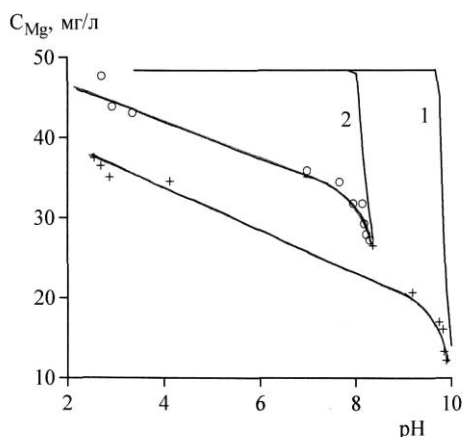


Рисунок 4.5 – Зависимость концентрации магния от pH суспензии; расчетные данные для брусита (1) и клиоэнстатита (2); экспериментальные данные, продолжительность взаимодействия в течение 24-х часов (+) и 30-ти суток (o)

Результаты термодинамического моделирования показали, что участкам II соответствует образование брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (серия А1) и метасиликата магния (серия А30). На участках I экспериментальные зависимости отличаются от расчетных. Можно предположить, что скорость перехода магния в раствор является низкой и в экспериментальных условиях системы являются неравновесными. В то же время соответствие количества щелочного компонента в точке эквивалентности содержанию MgO в исходном метасерпентине свидетельствует о протекании реакции нейтрализации не только в растворе, но и на поверхности твердой фазы.

Кинетика растворения имеет существенные отличия для магния и кремния (рисунок 4.6), что приводит к изменению их соотношения через 30 суток по сравнению с исходным значением. С увеличением продолжительности взаимодействия скорость растворения SiO_2 становится в несколько раз меньше скорости растворения магниального компонента, при этом мольное соотношение MgO/SiO_2 в активной фазе приближается к значению $\sim 1,2$, в то время как в исходной активной фазе оно составляет 1,5.

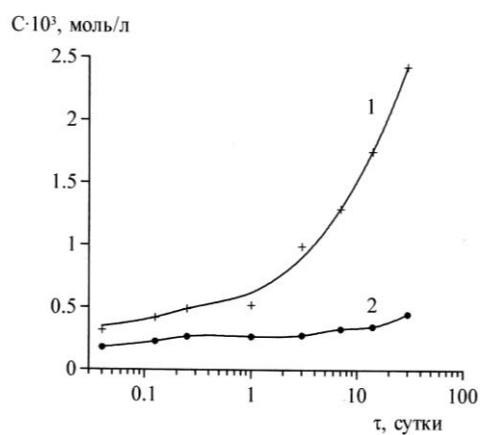


Рисунок 4.6 – Кинетические кривые растворения компонентов метасерпентина MgO (1) и SiO_2 (2)

Таким образом, данные о выщелачивании подтвердили вывод, сделанный исходя из сопоставления результатов потенциметрического титрования и термодинамического моделирования, об образовании с течением времени в

качестве продукта гидратации метасерпентина соединения состава, близкого к $MgO \cdot SiO_2$, соответствующего метасиликату магния.

4.2.3 Гидратация термоактивированных серпентинов при образовании магнезиально-силикатного вяжущего

Процесс гидратации при образовании магнезиально-силикатного вяжущего исследован с использованием отличающихся по структуре термоактивированных серпентинов (СМ, ХС, АС, СХ и СК).

В отличие от термоактивированных серпентинов, на термограммах серпентинового вяжущего, полученного после твердения во влажных условиях в течение 28 дней, наблюдался дополнительный эндотермический эффект при температуре 110-120°C, соответствующий удалению физически связанной воды (рисунок 4.1, кривая 3). При температуре 350-600°C наблюдался широкий неопределенный пик эндотермического эффекта удаления воды, обусловленный процессом дегидратации как брусита $Mg(OH)_2$, так и гидратированного силиката магния (М-S-Н) переменного состава [212, 213]. М-S-Н обнаруживают методом РФА по отражениям в области 2Θ 22, 35 и 60° [202].

На рентгенограммах термоактивированных серпентинов в области 2Θ 36-38° и 59-63° наблюдаются широкие рефлексы, которые соответствуют продуктам распада серпентиновых минералов – аморфным форстериту и/или энстатиту. Те же соединения сохраняются в гидратированных образцах. Согласно работам [213-215], данные фазы могут быть отнесены к гидратированным магнезиально-силикатным (М-S-Н) фазам, которые обладают вяжущими свойствами. Механизм образования М-S-Н фазы при взаимодействии термоактивированного серпентина (лизардита) с водным раствором описан как последовательное протекание реакций растворения (кремнезема и магния), полимеризации кремнезема, его осаждения на поверхности реагирующих частиц и сорбции магния из раствора [216].

О наличии продуктов гидратации можно судить по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии. На основании результатов [216,

217], потери массы происходят в интервалах температур (°C): (20-350) дегидратация, фаза D, (350-600) дигидроксилирование магнево-силикатного связующего и прекурсора связующего, фаза B, (600-900) дегидратация серпентинового минерала, фаза S. Эти показатели определялись для исходных, термоактивированных и термоактивированных, гидратированных образцов после 28 дней твердения. В таблице 4.4 представлены данные по содержанию фаз, рассчитанные на дегидратированный образец, т.е. без учета фазы D. 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 B. Количество фаз и соотношение фаз коррелирует со степенью активации, рассчитанной по результатам определения 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)).

Таблица 4.4 – Результаты термогравиметрического анализа образцов серпентина

Образец		Фаза B	Фаза S	Фаза B/(Фаза B+ Фаза S), %
AC	Исх.	1,1	12,8	8,0
	Т/а	0,7	3,0	18,9
	Т/а, гидр.	3,8	7,3	34,4
XC	Исх.	4,0	10,0	28,9
	Т/а	1,1	3,7	22,1
	Т/а, гидр.	6,3	2,9	68,4
CX	Исх.	2,3	10,6	17,8
	Т/а	1,7	4,6	27,0
	Т/а, гидр.	4,2	4,2	50,0
CK	Исх.	3,4	9,1	26,9
	Т/а	0,7	6,5	9,1
	Т/а, гидр.	4,8	7,1	40,1

Примечание: Исх. – исходный образец, Т/а – термоактивированный образец, гидр. – гидратированный образец

4.3 Прочностные характеристики вяжущего на основе термоактивированных серпентинов и воды

Образование вяжущего при взаимодействии термоактивированных серпентиновых минералов с водой дает возможность получить материалы,

которые обладают определенной прочностью. После твердения в течение 7 суток прочность образцов АС и ХС является практически одинаковой (2,2 МПа), в то время как для образцов СХ и СК данный показатель существенно ниже и составляет 0,5 МПа. После твердения в течение года образец хризотила обладает самой высокой прочностью – около 8 МПа, прочность антигорита – 3 МПа (таблица 4.5). Несмотря на то, что прочность лизардита Хабозерского месторождения СХ через год твердения увеличилась до 1,1 МПа, этот показатель остается низким по сравнению с другими разновидностями серпентина. Увеличения прочности образцов лизардита Ковдорского месторождения не происходит в течение всего срока твердения и остается на уровне 0,5 МПа.

Таблица 4.5 – Прочность при сжатии термоактивированных серпентинитов

Образец	Прочность при сжатии через...сут, МПа			
	7	28	180	360
АС	2,0	2,4	2,9	3,0
ХС	2,2	3,5	6,6	7,9
СХ	0,5	0,7	1,1	1,1
СК	0,5	0,5	0,5	-

Представленные в таблице 4.5 результаты показывают, что между прочностью образцов и содержанием в термоактивированных серпентинах активной метастабильной фазы – прекурсора магнезиально-силикатного вяжущего – корреляция отсутствует. Увеличение содержания активной фазы в термосерпентинах наблюдается в ряду АС–СХ–ХС, в то время как прочность образцов СХ была меньше, чем прочность образцов АС. Таким образом, на прочность образцов оказывают влияние не только содержание активной метастабильной фазы, но и другие факторы, к которым следует отнести прежде всего структуру серпентиновых минералов. Наиболее вероятной причиной такого несоответствия является слоистая структура микрокристаллитов, которая характерна для лизардита [10].

Интерпретация прочностных характеристик образцов серпентинов проводилась по результатам микроскопических исследований. В отличие от рыхлой микроструктуры лизардита (рисунок 4.7а), частицы антигорита

представляют собой однородный плотный материал (рисунок 4.7в). Текстура поверхности частиц исходного хризотила характеризуется, с одной стороны, фарфоровидным раковистым изломом (как у антигорита), и, с другой стороны, наличием проявлений микрокристалличности (как у лизардита) (рисунок 4.7д).

После взаимодействия с водой термоактивированных серпентиновых минералов образуются новые фазы, хорошо различимые на микроизображениях образцов (рисунок 4.7б,г,е). В процессе формирования вяжущей композиции частицы антигорита и хризотила образуют равномерно уплотненную однородную структуру (рисунок 4.7г, 4.7е), в то время как образец на основе лизардита представляет собой конгломерат хаотично ориентированных пластинок, что существенно снижает прочность полученного материала (рисунок 4.7б).

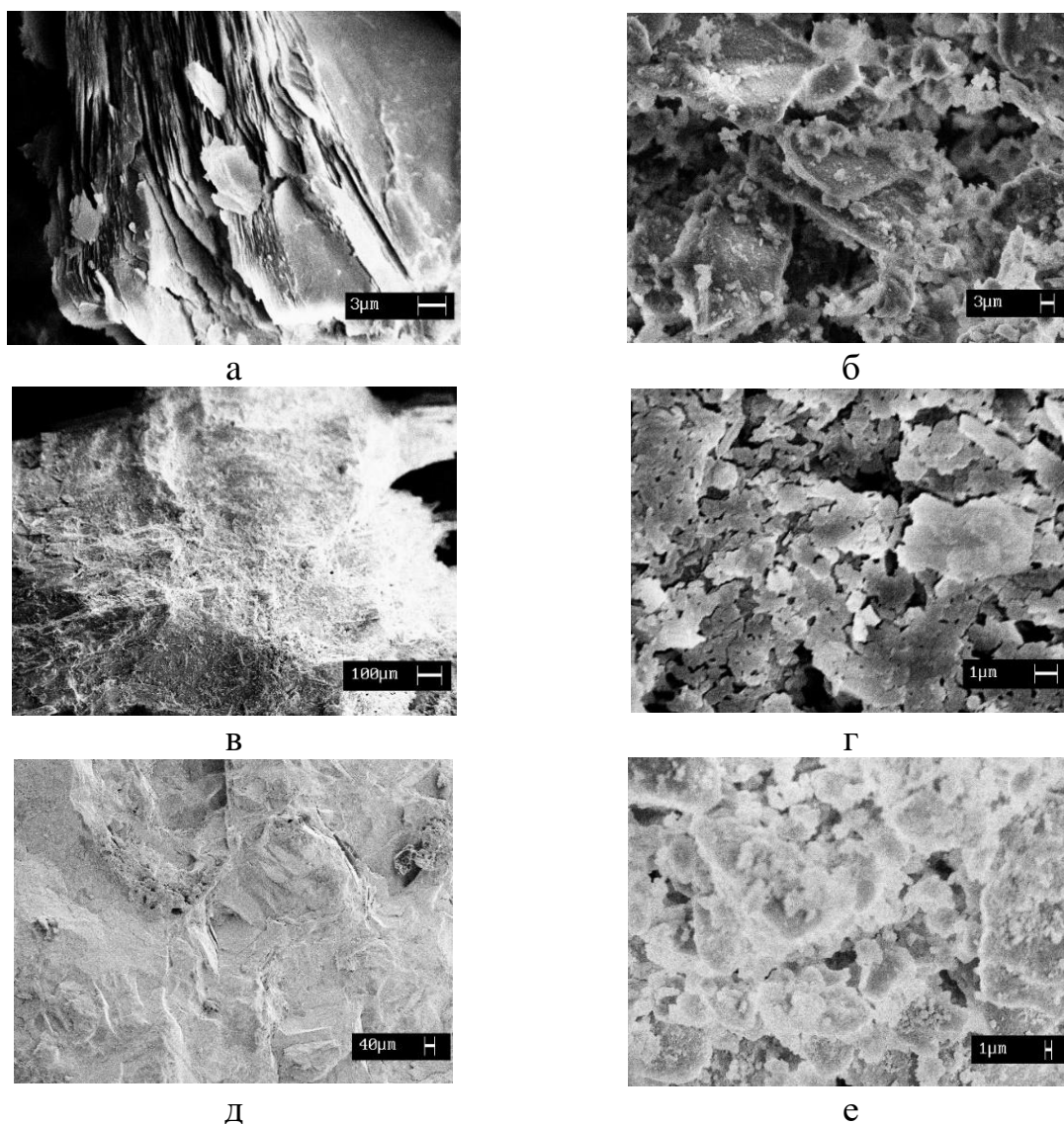


Рисунок 4.7 – Текстура поверхности исходных серпентинов СХ (а), АС (в), ХС (д) и вяжущей композиции из термоактивированных и затем гидратированных термосерпентинов СХ (б), АС (г), ХС (е)

На прочность продуктов твердения помимо кристаллической структуры серпентиновых минералов оказывает влияние их происхождение, а именно химический состав, содержание и состав примесей. Так, образцы СХ и СК, где лизардит является основным серпентиновым компонентом, отличаются по прочности. После гидратации кристалличность образца СХ становится еще более низкой, а в образце СК немного увеличивается (таблица 4.2) по сравнению с термоактивированными образцами. РФА фиксирует рекристаллизацию серпентинового минерала в СК (рисунок 4.2г, кривая 3). Снижение доли аморфной фазы в гидратированном СК свидетельствует о протекании процессов обратной кристаллизации прекурсора вяжущего при формировании вяжущей композиции, что снижает прочность полученного материала.

Помимо различий в концентратах лизардитовых образцов по содержанию серпентинового компонента и его поведению при обжиге и гидратации, следует обратить внимание на минеральный состав примесей. Ковдорский серпентин в соответствии со своим происхождением отличается от Хабозерского тем, что содержит вермикулит, который негативно влияет на прочность целевых материалов.

4.4 Влияние тонкости помола термоактивированных серпентинов и среды хранения на прочность вяжущего

Исследование влияния степени измельчения термохризотила (ХС) (степень активации 96%) на качество цементного теста выполнено с использованием трех серий образцов, изготовленных из проб, характеристики которых представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Характеристики измельченного термохризотила

Маркировка	Время помола, ч	Остаток на сите 0,08 мм, %	$S_{уд}$, м ² /г	Содержание частиц с размером ... мкм, %			
				<1	1-10	10-100	>100
ХС-1	1,00	35,0	57,46	1,23	14,05	52,84	31,88
ХС-2	2,25	14,7	41,83	2,68	21,03	63,35	11,93
ХС-3	2,50	0,7	34,93	4,47	30,68	61,72	3,12

Как и следовало ожидать, по мере увеличения продолжительности помола изменяется (уменьшается) такая характеристика материала, как остаток на сите (размер ячеек сита – 80 мкм). Через 2,5 часа материал представлял из себя тонкодисперсный порошок, измельчённый до размера частиц с остатком на сите 0,08 мм не более 0,7%. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам показаны на рисунке 4.8. Размер частиц в исследуемых образцах изменяется в широком интервале значений. Наблюдается тенденция снижения величины удельной поверхности, определенной по методу адсорбции азота, по мере уменьшения содержания крупных частиц с размером более 100 мкм.

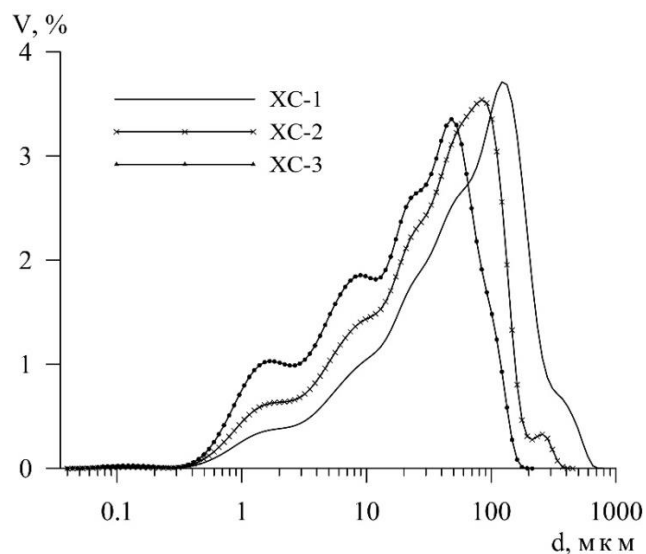


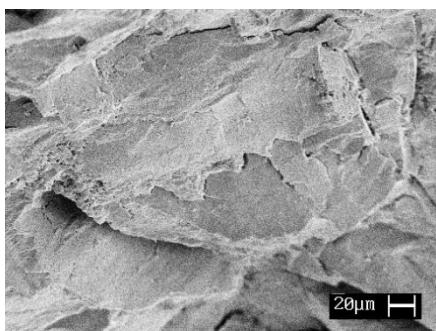
Рисунок 4.8 – Результаты гранулометрического анализа образцов термохризотила, измельченного в течение разного времени (ч): ХС-1 (1), ХС-2 (2,25), ХС-3 (2,5), ХС-4 (6). V, % – объем частиц

Практически весь исходный материал претерпевает трансформацию в новую активную фазу, что позволяет сделать предположение о наличии пористости не только на поверхности, но и в объеме крупных частиц. Вероятно, именно развитая внутренняя пористость крупных частиц (а не наличие непористых мелких частиц) определяет величину удельной поверхности термоактивированного хризотила. С увеличением степени измельчения уменьшается количество в материале крупных частиц (таблица 4.6) и, как следствие, уменьшается удельная поверхность.

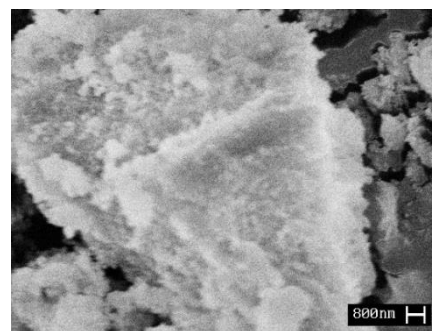
Полученные кривые отличаются от стандартной кривой логарифмически нормального распределения частиц по размерам наличием нескольких локальных

максимумов, интенсивность которых увеличивается по мере истирания материала. Такое «фракционирование» можно объяснить микрокристаллическим строением крупных частиц метасерпентина, что, по-видимому, и обуславливает их внутреннюю пористость. Об особенностях макроструктуры частиц метахризотила можно судить также по результатам микроморфологического и микротекстурного анализа образцов термоактивированного и исходного хризотила.

Поверхность скола частицы исходного хризотила характеризуется однородной достаточно плотной фарфоровидной текстурой (рисунок 4.9а). После измельчения в шаровой мельнице поверхность крупных частиц остается гладкой, а мелкие частицы образуют скопления, в том числе на поверхности крупных частиц (рисунок 4.9б). Обжиг материала способствует агломерации мелких частиц, поверхность крупных частиц становится разрыхленной (рисунок 4.9в). После гидратации частицы метасерпентина покрыты большим количеством новообразований (рисунок 4.9г).



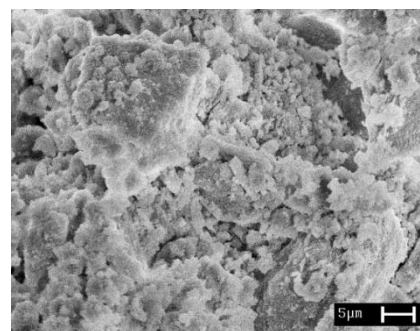
а



б



в



г

Рисунок 4.9 – Микротекстура поверхности частиц хризотила, массивный образец исходного минерала (а), частицы после помола в шаровой мельнице (б), последующей термоактивации (в) и гидратации (г)

Результаты определения прочности образцов, изготовленных из указанных проб, представлены на рисунке 4.10. Образцы из самого тонкоизмельченного термосерпентина (ХС-3) были разделены на три серии – часть образцов твердела во влажных условиях (ХС-3/1), часть оставалась на воздухе (ХС-3/2), а часть помещали в водную среду (ХС-3/3).

Степень измельчения материала, как и следовало ожидать, оказывает существенное влияние на прочностные характеристики – чем больше степень измельчения, тем прочнее образцы, причем в данном случае степень измельчения следует характеризовать исходя из гранулометрического состава материала, в нашем случае – содержанием мелких частиц с размером менее 10 мкм.

Результаты механических испытаний показали, что на прочность вяжущего, полученного из метахризотила, помимо содержания мелких частиц оказывают влияние и условия хранения образцов. Общей тенденцией для образцов, твердевших во влажных условиях (ХС-1, ХС-2, ХС-3/1) и в воде (ХС-3/3), является закономерное повышение прочности за счет образования цементирующей фазы с увеличением времени хранения от 7-ми до 360-ти суток. Причем механическая прочность образцов, хранившихся в водной среде, несколько выше по сравнению с образцами воздушного хранения за счет образования дополнительного количества связующего при взаимодействии с водой.

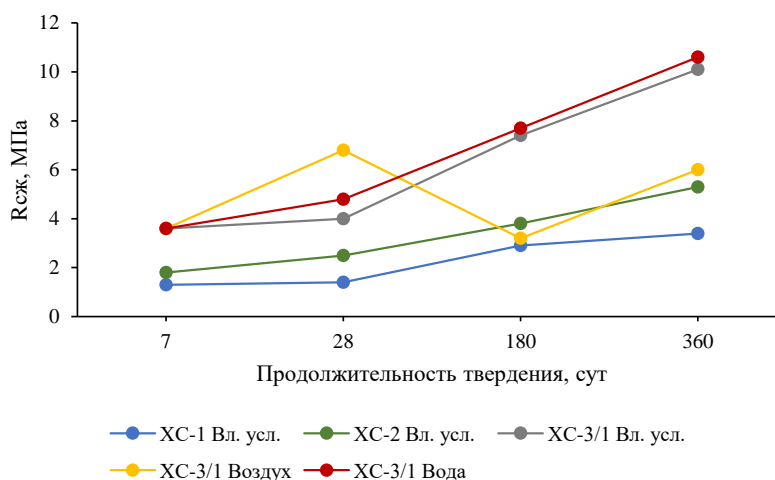


Рисунок 4.10 – Изменение прочности при сжатии образцов, изготовленных из термоактивированного хризотила и твердевших во влажных условиях (ХС-1, ХС-2, ХС-3/1), на воздухе (ХС-3/2) и в воде ХС-3/3

На примере образцов из пробы ХС-3/2 исследовали влияние воздушного хранения на прочность серпентинового вяжущего. Прочность образцов, твердеющих на воздухе, увеличивается достаточно быстро, что свидетельствует об ускоренном образовании цементирующего материала в результате высыхания (рисунок 4.10). Однако с увеличением времени хранения происходит значительное уменьшение прочности, что, скорее всего, связано с появлением усадочных трещин.

Выводы к главе 4

В главе рассмотрено влияние структурных особенностей серпентинов на процесс гидратации термоактивированных форм и на образование магнезиально-силикатного вяжущего на их основе. Показано, что структура серпентина играет важную роль в разрушении кристаллических решеток минералов при термообработке. Степень трансформации серпентинов в активную метастабильную фазу тем выше, чем меньше энергия активации реакции дегидроксилирования. Активность термоактивированных серпентинов при взаимодействии с кислыми растворами для образцов, использованных в настоящей работе, составляет, мг-экв/г, для хризотила 19,6, лизардита Хабозерского 18,6, антигорита 7,7.

Установлено, что термоантигорит не сорбирует пары воды, в отличие от термоактивированных хризотила и лизардита. Хризотил и лизардит отличаются по кислотонейтрализующей способности, которая значительно выше у термохризотила. В той же последовательности – от хризотила к антигориту – на кривых ДТА уменьшались потери веса гидратированных образцов в интервале температур 350-600°C. Данную величину можно считать косвенным показателем суммарного содержания вяжущего и прекурсора вяжущего, образующихся при гидратации термосерпентинов.

В отличие от содержания вяжущего, прочность образцов на основе термоактивированных серпентинов снижалась в ряду хризотил – антигорит – лизардит. Полученные результаты интерпретированы с использованием

результатов микроморфологических исследований. Несмотря на то, что активность лизардита была заметно выше, чем у антигорита, его прочность была меньше, что объясняется слоистой структурой минерала и наличием примесей, снижающих прочность полученного материала. Структурные особенности хризотила предопределили наибольшую прочность вяжущего на его основе по сравнению с антигоритом и лизардитом.

Таким образом, структурные особенности серпентинов играют важную роль в гидратации термоативированной формы минералов и, как следствие, в выборе материала для производства гранулированного магнийсиликатного реагента. Производство гранулированных материалов возможно с использованием хризотила, тогда как лизардит целесообразно использовать в виде фракционированных порошков. Антигорит отличается от двух других серпентинов меньшей кислотонейтрализующей способностью. Наиболее перспективно использование антигорита для получения магнезиальных и силикатных продуктов.

На формирование 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 плотную упаковку частиц 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. 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 грануляции метасерпентина.

5 ПОЛУЧЕНИЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНОГО РЕАГЕНТА И ЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

5.1 Влияние скоростного режима гранулирования на свойства гранул

5.1.1 Взаимосвязь параметров гранулирования и прочности гранул

Поскольку для очистки водных объектов с высоким уровнем загрязнения целесообразно использовать гранулированный реагент, необходимо отработать технологию гранулирования и изучить физико-механические и химические свойства полученных гранул. Гранулирование термоактивированного серпентинитомагнезита (образец СМ) проводили на турболопастном смесителе-грануляторе [218]. Предварительно серпентинитомагнезит измельчали до остатка на сите 0,08 мм – 10%, после чего порошок термоактивировали в лабораторной вращающейся печи при 700°C. Для определения оптимального режима гранулирования изменяли скорость вращения ротора либо на стадии образования гранул ($\omega_{\text{гран}}$) от 2400 до 2800 об/мин, либо на стадии опудривания ($\omega_{\text{опудр}}$) от 1400 до 2000 об/мин. Для всех экспериментов на стадии опудривания процесс чередования вода-опудривание проводили дважды.

Условия производства, упаковки, загрузки и эксплуатации сорбентов в реакторах предполагают соответствие механической прочности определенным требованиям. К слою гранул прикладывали давление, соответствующее условию разрушения образцов, изготовленных из теста нормальной густоты на основе исходного материала и воды в виде кубиков с ребром 1,41 см. Их прочность при сжатии через год твердения на воздухе составила 3,0 МПа. Гранулы, полученные в настоящих экспериментах, твердели на воздухе в течение 7 суток. Прочностные характеристики серпентинитомагнезита в зависимости от скоростного режима представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Влияние режима гранулирования серпентинитомагнезита на прочность гранул

$\Omega_{\text{гран}}$, об/мин	Содержание частиц размером 1-3 мм (%) в материале после испытания на прочность						
	$\Omega_{\text{опудр}}$, 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. Например, при $\Omega_{\text{гран}} = 2800$ об/мин прочность растет в интервале $\Omega_{\text{опудр}}$ 1400 - 1800 об/мин, дальнейшее увеличение скорости привело к снижению прочности. Уменьшение $\Omega_{\text{опудр}}$ от 1800 об/мин до 1400 об/мин обуславливает снижение прочности на 28%, а увеличение от 1800 об/мин до 2000 об/мин – на 44%.

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. Количество не разрушенных частиц размером 1-3 мм в скоростном режиме $\Omega_{\text{гран}}/\Omega_{\text{опудр}} = 2800/1800$ об/мин было 95%, а при 2500/1800 об/мин стало 85%.

При значениях $\Omega_{\text{гран}}$ от 2700 до 2500 об/мин четкой закономерности в изменении прочностных характеристик полученных образцов в зависимости от скорости ротора при опудривании не выявлено. В данных скоростных режимах могут наблюдаться с одной стороны процессы уплотнения гранул за счет высокой скорости при опудривании, а с другой – 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. Таким образом,

скоростной режим 2800/1800 об/мин является оптимальным для получения гранул с высокой прочностью.

В таблице 5.2 представлены результаты определения механической прочности двух фракций гранул, полученных в режиме гранулирования 2800/1800 об/мин. Более прочными являются мелкие гранулы размером 1-2 мм, количество разрушенных гранул составило 26%. Для гранул размером 2-3 мм сумма разрушенных гранул составила 42%.

Таблица 5.2 Прочность серпентинитомагнезита в зависимости от крупности гранул

$\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}}$, об/мин	Размер исходных гранул, мм	Содержание частиц в материале после испытания на прочность, %			Сумма разрушенных гранул, %
		2-3 мм	1-2 мм	менее 1 мм	
2800/1800	2-3	58	22	20	42
	1-2	-	74	26	26

5.1.2 Влияние среды хранения на прочность гранулированного магнезиально-силикатного реагента

Среда хранения оказывает существенное влияние на механическую прочность вяжущих на основе серпентиновых минералов. В связи с этим необходимо изучить изменение прочностных характеристик гранулированного серпентинитомагнезита (СМ) в зависимости от условий твердения. Размер исследованных гранул 1-3 мм ($\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}} = 2800/1900$ об/мин). В течение суток гранулированные образцы твердели при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ на воздухе. Затем часть образцов помещали во влажные условия (температура $20 \pm 2^\circ\text{C}$, относительная влажность 90-95%), в воду, а часть продолжала твердеть на воздухе. Нагрузка, подаваемая на слой гранул, 3,0 МПа. На рисунке 5.1 представлены прочностные характеристики гранул, выдержанных определенное время на воздухе, во влажных условиях и в воде.

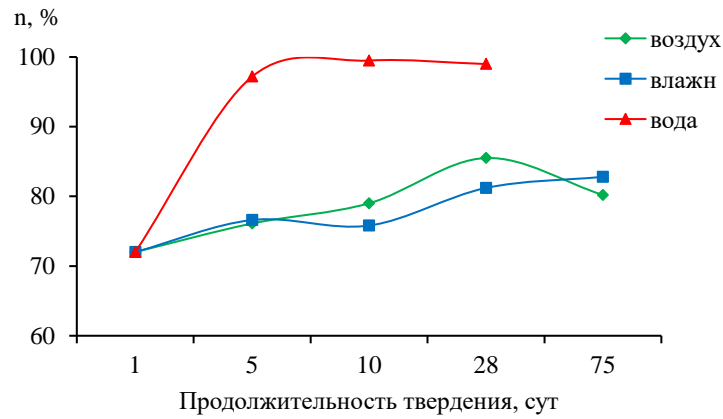


Рисунок 5.1 – Прочность гранул в зависимости от продолжительности и условий твердения

Общей тенденцией для всех гранул является повышение прочности с увеличением продолжительности твердения, что характерно для серпентинитового вяжущего. Заметное влияние на прочностные характеристики оказывают условия твердения. При твердении на воздухе и во влажных условиях прочность гранул практически не отличается. Для образцов, помещенных в воду, уже через четверо суток наблюдается значительное упрочнение гранул. Очевидно, при контакте гранул с водой, которая в данном случае является затворителем, ее проникновение во внешний слой гранулы способствует образованию дополнительного количества связующего. Происходит образование цементирующего материала, за счет чего прочность гранул растет. Образцы, выдержанные в воде в течение 10 суток, разрушились лишь на 0,5 %.

5.1.3 Влияние параметров гранулирования на гранулометрический состав материалов

Подбирая режим гранулирования необходимо учитывать не только прочностные характеристики полученных гранул, но и выход готового продукта. Результаты гранулометрического анализа образцов представлены на рисунке 5.2. Качество материалов оценивали по количеству гранул с размером 2-3 мм и несгранулированного остатка.

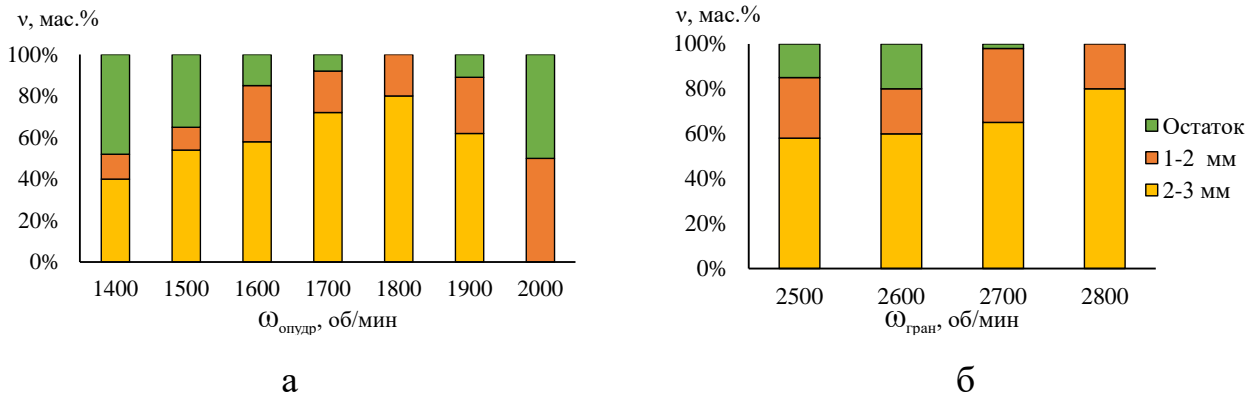


Рисунок 5.2 – Фракционный состав гранулированного серпентинитомагнезита в зависимости от скоростного режима: а – изменение скорости при опудривании ($\Omega_{\text{гран}} = 2800$ об/мин), б – изменение скорости при гранулировании ($\Omega_{\text{опудр}} = 1800$ об/мин)

В первой серии наибольшее количество гранул с размером 2-3 мм получено при соблюдении режима, оптимального с точки зрения прочностных свойств, а именно при $\Omega_{\text{гран}} = 2800$ об/мин и $\Omega_{\text{опудр}} = 1800$ об/мин (рисунок 5.2а). Выход гранул размером более 2 мм – 80%, а фракции 1-2 мм – 20%, без образования несгранулированного остатка. С уменьшением и увеличением скорости опудривания по сравнению с оптимальным значением уменьшается выход крупных гранул и увеличивается количество остатка.

При высокой $\Omega_{\text{опудр}}$ порошок, поступающий на опудривание, не успевает налипать на поверхность гранул, что приводит к получению мелких гранул размером менее 2 мм. Уменьшение скорости ротора при опудривании привело к слипанию гранул между собой с образованием агломератов, состоящих из двух - четырех частиц. Таким образом, скорость лопастей недостаточно высока, что сказывается на качестве готового продукта.

Во второй серии при постоянной скорости ротора при опудривании 1800 об/мин снижение $\Omega_{\text{гран}}$ от 2800 об/мин также привело к уменьшению количества как гранул размером 2-3 мм, так и несгранулированного материала (рисунок 5.2б). Следует отметить, что снижение $\Omega_{\text{гран}}$ до 2700 об/мин сказывается на фракционном составе незначительно. При данном режиме выход гранул 2-3 мм – 65%, гранул 1-2 мм – 33%, остатка – 2%. Снижение $\Omega_{\text{гран}}$ до 2600 – 2500 об/мин

привело к увеличению количества мелких гранул размером 1-2 мм 20 – 27% и образованию остатка 15 – 20%.

При использовании режима гранулирования 2800/1800 об/мин можно получить не только гранулы с высокой прочностью, но и с оптимальным гранулометрическим составом.

5.1.4 Морфологические характеристики и поверхностные свойства гранул

Внешний вид и морфологические характеристики гранул представлены на рисунке 5.3. Примеси железа в материале придают гранулам рыжую окраску, форма гранул близка к сферической (рисунок 5.3а). В процессе формирования вяжущей композиции частицы серпентина образуют равномерно уплотненную однородную структуру (рисунок 5.3в). Визуально можно наблюдать изменение морфологии полученных гранул серпентинитомagnesита в зависимости от выбранного режима гранулирования. Если для образцов при скоростях $\Omega_{\text{гран}}/\Omega_{\text{опудр}} = 2800/1800$ об/мин частицы имеют сферическую форму, то в скоростном режиме гранулирования 2800/1400 об/мин гранулы состоят из двух или трех «субгранул» (рисунок 5.3б, г). Во втором случае скорость лопастей ротора при опудривании гранул настолько низка, что в процессе налипания мелких частиц на поверхность образованных зародышей гранул не наблюдается уплотнение материала, из-за чего увеличивается вероятность процесса агломерации при столкновении гранул друг с другом.

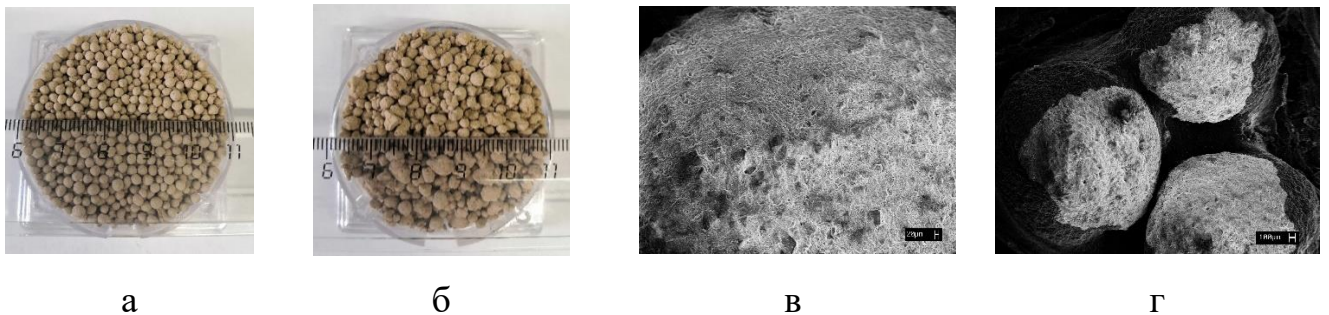


Рисунок 5.3 – Внешний вид гранул полученных при $\Omega_{\text{гран}}/\Omega_{\text{опудр}}$ (об/мин): а – 2800/1800, б – 2800/1400; микроизображения гранулированного серпентинитомagnesита: в – текстура поверхности, г – «субгранула», полученная при $\Omega_{\text{гран}}/\Omega_{\text{опудр}}$ 2800/1400 об/мин

Анализ изотерм адсорбции азота гранулами, полученными из серпентинитомагнезита, показал, что в образцах преобладают мезопоры (таблица 5.3). Режим гранулирования оказывает влияние на пористость полученных образцов. При увеличении размера гранул закономерно уменьшается их удельная поверхность, например, для режима 2800/1800 об/мин для гранул 1-2 и 2-3 мм от 7,9 до 6,7 м²/г соответственно. Снижение $\Omega_{\text{опудр}}$ с 1800 об/мин до 1500 об/мин привело к увеличению удельной поверхности гранул в 2-2,5 раза. При слишком низкой скорости опудривания гранулы становятся рыхлыми, неправильной формы и состоят из нескольких «субгранул».

Таблица 5.3 – Свойства гранулированного серпентинитомагнезита

$\Omega_{\text{гран}}/\Omega_{\text{опудр}}$, об/мин	Размер гранул, мм	S, м ² /г	Объём пор, см ³ /г	r, нм
2800/1800	2-3	6,7	0,01	6,7
2800/1500		16,6	0,04	9,4
2800/1800	1-2	7,9	0,01	7,2
2800/1500		17,4	0,04	10,3

Примечание: r – радиус пор, нм

Установлено, что с помощью турболлопастного смесителя-гранулятора типа ТЛ-020 возможно получить гранулы магнизиально-силикатного реагента на основе серпентинитомагнезита. Изменяя скорость вращения лопастей ротора либо на стадии гранулирования, либо на стадии опудривания можно контролировать качество и количество получаемых гранул. Процесс гранулирования в большей степени зависит от скорости опудривания, чем от скорости вращения ротора при образовании гранул.

5.2 Изменение характеристик гранул при многократном опудривании

Средний диаметр гранул можно изменить не только путем варьирования скоростного режима, но и за счет увеличения количества добавляемой воды или дополнительного количества порошка, подаваемого перед завершением процесса [219]. При этом добавка сухого порошка снижает влажность готовых гранул и улучшает их форму [92].

Для определения влияния процесса опудривания на свойства гранулированного серпентинитомagnesита поставлено три серии экспериментов. Скоростной режим гранулирования во всех опытах $\Omega_{\text{гран}}/\Omega_{\text{опудр}} - 2850/2000$ об/мин. В первом (ГР1) – на стадии опудривания однократно вводилась дополнительная порция порошка в количестве 100 г, что составляет 10% от массы исходной навески. На выходе получили гранулы со средним размером 0,5 мм.

Цель второго (ГР2) эксперимента заключалась в увеличении размера гранул. Для этого в процесс гранулирования ввели дополнительный этап. После снижения скорости вращения ротора процесс опудривания чередовали с увлажнением полученных мелких гранул. Количество чередований довели до шести, расход материала на опудривание составил 90 г, расход воды 36 мл. На выходе получили гранулы со средним размером около 1 мм.

Для еще большего увеличения крупности гранул поставили третий эксперимент (ГР3), в котором было 10 чередований вода-опудривание. Расход материала на опудривание 150 г, количество воды, которое потребовалось для смачивания гранул – 60 мл. Средний размер полученных гранул 2-3 мм. Далее укрупнять гранулы нецелесообразно, поскольку полученный размер достаточен для использования в насыпном фильтре.

Результаты распределения гранул по размерам, без учета остатка, представлены на рисунке 5.4. В первом опыте диаметр полученных гранул не превышает 2 мм. Основное количество гранул (94%) имеет размер менее 1 мм. Во втором опыте сначала были получены гранулы, размер которых соответствовал гранулам первого опыта. Далее эти гранулы служили зародышами для формирования более крупных частиц. После выполнения шести операций опудривания-увлажнения основное количество полученных гранул (81%) размером 1-2 мм. Содержание мелкой фракции (менее 1 мм) сократилось до 15%.

Ситовой анализ гранул, полученных в третьем эксперименте, который предусматривал проведение десяти чередований опудривание – увлажнение, показал увеличение разброса частиц по размерам. Возрастает процент содержания

гранул размером 2-3 мм и более 3 мм, в свою очередь до 4% уменьшается выход гранул менее 1 мм.

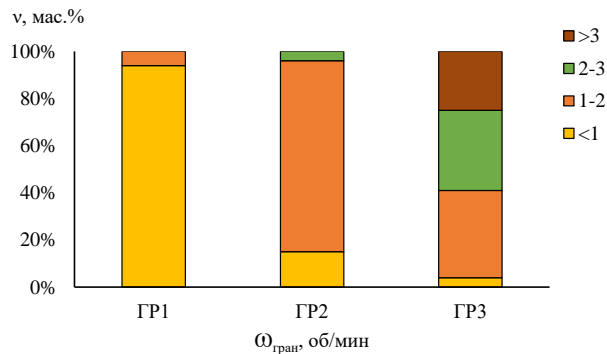


Рисунок 5.4 – Фракционный состав гранулированного серпентинитомагнезита в зависимости от количества чередований вода-опудривание ($\Omega_{\text{гран}}/\Omega_{\text{опудр}}$ 2850/2000 об/мин): ГР1 – однократное опудривание, ГР2 – шесть чередований, ГР3 – десять чередований

Физико-механические свойства сорбентов, такие как удельная поверхность, пористость, насыпная плотность, водопоглощение, прочность при сжатии и прочность при истирании в значительной мере влияют на выбор режима эксплуатации и условий хранения. Определены основные свойства гранулированного магнезиально-силикатного реагента в зависимости от величины гранул. Из материала, полученного в опытах по гранулированию, выделены гранулы с определенным размером (таблица 5.4). В той же таблице представлены прочностные характеристики образцов.

Таблица 5.4 – Прочность гранул магнезиально-силикатного реагента и цеолита NaA ($R_{\text{сж}} = 3$ МПа)

Материал	Маркировка	Размер исходных гранул, мм	Плотность гранул, кг/дм ³	Содержание разрушенных гранул, %, при испытании на	
				прочность	истираемость
Серпентинито-магнезит	ГР1	1-2	2,6	7,9	1,5
	ГР2	2-3	2,1	23,1	2
	ГР3	>3	1,9	30,0	2
NaA	NaA	2-3	-	22,3	-

С уменьшением размера исходных гранул количество разрушенных частиц уменьшается (таблица 5.4), что согласуется с известными данными о влиянии размера частицы на ее прочность [220]. Для образцов ГР3 размером более 3 мм сумма разрушенных гранул 30 %, для гранул ГР2 с размером 2-3 мм – 24 %, а для гранул ГР1 (1-2 мм) – 8 %. Плотность гранулы коррелирует с данными по прочности образцов – с уменьшением плотности прочность гранул закономерно уменьшается (таблица 5.4).

Сходные условия эксплуатации гранулированного магнезиально-силикатного реагента и сорбентов предопределили выбор эталонного образца для характеристики прочностных свойств материала. В качестве материала сравнения использовали гранулированный цеолит NaA, причем геометрические размеры его гранул в форме цилиндров ($d=2$ мм, $h=3$ мм) близки к размеру гранул ГР2, имеющих сферическую форму (d 2-3 мм). Показатель прочности цеолита (содержание неразрушенных гранул) составил 87%. Данное значение практически не отличается от прочности образца ГР2.

О характере разрушения гранул можно судить по распределению по размерам частиц материала, полученного после проведения испытания на прочность. Приведенные на рисунке 5.5 данные наглядно показывают, что образцы NaA и ГР-2 после испытания на прочность имеют практически одинаковый гранулометрический состав. В целом можно констатировать, что прочность гранулированного магнезиально-силикатного реагента позволяет эксплуатировать его в условиях насыпного фильтра.

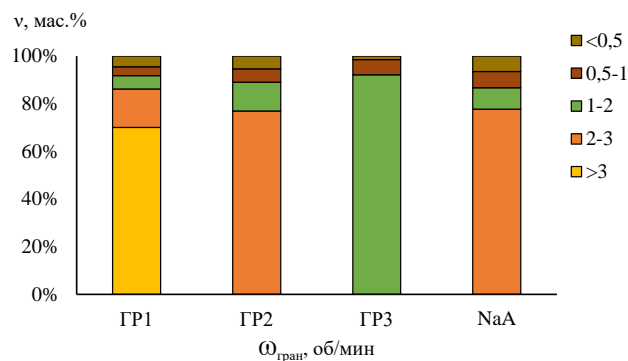


Рисунок 5.5 – Фракционный состав образцов гранулированного серпентинитомagnesита и цеолита NaA после испытания на прочность (размер частиц указан в мм)

Исследован характер разрушения гранул под нагрузкой, превышающей нормативную величину (3,0 МПа). Для испытаний использовали смесь гранул с размером от 1 до 3 мм, выдержанных после гранулирования 28 суток на воздухе. Результаты механических испытаний показали, что с увеличением нагрузки количество разрушенных гранул растет (рисунок 5.6).

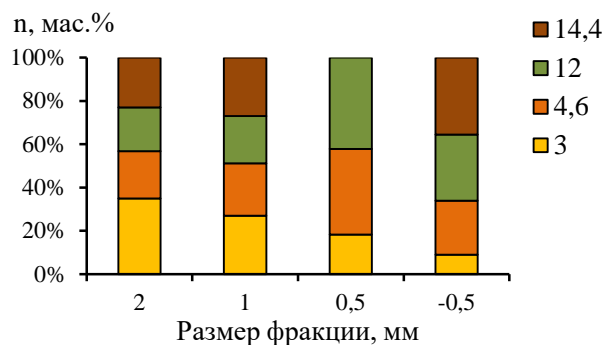


Рисунок 5.6 – Распределение частиц по фракциям в зависимости от нагрузки (МПа, легенда), подаваемой на слой гранулированного серпентинитомagnesита (n – содержание фракции, мас.%)

Если при давлении на слой 3,0 МПа содержание частиц более 2 мм 46%, то при 12 МПа – 26%. Одновременно по мере увеличения нагрузки наблюдается монотонное увеличение содержания фракции < 0,5 мм. Интересным является тот факт, что при нагрузке 14,4 МПа фракция +0,5 мм отсутствует, а крупные гранулы с размером 2-3 и 1-2 мм разрушаются меньше, чем при 12,0 МПа. Можно предположить, что частицы размером менее 0,5 мм заполняют пространство между крупными частицами, экранируя, тем самым, их друг от друга и создавая плотный слой. В результате получается однородная масса, нагрузка на которую распределяется равномерно, что и приводит к уменьшению разрушения гранул.

Образование мелкодисперсных частиц при разрушении гранул связано, вероятно, со структурными особенностями последних. При формировании гранулы, которое происходит путем опудривания первоначально образовавшегося ядра, плотность внутри частицы распределяется неравномерно – в центре гранула плотная, в то время как поверхностный слой является более рыхлым, что

подтверждают данные по плотности и прочности гранул разного размера (таблица 5.4).

Одна из основных характеристик гранулированных сорбентов – механическая прочность на истирание. Истираемость была определена для гранул, предварительно насыщенных водой (водопоглощение 43%). Полученные результаты показали, что чем крупнее гранулы, тем меньше их прочность на истирание: количество разрушенных гранул для образцов ГР1 составило 1,5%, а для ГР2 и ГР3 – 2% (таблица 5.4).

Прочностные свойства гранулированного магнезиально-силикатного реагента свидетельствуют о том, что его можно использовать в насыпных фильтрах. Поскольку реагент предназначен для нейтрализации кислых растворов и извлечения тяжелых металлов, необходимо определить активность (щелочность) полученного гранулированного серпентинитомagnesита.

Данные по активности образцов гранул в зависимости от их размера и продолжительности взаимодействия с водным раствором представлены на рисунке 5.7. Из полученных результатов видно, что активность образцов уменьшается с увеличением размера частиц реагента.

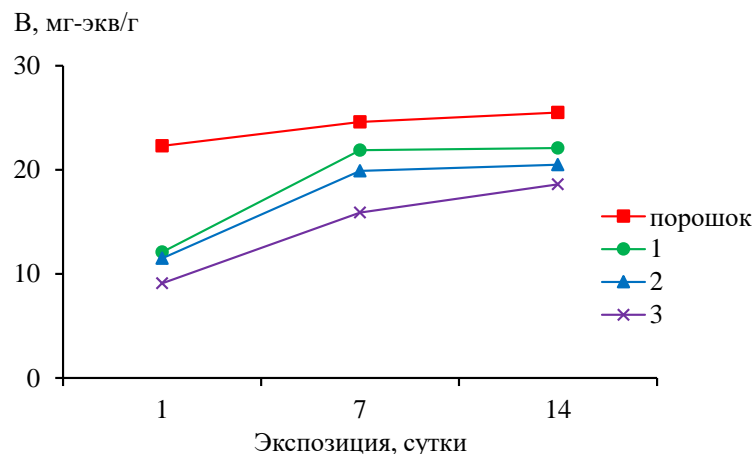


Рисунок 5.7 – Активность магнезиально-силикатного реагента В (мг-экв/г), измеренная для материала в виде порошка серпентинитомagnesита (—■—) и для гранул, полученных в опытах ГР1 (—●—), ГР2 (—▲—) и ГР3 (—×—), в зависимости от продолжительности взаимодействия

Через одни сутки взаимодействия активность гранул почти в два раза ниже, чем активность исходного порошкообразного СМ. С течением времени 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.

Очевидно, гранулирование приводит к снижению скорости массопереноса. Об изменении структуры реагента в результате гранулирования можно судить по данным об удельной поверхности и пористости образцов (таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Характеристики исходного и гранулированного серпентинитомагнезита

Маркировка	Размер частиц/гранул, мм	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{\text{мезопор}}$, см ³ /г	$V_{\text{микропор}}$, см ³ /г	r , нм
СМ	<0,5	33,23	0,107	$0,011 \cdot 10^{-3}$	13
ГР1	1-2	16,50	0,063	$0,568 \cdot 10^{-3}$	15
ГР2	2-3	9,36	0,057	$0,373 \cdot 10^{-3}$	17
ГР3	>3	11,09	0,028	$0,921 \cdot 10^{-3}$	10

Анализ изотерм адсорбции азота порошкообразным магнезиально-силикатным реагентом и полученными из него гранулами показал, что во всех образцах преобладают мезопоры, средний радиус пор составляет 10-16 нм. Поскольку объем мезопор существенно больше, чем микропор, решающее влияние на величину удельной поверхности оказывают мезопоры. Объем микропор в гранулированных образцах выше, чем в порошке, однако объем мезопор при гранулировании снижается. Удельная поверхность гранул закономерно меньше (в 2-3 раза), чем исходного порошка (таблица 5.5), что и приводит к уменьшению скорости взаимодействия гранул с растворами по сравнению с порошком.

Увеличивая или уменьшая количество чередований вода-опудривание, можно контролировать гранулометрический состав готового продукта, а также влиять на качество гранул.

Выводы к главе 5

Установлено, что на характеристики гранулированного серпентинитомагнетита, полученных при использовании турболопастного смесителя-гранулятора типа ТЛ-020, оказывают влияние скорость вращения лопастей ротора как в процессе образования гранул, так и при опудривании. Процесс гранулирования в большей степени зависит от скорости опудривания, чем от скорости вращения ротора при образовании гранул. Экспериментальные исследования показали, что недостаточная скорость вращения лопастей приводит к образованию «субгранул», состоящих из 2-3 частиц, что увеличивает пористость и снижает прочность полученных образцов. При скоростном режиме гранулирования 2800/1800 об/мин получены гранулы серпентинитомагнетита с высокой прочностью (количество не разрушенных гранул 95%), максимальным выходом гранул размером 2-3 мм и без образования несгранулированного остатка.

Установлено, что прочность гранулированного серпентинитомагнетита сопоставима с прочностью цеолита NaA, что позволяет использовать гранулированный магнезиально-силикатный реагент в насыпных фильтрах.

Среда хранения оказывает существенное влияние на прочность гранул. По мере увеличения продолжительности твердения происходит повышение прочности. За счет образования дополнительного количества связующего для образцов, помещенных в воду, прочность выше, чем у гранул, хранившихся во влажных условиях и на воздухе. Показатели прочности последних сопоставимы – количество не разрушенных гранул 83 и 80 соответственно.

Процесс гранулирования магнезиально-силикатного реагента с помощью смесителя-гранулятора ТЛ-020 является кратковременным и обеспечивает стабильные показатели качества гранул. В результате проделанной работы достигнут следующий технологический результат: отработаны режимы получения материала с однородным гранулометрическим составом и прочностью, достаточной для использования в насыпном фильтре. Гранулирование улучшает потребительские свойства реагента за счет уменьшения пылевыведения при его транспортировке, при этом сохраняются его свойства как материала, предназначенного для извлечения тяжелых металлов из техногенных растворов.

6 ОЧИСТКА ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ГРАНУЛИРОВАННЫМ МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНЫМ РЕАГЕНТОМ

6.1 Очистка модельного раствора подотвальной воды Гайского ГОКа

6.1.1 Схема эксперимента

Исследован процесс многоступенчатого осаждения металлов при различных рН осаждения, значение которого изменяется в результате использования, с одной стороны, раствора после обработки на предыдущей ступени, и с другой стороны – новой порции гранул. Схему эксперимента можно представить как три параллельные технологические цепочки последовательно соединенных реакторов (рисунок 6.1). Перед проведением эксперимента отдельные навески гранул серпентинитомагнезита (СМ) насыщали водой и помещали в фильтр-пакет из синтетической ткани.

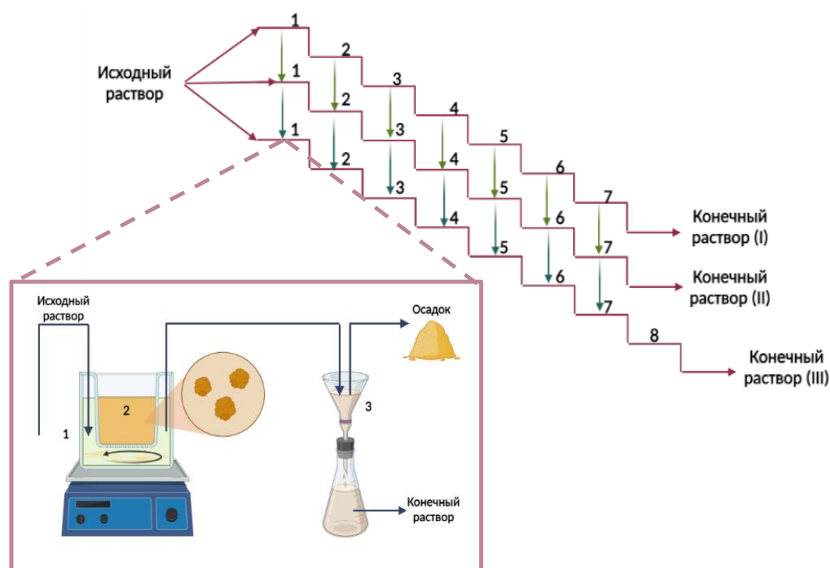


Рисунок 6.1 – Схема эксперимента по осаждению металлов: 1 – реакционная емкость; 2 – фильтр-пакет с реагентом; 3 – мембранный фильтр

В каждом из реакторов реагент в фильтр-пакете подвешивали таким образом, чтобы он был полностью погружен в раствор, соотношение реагента к раствору 1:10. Раствор перемешивали на магнитной мешалке, продолжительность взаимодействия на каждой ступени – 5 часов. По окончании опыта измеряли

значение pH, затем фильтр-пакет с гранулами удаляли из раствора, получившийся осадок отделяли на мембранном фильтре и из полученного раствора отбирали пробу на анализ. После каждой ступени осаждения определяли активность гранул, полученные осадки также частично проанализированы.

Для моделирования цепочки последовательно соединенных реакторов в раствор, полученный после отделения осадка, помещали фильтр-пакет с новой порцией реагента. Во второй и третьей цепочке реакторов использовали реагент из предыдущей цепочки в соответствии с номером ступени осаждения (реагент из реактора первой ступени осаждения первой цепочки помещали в реактор первой ступени второй цепочки и далее в реактор первой ступени третьей цепочки). Первая цепочка соответствует первому использованию реагента, вторая и третья цепочка – второму и третьему использованию.

6.1.2 Кислотонейтрализующее действие реагента

Способность магнезиально-силикатного реагента снижать кислотность растворов обусловлена наличием в нем продуктов разрушения исходного серпентинового минерала, преимущественно оксида магния. Показатель щелочность (активность) метасерпентина отражает количество щелочного компонента на единицу массы реагента, которое вступает в реакцию нейтрализации. Активность исходного реагента составила 9,6 мг-экв/г.

Реагент при однократном контакте с исходным раствором теряет свою активность не полностью, ее величина после первой ступени составила 7,0 мг-экв/г (рис. 3а). На второй ступени величина потери активности реагента уменьшилась по сравнению с первой ступенью, на третьей – пятой ступенях потери активности составили незначительную величину (остаточная активность 8,8 мг-экв/г). На шестой ступени доля щелочного компонента реагента, который был потрачен на нейтрализацию раствора, выросла (остаточная активность 7,8 мг-экв/г), а на седьмой ступени вновь уменьшилась.

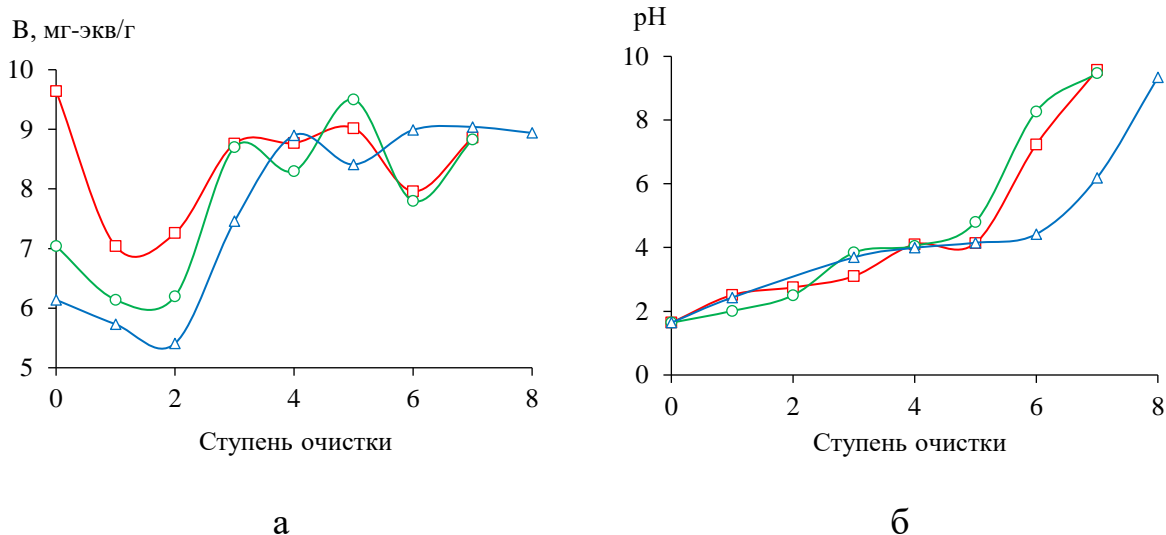


Рисунок 6.2 – Зависимость активности В, мг-экв/г (а) и рН раствора (б) на ступенях обработки при первом (□), втором (○) и третьем (△) использовании порции реагента для очистки модельного раствора

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при однократном использовании реагент не до конца расходует свой щелочной потенциал. Следовательно, представляет интерес изучить закономерности его многократного применения. Кроме того, отсутствие монотонности в изменении активности от ступени к ступени говорит о протекании на каждой ступени специфических реакций нейтрализации в полученных системах.

На рисунке 6.2а помимо активности реагента на ступенях взаимодействия с раствором при однократном применении представлены также зависимости для второго и третьего использования. Как и при первом использовании, заметная потеря активности при втором и третьем использовании реагента наблюдается на первой, второй и третьей ступенях, что соответствует $pH \leq 3,1$ (рисунок 6.2б). В этих же условиях отмечается интенсивное выщелачивание магния, а также кремния в раствор (рисунок 6.3). Кроме того, выщелачивание компонентов реагента отражается и на текстуре поверхности гранул.

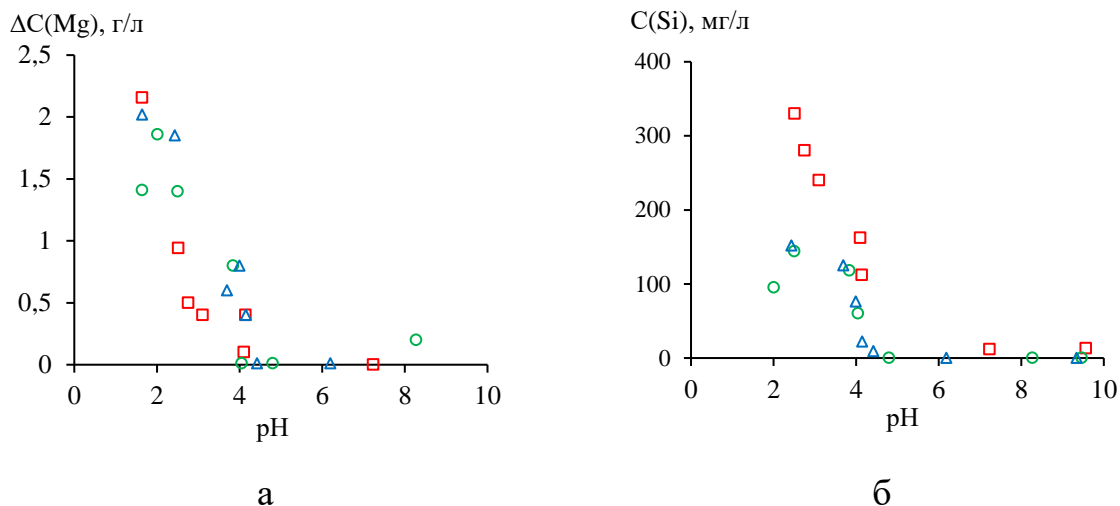


Рисунок 6.3 – Изменение концентрации магния (а) и суммарная концентрация кремния (б) на первой (□), второй (○) и третьей (Δ) ступенях очистки раствора

Гранулы, полученные на первой ступени после взаимодействия с раствором, рН которого 1,6, характеризуются наличием трещин и многочисленных каверн (рисунок 6.4а). Их количество уменьшается у гранул пятой ступени (рН 4,1) (рисунок 6.4б). Поверхность гранул седьмой ступени (рН 9,6) покрыта слоем новообразований (рисунок 6.4в). Подтверждением частичного выщелачивания магния из гранул являются результаты микрозондового анализа, согласно которым среднее содержание магния на поверхности исходной гранулы составляет 15,6 мас.%, после первой ступени уменьшается до 8 мас.%, а после пятой и седьмой возрастает доля 13,5 и 21,0 мас.% соответственно (таблица 6.1). Увеличение содержания магния на седьмой ступени обусловлено вторичным процессом осаждения брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

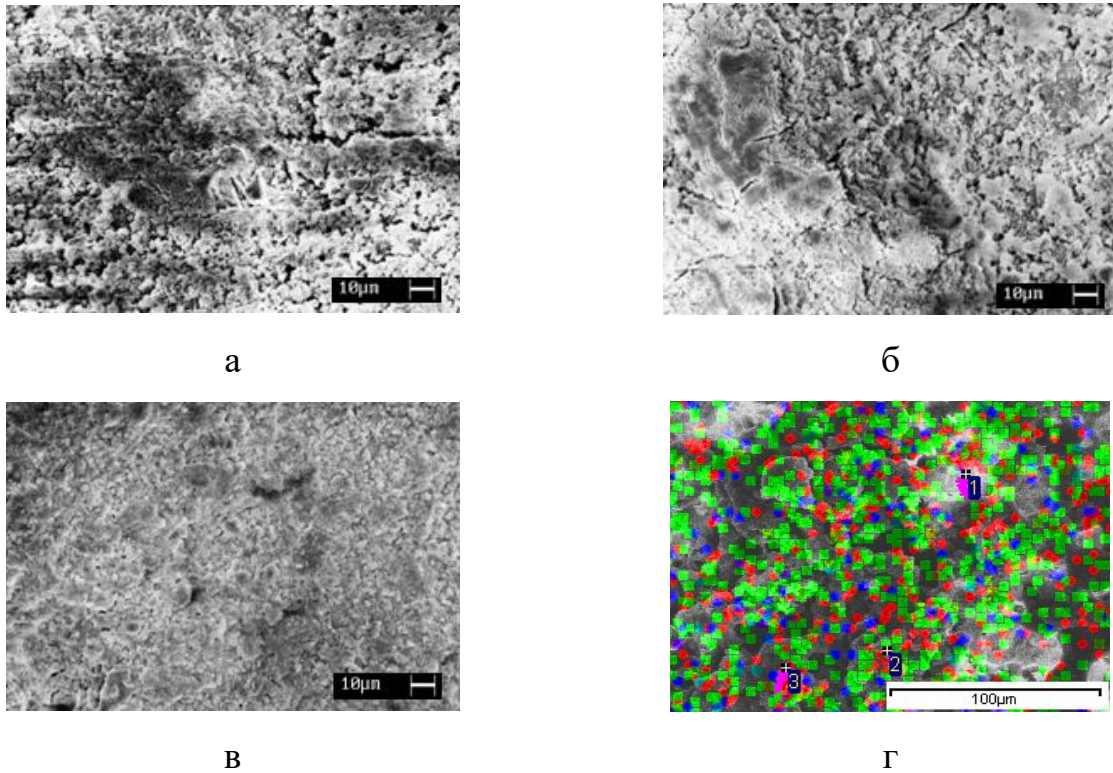


Рисунок 6.4 – Результаты SEM-анализа отработанных гранул, текстура поверхности после первого использования на первой (а), пятой (б) и седьмой (в) ступенях осаждения; для варианта (в) - картирование по элементам, красным цветом обозначен Mg, зеленым S, синим Zn (г)

Таблица 6.1 – Среднее содержание компонентов (мас.%) на поверхности гранул

Компонент	Исходный реагент	Номер ступени		
		1	5	7
Mg	15,6	8,0	13,5	21,0
Si	12,0	2,5	4,0	10,0

Во всех вариантах использования реагента монотонный рост pH наблюдается вплоть до пятой ступени, а на шестой – резкий скачок в результате завершения процесса нейтрализации раствора (рисунок 6.2б). Потеря активности реагента проявляется при третьем использовании, когда аналогичное повышение pH наблюдается только на следующей, седьмой ступени. При третьем использовании реагента для достижения $pH > 9$ становится необходимым применение дополнительной ступени, добавочная восьмая порция исходных гранул обеспечивает требуемое значение.

6.1.3 Изменение состава растворов при взаимодействии с реагентом

Нейтрализация раствора сопровождается осаждением металлов. При первом использовании реагента очистка раствора от железа начинается уже на первой ступени, после третьей ступени степень очистки составляет 99%. Снижение активности реагента при повторном использовании не влияет на эффективность очистки вплоть до третьей ступени, на которой для всех вариантов эксперимента остаточная концентрация железа составляет 100 мг/л. При дальнейшем снижении концентрации железа эффективность повторного использования реагента уменьшается (рисунок 6.5, ступени 4, 5, 6.). Совокупность данных по концентрациям железа и значениям рН образует единую зависимость, которая делится на две области – меньше и больше рН 3. Данное значение рН соответствует условиям полного осаждения железа путем нейтрализации растворов [221].

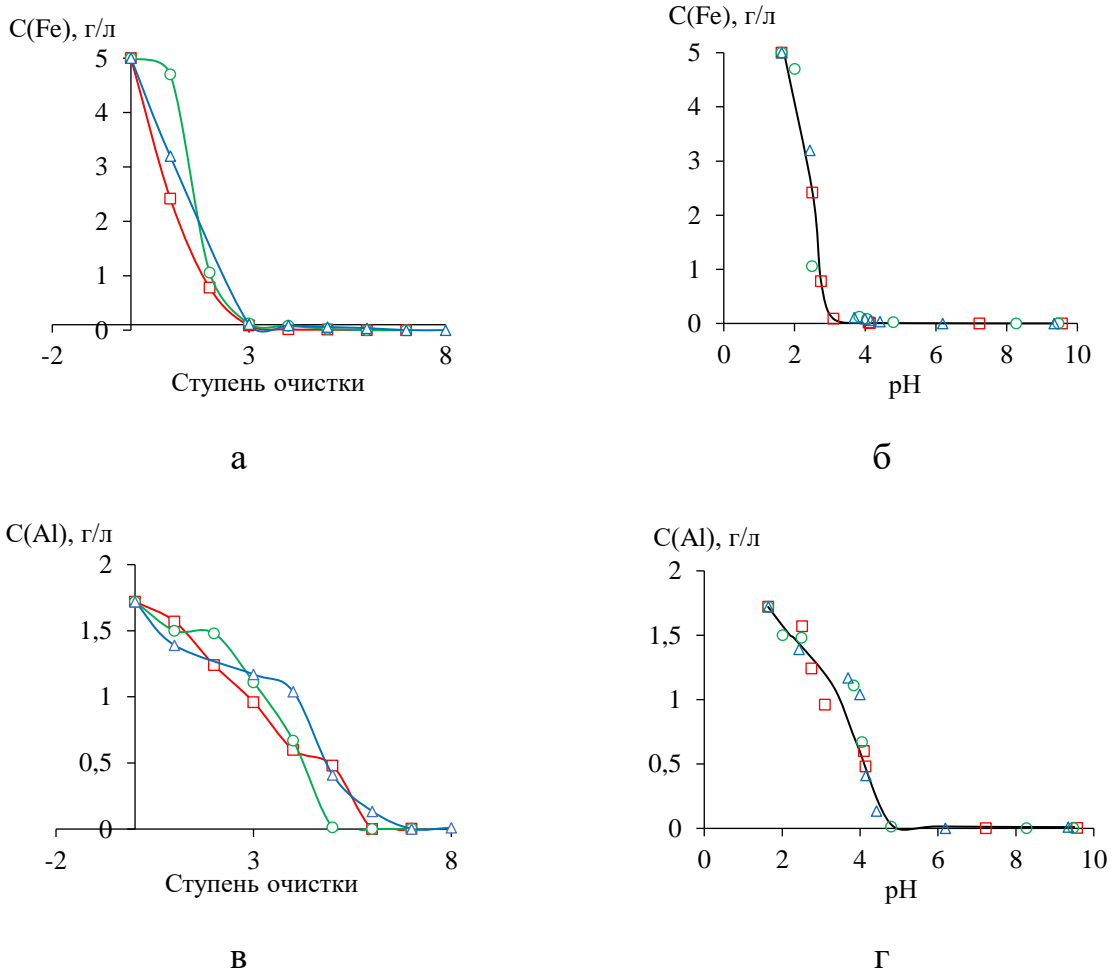


Рисунок 6.5 – Концентрации металлов на ступенях очистки (а, в) и зависимость концентрации от рН (б, г) при первом (□), втором (○) и третьем (△) использовании реагента

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, особенно в экспериментах с первым и вторым использованием реагента. Изменение концентрации алюминия в растворе между третьей и четвертой ступенью составляет 0,4, 0,5 и 0,2 г/л для первого, второго и третьего использования соответственно. При $pH > 7,8$ степень очистки раствора от алюминия составляет 97-99%, данным показателям соответствует шестая ступень. Как и для железа, на графике зависимости концентрации от pH точки для вариантов использования реагента ложатся на одну кривую, что свидетельствует о близком составе осажденного соединения алюминия в вариантах эксперимента.

Для меди и цинка осаждения на первой ступени не наблюдается, далее происходит равномерное снижение концентрации от ступени к ступени (рисунок 6.7) вплоть до практически полного осаждения на шестой (седьмой) ступени при $pH > 7,8$. Поведение никеля отличается от остальных металлов увеличением концентрации в растворе в четырех вариантах эксперимента – на первой и второй ступени при втором и третьем использовании реагента. Данные варианты характеризуются высокой кислотностью растворов, что способствует частичному растворению данного компонента из реагента.

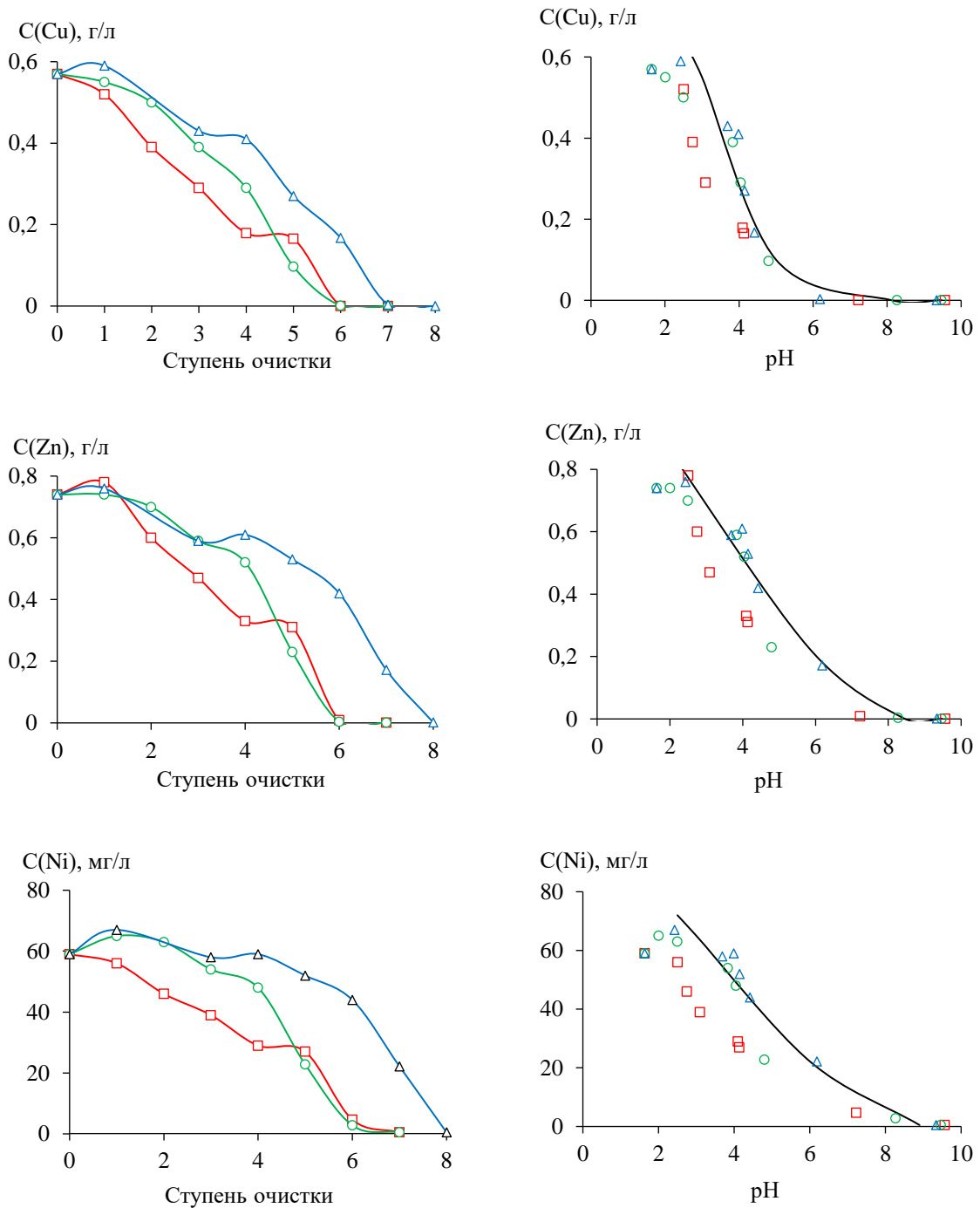


Рисунок 6.6 – Концентрации металлов на ступенях очистки (а, в, д) и зависимость концентрации от рН (б, г, д) при первом (□), втором (○) и третьем (Δ) использовании реагента

Никель, медь и цинк начинают осаждаться при значениях рН существенно меньших, чем необходимо для осаждения гидроксидов (7,7, 5,1 и 6,4 соответственно) [221]. При $\text{pH} > 2$ (на второй ступени при всех вариантах использования реагента) наблюдается уменьшение концентрации данных металлов в растворе, при тех же условиях начинает осаждаться алюминий.

Известно, что при $\text{pH} < 7,5$ алюминий в водном растворе присутствует в виде частиц $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, которые, соединяясь с сульфат-ионами, образуют труднорастворимые соединения средних солей алюминия AlOHSO_4 и $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4$, обладающие хорошей адсорбционной способностью [222, 223]. Максимальное количество этих солей наблюдается при $\text{pH} \leq 6,5$ [224]. Таким образом, уменьшение концентрации цветных металлов в области pH менее пяти можно объяснить их соосаждением с алюминием.

На графиках зависимости концентрации меди, цинка и никеля от pH осаждения в области pH 2-4 экспериментальные точки для первого использования реагента сдвинуты в область более низких концентраций по сравнению с данными для второго и третьего использования. Растворы, полученные в опытах с первым использованием реагента, отличаются более высокой концентрацией кремния. Возможной причиной более низких концентраций Cu , Zn , Ni является образование в описанных условиях силикатов металлов [225, 226], что способствует дополнительной очистке раствора.

6.1.4 Характеристика осадков соединений металлов

Анализ состава растворов после очистки показал, что наиболее высокие показатели разделения между металлами могут быть получены при третьем использовании реагента. Химический состав осадков для данного варианта эксперимента приведен в таблице 6.2. Содержание воды определено расчетным путем как дополнение к сумме оксидов до 100%.

Таблица 6.2 – Состав осадков, полученных при третьем использовании реагента

№ ступени	pH	Содержание компонентов, мас. %								
		Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CuO	NiO	SO ₃	MgO	SiO ₂	Σ оксидов	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 ступени, 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. 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.

Цинк в осадках не обнаружен, несмотря на то, что его удаление из раствора происходит согласно тем же закономерностям, что и очистка раствора от меди. Предел обнаружения цинка составляет величину 0,0125 мас.% Zn, при этом минимальное значение содержания Cu в осадках составляет 0,1 %. Кроме того, минимально диагностированное содержание Ni в осадках 0,02%. Сопоставление приведенных данных показывает, что в том случае, если бы цинк переходил в осадок, он был бы обнаружен. Следовательно, удаление цинка из раствора происходит не в осадок, а на поверхность гранул. Для изучения степени ассоциации цинка с различными компонентами поверхности гранул снята карта распределения элементов (рисунок 6.4г). Обработка изображения не выявила очагов преобладающей концентрации цинка, распределение цинка по поверхности гранулы является равномерным, что свидетельствует о сорбционном механизме его извлечения продуктами гидратации термоактивированного серпентина. Микронзондовым анализом определена средняя концентрация цинка на поверхности гранул – 8,2 мас.%.

Наряду с металлами в осадках обнаружена сера, которая может переходить из сульфатного раствора в осадок в виде аниона SO_4^{2-} при образовании малорастворимых основных сульфатов [227]. Возможные варианты соединений представлены в таблице 6.3. Соотношение в осадках металлов (железа и алюминия) и сульфатной группы больше по сравнению с данным показателем для основных сульфатов, что свидетельствует о наличии в них оксогидроксидов. Например, комбинация ферригидрита и фиброферрита 1:1 соответствует составу

осадка, полученному на первой ступени осаждения. Состав смеси, состоящей из байерита, алюминита и гетита в соотношении 0,15:0,8:0,05, при содержании других компонентов (помимо оксидов железа, алюминия и серы) в количестве 13,5%, приближена к составу осадка на седьмой ступени.

Таблица 6.3 – Состав малорастворимых соединений железа и алюминия

Название	Формула	Содержание компонентов, мас.%			
		Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	H ₂ O
Ферригидрит	Fe ³⁺ ₁₀ O ₁₄ (OH) ₂	-	94,66	-	5,34
Гетит	FeO(OH)	-	89,86	-	10,14
Фиброферрит	Fe ³⁺ (SO ₄)(OH)·5H ₂ O	-	30,83	30,91	38,26
Байерит	Al(OH) ₃	65,36	-	-	34,64
Алюминит	Al ₂ (SO ₄)(OH) ₄ ·7H ₂ O	29,63	-	23,26	47,11

Компоненты реагента (магний и кремний) в большинстве осадков присутствуют в количестве 1-3 мас.% в пересчете на оксиды, их максимальное содержание составляет 4,8 мас.% для MgO и 7,1 мас.% для SiO₂.

На рисунке 6.7 показано мольное соотношение между компонентами осадка, расчет выполнен на абсолютно сухой материал, т.е. без учета воды. Поскольку содержание никеля невелико, на порядок меньше по сравнению с содержанием меди, никель также не был принят во внимание. Полученные осадки можно разделить на две группы – содержащие преимущественно железо (ступени 1-3) и алюминий (ступени 4-7). Сера в составе сульфат-аниона распределяется по всем осадкам равномерно, остальные компоненты – медь, магний и кремний присутствуют преимущественно в алюминийсодержащих осадках. На основании данных по химическому составу осадков (таблица 6.2) можно сделать вывод о том, что содержание никеля, как и меди, возрастает с увеличением pH осаждения, их максимальное количество зафиксировано в осадках, полученных на седьмой ступени при pH 6,2.

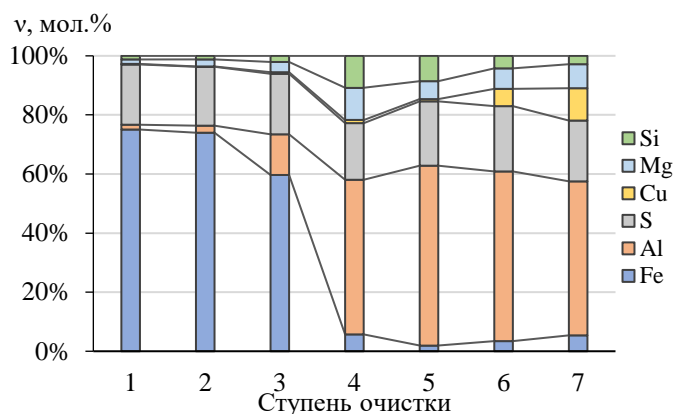


Рисунок 6.7 – Распределение компонентов в осадках (v, мол.%) полученных на различных ступенях очистки при третьем использовании реагента, в пересчете на абсолютно сухое вещество

6.2 Очистка реальных подотвальных вод Гайского ГОКа

6.2.1 Химический состав подотвальных вод Гайского ГОКа

Проба подотвальных вод Гайского ГОКа представляет собой раствор цвета ржавчины; значение рН, измеренное после отделения из раствора осадка, составило величину 2,3. В составе анионов преобладают сульфаты (концентрация SO_4^{2-} – 23,42 г/л), в растворе присутствуют также хлориды и нитраты с концентрацией Cl^- – 0,18 и NO_3^- – 0,20 г/л.

Результаты анализа с применением метода масс-спектрометрии показали наличие в растворе широкого спектра элементов. Обнаруженные элементы сгруппированы исходя из (гео)химических свойств, а также возможности и целесообразности их утилизации (рисунок 6.8). Следует отметить, что железо и алюминий, являющиеся петрогенными элементами, отнесены к группе металлов в соответствии с техногенным происхождением, а также необходимостью извлечения из раствора и дальнейшей утилизации вследствие экстремально высокой концентрации данных компонентов.

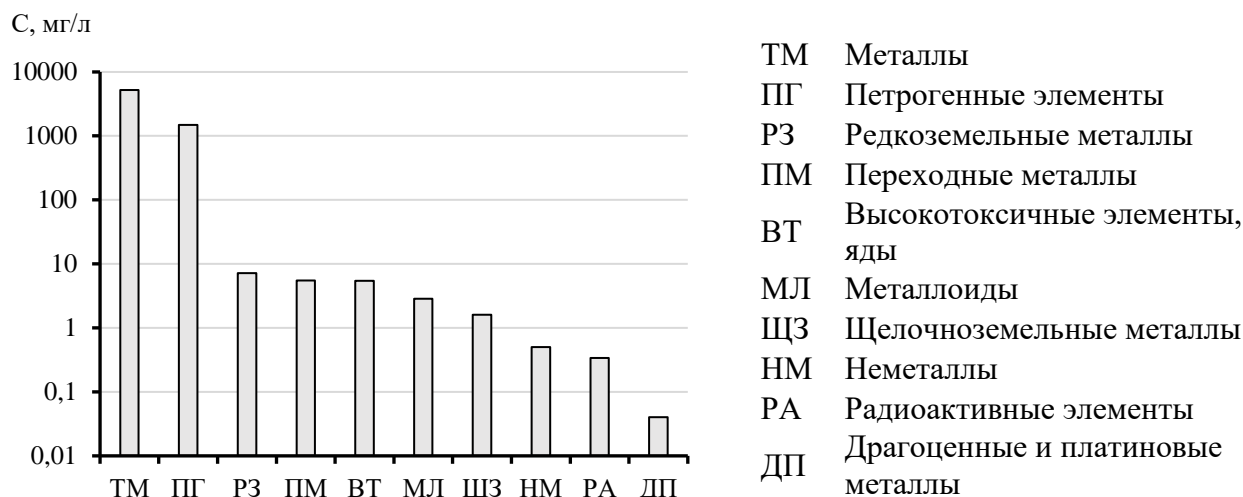
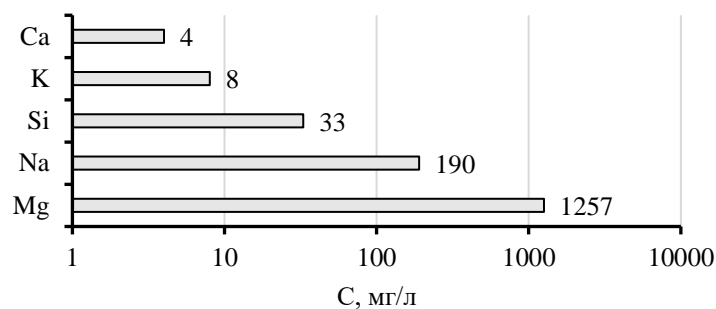
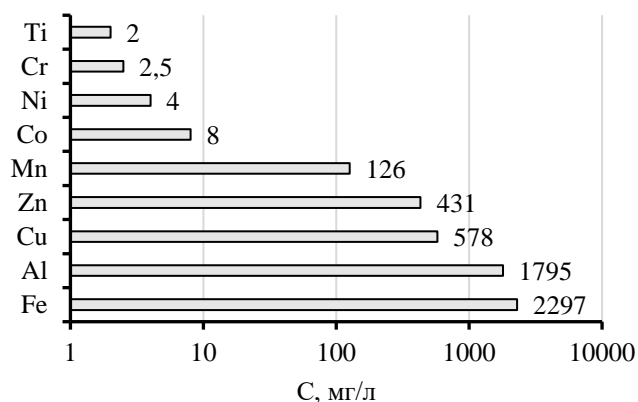


Рисунок 6.8 – Содержание групп элементов в подотвальных водах Гайского ГОКа

В количестве нескольких граммов на литр в растворе присутствуют металлы и петрогенные элементы. Концентрации петрогенных элементов и металлов представлены на рисунке 6.9. Среди петрогенных элементов наиболее высокие концентрации наблюдаются для магния, в заметных количествах обнаружены натрий и кремний, а кальций и калий практически отсутствуют (рисунок 6.9а). Что касается металлов, то в этой группе 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 (рисунок 6.9б). Концентрации никеля, кобальта, хрома и титана изменяются в пределах 2-8 мг/л. Данные концентрации незначительны по сравнению с медью и цинком, однако являются очень высокими с точки зрения нормативов загрязнения природной среды.



а



б

Рисунок 6.9 – Содержание элементов петрогенного происхождения (а) и металлов (б) в пробе подотвальных вод Гайского ГОКа

В группе редкоземельных элементов наиболее высокая концентрация отмечена для иттрия (3 мг/л), в три раза меньше церия и неодима (рисунок 6.10). Содержание остальных элементов данной группы на один-два порядка меньше.

Исходя из представленных данных установлен перечень компонентов, концентрации которых определяли в экспериментах по очистке пробы подотвальных вод Гайского ГОКа магниезильно-силикатным реагентом. В качестве контролируемых параметров использовали концентрации железа, алюминия, меди, цинка, кобальта, никеля. Эффективность осаждения редкоземельных элементов оценивали по концентрации иттрия. Определяли также содержание мышьяка и кадмия, которые относятся к группе высокотоксичных элементов (ядов). Поведение компонентов, концентрации которых в исходном растворе менее 1 мг/л, не исследовали.

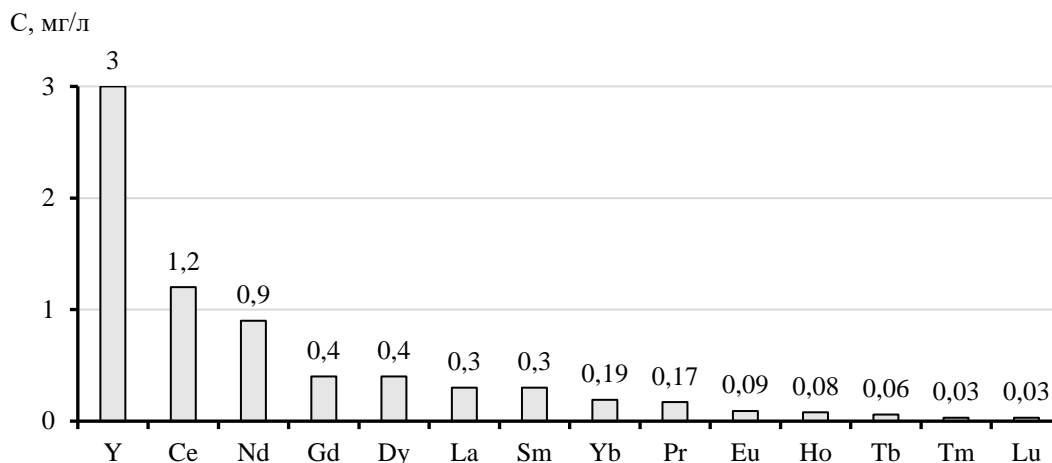


Рисунок 6.10 – Содержание редкоземельных элементов в пробе подотвальных вод Гайского ГОКа

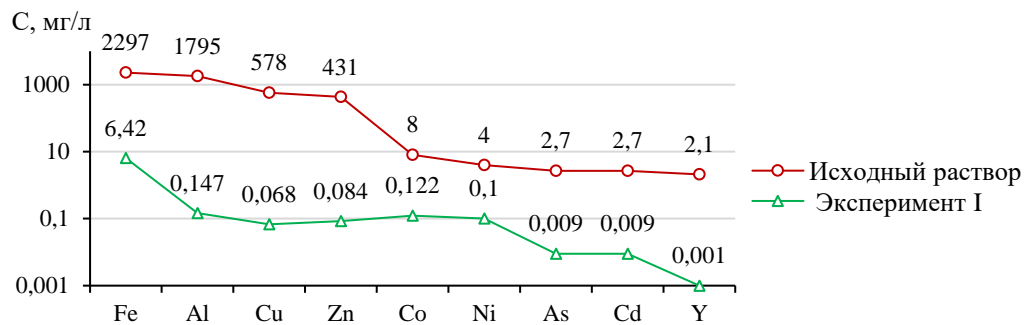
6.2.2 Взаимодействие магниально-силикатного реагента с пробой подотвальных вод Гайского ГОКа

Эксперименты по очистке пробы подотвальных вод Гайского ГОКа выполнены в два этапа. Параметры проведения экспериментов, такие как соотношение реагента и раствора, способ внесения реагента, продолжительность взаимодействия и pH полученных суспензий, представлены в таблице 6.4. На первом этапе получены данные, на основании которых можно судить о максимально возможной эффективности очистки данного раствора магниально-силикатным реагентом – СМ (эксперимент I). Целью второго этапа (эксперимент II) является создание условий для отдельного осаждения компонентов раствора.

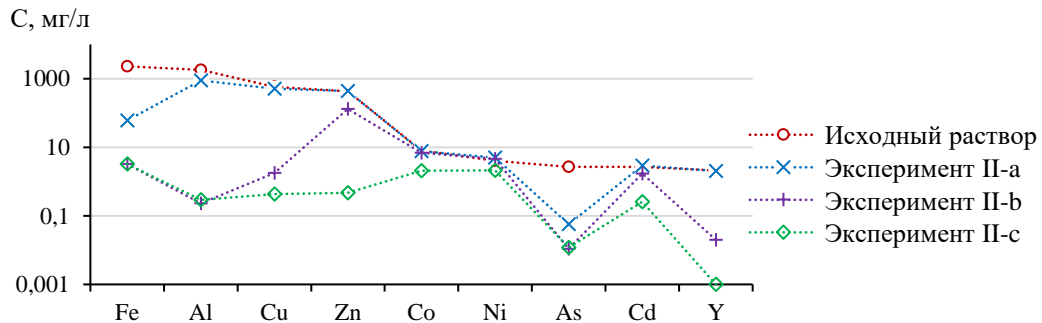
Таблица 6.4 – Условия и результаты эксперимента по очистке пробы подотвальных вод Гайского ГОКа магниально-силикатным реагентом

Параметры эксперимента	Исходный раствор	Растворы после очистки			
		Эксперимент I	Эксперимент II		
			II-a	II-b	II-c
pH	2,32	8,59	3,9	6,8	8,8
Способ внесения реагента		Постепенно в течение 1-го часа порциями 5г + 4×1 г	Последовательно от II-a к II-c, раствор отделяли от осадка и вновь добавляли реагент		
Отношение Т/Ж, г/мл		10/200	10/400	10/340	5/270
Продолжительность взаимодействия, ч		24	2	2	1

На рисунке 6.11 представлены мультиэлементные диаграммы массовых концентраций компонентов в исходном растворе и в растворах после очистки. В эксперименте I степень очистки растворов более 99% для железа, алюминия, меди, цинка, мышьяка, кадмия, иттрия и 97-98% для кобальта и никеля. Низкие остаточные концентрации на уровне нескольких микрограммов в литре получены для мышьяка, кадмия, иттрия. Остаточная концентрация железа составляет величину 6,4 мг/л, уровень концентрации остальных металлов в очищенном растворе соответствует 0,1 мг/л (рисунок 6.11а).



а



б

Рисунок 6.11 – Концентрации компонентов в растворе до и после очистки при проведении эксперимента I (а) и эксперимента II (б), условия экспериментов представлены в таблице 6.4

Эксперимент II показал, что путем изменения дозы реагента, регулируя значение рН, можно добиться отдельного осаждения металлов. В эксперименте II-а получен осадок, состоящий преимущественно из железа. В эксперименте II-б осаждаются алюминий и медь, и на последней стадии – цинк и медь (рисунок 6.11б).

Выводы к главе 6

Гранулированный термоактивированный серпентинитомagnesит может быть использован для многоступенчатого осаждения металлов из кислых растворов многократно, в настоящей работе получены данные для первого, второго и третьего применения. После первого (и второго) контакта реагента с раствором происходит уменьшение содержания щелочного компонента в реагенте. Однако это не оказывает влияние на эффективность процесса нейтрализации на первых ступенях при взаимодействии с сильно кислыми растворами в экспериментах для второго (и третьего) применения реагента. По мере снижения рН растворов на каждой из ступеней взаимодействие растворов с реагентом становится менее активным, что приводит к уменьшению нейтрализующего воздействия реагента на раствор и, как следствие, к уменьшению степени очистки растворов. Данный процесс влияет преимущественно на выведение из растворов меди, цинка и никеля, не оказывая существенного влияния на макрокомпоненты – железо и алюминий.

Распределение металлов в осадках на различных ступенях осаждения рассмотрено для опытов с третьим применением реагента. По химическому составу осадки делятся на две группы – железосодержащие и алюминийсодержащие. Наличие в осадках серы в количестве 16-19 мас.% свидетельствует о том, что они представляют собой смесь основных сульфатов и оксигидроксидов. Медь и никель характеризуются более высокими значениями рН осаждения по сравнению с железом и алюминием, их наличие в осадках на всех ступенях осаждения можно объяснить эффектом соосаждения, что особенно характерно для систем с преобладанием алюминия. Цинк не переходит в осадок, однако он диагностирован на поверхности гранул, где его среднее содержание может достигать значений порядка 8 мас.%.

Таким образом, термоактивированные серпентиновые минералы в виде гранул могут быть использованы в качестве щелочного реагента для нейтрализации и очистки техногенных растворов. При высоких концентрациях железа и алюминия получены осадки, обогащенные по данным компонентам. Для

меди, цинка и никеля наблюдаются процессы сорбции и соосаждения, что препятствует процессу образования данными металлами индивидуальных осадков. На основании полученных результатов можно предложить заменить в технологии очистки подотвальных вод Гайского ГОКа дорогостоящую кальцинированную соду на магниезильно-силикатный реагент на основе серпентиновых минералов.

7 РАЗРАБОТКА СПОСОБА УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННОГО МАГНЕЗИАЛЬНО-СИЛИКАТНОГО РЕАГЕНТА

7.1 Применение отработанного магнезиально-силикатного реагента в качестве мелиоранта для ремедиации подзола техногенной пустоши

7.1.1 Схема полевого эксперимента с использованием отработанного магнезиально-силикатного реагента

Минералы серпентиновой группы, особенно термически активированные, обладают высокими кислотонейтрализующими и сорбционными свойствами по отношению к потенциально токсичным металлам (ПТМ) и могут применяться для очистки водных и почвенных объектов [7, 228-231]. Отработанный серпентиновый реагент является нетоксичным сорбционно-активным материалом и, в отличие от исходного материала, не обладает избыточной щелочностью, что позволяет использовать его для ремедиации техногенно загрязненного подзола.

Проблема деградации почв и образования техногенных ландшафтов имеет глобальный характер, что находит отражение в многочисленных работах по разработке подходов к рекультивации и ремедиации почв и техногенных поверхностных образований [232-234].

Техногенная пустошь вблизи города Мончегорска (Мурманская область), образовавшаяся вследствие атмосферных выбросов медно-никелевого комбината, является одной из наиболее загрязненных территорий на Европейском Севере России [235]. Запуск почвообразовательного процесса в обозримом будущем без вмешательства человека здесь практически невозможен [236]. Чрезвычайно высокие концентрации соединений потенциально токсичных металлов (ПТМ) в почве вызвали деградацию растительности, что в свою очередь привело к развитию водной и ветровой эрозии, а также истощению органического углерода в почвах [236, 237].

В качестве мелиорантов для восстановления подзола техногенной пустоши использованы термовермикулит и отработанный магнезиально-силикатный реагент на основе серпентина. Вермикулит $(Mg_{0.5}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_{24} \times H_2O)$ – минерал слоистого строения, который обладает способностью вспучиваться с

увеличением объема в 20-30 раз при нагревании [238]. Вермикулит может применяться в качестве сорбентов ПТМ и других загрязняющих веществ при восстановлении загрязненной почвы, воды и других природных объектов [239-242].

Цель исследования – определить физико-химические характеристики почвосмесей, состоящих из термовермикулита, отработанного серпентинового реагента и почвы с высоким содержанием металлов, а также выявить оптимальные соотношения между почвой и мелиорантами для проведения работ по фиторемедиации.

Объектами исследования являлись смеси, состоящие из деградированного подзола (П), термовермикулита (В) и отработанного серпентинового реагента (С) в разных соотношениях (рисунок 7.1).



Рисунок 7.1 – Внешний вид объектов исследования: общий вид экспериментального участка (а), отработанный серпентиновый реагент (б), термовермикулит (в), подзол (г)

Деградированный подзол (абразем) техногенной пустоши имел следующие характеристики: кислотность водной вытяжки почвы – 4,2-4,8, содержание органического углерода – 1,3%, из которого содержание углерода гуминовых кислот – 0,35%; содержание общего азота – 0,07%, 2,5-4,0 мг/кг – нитратного азота и 0,8 мг/кг – аммонийного азота.

Минеральный состав подзола представлен (в порядке уменьшения содержания) кварцем, полевым шпатом, вермикулитом, глаукофаном и гранатом [243]. Плотность подзола – 1,2 г/см³, пористость – 54,6%, коэффициент пористости – 1,2, максимальная водоудерживающая способность – 134%.

Преобладающими в гранулометрическом составе подзола являлись фракции 0,1-0,5 мм, 0,002-0,05 мм, 0,5-1 и >10 мм (рисунок 7.2).

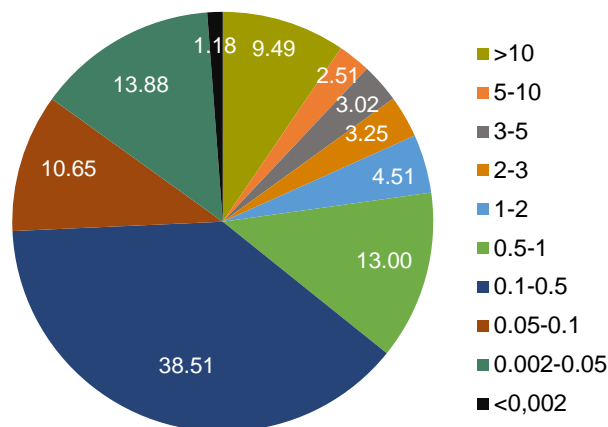


Рисунок 7.2 – Гранулометрический состав подзола

Оценка гранулометрического состава согласно классификации Н.А. Качинского показала, что в подзоле преобладает средний песок (38,5%), а также содержатся гравий (22,8%), средняя и крупная пыль (13,9%) и крупный песок (13%), что соответствовало классу рыхлого песка с долей частиц <0,01 мм 4%.

Термовермикулит крупностью 1-2 мм был получен из вермикулитового концентрата Ковдорского месторождения путем обжига при 500-550°С на электрической модульно-спусковой печи конструкции Нижегородова [244]. В печи реализован механизм термоудара как наиболее эффективного способа получения термовермикулита [245]. Образец исходного материала представляет собой типичную для Ковдорского месторождения разновидность вермикулита с заметной примесью флогопита. Химический состав вермикулита приведен в таблице 7.1. Твердость минерала 2,1-2,8, плотность 2,5 г/см³, рН 7,0, обменная емкость 80-150 мг-экв/100 г [246].

Таблица 7.1 – Химический состав образца вермикулита, мас.%

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	C	H ₂ O	Сумма
30,9	27,0	9,6	5,3	4,0	3,3	0,9	0,5	7,7	89,2

Отработанный магниально-силикатный реагент получен путем очистки концентрированных кислых растворов от ионов цветных металлов и железа. Процесс осаждения металлов описан главе 6 и работе [247]. Усредненный химический состав приведен в таблице 7.2.

Таблица 7.2 – Усредненный химический состав отработанного серпентинового реагента, мас.%

SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	NiO	S	H ₂ O
35,0-40,0	29,0-35,0	0,9-1,8	9,0-13,0	0,6-0,8	0,4-0,5	0,2-0,3	14,6-19,8

Исследовано несколько вариантов почвосмесей с разным массовым соотношением отработанного гранулированного серпентинового реагента, термовермикулита и подзола. Состав почвосмесей приведен в таблице 7.3.

Таблица 7.3 – Состав почвосмесей

Почвосмесь	(В:П)	Содержание компонентов в почвосмесях, мас.%		
		С (отработанный реагент)	В (термовермикулит)	П (подзол)
ВП-1	(1:1)	-	50	50
ВП-2	(1:2)	-	33	67
ВП-3	(1:4)	-	25	75
Почвосмесь	С:М*(В:П)	С	В	П
ВСП-1	1:3(1:1)	25	37,5	37,5
ВСП-2	1:3(1:2)	25	25	50
ВСП-3	1:3(1:4)	25	15	60
ВСП-4	1:4(1:1)	20	40	40
ВСП-5	1:4(1:2)	20	26	54
ВСП-6	1:4(1:4)	20	16	64
ВСП-7	1:5(1:1)	16	42	42
ВСП-8	1:5(1:2)	16	28	56
ВСП-9	1:5(1:4)	16	16,8	67,2

*М – смесь термовермикулита (В) и подзола (П)

7.1.2 Влияние мелиорантов на физико-химические свойства почвосмесей на основе подзола

Подзол характеризуется высоким уровнем кислотности (рН 4,2-4,8), содержит большое количество основных ПТМ (Cu, Ni, Al, Fe, Pb) в подвижной форме (рисунок 7.3).

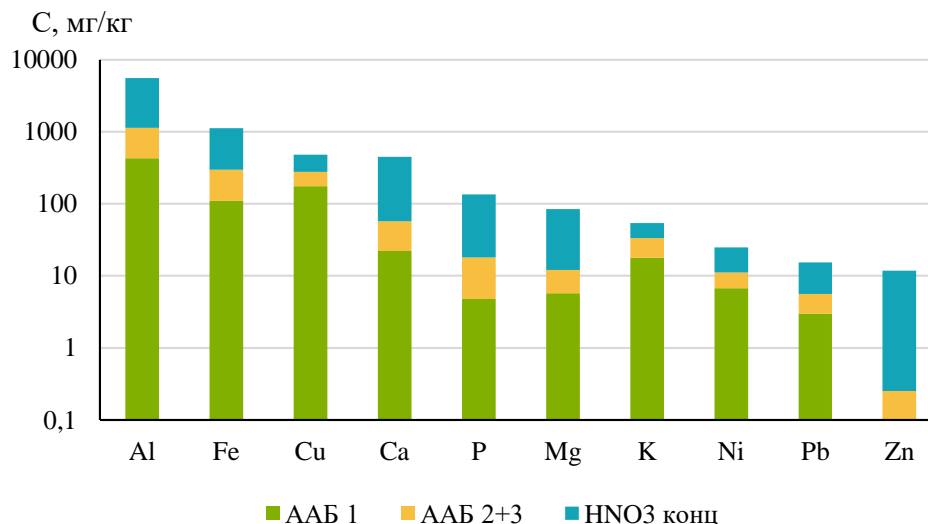


Рисунок 7.3 – Фракционный состав микро- и макрокомпонентов в техногенно-загрязненном подзоле; ААБ – ацетатно-аммонийный буфер

Доля содержания элементов в подвижной фракции после трехкратной экстракции ААБ (актуально подвижная фракция) относительно суммарного содержания актуальной и потенциальноподвижной формы токсичных металлов (экстрагент HNO₃конц) составила (%): Cu (58,1), Ni (44,7), Pb (36,4), Fe (26,5), Al (20,2). Доля водорастворимой фракции ПТМ и элементов питания (%): Cu (2,3), Ni (12,5), Pb (0,3), Fe (0,6), Al (0,1), K (16,7), Mg (21,0), Ca (13,9), P (1,0).

Кислотонейтрализующая способность отработанного реагента на основе серпентина – 7,04-9,02 мг-экв/г. Значения рН растворов после взаимодействия с дистиллированной водой – 9,7-10,1 через 1 час, 9,4-9,9 через 1 сутки, 9,4-9,7 через 7 суток.

Результаты по изменению рН почвосмесей в зависимости от количества добавленных в подзолистую почву вермикулита и отработанного реагента представлены в таблице 7.4.

Таблица 7.4 – Изменение значения рН почвосмесей в зависимости от количества добавленных термовермикулита и отработанного реагента

Длительность взаимодействия	ВП			ВСП								
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1 час	5,47	5,13	4,71	7,29	7,04	6,78	6,86	6,74	6,56	6,32	6,26	6,00
1 суток	6,62	5,99	5,51	8,53	8,49	8,45	8,19	8,33	8,26	7,71	7,27	7,34
3 суток	7,2	6,94	5,73	8,68	8,52	8,77	8,52	8,37	7,99	8,46	8,06	8,04
7 суток	7,27	6,94	5,54	8,83	8,78	8,65	8,77	8,60	8,37	8,43	8,38	8,07

Примечание: П – подзол, В – термовермикулит, С – отработанный серпентиновый сорбент

Значение рН водной вытяжки исходной почвы – 4,65. Внесение рассматриваемых мелиорантов в подзол способствовало значительному снижению уровня кислотности почвы. При увеличении доли термовермикулита в смеси с подзолом значения рН суспензий через час взаимодействия увеличились до 4,71 в варианте 1:3 и до 5,47 в варианте 1:1. Увеличение продолжительности взаимодействия компонентов почвосмеси до семи суток привело к дальнейшему увеличению рН до 5,54 (1:3) и 7,27 (1:1). Значения рН водных вытяжек почвосмесей с отработанным гранулированным реагентом и термовермикулитом изменялись в интервале рН 6,0-8,83 и были тем больше, чем больше количество вносимого реагента и продолжительность взаимодействия.

Для дальнейших экспериментов и химического анализа были выбраны варианты смесей с разным соотношением компонентов. На рисунке 7.4 представлены результаты анализа водных вытяжек смесей подзола и термовермикулита после достижения химического равновесия. Содержание Са, Mg и К для смесей ВП-1 и ВП-2 было близким, тогда как уменьшение доли термовермикулита в смеси до 25% привело к снижению содержания данных макроэлементов в 1,14 раза для калия и 1,4-1,5 раз – для кальция и магния.

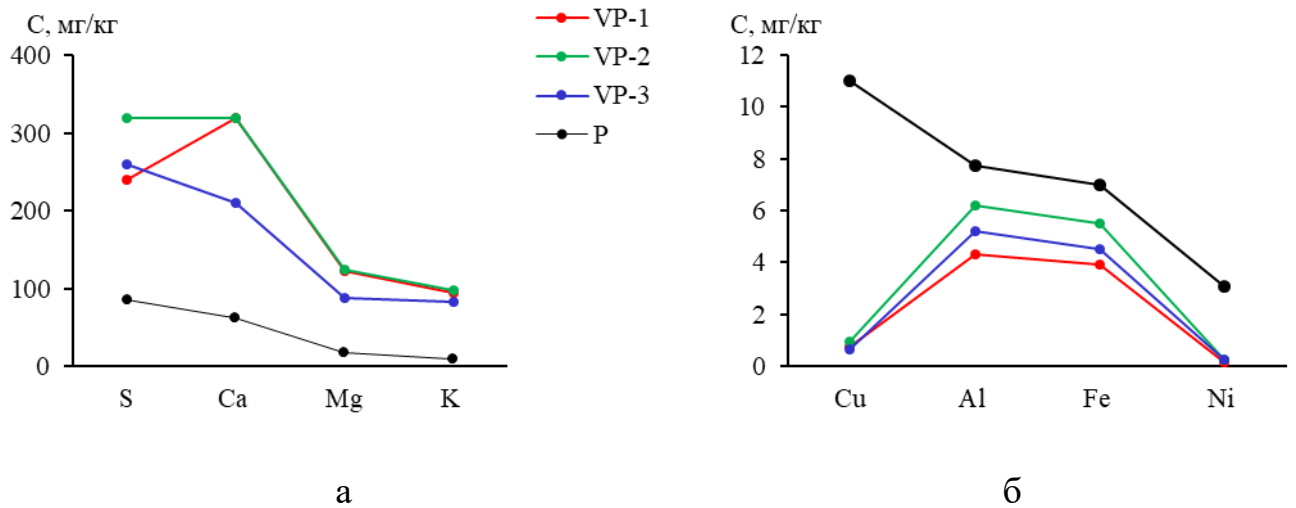


Рисунок 7.4 – Концентрация макро- (а) и микроэлементов (б) в водных растворах выщелачивания смесей подзола с термовермикулитом, линии: красная – В:П (1:1); зеленая – В:П (1:2); синяя – В:П (1:4); черная – П

Добавление вермикулита снизило содержание водорастворимой фракции ПТМ: меди в 14,4 раз, а никеля – в 1,5 раза. Данный процесс можно объяснить сорбцией за счет ионного обмена для никеля и физической сорбцией для меди [248]. Для данных систем также наблюдалось уменьшение содержания водорастворимой фракции Al и Fe в 1,5 раза, при этом четкой закономерности от доли термовермикулита в смеси выявлено не было.

Добавление отработанного реагента привело к дальнейшему снижению содержания водорастворимых Al и Fe (рисунок 7.5). Например, в почвосмеси ВСП-7 наблюдается уменьшение содержаний водорастворимых фракций Al и Fe в 5,03 и 7,9 раз соответственно.

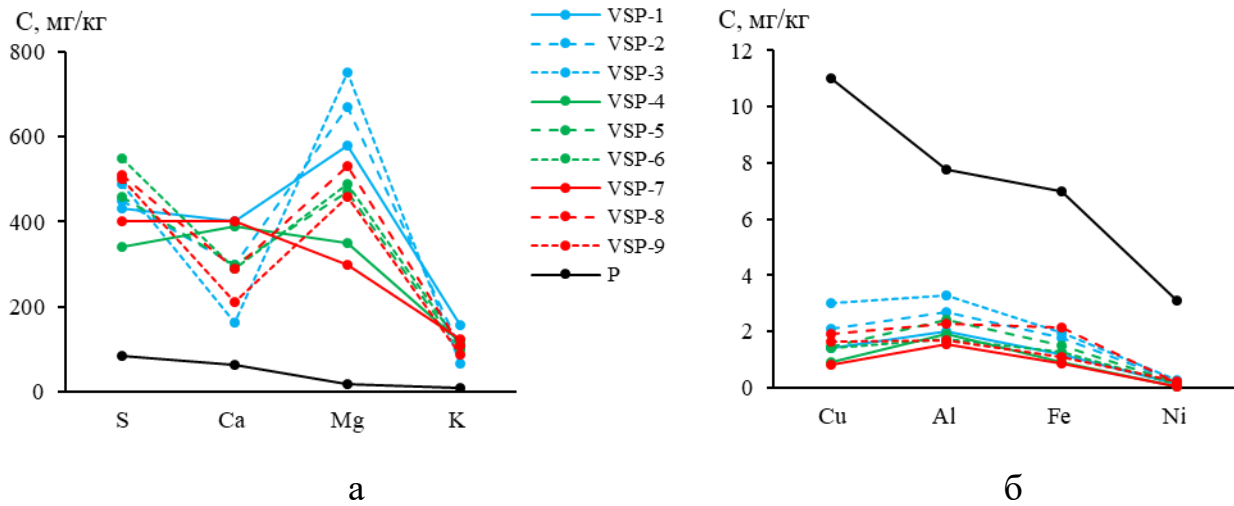


Рисунок 7.5 – Концентрации макро- (а) и микроэлементов (б) в водных растворах выщелачивания смесей подзола (П) с термовермикулитом (В) и отработанным серпентиновым реагентом (С), линии: — В:П 1:1, --- В:П 1:2, В:П 1:3; синяя – С:(В:П) 1:3, зеленая – С:(В:П) 1:4, красная – С:(В:П) 1:5

При внесении отработанного реагента в почвосмесь происходила нейтрализация кислотности почвы, сопровождающаяся осаждением Al и Fe в виде труднорастворимых соединений [149]. Кроме того, добавление реагента увеличивало концентрацию водорастворимой фракции S, Ca, Mg и K (рисунок 7.5а). Например, при максимальной доле реагента в смеси, концентрация водорастворимого магния была в 33-42 раза больше, чем в подзоле. Следует отметить, что содержание магния было обратно пропорционально доле термовермикулита в данных системах, что может быть связано с катионным обменом магния на Al^{3+} , Fe^{3+} и Ca^{2+} в межслоевом пространстве [249]. Это подтверждается увеличением содержания водорастворимого кальция по мере увеличения количества термовермикулита в смеси, которое составляло 163, 300 и 400 мг/кг для В:П (1:4), (1:2) и (1:1) соответственно. Концентрации фосфора, марганца и кремния в водорастворимой фракции составили (мг/кг): P (<1,4), Mn (<0,73) и Si (<0,11) и не изменялись при внесении мелиорантов.

7.1.3 Влагодерживающая способность почвосмесей

Влагодерживающая способность подзола составляла 134%, термовермикулита – 270%, отработанного реагента – 117%. Основная

гидрофизическая характеристика, исследованная методом равновесного центрифугирования, была определена для исходных термовермикулита и подзола и четырех контрастных вариантов почвосмесей: ВСП-1 (1:3(1:1)) – смесь с минимальной долей подзола, ВСП-9 (1:5(1:4)) – смесь с максимальной долей подзола, а также ВСП-2 (1:3(1:2)) и ВСП-4 (1:4(1:1)) – смеси, отличающиеся от предыдущих по количеству термовермикулита и реагента (рисунок 7.6).

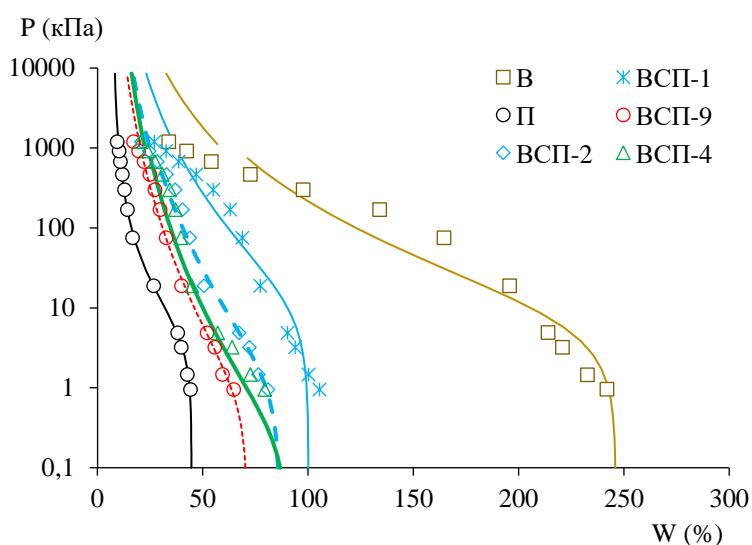


Рисунок 7.6 – Кривые основной гидрофизической характеристики подзола (П), термовермикулита (В) и почвосмесей на их основе с добавлением отработанного серпентинового реагента ВСП-1 (1:3(1:1)), ВСП-2 (1:3(1:2)), ВСП-4 (1:4(1:1)), ВСП-9 (1:5(1:4))

Наибольшей влагоудерживающей способностью обладал образец термовермикулита. Следует отметить неполное совпадение модельной кривой, рассчитанной по уравнению Ван-Генухтена, с эмпирическими значениями. Большая влажность в области интенсивного массопереноса влаги (пленочно-капиллярной и капиллярной областях) по сравнению с модельной кривой связана с развитой удельной поверхностью и макропористостью вспученного вермикулита [187]. Отклонение эмпирических значений относительно модели в меньшую сторону в сорбционной области может быть объяснено гидратацией термовермикулита и как следствие – затрудненным выходом молекул воды из его структуры [250].

Кривая для ВСП-1, содержащая 37,5% термовермикулита, смещена вправо относительно ВСП-2 с долей вермикулита 25%. Взаимное расположение эмпирических значений влажности и модельной кривой для ВСП-1 схоже с термовермикулитом (В), тогда как уменьшение доли вермикулита в системе (ВСП-2, ВСП-9) привело к наложению эмпирических данных на модельные кривые.

Влагоудерживающая способность серпентинового реагента составляла 117% и была ниже, чем у подзола (134%). Однако, увеличение доли серпентинового реагента на 5% в ВСП-1 по сравнению с ВСП-4 (при равном соотношении термовермикулита и подзола) приводило к улучшению водопоглощения на 20%. Это можно объяснить тем, что при увеличении доли реагента увеличивалось содержание водорастворимого Mg в системе, вследствие чего происходила модификация и гидратация термовермикулита, находящегося в водной среде с избытком Mg, а именно встраивание ионов Mg^{2+} в межслоевые пространства путем катионного обмена. При этом содержание связанной воды в термовермикулите увеличивалось вследствие дополнительной гидратации Mg^{2+} [249].

7.1.4 Фитотестирование почвосмесей

Появление первых всходов для обеих тест-культур зафиксировано на третий день во всех вариантах эксперимента. Морфометрические показатели растений (высота и биомасса надземных органов) во всех вариантах почвосмесей были выше, чем в контроле (подзол) (рисунок 7.7).

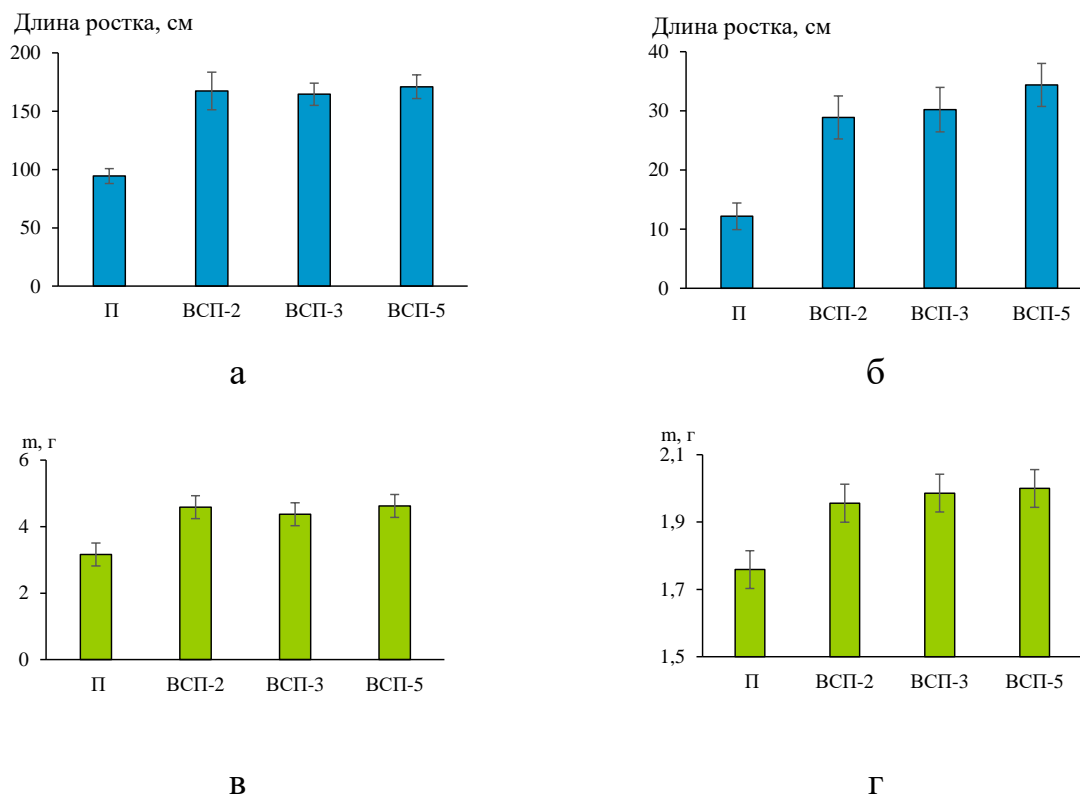


Рисунок 7.7 – Морфометрические показатели тест-культур через 21 день после начала эксперимента: длина ростков (а, б) и биомасса (в, г) овса посевного *Avena sativa* L. (а, в) и клевера лугового *Trifolium pratense* L. (б, г)

Внесение добавок к техногенно загрязненной почве оказало стимулирующий эффект как на длину проростков, так и на прирост наземной биомассы. Масса *A. sativa* в опытных вариантах увеличилась в 1,4-1,5 раз, длина листьев – в 1,7-1,8 раз по сравнению с контролем. Отклик *T. pratense* на внесение мелиорантов проявлялся в еще большем, по сравнению с *A. sativa*, увеличении длины ростков (2,4-2,8 раз) при меньшем влиянии почвосмеси на накопление биомассы в краткосрочном (21 день) эксперименте.

Результаты исследования показали эффективность внесения термовермикулита и отработанного серпентинового реагента для улучшения гидрофизических и агрохимических характеристик техногенно загрязненного подзола, снижения его кислотности и токсичности, улучшения морфометрических показателей тест-культур. Использование предложенных мелиорантов для ремедиации техногенно нарушенных территорий позволяет улучшить

экологическую обстановку и способствует снижению объема накопленных отходов.

7.2 Исследование влияния добавки отработанного магнезиально-силикатного реагента на технические свойства пеносиликатов

7.2.1 Получение пеностекольной композиции

Современные тенденции повышения качественных показателей и рентабельности изготовления теплоизоляционных пеностекольных материалов – это расширение сырьевой базы, снижение энергетических затрат на его производство и повышение стабильности физико-химических характеристик в процессе изготовления. Осуществление этих задач возможно за счет использования в качестве исходного сырья дешевых техногенных отходов горнодобывающих и перерабатывающих предприятий, а также доступного природного кремнеземсодержащего сырья [251-254]. Улучшение физико-технических характеристик теплоизоляционных пеностекольных материалов возможно путем использования специальных добавок, которые способствуют формированию высокопористой структуры. Практически любая добавка, вводимая в состав жидкого стекла, оказывает влияние не только на его свойства, но и на формирование пиропластической массы, что в конечном итоге ведет к изменению свойств готового материала [255]. Исследовано применение отработанного серпентинового реагента в качестве эффективной добавки в кремнеземсодержащую матрицу для улучшения физико-технических свойств пеносиликатов.

Исследования по получению теплоизоляционных пеносиликатных материалов проводили на основе кремнеземсодержащего сырья: отработанного на водозаборе “Центральный” (г. Кировск, Мурманская обл.) сорбента из опоки Сухоложского месторождения (КО) с удельной поверхностью 117,6 м²/г, насыпной плотностью 471,01 кг/м³; отхода обогащения апатито-нефелиновых руд Хибинских месторождений (АНХ) с удельной поверхностью 0,8 м²/г, насыпной

плотностью 1500 кг/м³. Химический состав образцов КО и АНХ представлен в таблице 7.7.

Таблица 7.7 – Химический состав сорбента из опоки и отхода обогащения апатито-нефелиновых руд

Маркировка	Содержание оксидов, мас.%									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
КО	73,79	0,95	11,07	4,4	0,71	0,87	-	0,37	1,54	5,77
АНХ	35,98	4,43	16,60	12,22	9,13	1,25	4,11	10,77	4,59	1,0

Использование кремнеземсодержащих отходов требует соответствующего подхода к технологии получения пеносиликатных изделий и, как правило, применения различных технологических добавок, позволяющих регулировать свойства исходного сырья, режим вспенивания, физико-механические и теплофизические свойства. В качестве модифицирующей добавки в работе использовался отработанный серпентиновый реагент (образец С), химический состав и основные характеристики которого описаны в разделе 7.1.1.

После очистки высококонцентрированных растворов от металлов отработанные гранулы реагента были высушены при комнатной температуре, усреднены и измельчены до $S_{уд} = 8,8 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для получения пеносиликатов использовались следующие составы:

1) кремнеземсодержащая матрица (КСМ) – кремнеземсодержащий продукт (опока) 65 и 67 мас.%, апатито-нефелиновые отходы (фракции <1 мм) 15 мас.%, гидроксид натрия (в пересчете на Na₂O) 20 и 18 мас.%;

2) КСМ с модифицирующей добавкой (отработанный серпентиновый реагент 10 мас.% сверх 100 мас.%).

При обработке кремнеземсодержащего сырья раствором гидроксида натрия образуются гидросиликаты натрия, которые после предварительной сушки частично дегидратируются, и при нагреве выше температуры 300°С начинают вспениваться, образуя пористую структуру материала. Важным фактором, влияющим на микро- и макроструктуру щелочно-силикатного материала, является время образования пор и стеклования межпоровой системы высокопористой структуры. При медленном нагреве сырьевой смеси можно

получить вспученную массу с малыми порами, а при быстром нагреве происходит ее вскипание с запаздыванием структурообразования высокопористой системы [255]. В связи с этим в работе использовали метод постепенного нагрева шихты до температуры вспучивания.

Компоненты шихты тщательно перемешивали и добавляли водный раствор гидроксида натрия. Для ускорения процесса коагуляции микрокремнезема, входящего в состав опоки, смесь подвергали гидротермальной обработке в течение 5-7 минут при температуре 90°C. Затем методом уплотнения шихты готовили образцы-цилиндры в керамических разъемных формах диаметром 30 мм, которые после сушки подвергали вспучиванию при температурах от 650 до 700°C с интервалом в 25°C и изотермической выдержкой 25 минут. Для стабилизации пены осуществляли резкое снижение температуры на 100-150°C в течение 6 минут с дальнейшим медленным охлаждением до температуры окружающей среды со скоростью 0,4-0,6°C/мин.

Для определения оптимального состава жидкостекольной композиции и условий синтеза пеносиликатов определяли плотность, прочность, водопоглощение образцов в зависимости от состава шихты и технологических параметров получения пеноматериала.

7.2.2 Физико-технические свойства пеносиликатов на основе кремнеземсодержащих отходов

Основные технические характеристики пеностекольного материала с использованием модифицирующих добавок на основе серпентина представлены в таблице 7.8.

Таблица 7.8 – Технические свойства пеносиликатов с серпентинсодержащими добавками

Содержание компонентов, %				t, °C	ρ , г/см ³	R _{сж} , МПа	λ , Вт/м·К	W, мас.%
КО	Na ₂ O	АНХ	С (сверх 100%)					
65	20	15	-	700	0,35	1,6	0,047	38
67	18	15	10	700	0,30	0,98	0,059	29
				675	0,35	1,9	0,060	25
				650	0,36	2,6	0,061	12

Примечание: Na₂O использован в виде раствора NaOH; КО – кремнеземсодержащий отход на основе опоки, С – отработанный реагент; ρ – плотность, R_{сж} – прочность при сжатии, λ – теплопроводность, W – водопоглощение

Введение в кремнеземсодержащую матрицу отработанного реагента привело к незначительному увеличению теплопроводности от 0,047 Вт/(м·К) (образец КСМ) до 0,059-0,061 Вт/(м·К). Теплопроводность качественных пеноматериалов должна изменяться в пределах от 0,045 до 0,16 Вт/(м·К) [256]. Полученные пеносиликаты соответствуют указанным требованиям. Плотность пеносиликата, содержащего серпентиновую добавку и термообработанного при 700°C, уменьшается от 0,35 (для КСМ) до 0,30 г/см³, понижение температуры до 650°C приводит к увеличению плотности до 0,36 г/см³.

Наиболее существенное влияние добавка отработанного серпентинового реагента к КСМ оказывает на прочность и водопоглощение получаемого пеносиликата. Образец пеносиликата, вспененный при температуре 700°C, обладает самой низкой прочностью 0,98 МПа, снижение температуры до 650°C приводит к увеличению прочностных характеристик образцов (R_{сж}=2,6 МПа). Из полученных данных видно, что с уменьшением температуры обжига снижается водопоглощение образцов пеносиликата, что можно объяснить уплотнением материала и образованием более мелкопористой структуры.

7.2.3 Физико-химические характеристики пеносиликатных материалов

На рисунке 7.8 приведены результаты ИК-спектроскопии кремнеземсодержащего отхода на основе опоки и пеносиликатных материалов. Известно, что инфракрасные спектры поглощения кристаллических силикатов

характеризуются набором узких полос поглощения с определенными частотами колебаний. Вещества в стеклообразном состоянии дают огибающий спектр с сохранением тех же частот. Сглаженный характер ИК-спектра пеносиликатов свидетельствует о наличии стеклофазы в образцах [259], что фиксирует начало стеклообразования уже при относительно низкой температуре – 700°C. Результаты ИК спектроскопии согласуются с данными РФА пеносиликатов, который подтверждают аморфный характер образцов.

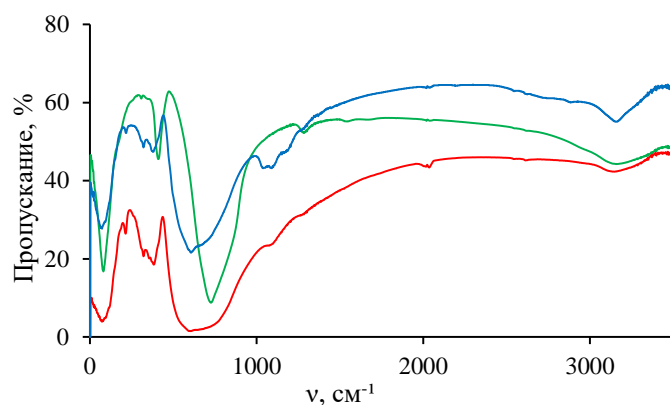


Рисунок 7.8 – ИК-спектры: кремнеземсодержащий отход на основе опоки (зеленая линия), пеносиликат на основе силикатной матрицы (красная линия), пеносиликат на основе силикатной матрицы с добавкой отработанного серпентинового реагента (синяя линия)

Термограммы вспененных образцов отличаются незначительно (рисунок 7.9). Эндозэффект в диапазоне температур 134-153°C отвечает за полимеризацию силикатов в дисиликаты натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [260]. Эндотермический эффект в области температур 522-650°C свидетельствует о полиморфном превращении дисиликата натрия [261]. Эндотермический эффект при 732-743°C можно отнести к началу процесса кристаллизации кварца. Модифицирующая добавка отработанного серпентинсодержащего реагента в незначительной мере способствует интенсификации процессов превращения силикатов натрия, что позволяет снизить температуру тепловой обработки.

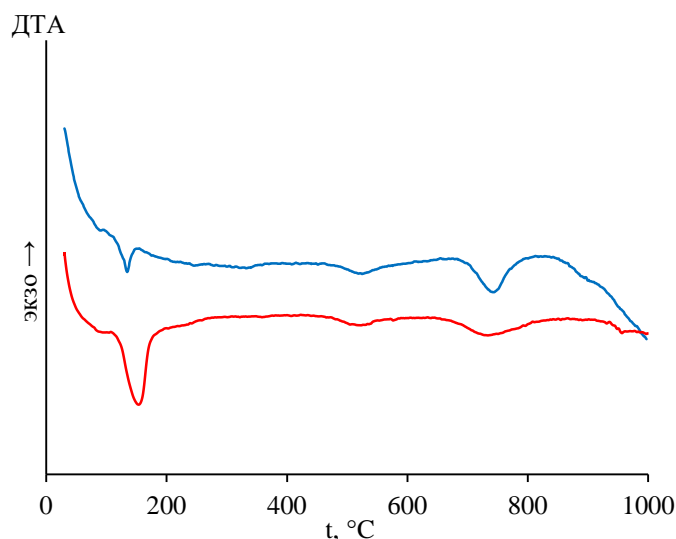


Рисунок 7.9 – Дериватограммы пеностекольного материала на основе силикатной матрицы: без активных добавок (синяя линия), с добавлением отработанного серпентинового реагента в количестве 10%, 650°C (красная линия)

На рисунке 7.10 представлен внешний вид и макроструктура вспененного материала на основе силикатной матрицы с добавлением отработанного серпентинового реагента в количестве 10%. Визуальный осмотр полученных образцов показал, что благодаря пластичности и подвижности смеси вспененные образцы имеют геометрию и размеры формы, в которой их получают (рисунок 7.10а). Срез вспененного материала едва заметно блестит, что является типичным признаком стекловидных материалов. Несмотря на то, что серпентиновый реагент при использовании его в технологии очистки высококонцентрированных растворов теряет свою активность, отработанный материал все же обладает остаточной щелочностью (7,04-9,02 мг-экв/г), которая играет важную роль при вспенивании пеносиликата. При термической обработке пеностекольной композиции при 700°C происходит очень интенсивное порообразование, что способствовало образованию высокопористой структуры с большим количеством макропор (2-10 мм) (рисунок 7.10в), вследствие чего ухудшаются физико-технические характеристики получаемых образцов (таблица 7.8). Однако при снижении температуры вспенивания до 650°C макроструктура пеносиликата характеризуется чередованием мелких пор, размер которых составляет доли миллиметра, и наличием более крупных пор (1,0-1,5 мм), при этом наблюдается

относительно равномерное для таких материалов распределение пор по всему объему вспененного материала (рисунок 7.10б). Форма пор в образцах разнообразна – закрытые поры при соединении с петлеобразными переходят в открытые. Такая псевдооткрытая пористость обуславливает улучшение технических свойств пеносиликата.

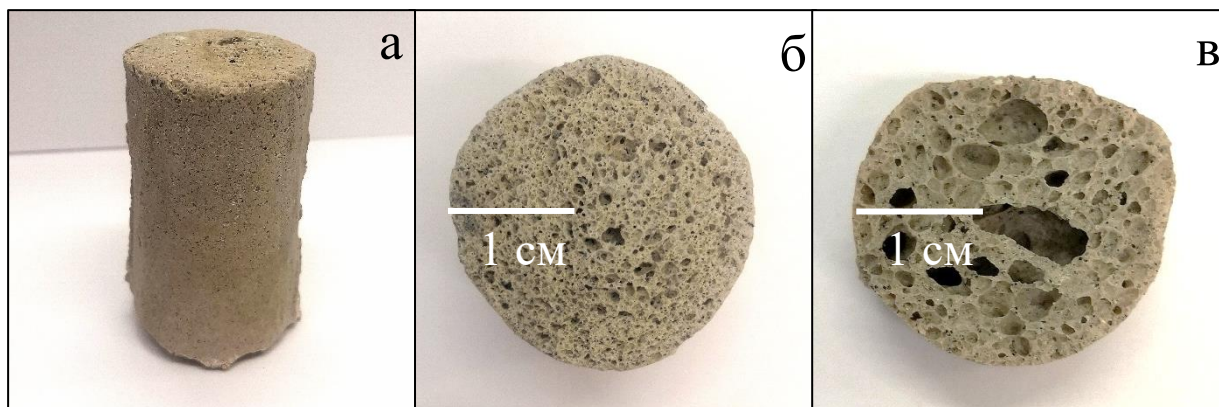
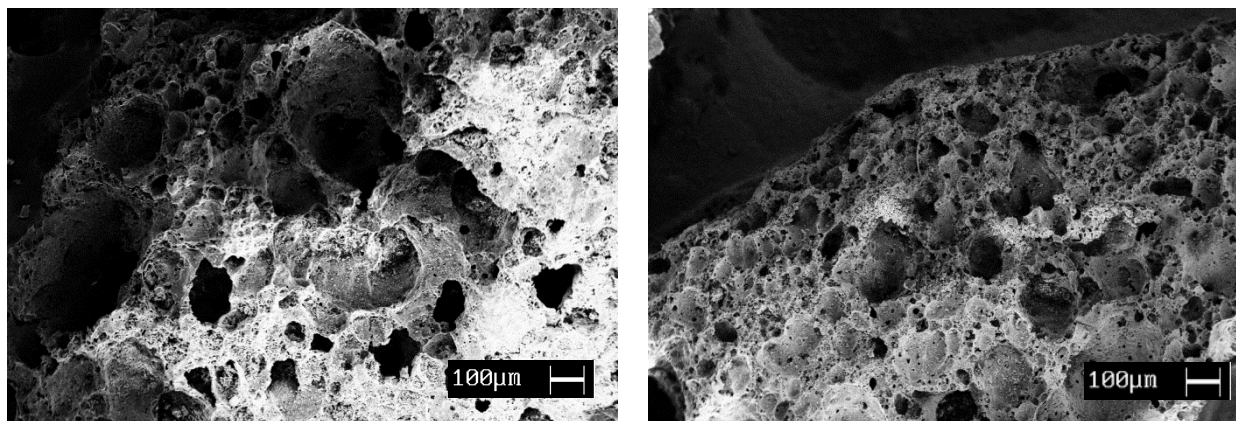


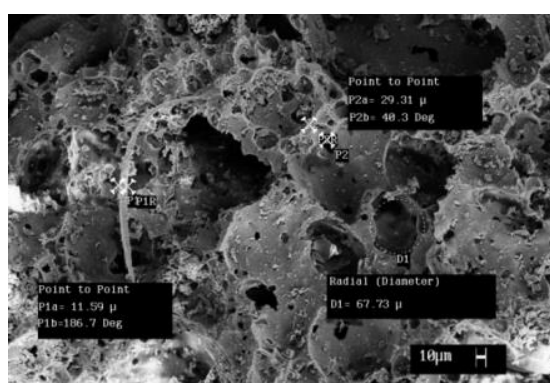
Рисунок 7.10 – Внешний вид образца пеносиликата с добавкой 10% отработанного серпентинового реагента (а), срез пеносиликата, вспененного при температуре 650°C (б) и 700°C (в)

Микроструктурные исследования пеносиликата с добавлением отработанного серпентинового реагента, вспененного при 650°C, показали наличие хаотичного распределения пор, отличающихся по форме и размеру, что свидетельствует об интенсивном процессе порообразования (рисунок 7.11). Пеносиликат представляют собой пористый материал с размером пор 50-100 мкм. Межпоровые перегородки толщиной 10-50 мкм пронизаны микропорами диаметром 1-2 мкм (рисунок 7.11в). Вязкость расплава такова, что стенки пор не разрываются полностью, а покрываются множественными отверстиями. Также следует отметить, что внутривидовая поверхность вся испещрена включениями различной формы (рисунок 7.11б). Микроморфология материала показывает, что при подобранных составе шихты и температуре вспенивания достигается получение расплава с оптимальной вязкостью, которая способствует формированию высокопористой структуры. Структура полученного пеноматериала обуславливает высокие теплоизоляционные свойства.



а

б



в

Рисунок 7.11 – Текстура поверхности пеносиликата; а – исходная силикатная матрица, б, в – с добавлением 10% отработанного серпентинового реагента (температура вспенивания 650°C)

Полученные данные показали, что использование в качестве добавки к КСМ отработанного серпентинсодержащего реагента позволяет получить вспененные материалы с удовлетворительными физико-техническими свойствами. При 700°C образуется высокопористая структура с включением большого количества макропор. Понижение температуры до 650°C позволило получить пеносиликаты с равномерным распределением пор, которое характерно для материалов с оптимальными техническими характеристиками.

Выводы к главе 7

Определены физико-химические характеристики почвосмесей, состоящих из термовермикулита, отработанного серпентинового реагента и почвы с высоким содержанием металлов. Добавление мелиорантов к кислому подзолу (рН 4,65) через 7 суток взаимодействия увеличивало щелочность почвы до 8,07 при соотношении отработанного реагента, термовермикулита и подзола (%): 16:16,8:67,2 и до 8,83 при соотношении 25:37,5:37,5. Термовермикулит более чем на порядок увеличивал содержание водорастворимых К, Са и Mg, а также снижал содержание Cu и Ni в 14,4 и 1,5 раза соответственно. Добавление к системе серпентинового реагента еще больше увеличило концентрацию водорастворимой фракции Са, Mg и К и снизило концентрацию потенциально токсичных металлов.

Добавки увеличивают влагоудерживающую способность смесей по сравнению с подзолом, причем дополнительные 5% серпентинового реагента при равном соотношении термовермикулита и подзола увеличило полную влагоемкость на 20%. Избыток магния в системе и его встраивание в межслоевое пространство термовермикулита путем катионного обмена с Al^{3+} , Fe^{3+} и Ca^{2+} привело к дополнительному связыванию воды за счет гидратации магния. Это подтверждается существенным увеличением содержания водорастворимого кальция по мере увеличения доли термовермикулита в смеси. Результаты фитотестирования показали, что добавление мелиорантов к подзолу снижало токсичность техногенно загрязненной почвы, что выражалось в увеличении длины и массы надземных органов растений.

Использование материалов из слоистых глинистых минералов, полученных из отходов горнодобывающей промышленности, для ремедиации экстремально загрязненной и деградированной почвы позволяет повысить рентабельность технологий восстановления нарушенных территорий и способствует снижению объема накопленных отходов.

В результате проведенных исследований показано, что добавка отработанного магнезиально-силикатного реагента позволяет получить мелкопористые вспененные материалы с благоприятными физико-техническими

свойствами. Использование в качестве добавки отработанного реагента в количестве 10% снижает температуру вспенивания на 25-50°C и дает возможность получить пеносиликат с улучшенными техническими характеристиками: прочностью 1,9 – 2,6 МПа и водопоглощением до 12% (температура вспенивания 650°C). Таким образом, в качестве способа утилизации отработанного реагента может быть предложено его использование 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 активную метастабильную фазу тем выше, чем меньше энергия активации реакции дегидроксилирования. 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 зависит 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 серпентина, полученных при использовании турболопастного смесителя-гранулятора типа ТЛ-020, зависит 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 полученных образцов. При скоростном режиме гранулирования $\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}}$ 2800/1800 об/мин получены гранулы с высокой прочностью (количество не разрушенных 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 оксигидроксидов. 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 Ca, Mg и K и снижает

содержание наиболее токсичной водорастворимой фракции тяжелых металлов. Результаты фитотестирования показали увеличение длины и массы надземных органов растений при добавлении реагента. Добавка отработанного магниезильно-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°C (при добавлении 10%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Звездин, А.В. К технологии получения сунгулитовых и вермикулитовых концентратов из вскрышных пород Ковдорского флогопит-вермикулитового месторождения / А.В. Звездин // Вестник ИрГТУ. – 2015. – №8 – С. 93-99.
2. Крамар, Л.Я. Применение серпентиновых отходов добычи хризотил-асбеста в производстве строительных материалов / Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, А.А. Орлов, В.В. Прокофьева // Сухие строительные смеси. – 2011. – № 2. – С. 14-16.
3. Лебедь, А.Б. Извлечение меди и цинка из подотвальной воды / А.Б. Лебедь, Р.И. Верходанов, З.А. Лебедь, В.Н. Новокшанова и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26. – №. 26. – С. 571-576.
4. Шадрунова, И.В. Извлечение цветных металлов из гидроминеральных ресурсов: теория и практика / И.В. Шадрунова, Н.Н Орехова. – М., 2009 – 215 с.
5. Зубарева, Г.И. Способы очистки сточных вод от катиона тяжелых металлов / Г.И. Зубарева, А.В. Гуринович, М.И. Дегтев // Экология и промышленность России. – 2008. – № 1. – С. 18-20.
6. Cao, C.Y. Thermal activation of serpentine for adsorption of cadmium / C.Y. Cao, C.H. Liang, Y. Yin, L.Y. Du // Journal of hazardous materials. – 2017. – V. 329. – P. 222-229.
7. Cao, C.Y. Adsorption properties of Pb^{2+} on thermal-activated serpentine / C.Y. Cao, B. Yu, M. Wang, Y.Y. Zhao [et al.] // Separation Science and Technology. – 2019. – V. 54. – № 18. – P. 3037-3045.
8. Пат. 2136608 РФ, МПК6 С 02 F 1/62, 1/28, 1/66. Способ очистки воды и открытых водоемов от закисления и ионов тяжелых металлов / Макаров В.Н., Кременецкая И.П., Васильева Т.Н. Корытная О.П.; ИХТРЭМС КНЦ РАН. – № 98106699/25; заявл. 09.04.98; опубл. 10.09.99; Бюл. № 25.
9. Кременецкая, И.П. Аморфизация серпентиновых минералов в технологии получения магнезиально-силикатного реагента для иммобилизации тяжелых металлов / И.П. Кременецкая, А.Т. Беляевский, Т.Н. Васильева, О.П.

Корытная [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2010 – Т. 18. – № 1. – С. 41-49.

10. Минералы: Справочник / Под. ред. Ф.В. Чухрова. – Москва: Наука. – Т. 4. – вып.1. 1992. – 662 с.

11. Evans, B.W. Serpentine: What, Why, Where? / B.W. Evans, K. Hattori, A. Baronnet // *Elements* – 2013. – V. 9 – № 2. – P. 99-106.

12. Guillot, S. Tectonic significance of serpentinites / S. Guillot, S. Schwartz, B. Reynard, P. Agard [et al.] // *Tectonophysics*. – 2015. – V. 646. – P. 1-19.

13. Carmignano, O.R. Serpentinites: Mineral Structure, Properties and Technological Applications / O.R. Carmignano, S.S. Vieira, P.R.G. Brandão, A.C. Bertolli [et al.] // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2020. – V. 31. – № 1. – P. 2-14.

14. Rakovan, J. Word to the Wise: Serpentine, California's State Rock / J. Rakovan // *Rocks & Minerals*. – 2011. – V. – 86. – № 1. – P. 63-68.

15. Вайвад, А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества / А.Я. Вайвад // Рига: "Зинатне", 1971 – 329 с.

16. Дир, У.А. Породообразующие минералы: [Справочник]: [В 5 т.] / У.А. Дир, Р.А. Хауи, Дж. Зусман; Перевод с англ. П. П. Смолина, В. И. Финько; Под ред. и с предисл. В. П. Петрова. – Москва: Мир, 1964-1966. – 5 т.

17. Галкина, М.В. Кристаллохимические особенности серпентина Атланского полигона / М.В. Галкина // *Минералы: строение, свойства, методы исследования* – 2009. – № 1. – с. 114-115.

18. Brigatti, M.F. Structures and mineralogy of clay minerals / M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng // *Developments in clay science* – 2006. – V. 1. – P.19-86.

19. Fedoročková A. Characteristics of amorphous silica prepared from serpentinite using various acidifying agents / A. Fedoročková, B. Plešingerová, G. Sučik, P. Raschman [et al.] // *International Journal of Mineral Processing*. – 2014. – V 130. – P. 42–47.

20. Sengupta, A. Characterization of Indian serpentine by X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance spectroscopy / A.

Sengupta, R.M. Kadam, B. Rajeswari, A.R. Dhobale [et al.] // *Applied clay science*. – 2010. – V. 50. – № 3. – P. 305-310.

21. Батти, Х. Минералогия для студентов / Х. Батти, А. Принг; Пер. с англ. Д.Н. Хита под ред. С.В. Соколова. – Москва: Мир, 2001. – 429 с.: ил.; 26 см.; ISBN 5-03-003326-6.

22. Wicks, F.J. Serpentine minerals: structures and petrology / F.J. Wicks, D.S. O'Hanley // *Hydrous phyllosilicates*. – De Gruyter, 2018. – P. 91-168.

23. Caruso, L.J. The stability of lizardite / L.J. Caruso, J.V. Chernosky // *The Canadian Mineralogist*. – 1979. – V. 17. – № 4. – P. 757-769.

24. Лютоев, В.П. Изоморфизм и собственные дефекты в минералах группы серпентина / В.П. Лютоев; Рос. акад. наук. Ур. отд-ние. Коми науч. центр. Ин-т геологии. – Екатеринбург, 2000. – 148 с – ISBN 5-7691-1036-8.

25. Rinaudo, C. Characterization of chrysotile, antigorite and lizardite by FT-Raman spectroscopy / C. Rinaudo, D. Gastaldi, E. Belluso // *The Canadian Mineralogist*. – 2003. – V. 41. – № 4. – P. 883-890.

26. Абдуллаев, З.Б. Серпентиниты, их химическое и термическое превращение / З.Б. Абдуллаев, Д.М. Ганбаров, С.Ф. Гусейнова – Баку: Препринт Института геологии. – 1992. – 33 с.

27. Абдуллаев, З.Б. ИК-спектроскопическое исследование минералов группы серпентина (Малый Кавказ) / З.Б. Абдуллаев, Д.М. Ганбаров, Дж.И. Мирзаи // Доклады НАН Аз-на. Сер. Наук о земле. – 2002. Т. 58. – № 5-6. – С. 193-197.

28. Жухлистов, А.П., Звягин Б.Б. Кристаллическая структура лизардита 1Т по данным электронной дифрактометрии / А.П. Жухлистов, Б.Б. Звягин // Кристаллография – 1998. Т. 43. – № 6. – С. 1009-1014.

29. Dlugogorski, B.Z., Balucan R.D. Dehydroxylation of serpentine minerals: Implications for mineral carbonation / B.Z. Dlugogorski, R.D. Balucan // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2014. – V. 31. – P. 353-367.

30. Burzo, E. Serpentine and related silicates: Phyllosilicates / E. Burzo // *Magnetic Properties of Non-Metallic Inorganic Compounds Based on Transition Elements*. – 2009. – P. 211-234.
31. Штейнберг, Д.С. Серпентинизация ультрабазитов / Д.С. Штейнберг, И.С. Чащухин; АН СССР, Уральск. науч. центр, Ин-т геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого. – Москва: Наука, 1977. – 312 с.
32. Page, N.J. Chemical differences among the serpentine "polymorphs" / N.J. Page // *American Mineralogist*. – 1968. – V. 53 – № 1-2 – P. 201-215.
33. Малков, А.А. Влияние термообработки на структурно-химические превращения нанотрубок на основе гидросиликата магния $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ / А.А. Малков, Э.Н. Корыткова, Т.П. Масленникова, А.М. Штыхова [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – Т. 82. – № 12. – С. 1937-1944.
34. Ганбаров, Д.М. Превращение антигорита в метастабильное состояние / Д.М. Ганбаров, Г.М. Алиева, И.А. Ширин-заде, Г.А. Мамедова [и др.] // *Материалы третьей международной конференции "Ультрабазит-базитовые комплексы складчатых областей и связанные с ними месторождения"*. 28 августа-2 сентября 2009 г. Качканар Свердловская обл. – Изд-во УрОРАН – С. 127-129.
35. Мчедлов-Петросян, О.П. Изменение серпентина при нагревании / О.П. Мчедлов-Петросян // *Огнеупоры*. – 1950. – № 9. – С. 406-411.
36. Мчедлов-Петросян, О.П. К вопросу о термике серпентина и каолина / О.П. Мчедлов-Петросян // *Доклады академии наук СССР* – 1950. – LXXIV – № 4 – С. 799-802.
37. Иванова, В.П. Термический анализ минералов и горных пород / М-во геологии СССР. Всесоюз. науч.-исслед. геол. ин-т "ВСЕГЕИ". – Ленинград : Недра. Ленингр. отд-ние, 1974. – 399 с.
38. Будников, П.П. О процессе форстеритообразования при нагревании дунита / П.П. Будников // *Журнал прикладной химии* – Т. XL. – № 1967. – с. 1369-1370.

39. Raschman, P. Thermal activation of serpentine prior to acid leaching / P. Raschman, A. Fedoročková, G. Sučik // *Hydrometallurgy*. – 2013. – V. 139. – P. 149-153.
40. MacKenzie, K.J.D. Thermal reactions of chrysotile revisited: A ^{29}Si and ^{25}Mg MAS NMR study / K.J.D. MacKenzie, R.H. Meinhold // *American mineralogist*. – 1994. – V. 79. – №. 1-2. – P. 43-50.
41. Vieira, S.S. Solid state reaction of serpentinite $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ with Li^+ to produce $\text{Li}_4\text{SiO}_4/\text{MgO}$ composites for the efficient capture of CO_2 / S.S. Vieira, G.M. Paz, A.P.C. Teixeira, E.M. Moura [et al.] // *Journal of environmental chemical engineering*. – 2018. – V. 6. – №. 4. – P. 4189-4195.
42. Ашимов, У.Б. Термический анализ серпентинов / У.Б. Ашимов, Ю.А. Болотов, Р.К. Арыкбаев, Н.В. Шипков // *Огнеупоры*. – 1989. – №8. – С. 26-29.
43. Ашимов, У.Б. Применение спектроскопии КРС в комплексном исследовании обжига серпентинитов / У.Б. Ашимов, О.З. Арымбаев, Б.А. Болотов, Н.П. Зарецкая // *Огнеупоры*. – 1987. – № 3. – С.29-33.
44. Савельев, Д.Е. Серпентинизация ультрабазитов Кыштымской площади / Д.Е. Савельев, Е.А. Бажин, В.И. Сначёв, Т.И. Черникова // *Геологический сборник*. – 2009. – №. 8. – С. 129-137.
45. Weber, J.N. Dehydration of serpentine: heat of reaction and reaction kinetics at $\text{PH}_2\text{O} = 1 \text{ ATM}$ / J.N., Weber, R.T. Greer // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. – 1965. – V. 50. – №. 3-4. – P. 450-464.
46. Gualtieri, A.F. The dehydroxylation of serpentine group minerals / A.F. Gualtieri, C. Giacobbe, C. Viti // *American Mineralogist*. – 2012. – V. 97. – №. 4. – P. 666-680.
47. Jolicoeur, C. Infrared and thermogravimetric studies of the thermal degradation of chrysotile asbestos fibers: evidence for matrix effects / C. Jolicoeur, D. Duchesne // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1981. – V. 59. – №. 10. – P. 1521-1526.
48. Kim, D.J. Effect of grinding on the structure and chemical extraction of metals from serpentine / D.J. Kim, H.S. Chung // *Particulate science and technology*. – 2002. – V. 20. – №. 2. – P. 159-168.

49. Martinez, E. The effect of particle size on the thermal properties of serpentine minerals / E. Martinez // *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*. – 1961. – V. 46. – №. 7-8. – P. 901-912.
50. Faust, G.T. The serpentine-group minerals / G.T. Faust, J.J. Fahey – US Govt. Print. Off., – 1962. №. 384-A – P. 92.
51. Иванова, В.П., Корнилов, Н.А. // *Труды ВСЕГЕИ. Нов. серия. Л.* – 1963. – Т. 96. – №3. – С. 187 – 200.
52. Ribeiro, P.P.M. Nickel carriers in laterite ores and their influence on the mechanism of nickel extraction by sulfation-roasting-leaching process / P.P.M. Ribeiro, R. Neumann, I.D. Santos, M.C. Rezende [et al.] // *Minerals Engineering*. – 2019. – V. 131. – P. 90-97.
53. Park, J.O. Use of oxidation roasting to control NiO reduction in Ni-bearing limonitic laterite / J.O. Park, H.S. Kim, S.M. Jung // *Minerals Engineering*. – 2015. – V. 71. – P. 205-215.
54. Zhou, S. Chloridization and reduction roasting of high-magnesium low-nickel oxide ore followed by magnetic separation to enrich ferronickel concentrate / S. Zhou, Y. Wei, B. Li, H. Wang [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions B*. – 2016. – V. 47. – №. 1. – P. 145-153.
55. Chen, S. Extraction of valuable metals from low-grade nickeliferous laterite ore by reduction roasting-ammonia leaching method / S. Chen, X. Guo, W. Shi, D. Li // *Journal of Central South University of Technology*. – 2010. – V. 17. – №. 4. – P. 765-769.
56. Li, J. Effect of pre-roasting on leaching of laterite / J. Li, X. Li, Q. Hu, Z. Wang [et al.] // *Hydrometallurgy*. – 2009. – V. 99. – №. 1-2. – P. 84-88
57. Zhu, P. A novel approach to recycle waste serpentine tailing for Mg/Al layered double hydroxide used as adsorption material / P. Zhu, B. Xia, H. Li, H. Liu [et al.] // *Environmental Engineering Science*. – 2021. – V. 38. – №. 2. – P. 99-106.
58. Нижегородов, А. Теория и практическое использование модульно-разливочных электропечей для обжига вермикулита / А. Нижегородов // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2015. – Т. 56. – № 4. – С. 361-365.

59. Черных, Т.Н. Снижение температуры при производстве магнезиального цемента на основе брусита / Т.Н. Черных, А.А. Орлов, Л.Я. Крамар, Б.Я. Трофимов [и др.] // Журнал гражданского строительства. – 2013 – Т. 3. – С. 29-34.
60. Irassar, J.F. Calcined illite-chlorite shale as supplementary cementing material: Thermal treatment, grinding, color and pozzolanic activity / J.F. Irassar, V.L. Bonavetti, C.C. Castellano, M.A. Trezza [et al.] // Applied Clay Science. – 2019. – V. 179. – P. 105143.
61. Martirena, F. Color control in industrial clay calcination / F. Martirena, R. Almenares, F. Zunino, A. Alujas [et al.] // RILEM Technical Letters. – 2020. – V. 5. – P. 1-7.
62. Jordanova, N. Rock-magnetic and color characteristics of archaeological samples from burnt clay from destructions and ceramics in relation to their firing temperature / N. Jordanova, D. Jordanova, V. Barrón, D. Lesigarski [et al.] // Archaeological and Anthropological Sciences. – 2019. – V. 11. – №. 7. – P. 3595-3612.
63. Hurst, V.J. Visual estimation of iron in saprolite / V.J. Hurst // Geological Society of America Bulletin. – 1977. – V. 88. – №. 2. – P. 174-176.
64. Мак-Дональд, Р. Цвет в промышленности / Мак-Дональд Р.; [пер. с англ.]; под ред. ФЮ Телегина // М.: Лотос. – 2002.
65. Платов, Ю.Т. Инструментальная спецификация цветовых характеристик строительных материалов / Ю.Т. Платов, Р.А. Платова // Строительные материалы. – 2013. – №. 4. – С. 66-72.
66. Джадд, Д.Р. Цвет в науке и технике: Пер. с англ. / Под ред. д. т. н., проф. П.Ф. Артюшина. – Москва: Мир, 1978. – 592 с.
67. Loesdau, M. Hue and Saturation in the RGB Color Space / M. Loesdau, S. Chabrier, A. Gabillon // Image and Signal Processing. – 2014. – V. 8509. – P. 203-212.
68. Zhong, W. Computer digital color technology in the application of graphic design / W. Zhong // First International Conference on Information Sciences, Machinery, Materials and Energy, Chongqing, China. Atlantis Press, Paris, France. – 2015. – 126 p.

69. Кингери, У.Д. Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М.: Стройиздат. – 1967. – 237 с.
70. Соколова, М.Л. Металлы в дизайне / М.Л. Соколова. – 2. изд., доп. – Москва: МИСИС, 2003 (ППП Тип. Наука). – 174 с.
71. Dougal, R.C. Then and now: James Clerk Maxwell and colour / R.C. Dougal, C.A. Greated, A.E. Marson // Optics & Laser Technology. – 2006. – V. 38. – №. 4-6. – P. 210-218.
72. Hashimoto, H. Preparation, microstructure, and color tone of microtubule material composed of hematite/amorphous-silicate nanocomposite from iron oxide of bacterial origin / H. Asaoka, T. Nakano, Y. Kusano, H. Ishihara [et al.] // Dyes and Pigments. – 2012. – V. 95. – №. 3. – P. 639-643.
73. Dai, Z.M. The Analysis for Evaluation of Ceramic Tile's Color Difference Based on CIELAB Color Space / Z.M. Dai, D.S. Li, H. Xie // Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2012. – V. 490. – P. 3726-3732.
74. Хорунжий, М.Д. Метод количественной оценки цветов различий при восприятии цифровых изображений / М.Д. Хорунжи // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Информационные технологии. – 2008. – Т. 6. – №. 1. – С. 81-89.
75. Домасев, М.В. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения / М.В. Домасев, С.П. Гнатюк. – СПб.: Питер. – 2009. – 224 с.
76. Лисицын, А.Б. Исследование цветовых характеристик мышечной и жировой тканей и мраморности / А.Б. Лисицын, И.В. Козырев // Теория и практика переработки мяса. – 2016. – №4. – С. 51-56.
77. Будников, П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Стройиздат, 1965. – 474 с.
78. Гуревич, Б.И. Вяжущее из хвостов обогатительной фабрики комбината «Печенганикель» / Б.И. Гуревич // Химия и технология переработки силикатного сырья. Л: Наука. – 1975. – С. 43-45.

79. Федоров, В.Н. Вяжущие композиции на основе термообработанного серпентинита и водных растворов солей / В.Н. Федоров, М.А. Андреев, А.А. Хартукова // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – вып. 4. – С. 529-532.

80. Медведев, М.Ф. Работа АНИ по получению вяжущего материала из отходов асбестовых обогатительных фабрик / М.Ф. Медведев // Строительный бюллетень. – 1933. – №4.

81. Мчедлов-Петросян, О.П. О вяжущих свойствах силикатов магнезия / О.П. Мчедлов-Петросян // ДАН СССР. – 1951б – Т. 78. – № 3. – С. 557-559.

82. Мчедлов-Петросян, О.П. Изменение серпентинита при нагревании и получение вяжущих на его основе / О.П. Мчедлов-Петросян // Тр. IV совещания по экспериментальной минералогии и петрографии. М.: Изд-во АН СССР, – 1951а. – вып. 1. – С. 177.

83. Мчедлов-Петросян, О.П. Термодинамическое изучение твердофазных реакций в магнезиально-силикатных системах / О.П. Мчедлов-Петросян // ЖФХ. 1950б. – Т. 24. – № 11. – С.1299-1301.

84. Будников, П.П. Проявление гидравлических вяжущих свойств у обезвоженного серпентина / П.П. Будников, О.П. Мчедлов-Петросян // ДАН СССР – 1950. – Т. 89. – № 3.

85. Мчедлов-Петросян, О.П. О вяжущих свойствах силикатов магнезия / О.П. Мчедлов-Петросян // ДАН СССР. – 1950. – Т. 84. – № 4.

86. Гогичева, Х.И. Способ изготовления раствора из гидравлического серпентинитового цемента / Х.И. Гогичева, О.П. Мчедлов-Петросян – Патент SU 88349, А1 СССР МПК С04В 7/00, 1950.

87. Мчедлов-Петросян, О.П. Способ изготовления раствора из гидравлического серпентинитового цемента / О.П. Мчедлов-Петросян – Патент SU 94912, СССР, МПК С04В 9/20, 1953.

88. Макаров, В.Н. Влияние минералогических особенностей и агрегатного состояния серпентиновых минералов на вяжущие свойства серпентиновых цементов / В.Н. Макаров // Физико-химические основы переработки и применения минерального сырья. – Апатиты: КНЦ РАН. – 1990. – С. 6-10.

89. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учеб. для студентов вузов, обучающихся по химико-технологическим направлениям и специальностям: [в 2 кн.] / [В. Г. Айнштейн и др.]; под ред. В. Г. Айнштейна. – Москва: Физматкнига: Логос, 2006. – 22 см. – (Новая университетская библиотека).; ISBN 5-89155-148-9.

90. Shanmugam, S. Granulation techniques and technologies: recent progresses / S. Shanmugam // *BioImpacts*: ВІ. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – P. 55-63.

91. Попильский, Р.Я. Прессование порошковых керамических масс / Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский – М.: Металлургия. – 1983. – С. 16-17.

92. Классен, П.В. Основы техники гранулирования / П.В. Классен, И.Г. Гришаев – М., Химия. – 1982. – 272 с.

93. Le, P.K. A microscopic study of granulation mechanisms and their effect on granule properties / P.K. Le, P. Avontuur, M.J. Hounslow, A.D. Salman // *Powder technology*. – 2011. – V. 206. – №. 1-2. – P. 18-24.

94. Iveson, S.M. Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review / S.M. Iveson, J.D. Litster, K. Hapgood, B.J. Ennis // *Powder technology*. – 2001. – V. 117. – №. 1-2. – P. 3-39.

95. Sastry, K.V.S. Similarity size distribution of agglomerates during their growth by coalescence in granulation or green pelletization / K.V.S. Sastry // *International Journal of Mineral Processing*. – 1975. – V. 2. – №. 2. – P. 187-203

96. Hoornaert, F. Agglomeration behaviour of powders in a Lödige mixer granulator / F. Hoornaert, P.A. Wauters, G.M. Meesters, S.E. Pratsinis [et al.] // *Powder technology*. – 1998. – V. 96. – №. 2. – P. 116-128.

97. Столбоушкин, А.Ю. Особенности грануляции техногенного и природного сырья для стеновой керамики / А.Ю. Столбоушкин, А.И. Иванов, В.Н. Зоря, Г.И. Стороженко [и др.] // *Строительные материалы*. – 2012. – №. 5. – С. 85-89.

98. Kelbaliyev, G.I. Modelling of granule formation process of powdered materials by the method of rolling / G.I. Kelbaliyev, V.M. Samedli, M.M. Samedov // *Powder Technology*. – 2009. – V. 194. – №. 1-2. – P. 87-94.

99. Макаренков, Д.А. Основные принципы гранулирования многокомпонентных полидисперсных материалов / Д.А. Макаренков // Химическая технология. – 2016. – Т. 17. – №. 10. – С. 471-480.

100. Muralidhar, P. Novel techniques of granulation: a review / P. Muralidhar, E. Bhargav, C. Sowmya // Int. Res. J. Pharm. – 2016. – V. 7. – №. 10. – P. 8-13.

101. A technical note on granulation technology: a way to optimise granules / M.A.A. Saikh // International journal of pharmaceutical sciences and research. – 2013. – V. 4. – №. 1. – P. 55-67.

102. Витюгин В.М., Трофимов В.А. Сравнительная оценка механических усилий в процессах прессования и окатывания тонкозернистых материалов / В.М. Витюгин, В.А. Трофимов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 1971. – Т. 175. – С. 136-138.

103. Соколов, Ю.И. Арктика: к проблеме накопленного экологического ущерба / Ю.И. Соколов // Арктика: экология и экономика. – 2013. – №. 2. – С. 18-27.

104. Коротков, В.Н. Восстановление растительности на шахтных землях близ Мончегорска (Мурманская область, Россия) / В.Н. Коротков, Г.Н. Копчик, И.Е. Смирнова, С.В. Копчик // Российский журнал экосистемной экологии. – 2019 – Т. 4. – № 1.

105. Ребезов, М.Б. Экологические проблемы Южного Урала / М.Б. Ребезов, Г.М. Топурия, Л.Ю. Топурия // Международный научно-исследовательский журнал. – 2015. – №. 4-1 (35).

106. Кашулин, Н.А. Антропогенные изменения лотических экосистем Мурманской области. I часть: Ковдорский район / Н.А. Кашулин, В.А. Даувальтер, Т.Г. Кашулина, С.С. Сандимиров [и др.] – Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН. – 2005. – 234 с.

107. Häder, D. Anthropogenic pollution of aquatic ecosystems: Emerging problems with global implications / D. Häder, A.T. Banaszak, V.E. Villafañe, M.A. Narvarte [et al.] // Science of the Total environment. – 2020. – V. 713. – P. 136586.

108. Vareda, J.P. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review / J.P. Vareda, A.J.M. Valente, L. Durães // *Journal of environmental management*. – 2019. – V. 246. – P. 101-118.

109. Пономарчук, К.Р. Анализ проблем эффективного использования водных ресурсов при реализации национальных проектов в агропромышленном комплексе / К.Р. Пономарчук // *Вестник Ижевской государственной сельскохозяйственной академии*. – 2011. – №. 3. – С. 50-55.

110. Жарницкая, Н.Ф. Современное состояние и оценка эффективности использования водных ресурсов в сельском хозяйстве / Н.Ф. Жарницкая // *Известия ВУЗов ЭФиУП*. – 2012. – №3.

111. Айдаров, И.П. Оптимизация мелиоративных режимов орошаемых и осушаемых сельскохозяйственных земель / И.П. Айдаров, А.И. Голованов, Ю.Н. Никольский – М.: Агропромиздат – 1990. – 59 с.

112. Краснощеков, В.Н. Теория и практика эколого-экономического обоснования комплексных мелиораций в системе адаптивно-ландшафтного земледелия (монография) / В.Н. Краснощеков – М.: МГУП. – 2001. – 293с.

113. Раткович, Д.Я. Актуальные проблемы водообеспечения / Д.Я. Раткович М.: Наука – 2003. – 146 с.

114. Салахутдинова, А.Р. Методы очистки производственных сточных вод с использованием различных сорбентов / А.Р. Салахутдинова // *Инженерно-строительный вестник При-каспия*. – 2011. – №. 1. – С. 108-111.

115. Basha, C.A. Management of chromium plating rinsewater using electrochemical ion exchange / C.A. Basha, K. Ramanathan, R. Rajkumar, M. Mahalakshmi [et al.] // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2008. – V. 47. – №. 7. – P. 2279-2286.

116. Fu, F. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review / F. Fu, Q. Wang // *Journal of environmental management*. – 2011. – V. 92. – №. 3. – P. 407-418.

117. Vardhan, K.H. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives / K.H. Vardhan, P.S. Kumar, R.C. Panda // *Journal of Molecular Liquids*. – 2019. – V. 290. – P. 111197.

118. Shi, Q. Evaluation of metal oxides and activated carbon for lead removal: Kinetics, isotherms, column tests, and the role of co-existing ions / Q. Shi, A. Terracciano, Y. Zhao, C. Wei, C. Christodoulatos [et al.] // *Science of the Total Environment*. – 2019. – V. 648. – P. 176-183.

119. Pavithra, K.G. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies / K.G. Pavithra, P.S. Kumar, V. Jaikumar, P.S. Rajan // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2019. – V. 75. – P. 1-19.

120. Звягинцева, А.В. Анализ техногенного загрязнения природной среды Воронежской области / А.В. Звягинцева, К.В. Чекашев, В.И. Федянин // *Технологии гражданской безопасности*. – 2006. – №2 – С.96-98.

121. Дыганова, Р.Я. Перспективное использование брусита в технологиях очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов на объектах теплоэнергетики / Р.Я. Дыганова, Н.В. Юманова // *Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики*. – 2009. – № 11-12. – С. 115-122.

122. Matlock, M.M. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage / M.M. Matlock, B.S. Howerton, D.A. Atwood // *Water research*. – 2002. – V. 36. – №. 19. – P. 4757-4764.

123. Чантурия, В.А. Изыскание перспективных реагентов для флотационного извлечения ионов цинка и меди (II) из рудничных и сточных вод / В.А. Чантурия, Н.Л. Медяник, И.В. Шадрюнова // *Цветные металлы*. – 2011. – № 6. – С. 16-20.

124. Медяник, Н.Л. Квантово-химический метод выбора реагента-собираателя и его использование в процессе флотационного извлечения катионов цинка и меди(II) из техногенных вод горных предприятий / Н.Л. Медяник, В.А. Чантурия, И.В. Шадрюнова // *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. – 2012. – № 1. – С. 154-164.

125. Bashir, A. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods / A. Bashir, L.A. Malik, S. Ahad, T. Manzoor [et al.] // *Environmental Chemistry Letters*. – 2019. – V. 17. – №. 2. – P. 729-754.

126. Иванов, Д.Б. Методы очистки нефтесодержащих сточных вод / Д.Б. Иванов, А.И. Уралева // Наукосфера. – 2021. – № 7-1. – С. 175-180.

127. Вертинский, А.П. Физико-химические методы очистки сточных вод: проблемы, современное состояние и возможные пути усовершенствования / А.П. Вертинский // Инновации и инвестиции. – 2019. – №. 11. – С. 257-261.

128. Валуйских, И.В. Внедрение передовых технологий подготовки питьевой воды / И.В. Валуйских // Водоснабжение и санитарная техника. – 2011. – № 2. – С. 7-13.

129. Семёнов, И.П. Сооружения по очистке хозяйственно-бытовых сточных вод и оценка эффективности их работы: метод. рекомендации / И.П. Семёнов, И.В. Скоробогатая. – Минск: БГМУ, 2017. – 28 с.

130. Виноградов, С.С. Экологически безопасное гальваническое производство: Прил. к журн. "Гальванотехника и обработка поверхности" / С.С. Виноградов; Под. ред. В. Н. Кудрявцева. – Москва: Глобус, 2002. – 351 с.: ил., табл.; 22 см.; ISBN 5-8155-0144-1.

131. Wu, T. Amidoxime-functionalized macroporous carbon self-refreshed electrode materials for rapid and high-capacity removal of heavy metal from water / T. Wu, C. Liu, B. Kong, J. Sun [et al.] // ACS central science. – 2019. – V. 5. – №. 4. – P. 719-726.

132. Chen, Q. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates / Q. Chen, Y. Yao, X. Li, J. Lu [et al.] // Journal of water process engineering. – 2018. – V. 26. – P. 289-300.

133. Wang, W. Fundamental study of an ambient temperature ferrite process in the treatment of acid mine drainage / W. Wang, Z. Xu, J. Finch // Environmental science & technology. – 1996. – V. 30. – №. 8. – P. 2604-2608.

134. Farahat, M.M. Decoration of serpentine with iron ore as an efficient low-cost magnetic adsorbent for Cr (VI) removal from tannery wastewater / M.M. Farahat, M.M.S. Sanad, M.A. Abdel-khalek // Powder Technology. – 2021. – V. 388. – P. 51-62.

135. Li, X. The performance of calcined serpentine to simultaneously remove fluoride, iron and manganese / X. Li, Q. Wang, L. Liu, S. Liu // *Water Supply*. – 2022. – V. 22. – №. 3. – P. 2750-2766.

136. Huang, P. Mechanochemical activation of serpentine for recovering Cu (II) from wastewater / P. Huang, Z. Li, M. Chen, H. Hu [et al.] // *Applied clay science*. – 2017. – V. 149. – P. 1-7.

137. Калинкина, Е.В. Исследование сорбционных свойств механоактивированного серпентина по отношению к катионам меди (II) / Е.В. Калинкина, А.М. Калинкин, Т.Н. Васильева, С.И. Мазухина [и др.] // *Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. – 2012. – №. 3. – С. 229-236.

138. Li, Z. Efficient separation of Zn (II) from Cd (II) in sulfate solution by mechanochemically activated serpentine / Z. Li, P. Huang, H. Hu, Q. Zhang // *Chemosphere*. – 2020. – Т. 258. – С. 127275.

139. Пат. 2136608. РФ Способ очистки воды открытых водоемов от закисления и ионов тяжелых металлов / Макаров В.Н., Кременецкая И.П., Васильева Т.Н., Корытная О.П. 1999. Б.И. № 25.

140. Макаров, Д.В. Взаимодействие минералов искусственных геохимических барьеров с сульфатными растворами тяжелых металлов Д.В. Макаров, С.И. Мазухина, А.А. Нестерова, Д.П. Нестеров [и др.] // *Минералогия техногенеза*. – 2009. – V. 10. – P. 96-103.

141. Макаров Д.В. Исследование взаимодействия искусственного геохимического барьера с раствором сульфата меди / Д. В. Макаров, С. И. Мазухина, Д. П. Нестеров [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2011. – Т. 19, № 3. – С. 281-286.

142. Chanturiya V. Artificial geochemical barriers for additional recovery of non-ferrous metals and reduction of ecological hazard from the mining industry waste / V. Chanturiya, V. Masloboev, D. Makarov, S. Mazukhina [et al.] // *Journal of Environmental Science and Health, Part A* – 2011. – V. 46. – № 13. – P. 1579-1587.

143. Бабенко, Д.А. Снижение уровня негативного воздействия отходов производства горно-обогатительного комбината Южного Урала на природные

воды / Д.А. Бабенко // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXI Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 130-летию со дня рождения профессора М.И. Кучина, Томск, 3-7 апреля 2017 г. Т. 1. – Томск, 2017. – Т. 1. – С. 699-700.

144. Гамм, Т.А. Сезонная динамика химического состава подземных вод на территории шламохранилища Гайского ГОК / Т.А. Гамм, Р.А. Кожеватов // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры: материалы Всероссийской научно-методической конференции, Оренбург, 01–03 февраля 2017 года / Оренбургский государственный университет. – Оренбург: Оренбургский государственный университет. – 2017. – С. 1145-1149.

145. Рекомендации по проектированию и строительству шламонакопителей и хвостохранилищ металлургической промышленности / ВНИИ ВОДГЕО. – М.: Стройиздат. – 1986 – 128 с.

146. Харько, П.А. Обоснование применения и разработка комплекса мероприятий по защите природных вод в районе расположения хвостовых хозяйств на примере горно-обогатительных комбинатов Южного Урала / П.А. Харько, Д.А. Бабенко // Московский экономический журнал. – 2019. – № 9. – С. 113-124.

147. Мишурина, О.А. Электрофлотационное извлечение марганца из гидротехногенных ресурсов горных предприятий / О.А. Мишурина // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. – 2009. – № 3. – С. 72-74.

148. Захарова, В.Я. Геоэкологические прогнозы условий разработки Южно-уральских медноколчеданных месторождений / В.Я. Захарова, Е.Н. Сквалецкий // Бюллетень Оренбургского научного центра УрО РАН. – 2011. – №. 2. – С. 12-12.

149. Захарова, В.Я. Геоэкологические прогнозы условий разработки Южно-уральских медноколчеданных месторождений / В.Я. Захарова, Е.Н. Сквалецкий // Проблемы региональной экологии. 2011. – № 5. – С. 34-37.

150. Мишурина, О.А. Технология электрофлотационного извлечения марганца в комплексной переработке гидротехногенных георесурсов медноколчеданных месторождений: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 25.00.13 / Мишурина Ольга Алексеевна; [Место защиты: Магнитог. гос. техн. ун-т им. Г.И. Носова]. – Магнитогорск, 2010. – 21 с.

151. Мишурина, О.А. Деманганация сточных вод растворами хлорной извести / О.А. Мишурина, Л.В. Чупрова, Э.Р. Муллина // Альманах современной науки и образования. – 2013. – № 9 (76). – С. 115-118.

152. Медяник, Н.Л. Теоретическое обоснование и разработка ресурсовоспроизводящих технологий комплексной переработки техногенных вод медно-цинковых горных предприятий: автореферат дис. ... доктора технических наук: 25.00.13 / Медяник Надежда Леонидовна; [Место защиты: Ин-т проблем комплекс. освоения недр]. – Москва, 2012. – 44 с.

153. Абдрахманов, Р.Ф. Гидрогеохимия горнорудных районов / Р.Ф. Абдрахманов, Р.М. Ахметов // Геохимия. – 2016. – № 9. – С. 829-840.

154. Гаев А.Я., Погосян Ю.М. О состоянии природных вод Оренбуржья // Тезисы докладов II Международной конференции «Окружающая среда и менеджмент природных ресурсов», Тюмень, 15-17 ноября 2011 г. (под ред. А.В. Соромотина, А.В. Толстикова Тюмень. Изд-во: Тюменского государственного университета. – 2011. С. 154-159.

155. Селицкий, Г.А. Технологии очистки сточных вод горнорудных предприятий / Г.А. Селицкий, Е.А. Уласовец, Д.В. Ермаков // Инновационные технологии в системах производственного водоснабжения: сб. статей. Екатеринбург. – 2013. – С. 32-48.

156. Plumlee, G.S. Geologic controls on the composition of natural waters and mine waters draining diverse mineral-deposit types / G.S. Plumlee, K.S. Smith, M.R. Montour, W.H. Ficklin [et al.] // The environmental geochemistry of mineral deposits, Reviews in Economic Geology. – 1999. – V. 6. – P. 373-432.

157. Doll, B. Mine water treatment solutions for discharge and re-use / B. Doll // Filtration. Separation. Solution. – 2012. – P. 1-7.

158. Вараева, Е.А. Совершенствование технологии очистки сточных вод горно-обогатительных комбинатов от сульфатов и тяжелых металлов / Е.А. Вараева // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2016. – №. 45. – С. 102-113.

159. Щербакова, Т.А. Магнезит-гидромагнезитовое оруденение на Халиловском серпентинитовом массиве / Т.А. Щербакова, А.И. Шевелев // Разведка и охрана недр. – 2015. – № 5. – С. 31-36.

160. Щербакова, Т.А. Сырьевая база магнезита России и перспективы ее развития / Т.А. Щербакова, А.И. Шевелев // Георесурсы. – 2016. – Т.18. – №1. – С. 75-78.

161. Шевелев, А.И. Геологическое строение и локализация кайнозойских магнезитов / А.И. Шевелев, Т.А. Щербакова // Высокомагнезиальное минеральное сырье. М.: Наука. – 1991. – С. 153-157.

162. Бойко С.В. Применение Халиловского серпентинитомагнезита в металлургии. URL: <http://orma.boxmail.biz> (дата обращения: 28.03.2022).

163. Широян, Д.С. Изучение возможности переработки серпентинитомагнезитового сырья Халиловского месторождения на сульфат магния / Д.С. Широян, И.В. Громова, Р.А. Элжиркаев // Успехи в химии и химической технологии. – 2014. – Т. XXVIII. – № 5. – С. 122-125.

164. Шаповалов, А.Н. Использование магнезиальных флюсов Халиловского месторождения при производстве агломерата / А.Н. Шаповалов, Е.В. Овчинникова, В.Б. Горбунов // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2019. – Т. 62. – № 7. – С. 548-556.

165. Бессонов, И.И. Состояние и перспективы освоения редкометалльных, медно-никелевых и неметаллорудных месторождений кольского полуострова / И.И. Бессонов, В.М. Бусырев, А.А. Леонтьев, В.Г. Едигарьев [и др.] // «Неделя горняка», семинар №14. – 2002.

166. Морозова, Т.А. Минералого-технологические исследования магний-силикатного сырья Хабозерского месторождения Кольского полуострова с целью

получения на их основе огнеупорных, строительных и технических материалов / Т.А. Морозова, Е.Д. Рухленко, А.И. Ракаев, А.И. Николаев // «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов». 2-я междунауч. конф. г. Петрозаводск. 12-15 сентября – 2005. – С. 141-144.

167. Пузырев, В.А. Способ обогащения магний-силикатного сырья / В.А. Пузырев, А.И. Ракаев, С.А. Алексеева, Т.А. Морозова [и др.] – Патент 2263546 МПК7 В03В 7/00, В03С 1/00. №2003129848, 2005.

168. Римская-Корсакова О.М. Геология месторождений Ковдорского массива. СПб: Изд-во СПбГУ. – 2002. – 146 с.; Иванюк Г.Ю. Ковдор. Апатиты: Изд. Минералы Лапландии. – 2002. – 326 с.

169. Лебедев, А.В. Горно-добывающая промышленность / А.В. Лебедев // Минеральные ресурсы России. Экономика и управлению. – 2008. – № 4. – С. 81-87.

170. Афанасьев, Б.В. Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов Кольского полуострова / Б.В. Афанасьев. СПб: Изд-во "Роза ветров". – 2011. – 224 с.

171. Ракаев, А.И. Минералого-технологические исследования бедных серпентинитовых медно-никелевых руд Печенгского рудного поля / А.И. Ракаев, Ю.Н. Нерадовский, Е.В. Черноусенко, Т.А. Морозова // Вестник МГТУ – 2009. – Т. 12, – № 4. – С. 632-637.

172. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Часть вторая. / Г. Шарло– М.: Химия – 1969. – 1206 с.

173. Hariharan, S.B. Dissolution of Activated Serpentine for Direct Flue-Gas Mineralization / S.B. Hariharan, M. Werner, D. Zingaretti, R. Vacicocchi [et al.] // Energy Procedia – 2013 – № 37. P. 5938-5944.

174. Кременецкая, И.П. Реагент для иммобилизации тяжелых металлов из серпентинсодержащих вскрышных пород / И.П. Кременецкая, О.П. Корытная,

Т.Н. Васильева // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2008. – № 4. – С. 33-40.

175. Палитра цветов. Цветовой код RGB 2023 – URL: <https://rgbcolorcode.com> (дата обращения: 14.02.2023)

176. Дзержинсктехномаш. Грануляторы, смесители и комплексы для гранулирования и смешивания сыпучих материалов. – URL: <http://www.dtm.com.ru> (дата обращения: 14.02.2023)

177. Казаков, А.И. Оборудование для смешивания и гранулирования сыпучих материалов в производстве стеновой керамики / А.И. Казаков, Г.И. Стороженко // Строительные материалы. – 2011. – № 4. – С. 9-11.

178. ГОСТ 3956-76. Силикагель технический. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3): дата введения 1977-01-01 / Министерством химической промышленности СССР – Москва: ИПК – Издательство стандартов, 1997 – 13 с.

179. ГОСТ 17177-94. Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний: дата введения 1996-04-01 / Подготовлен научно-исследовательским институтом строительной физики (НИИСФ) и научно-исследовательским и проектным институтом Теплопроект (НИПИТеплопроект) Российской Федерации. – Москва: Издательство стандартов, 2001. – 75 с.

180. ГОСТ 32632-2014. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение репродуктивной способности коллембол: межгосударственный стандарт: дата введения 2015-06-01 / Подготовлен Всерос. научно-исследоват. центром стандартизации, информ. и сертификации сырья, материалов и веществ. – Москва: Стандартинформ, 2015. – IV, – 15 с.

181. ГОСТ 19440-94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки. Часть 2. Метод волюмометра: дата введения 1997-01-01 / Подготовлен институтом проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины (ТК 150 "Порошковая металлургия") – Москва: Скотта. – 2015. – 12 с.

182. Шваров, Ю.В. HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, представляемых WINDOWS / Ю.В. Шваров // Геохимия. – 2008. – № 8. – С. 898-903.

183. Шваров, Ю.В. Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов / Ю.В. Шваров // Геохимия. – 1999. – 312 с.

184. Ладонин Д.В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах: автореферат дис. ... доктора биологических наук: 03.02.13 / Ладонин Дмитрий Вадимович; [Место защиты: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова]. – Москва, 2016. – 42 с.

185. Minkina, T.M. Method of determining loosely bound compounds of heavy metals in the soil / T.M. Minkina, S.S. Mandzhieva, M.V. Burachevskaya, T.V. Bauer [et al.] // MethodsX. – 2018. – V. 5. – P. 217-226.

186. Сиромля, Т.И. К вопросу о подвижных формах соединений химических элементов в почвах / Т.И. Сиромля // Сибирский экологический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 307-318.

187. Смагин, А.В. Теория и практика конструирования почв / А.В. Смагин – Москва: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (Издательский Дом (Типография), 2012. – 544 с.

188. Van Genuchten, M.T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils / M.T. Van Genuchten // Soil science society of America journal. – 1980. – V. 44. – № 5. – P. 892-898.

189. ГОСТ 9758-2012. Заполнители пористые неорганические для строительных работ. Методы испытаний: межгосударственный стандарт: изд. офиц.: взамен ГОСТ 9758-86: дата введения 2013-11-01 / Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Москва : Стандартинформ, 2014. – III, – 62 с.

190. ГОСТ 7076-99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме: дата введения 2000-04-01 / Научно-исследовательским

институтом строительной физики (НИИСФ) Российской Федерации – Москва: Изд-во стандартов, 2000. – 22 с.

191. Zulumyan, N.H. Structural features of the silicate networks of serpentines / N.H. Zulumyan, L.R. Papakhchyan, A.M. Terzyan, H.A. Beglaryan // *Theor. Found. Chem. Eng.* – 2013. – № 47. – P. 185-190.

192. Hernández, J.F.M. Color control in industrial clay calcination / J.F.M. Hernández, R. Almenares-Reyes, F. Zunino, A. Alujas-Diaz [et al.] // *RILEM Technical Letters.* – 2020. – V. 5. – P. 1-7.

193. MacKenzie, K.J.D. Thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silicates. Part 8. Chrysotile / K.J.D. MacKenzie, D.G. McGavin // *Thermochimica acta.* – 1994. – V. 244. – P. 205-221.

194. Blaauw, C. Mössbauer analysis of some Canadian chrysotiles / C. Blaauw, G. Stroink, W. Leiper, M. Zentilli // *The Canadian Mineralogist.* – 1979. – V. 17. – № 4. – P. 713-717.

195. O'Hanley, D.S. The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites / D.S. O'Hanley, M.D. Dyar // *American Mineralogist.* – 1993. – V. 78. – № 3-4. – P. 391-404.

196. Benhelal, E. Study on mineral carbonation of heat activated lizardite at pilot and laboratory scale / E. Benhelal, M.I. Rashid, M.S. Rayson, J-D. Prigge [et al.] // *Journal of CO₂ Utilization.* – 2018. – V. 26. – P. 230-238.

197. Breuil, C.D. Mineralogical transformations of heated serpentine and their impact on dissolution during aqueous-phase mineral carbonation reaction in flue gas conditions / C.D. Breuil, L. César-Pasquier, G. Dipple, J.-F. Blais [et al.] // *Minerals.* – 2019. – V. 9. – №. 11. – P. 680.

198. Jin, F. Strength and hydration properties of reactive MgO-activated ground granulated blastfurnace slag paste / F. Jin, K. Gu, A. Al-Tabbaa // *Cement and Concrete Composites.* – 2015. – V. 57. – P. 8-16.

199. Rausis, K. Casanova I. Insights into the direct carbonation of activated lizardite: The identification a poorly reactive amorphous Mg-rich silicate phase K.

Rausis, A. Ćwik // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2020. – V. 100. – P. 103114.

200. Zulumyan, N.H. Physicochemical characteristics and behavior of the serpentinous peridotite outcrops of San Jose and New Idria (California, USA) upon heating treatment / N.H. Zulumyan, A.R. Isahakyan, H.A. Beglaryan // *Epitoanyag-Journal of Silicate Based & Composite Materials*. – 2010. – V. 2010. – №. 2. – P. 50-54.

201. Guggenheim, S. Effect of temperature on the structures / S. Guggenheim, W. Zhan // *The Canadian Mineralogist*. – 1998. – V. 36. – 1587-1594.

202. Zulumyan, N.O. Structural characteristics of serpentine nets / N.O. Zulumyan, L.R. Papakhchyan, A.M. Terzyan, A.A. Beglaryan // *TOHT*. – 2012. – V. 46. – № 4. – P. 1-7.

203. Zulumyan, N.O. A new promising method for processing serpentinites / N.O. Zulumyan, A.R. Isahakyan, Z.G. Oganesyanyan // *Journal of Applied Chemistry* – 2007. V. 6. – P. 1045-1047.

204. Bernard, E. Aluminum incorporation into magnesium silicate hydrate (MSH) / E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau-Dit-Coumes, I. Pochard [et al.] // *Cement and concrete research*. – 2020. – V. 128. – P. 105931.

205. Bernard, E. Magnesium and calcium silicate hydrates, Part II: Mg-exchange at the interface “low-pH” cement and magnesium environment studied in a CSH and MSH model system / E. Bernard, A. Dauzères, B. Lothenbach // *Applied Geochemistry*. – 2018. – V. 89. – P. 210-218.

206. Amaral, L.F. Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (MgO) hydration / L.F. Amaral, I.R. Oliveira, R. Salomão, E. Frollini // *Ceramics International*. – 2010. – V. 36. – №. 3. – P. 1047-1054.

207. Hay, R. Mechanical and microstructural changes in reactive magnesium oxide cement-based concrete mixes subjected to high temperatures / R. Hay, N.T. Dung, A. Lesimple, C. Unluer [et al.] // *Cement and Concrete Composites*. – 2021. – V. 118. – P. 103955.

208. Крамар, Л.Я. Композиции на основе магниального вяжущего, не склонные при эксплуатации к растрескиванию / Л.Я. Крамар, С.В. Нуждин, Б.Я.

Трофимов // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2007. – №14. – вып. 4. – С. 15-17.

209. Park, S. Pore-scale swelling mechanism of magnesium oxide granules during hydration / S. Park, J. Ma, T.S. Yun, S. Jeon [et al.] // *Construction and Building Materials*. – 2020. – V. 251. – P. 119101.

210. Зимич, В.В. Эффективные магниевые материалы строительного назначения с пониженной гигроскопичностью: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 05.23.05 / Зимич Вита Васильевна; [Место защиты: Юж.-Ур. гос. ун-т]. – Челябинск, 2010. – 20 с.

211. Tartaj, P. Surface instability of serpentine in aqueous suspensions / P. Tartaj, A. Cerpa, M.T. García-González, C.J. Serna // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2000. – V. 231. – №. 1. – P. 176-181.

212. Bernard, E. Formation of magnesium silicate hydrates (MSH) / E. Bernard, B. Lothenbach, D. RentXS, I. Pochard // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. – 2017. – V. 99. – P. 142-157.

213. Bernard, E. Characterization of magnesium silicate hydrate (MSH) / E. Bernard, B. Lothenbach, C. Chlique, M. Wyrzykowski [et al.] // *Cement and concrete research*. – 2019. – V. 116. – P. 309-330.

214. Nied, D. Properties of magnesium silicate hydrates (M-S-H) / D. Nied, K. Enemark-Rasmussen, E. L'Hopital, J. Skibsted // *Cement and Concrete Research*. – 2016. – V. 79. – P. 323-332.

215. Bernard, E. Magnesium and calcium silicate hydrates, Part I: Investigation of the possible magnesium incorporation in calcium silicate hydrate (CSH) and of the calcium in magnesium silicate hydrate (MSH) / E. Bernard, B. Lothenbach, C. Cau-Dit-Coumes, Ch. Chlique // *Applied geochemistry*. – 2018. – V. 89. – P. 229-242.

216. Benhelal, E. Structure of silica polymers and reaction mechanism for formation of silica-rich precipitated phases in direct aqueous carbon mineralization / E. Benhelal, T.K. Oliver, F. Farhang, J.M. Hook // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – V. 59. – №. 15. – P. 6828-6839.

217. Benhelal, E. Direct aqueous carbonation of heat activated serpentine: Discovery of undesirable side reactions reducing process efficiency / E. Benhelal, M.I. Rashid, M.S. Rayson, G.F. Brent [et al.] // *Applied Energy*. – 2019. – V. 242. – P. 1369-1382.

218. Казаков, А.И. Современное оборудование и технологии для гранулирования сыпучих материалов. Сыпучие материалы и технологии их переработки / А.И. Казаков // *Международный симпозиум – 12 мая*. – М. – 2016. – С. 2-5.

219. Funakoshi, Y. A novel agglomeration granulating system utilizing a centrifugal-fluidizing drive / Y. Funakoshi, M. Yamamoto, Y. Matsumura, H. Komeda // *Powder Technology*. – 1980. – V. 27. – P. 13-21.

220. Neil, A.U. Attrition of particulate solids under shear / A.U. Neil, J. Bridgwater // *Powder Technology*. – 1994. – V. 80. – P. 207-219.

221. Родионов, А.И. Техника защиты окружающей среды / Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. / А.И. Родионов, В.Н. Клушин, Н.С. Торочесшников – М.: Химия. – 1989. – 512 с.

222. Комиссаринков, А.А. Основы водоподготовки в целлюлозно-бумажной промышленности и теплоэнергетике: учебно-методическое пособие / А.А. Комиссаринков, Г.Ф. Пругло, В.А. Федоров, О.В. Федорова – СПб ГТУРП. СПб. – 2012. – 98 с.

223. Вильсон, Е.В. Исследование влияния различных факторов на изменение содержания фторид-иона в воде при ее реагентной обработке / Е.В. Вильсон, А.В. Шарков // *Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ»*. – 2015. – Т. 7. – №4. – С. 1-11.

224. Казанцева, Л.З. Исследование основных закономерностей режима периодического коагулирования: Автореферат канд. техн. наук. Челябинск: уральский политехнический инст-т. – 1967. – 24 с.

225. Душина, А.П. О связи процесса сорбции ионов металлов силикагелем с растворимостью образующихся сорбционных соединений / А.П. Душина, В.Б. Алексовский // *Журнал общей химии*. – 1968. – Т. XXVIII. вып. 7. – С. 1419-1426.

226. Сингалов, И.Н. Взаимодействие поликремниевой кислоты с ионами никеля в водных растворах / И.Н. Сингалов, А.П. Душина // Журнал прикладной химии. – 1973. – Т. XLVI. – вып. 8. – С. 1643-1647.

227. Жукова, Л.А. Теория статического и динамического осаждения и соосаждения ионов / Л.А. Жукова – М.: Энергоиздат, – 1981. – 80 с.

228. de la Calle, C. Vermiculite / C. de la Calle, H. Suquet // Hydrous Phyllosilicates. – De Gruyter, 2018. – P. 455-496.

229. Кременецкая, И.П. Особенности получения и применения фракционированного магнезиально-силикатного реагента / И.П. Кременецкая, О.П. Корытная, Т.Н. Васильева, Т.П. Бубнова // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85. – №. 10. – С. 1553-1561.

230. Федотова, Е.В. Формы осаждения меди и никеля сунгулитом и термовермикулитом / Е.В. Федотова, И.А. Мосендз, И.П. Кременецкая, С.В. Дрогобужская // Труды Кольского научного центра РАН. – 2017. – №. 5-1 (8). – С. 212-218.

231. Slukovskaya, M.V. Serpentine mining wastes—Materials for soil rehabilitation in Cu-Ni polluted wastelands / M.V. Slukovskaya, I.P. Kremenetskaya, S.V. Drogobuzhskaya, L.A. Ivanova [et al.] // Soil Science. – 2018. – V. 183. – №. 4. – P. 141-149.

232. Андроханов, В.А. Почвенно-экологическое состояние техногенных ландшафтов: динамика и оценка: автореферат дис. ... доктора биологических наук: 03.00.27 / Ин-т почвоведения и агрохимии СО РАН. – Новосибирск, 2005. – 32 с.

233. Кавамура, В.Н. Биотехнологические стратегии, применяемые для обеззараживания почв, загрязненных тяжелыми металлами / В.Н. Кавамура, Э. Эспозито // Достижения биотехнологии. – 2010. – Т. 28. – №. 1. – С. 61-69.

234. Копцик, Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) / Г.Н. Копцик // Почвоведение. – 2014. – №. 7. – С. 851-851.

235. Kozlov, M.V. Industrial barrens: extreme habitats created by non-ferrous metallurgy / M.V. Kozlov, E.L. Zvereva // *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. – 2007. – V. 6. – №. 1. – P. 231-259.

236. Калабин, Г.В. Оценка динамики растительного покрова нарушенных территорий в процессе снижения воздействия комбината "Североникель" на окружающую среду / Г.В. Калабин, Г.А. Евдокимова, В.И. Горный // *Горный журнал*. – 2010. – №. 2. – С. 74-77.

237. Кашулина, Г.М. Трансформация органического вещества почв в условиях экстремального загрязнения выбросами комбината "Североникель" / Г.М. Кашулина, В.Н. Переверзев, Т.И. Литвинова // *Почвоведение*. – 2010. – № 10. – С. 1265-1275.

238. de la Calle, C. Vermiculite / C. de la Calle, H. Suquet // *Hydrous Phyllosilicates*. – De Gruyter, 2018. – P. 455-496.

239. Sarkar, S. Soil mineralogical perspective on immobilization/mobilization of heavy metals / S. Sarkar, B. Sarkar, B.B. Basak, S. Mandal [et al.] // *Adaptive soil management: from theory to practices*. – Springer, Singapore, 2017. – P. 89-102.

240. Cao, C.Y. Immobilization of cadmium in simulated contaminated soils using thermal-activated serpentine / C.Y. Cao, B. Yu, M. Wang, Y.Y. Zhao [et al.] // *Soil Science and Plant Nutrition*. – 2020. – V. 66. – №. 3. – P. 499-505.

241. Zotiadis, V. Development of innovative environmental applications of attapulgite clay / V. Zotiadis, A. Argyraki // *Bulletin of the Geological Society of Greece*. – 2013. – V. 47. – №. 2. – P. 992-1001.

242. Vhahangwele, M. The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} ions / M. Vhahangwele, G.W. Mugeru // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2015. – V. 3. – №. 4. – P. 2416-2425.

243. Красавцева, Е.А. Гидрофизические свойства как лимитирующий фактор самовосстановления техногенных ландшафтов / Е.А. Красавцева, Т.К. Иванова, И.А. Мосендз, В.В. Максимова [и др.] // *Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального*

сырья: материалы междунар. конф. «Плаксинские чтения – 2021». Владикавказ – 2021. – С. 562-565.

244. Нижегородов, А.И. Электрические модульно-пусковые печи с системой рекуперации энергии для обжига вермикулитовых концентратов / А.И. Нижегородов // Новые огнеупоры. – 2016. – №. 10. – С. 22-27.

245. Kremenetskaya, I. Expanded vermiculite-reached product obtained from mining waste: the effect of roasting temperature on the agronomic properties / I. Kremenetskaya, S. Alekseeva, M. Slukovskaya, I. Mosendz [et al.] // Physicochemical Problems of Mineral Processing. – 2020. – V. 56. – 103-113.

246. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов / А. Аширов– Химия. Ленингр. отд-ние – 1983. – 295 с.

247. Кременецкая, И.П. Раздельное осаждение металлов из высококонцентрированных растворов гранулированным магниезильно-силикатным реагентом / И.П. Кременецкая, Т.К. Иванова, Б.И. Гуревич, А.И. Новиков // Вестник МГТУ. – 2021. – Т. 24. – № 1. – С. 118-130.

248. Slukovskaya, M.V. Serpentine mining wastes—Materials for soil rehabilitation in Cu-Ni polluted wastelands / M.V. Slukovskaya, I.P. Kremenetskaya, S.V. Drogobuzhskaya, L.A. Ivanova [et al.] // Soil Science. – 2018. – V. 183. – №. 4. – P. 141-149.

249. Feng, J. Study on the influence mechanism of Mg^{2+} modification on vermiculite thermal expansion based on molecular dynamics simulation / J. Feng, M. Liu, L. Fu, S. Ma [et al.] // Ceramics International. – 2020. – V. 46. – №. 5. – P. 6413-6417.

250. Шеин, Е.В. Курс физики почв: учеб. для студентов вузов, обучающихся по направлению 510700 "Почвоведение" и специальности 013000 "Почвоведение" / Е. В. Шеин. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2005 (Тип. Изд-ва МГУ). – 430 с. ISBN 5-211-05021-5.

251. Жакипбаев, Б.Е. Использование горных пород для получения пеностекла / Б.Е. Жакипбаев, Ю.А. Спиридонов, В.Н. Сигаев // Стекло и керамика. – 2013. – № 4. – С. 47-50.

252. Казанцева, Л.К. Теплоизоляционный материал на основе опокового сырья / Л.К. Казанцева, Г.И. Стороженко, А.И. Никитин, Г.А. Киселев // Строительные материалы. – 2013. – №5. – С 85-88.

253. Кетов, А.А. Получение строительных материалов из гидратированных полисиликатов / А.А. Кетов // Строительные материалы. – 2012. – № 11. – С. 22-24.

254. Мелконян, Р.Г. Производство стеклообразных пеноматериалов: проблемы и решения / Р.Г. Мелконян, О.В. Суворова, Д.В. Макаров, Н.К. Манакова // Вестник Кольского научного центра РАН. – 2018. – № 1. – С. 133-156.

255. Леонович, С.Н. Особенности получения щелочно-силикатных теплоизоляционных материалов / С.Н. Леонович, Г.Л. Щукин, А.Л. Беланович, В.П. Савенко [и др.] // Наука и техника. – 2012. – №6. – С. 45-50.

256. Сопегин, Г.В. Анализ существующих технологических решений производства пеностекла / Г.В. Сопегин, Д.Ч. Рустамова, С.М. Федосеев // Вестник МГСУ. – 2019. – Т. 14. – №. 12 (135). – С. 1584-1609.

257. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений: [Учебник для спец. «Хим. Технология вяжущих материалов», «Хим. Технология керамики и огнеупоров», «Хим. Технология стекла и ситаллов»]. Мн.: Высш. Шк., – 1984. – 256 с.

258. Корнеев, В.И. Производство и применение растворимого стекла: Жидкое стекло / В.И., Корнеев, В.В. Данилов. – Л.: Стройиздат. Ленинградское отделение. – 1991. – 176 с.

259. Христофорова, И.А. Диаграммы состояния гетерогенных систем: Практикум / И.А. Христофорова, Э.П. Сысоев, В.Г. Савельев // Владим. гос. ун-т. Владимир. – 2002. – 68 с.