

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

УТВЕРЖДАЮ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ

Генеральный директор ФИЦ КНЦ РАН
академик РАН

**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК»**

(ФИЦ КНЦ РАН)

С.В. Кривовичев

23 января 2024 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Федерального исследовательского центра
«Кольский научный центр Российской академии наук»**

Диссертация «Гранулированный реагент на основе серпентиновых минералов для извлечения металлов из техногенных растворов» выполнена в Отделе технологий силикатных материалов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

В период подготовки диссертации соискатель Иванова Татьяна Константиновна работала в должности инженера Отдела технологии силикатных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН и в должности младшего научного сотрудника лаборатории природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН.

В 2008 году Иванова Т.К. завершила обучение в федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Мурманский государственный технический университет» (по очной форме) по специальности «Химия», специализация «Физическая химия».

В период с 01 ноября 2011 года по 07 июля 2020 года Иванова Т.К. обучалась в аспирантуре при ФИЦ КНЦ РАН по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология», профиль – 05.17.01 «Технология неорганических веществ». Справка № 186-05/15 об обучении и сдаче кандидатских экзаменов выдана 06.11.2020 года.

Научный руководитель – Кременецкая Ирина Петровна, кандидат технических наук, старший научный сотрудник Отдела технологии силикатных материалов Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН). По итогам обсуждения принято следующее заключение:

1. Оценка выполнения соискателем работы.

Диссертационное исследование Ивановой Т.К. «Гранулированный реагент на основе серпентиновых минералов для извлечения металлов из техногенных растворов» является завершённой научно-квалификационной работой, в которой содержится решение проблемы научно-прикладного характера: разработан способ очистки высокозагрязнённых 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.

В диссертации впервые разработан метод экспресс-контроля процесса обжига серпентиновых минералов с высоким содержанием железа. Изучены закономерности образования магнезиально-силикатного вяжущего на основе термоактивированных серпентиновых минералов и воды; получен гранулированный реагент. Показана возможность применения гранулированного магнезиально-силикатного реагента на основе серпентинов для очистки кислых высококонцентрированных техногенных растворов от металлов с получением осадков, обогащённых по одному из компонентов. Отработанный магнезиально-силикатный реагент на основе серпентиновых минералов использован в качестве мелиоранта для восстановления техногенно нарушенных земель. Отработанный магнезиально-силикатный реагент на основе серпентиновых минералов использован в качестве добавки в шихту для получения теплоизоляционных пеностекольных материалов.

Актуальность темы диссертации связана с тем, что серпентиновые минералы широко распространены в земной коре и входят в состав отходов добычи и обогащения различных видов минерального сырья. Расширение сферы применения серпентинитов является актуальной задачей в связи с большими объёмами 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.

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

При реализации технологии очистки высококонцентрированных техногенных растворов необходимо осуществить дробное осаждение металлов с получением продуктов, обогащенных по одному или нескольким компонентам. Разделение металлов достигается путем постепенного повышения 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.

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

2. Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.

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

3. Степень достоверности результатов и проведенных исследований.

Степень достоверности 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.

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 г.); Ферсмановская научная сессия ГИ КНЦ РАН (Апатиты, 2011, 2016, 2020, 2022 гг.); научно-техническая конференция «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2016, 2018, 2019, 2020 гг.); Российская конференция с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции» (Санкт-Петербург, 2013 г.); Международная конференция «Международная конференция по химии и химической технологии» (Ереван, 2013 г.); Всероссийская научная конференция с международным участием «Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренц-региона в технологии строительных и технических

материалов» (Апатиты, 2013 г.); Международная научно-техническая конференция «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2015 г.); Международная научно-практическая конференция «Наука и образование в арктическом регионе» (Мурманск, 2016 г.); Менделеевский съезд «Международная конференция-школа по химической технологии» (Волгоград, 2016 г.); Всероссийская конференция с международным участием «Эволюция биосферы и техногенез» (Чита, 2016 г.); Международная конференция «Современные проблемы комплексной переработки труднообогатимых руд и техногенного сырья» (Плаксинские чтения, 2016 г.); Международная научная конференция «Высокие технологии и инновации в науке» (Санкт-Петербург, 2020 г.); Международный семинар “International workshop on innovations in agro and food technologies” (Волгоград, 2021 г.); Российское совещание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ» (Москва, 2022 г.).

4. Новизна и практическая значимость результатов проведенных исследований.

Научная новизна исследования заключается в получении следующих результатов:

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.

5. Ценность научных работ соискателя.

Научные работы соискателя, опубликованные в отечественных и зарубежных журналах, отражают основное содержание и результаты диссертационного исследования. Результаты выполненного автором научного исследования позволяют заключить, что в процессе обжига изменяется 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.

Потери веса термоактивированных, гидратированных образцов при температуре 350–600°C можно считать косвенным показателем суммарного содержания связующих и прекурсора вяжущего, образующихся при гидратации термосерпентинов. Количество фазы, отвечающей за магний-силикатное связующее и прекурсор связующего, коррелирует со степенью активации минерала. Между прочностью серпентинового вяжущего и степенью активации корреляция отсутствует. Несмотря на то что активность лизардита была выше, чем у антигорита, его прочность была меньше, что можно объяснить слоистой структурой минерала и наличием примесей. Таким образом, для получения гранулированного реагента целесообразно использовать хризотил.

Формирование макроструктуры цементного камня и, как следствие, его прочность зависят от наличия мелкой фракции с размером частиц менее 10 мкм, которое обеспечивает плотную упаковку частиц и достаточное количество магнезиально-силикатной фазы. Оптимальной для серпентинового вяжущего является влажная среда хранения, в которой на протяжении всего времени твердения происходит образование новой фазы, что обуславливает прочность, достаточную для проведения гранулирования. При гранулировании серпентина на турболопастном смесителе-грануляторе типа ТЛ-020 при скоростном режиме гранулирования $\omega_{\text{гран}}/\omega_{\text{опудр}}$ 2800/1800 об/мин получены гранулы с высокой прочностью (количество неразрушенных гранул 95 %), сопоставимой с прочностью традиционных сорбентов (например, гранулированного цеолита NaA). Полученный продукт характеризуется максимальным выходом гранул размером 2–3 мм.

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 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. %.

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 магнезиально-силикатного реагента позволяет получить мелкопористые вспененные материалы, свойства которых соответствуют нормативным требованиям к строительным теплоизоляционным материалам (прочность 1,9–2,6 МПа, водопоглощение 12 %), а также снизить температуру вспенивания на 25–50 °С (при добавлении 10 %).

6. Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 2.6.7. «Технология неорганических веществ» по направлениям: № 1 технологические процессы получения неорганических продуктов: соли, кислоты и щёлочи, минеральные удобрения, изотопы и высокочистые неорганические продукты, катализаторы, сорбенты, неорганические препараты; № 4 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; №5 способы и последовательность технологических операций и процессов защиты окружающей среды от выбросов неорганических веществ.

7. Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.

Результаты исследований опубликованы в работах [1-18]: в изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также рекомендованных ВАК для публикации основных результатов кандидатских и докторских диссертаций, опубликованы работы [1-6]; в изданиях, индексируемых в РИНЦ [7-16]; получено 2 патента на изобретение [17-18].

1. Вяжущие свойства метасерпентина / И. П. Кременецкая, Б. И. Гуревич, **Т. К. Иванова**, В. В. Лащук, Т. П. Бубнова // Техника и технология силикатов. — 2014. — Т. 21, № 2. — С. 9–16.

2. **Иванова Т. К.**, Кременецкая И. П., Гуревич Б. И. Получение и технологические характеристики гранулированного магнезиально-силикатного реагента // Химическая технология. — 2018. — Т. 19, № 1. — С. 2–10.

3. Модифицированные материалы на основе слоистых силикатов как мелиоранты для ремедиации подзола техногенной пустоши / **Т. К. Иванова**, М. В. Слуковская, И. А. Мосендз, Е. А. Красавцева, В. В. Максимова, И. П. Канарейкина, А. А. Широкая, И. П. Кременецкая // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Агрономия и животноводство. — 2021. — Т. 16, № 4. — С. 370–388.

4. Раздельное осаждение металлов из высококонцентрированных растворов гранулированным магнезиально-силикатным реагентом / И. П. Кременецкая, **Т. К. Иванова**, Б.

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

5. In Situ Control of Thermal Activation Conditions by Color for Serpentes with a High Iron Content / **Т. К. Иванова**, I. P. Kremenetskaya, A. I. Novikov, V. G. Semenov, A. G. Nikolaev, M. V. Slukovskaya // Materials. — 2021. — Vol. 14, № 21. — P. 6731.

6. Magnesium Silicate Binding Materials Formed from Heat-Treated Serpentine-Group Minerals and Aqueous Solutions: Structural Features, Acid-Neutralizing Capacity, and Strength Properties / **Т. К. Иванова**, I. P. Kremenetskaya, V. V. Marchevskaya, M. V. Slukovskaya, S. V. Drogobuzhskaya // Materials. — 2022. — 15. — P. 8785.

7. Влияние микроструктуры магнезиальносиликатного цемента на его прочность / И. П. Кременецкая, Н. О. Зулумян, А. Р. Исаакян, **Т. К. Иванова**, Б. И. Гуревич // III Международная конференция по химии и химической технологии: 16–20 сентября 2013 г. Ереван. Сборник материалов (Ереван, 16–20 сентября 2013 г.) / редколлегия: Н. Б. Князян, Г. Г. Манукян, А. Р. Исаакян, А. Е. Костанян. — Ереван: Институт общей и неорганической химии НАН РА, 2013. — С. 595–597.

8. **Иванова Т. К.**, Гуревич Б. И., Кременецкая И. П. Прочность гранулированного магнезиально-силикатного реагента при различных условиях твердения // Материалы международной конференции «Ресурсосбережение и охрана окружающей среды при обогащении и переработке минерального сырья» (Плаксинские чтения — 2016) (Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2016 г.). — М.: АО «Издательский дом «Руда и металлы», 2016. — С. 500–503.

9. Кременецкая И. П., **Иванова Т. К.** Магнезиально-силикатный реагент для извлечения тяжелых металлов из техногенных растворов // V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: сборник тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 3 т. (Волгоград, 20 мая 2016 г.). — Волгоград: Волгоградский государственный технический университет, 2016. — С. 255–257.

10. **Иванова Т. К.** Выщелачивание компонентов из гранулированного серпентинито-магнезита // Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий: Материалы X Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов (Апатиты, 20–22 апреля 2016 г.) / под ред. А. И. Николаева, Д. П. Домонова. — Апатиты: Кольский научный центр РАН, 2016. — С. 49–52.

11. Исследование термического разложения хризотила Халиловского месторождения / **Т. К. Иванова**, И. П. Кременецкая, Н. О. Зулумян, А. Р. Исаакян, А. А. Бегларян // Труды Кольского научного центра РАН. — 2018. — Т. 9, № 2–2. — С. 852–856.

12. **Иванова Т. К.** Вяжущие свойства хризотила // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. Вып. 3. — 2019. № 1 (10). С. 113–119.

13. Использование серпентинсодержащей добавки для получения теплоизоляционных материалов / Т. К. Иванова, Н. К. Манакова, О. В. Суворова, И. П. Кременецкая // Труды Кольского научного центра РАН. — 2020. — Т. 3, № 11. — С. 75–81.

14. **Иванова Т. К.**, Кременецкая И. П., Дрогобужская С. В. Применение магниально-силикатного реагента для очистки растворов с высоким уровнем загрязнения // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. — 2020. — № 17. — С. 213–217.

15. Improvement of the hydrophysical properties of substrates of technogenic landscapes using expanded vermiculite / E. A. Krasavtseva, **T. K. Ivanova**, V. V. Maksimova, I. A. Mosendz, I. P. Kanareykina, T. L. Panikorovskii, A. A. Shirokaya, M. V. Slukovskaya // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science (Volgograd, 17–18 июня 2021 г.) / Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering. — Krasnoyarsk: IOP Publishing Ltd, 2021. — P. 12144.

16. Гидрофизические свойства как лимитирующий фактор самовосстановления техногенных ландшафтов / Е. А. Красавцева, **Т. К. Иванова**, И. А. Мосендз, В. В. Максимова, И. П. Канарейкина, Т. Л. Паникоровский, М. В. Слуковская // Проблемы комплексной и экологически безопасной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения — 2021) (Владикавказ, 04–08 ноября 2021 г.). — Владикавказ: Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет), 2021. — С. 562–565.

17. Пат. 2768871 С1 Российская Федерация, МПК С 02 F 1/62, С 02 F 1/64, С 02 F 1/66. Способ очистки кислых растворов от ионов цветных металлов и железа / **Иванова Т. К.**, Кременецкая И. П., Мосендз И. А.; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук». — № 2021113266; заявл. 07.05.2021; опубл. 25.03.2022.

18. Пат. 2795705 С1 Российская Федерация, МПК В 09 С 1/00, А 01 В 79/02. Способ ремедиации техногенно-нарушенной почвы, загрязненной тяжелыми металлами / **Иванова Т. К.**, Кременецкая И. П., Мосендз И. А., Слуковская М. В.; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр Российской академии наук». — № 2022127201; заявл. 18.10.2022; опубл. 11.05.2023.

Рецензенты Макаров Дмитрий Викторович доктор технических наук, директор ИППЭС КНЦ РАН и Тюкавкина Вера Владимировна, кандидат технических наук, старший научный

сотрудник Отдела технологии силикатных материалов ИХТРЭМС КНЦ РАН представили положительные отзывы.

Диссертация «Гранулированный реагент на основе серпентиновых минералов для извлечения металлов из техногенных растворов» Ивановой Татьяна Константиновны рекомендуется к защите на соискание ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.7 – «Технология неорганических веществ».

Заключение принято на заседании Учёного совета Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленного подразделения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук». Присутствовало на заседании 23 человека. Результаты голосования: «за» - 23 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел., протокол № 22 от 19 декабря 2023 г.



Тананаев Иван Гундарович, чл.-корр. РАН,
директор Института химии и технологии
редких элементов и минерального сырья им.
И.В. Тананаева – обособленного
подразделения Федерального
государственного бюджетного учреждения
науки Федерального исследовательского
центра «Кольский научный центр Российской
академии наук»

184209, Россия, Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок мкр., д. 26А.

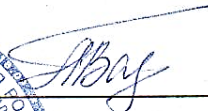
Тел.: (815-55)7-52-95, (815-55)79-5-49. Факс: (815-55)6-16-58.

E-mail: chemi-office@ksc.ru

Подпись Тананаева Ивана Гундаровича, член-корреспондента РАН, директора ИХТРЭМС КНЦ РАН, заверяю

Учёный секретарь ИХТРЭМС КНЦ РАН, к.т.н.




/Васильева Татьяна Николаевна/