# ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И. В. ТАНАНАЕВА КОЛЬСКОГО НАУЧНОГО ЦЕНТРА РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

На правах рукописи

Калашникова Галина Олеговна

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ СОРБЕНТОВ ЦЕЗИЯ, СЕРЕБРА И ИОДА ПУТЁМ ОБРАТИМОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ЛИНТИСИТОПОДОБНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ

(синтез, свойства и перспективы использования)

Специальность 05.17.01 - «Технология неорганических веществ»

*Диссертация* на соискание ученой степени кандидата технических наук

> Научный руководитель: доктор технических наук, чл.-корр. РАН А. И. Николаев

Апатиты - 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

			Стр.
список	СОКР	АЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	4
введени	<b>IE</b>		5
Глава 1.	ОБЦ	ЦИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ, СИНТЕЗЕ И	
	ИСП	ІОЛЬЗОВАНИИ ТИТАНОСИЛИКАТОВ	11
	1.1.	Функциональные материалы – аналоги природных минералов	11
	1.2.	Титаносиликаты группы линтисита	16
	1.3.	Синтетический натриевый аналог линтисита АМ-4	23
	1.4.	Карбонато-титаносиликаты группы тундрита	29
	1.5.	Возможности использования титансодержащего сырья	
		Кольского полуострова для создания титаносиликатных	
		материалов	33
		Месторождения титансодержащего сырья Кольского	
		полуострова	33
		Схемы переработки титансодержащего сырья Мурманской	
		области	39
Глава 2.	ОБЪ	ЬЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	47
	2.1.	Объекты исследования	47
	2.2.	Методы исследования объектов	47
	2.3.	Методика синтеза продуктов	51
	2.4.	Реактивы и технические продукты, использованные в работе	52
Глава 3.	TPA	НСФОРМАЦИЯ ТИТАНОСИЛИКАТОВ ПО СХЕМЕ	
	«MC	)НОКРИСТАЛЛ В МОНОКРИСТАЛЛ»	54
	3.1.	Трансформация кукисвумита и линтисита в кислых средах	54
	3.2.	Изменение структуры и свойств КЗ при термической обработке	59
	3.3.	Новые титаносиликаты на основе КЗ и L3	63
		L3:Li u K3:NaLi	65
		K3:NaCs	67
		K3:Ag	69
	3.4.	K3:Аg как перспективный сорбент для локализации иода	70
	3.5.	Изменение кристаллической структуры чильманита-(Се) при	
		термической обработке	72
Глава 4.	PA3	РАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ АМ-4 И SL3	77

	4.1.	Гидротермальный синтез AM-4 по схеме Дадачова	77
	4.2.	Синтез АМ-4 с периодичным охлаждением автоклава	86
		Синтез АМ-4 на основе $TiCl_3$	86
		Синтез АМ-4 на основе АСОТ	89
	4.3.	Расчет материального потока технологии получения сорбента	
		AM-4	94
	4.4.	Получение SL3	96
Глава 5.	ИСП	ЮЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ SL3 И	
	ΕΓΟ	модификаций	102
	5.1.	Сорбционные свойства SL3	102
	5.2.	Очистка ЖРО и кубовых остатков при помощи SL3	109
	5.3.	Сорбция иода на SL3:Ад	113
	5.4.	Использование SL3 для селективной сорбции серебра из	
		электролита при производстве катодной меди	115
	5.5.	Фотокаталитические свойства SL3, SL3:Ag и SL3:Cs	120
основн	ЫЕ ВЬ	ІВОДЫ	124
публик	ации	АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ	125
список	лите	РАТУРЫ	129
прилож	ЕНИЯ		145

### СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АСОТ аммонийсульфат оксититана (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O
- ЖРО жидкие радиоактивные отходы
- ИКС инфракрасная спектроскопия
- КСД кристаллографический свободный диаметр
- КХТК Кольский химико-технологический кластер
- ОЯТ отработанные ядерные отходы
- РЗМ редкоземельные металлы
- СДГ слоистые двойные гидроксиды
- СМЗ Соликамский магниевый завод
- СОТ моногидрат сульфат оксотитана TiOSO4·H2O
- СОЕ статическая объемная емкость
- СТА более раннее обозначение соли АСОТ
- СТМ более раннее обозначение соли СОТ
- ЯМР ядерно-магнитный резонанс
- АМ-4 Aveiro-Manchester-4 (синтетический аналог линтисита)
- CST contracted titanosilicate
- ETS-4 EngelHard TitanoSilicate 4 (синтетический аналог зорита)
- ETS-10 EngelHard TitanoSilicate 10
- IONSIVE-IE 911 UOP Molecular Sieves, коммерческое название титаносиликата CST
- КЗ продукт декатионизации кукисвумита
- L3 продукт декатионизации линтисита
- LHT-9 Layered Hydrazinium Titanate 9 Å (слоистый титанат гидразина)
- MFI цеолит структурного типа mobil five
- МММ мезопористые мезоструктурированные титаносиликатные материалы
- Na-B Na-Birnessite натриевый бернессит
- Na-Birnessite натриевый бернессит
- SL3 synthesis lintisite (синтетический аналог декатионизированного линтисита)

#### введение

#### Актуальность работы.

изучение генетических особенностей, кристаллической структуры Детальное И химических свойств редких минералов с выраженными функциональными свойствами необходимо для целей материаловедения, поскольку позволяет совершенствовать способы получения синтетических аналогов этих минералов и определить возможность использования последних в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства [1; 2]. В настоящее время уровень воздействия человека на окружающую среду крайне велик, и проблема очистки промышленных отходов от радионуклидов и тяжелых цветных металлов с их последующей консервацией остра как никогда. Для её решения особенно перспективны ионообменники на основе мезо- и микропористых цирконо-, ниобо- и титаносиликатов, во многом схожих с цеолитами, но устойчивых в более широком диапазоне pH агрессивных сред [3]. Такие материалы широко используются в промышленности для извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [4-9], разделения газов [10-12], очистки сточных вод от тяжелых и цветных металлов [13], в качестве катализаторов [14-20], нанофибровых фильтров, минеральноорганических нанокомпозитов для доставки лекарств, создания биодатчиков, оптических фильтров, материалов для электроники, механики и др. целей [21-23].

В природе наибольшее разнообразие цирконо-, ниобо- и титаносиликатов характерно для щелочных комплексов (Хибинского, Ловозёрского, Ковдорского и Мурунского в России, Сент-Илер в Канаде, Илимауссак в Гренландии и др.), причём число впервые открытых минералов этого класса, равно как минералов – прототипов функциональных соединений, возрастает с увеличением размера комплекса по степенному закону [24]. Как следствие, крупнейшие в мире Хибинский и Ловозёрский массивы фоидолитов и нефелиновых сиенитов являются основными «поставщиками» новых минералов с функциональными свойствами [25-27]. Наиболее известными синтетическими аналогами минералов Кольского полуострова нашедшими применение являются: молекулярное сито ETS-4 (аналог зорита [12]), основа для противомикробных препаратов AM-4 (аналог линтисита [28]), селективный сорбент Cs из жидких радиоактивных отходов IONSIVE IE-911 (аналог ситинакита [4]), а также синтетический иванюкит (аналог иванюкита-Na [29]) – один из наиболее эффективных сорбентов Cs, Sr, Co, Tl, Ag, REE и др. из водных растворов, – которые всё более активно используются в развитых странах.

При подготовке данной работы основное внимание было уделено изучению минералов группы линтисита [9; 30-34] и их синтетического Na-аналога AM-4 [34], а также открытого при проведении работы слоистого Na-Ce карбонатсодержащего титаносиликата чильманита-(Ce) из

группы тундрита [35], гидротермальному синтезу их аналогов из продуктов переработки сырья Кольского полуострова и определению перспективных направлений использования полученных материалов.

Публикации: результаты проведённых исследований опубликованы в 1 статье в международном журнале, индексируемом WOS [35], 2 статьях в отечественных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских [36] и докторских диссертаций [29; 36], 2 патентах РФ [38; 39] и ещё 19 статьях в различных отечественных журналах, сборниках трудов и материалах совещаний [37; 40-58] Для удобства оценки авторского вклада в диссертацию все ссылки на работы с участием автора выделены жирным шрифтом.

Основная цель работы: изучение закономерностей трансформации линтиситоподобных титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл», создание перспективной технологии гидротермального синтеза АМ-4 из сырья Кольского полуострова, разработка на его основе технологии получения новых сорбентов цезия, серебра и иода посредством обратимой трансформации АМ-4 и определение перспективных областей использования полученных материалов. Для её достижения были определены следующие последовательно решаемые задачи:

- изучить кристаллохимические особенности, температурную устойчивость и ионообменные свойства минералов групп линтисита и тундрита для оценки их функциональных свойств и определения условий гидротермального синтеза их аналогов;
- исследовать процесс трансформации их кристаллической структуры по схеме «монокристалл в монокристалл» и перспективы его использования для получения новых материалов;
- разработать схему гидротермального синтеза монофазного высококристалличного AM-4 из продуктов переработки титанита и лопарита и получения новых линтиситоподобных титаносиликатов посредством его трансформации;
- изучить состав, кристаллическую структуру и свойства синтезированных соединений в процессах сорбции и десорбции различных ионов и их селективность;
- 5) оценить перспективные области применения новых материалов.

Строение работы соответствует последовательности решаемых задач и состоит из: введения в проблему синтеза и использования титаносиликатов; Главы 1 - литературного обзора по этой проблеме, включающего краткую характеристику минералов групп линтисита и тундрита, их синтетических аналогов, а также данные по перспективному для синтеза титаносиликатов сырью региона; Главы 2 - описания объектов и методов исследований; Главы 3 - результатов изучения трансформации кристаллических структур кукисвумита, линтисита и чильманита-(Ce) по схеме «монокристалл в монокристалл» и оценка перспектив получения новых титаносиликатных материалов на их основе; *Главы 4* - разработки технологии синтеза монофазного высококристалличного AM-4 и его трансформации в слоистый титаносиликат SL3; *Главы 5* - разработки технологии получения новых функциональных материалов на основе SL3, изучения свойств полученных материалов и определения перспектив их использования в промышленности; *заключения*; *списка использованных источников*. Материал изложен на 156 страницах машинописного текста, и включает список цитируемых источников из 192 наименований, 3 приложения. Работа содержит 42 таблицы и 70 рисунков.

Успешное решение всех поставленных задач определило научное и практическое значение работы. К числу *наиболее важных научных достижений* относятся:

- открытие нового Na-Ce карбонатсодержащего титаносиликата чильманита-(Ce) близкого по строению слоистого мотива структуры к минералам группы линтисита;

- определение закономерностей трансформации кристаллической структуры линтиситоподобных титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл»;

- установление последовательности фазообразования при трёхстадийном гидротермальном синтезе АМ-4 (натисит-паранатисит →ситинакит→АМ-4);

- выявление связи между температурой гидротермального синтеза титаносиликатов и последовательностью образования их прототипов в природных условиях.

#### Достижения практического плана включают:

- усовершенствование схемы переработки титанита и лопарита за счет включения в них стадий получения титаносиликатных материалов для сорбции и катализа (AM-4, SL3 и др.);

- разработку технологии получения новых линтиситоподобных титаносиликатов посредством их обратимой трансформации по схеме «монокристалл в монокристалл»;

- использование нового титаносиликата SL3 в качестве регенерируемого селективного сорбента серебра из технологических растворов и селективного сорбента <sup>137</sup>Cs из ЖРО;

- рекомендация к использованию соединения SL3: Ад в качестве регенерируемого сорбента иода из водных растворов и фотокатализатора.

**Основные защищаемые положения** сформулированы с учётом наиболее важных научных и практических результатов, отражённых в научных журналах из списка ВАК, подтверждённых патентами РФ и свидетельством ММА об открытии нового минерального вида и обсуждавшихся на крупных отечественных и международных конференциях:

 Кристаллическая структура титаносиликатов из групп линтисита и тундрита при протонировании обратимо трансформируется по схеме «монокристалл в монокристалл», что позволяет создавать новые титаносиликаты с изменяющимися свойствами посредством

7

внедрения одновалентных и двухвалентных катионов в структуру Н-замещённых форм [35; 48];

- 2. Синтез монофазного высококристалличного AM-4, Na<sub>3</sub>NaTi<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>14</sub>] ·2H<sub>2</sub>O, осуществим сернокислотной переработки ACOTна основе продуктов титанита (соль  $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O)$  и хлорной переработки лопарита (TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>) путём трёхступенчатого гидротермального синтеза при 230°С, прерываемого двумя стадиями охлаждения до 150 и 100°С. На первой ступени синтеза доминирует натисит (паранатисит), Na<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub>, на второй – ситинакит, Na<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>(OH) · 2H<sub>2</sub>O, который на заключительной стадии практически полностью переходит в АМ-4 [38; 56];
- 3. В кислой среде AM-4 за 0.5-3 ч трансформируется в слоистый титаносиликат SL3, кристаллическая структура которого составлена из электронейтральных наноблоков Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub>, удерживаемых водородными связями. Соединение SL3 селективно извлекает одновалентные катионы из водных растворов, что позволяет использовать его для извлечения серебра из электролитов медно-никелевого производства и <sup>137</sup>Cs из ЖРО. Серебросодержащая форма SL3:Ад является перспективным регенерируемым сорбентом для иммобилизации радиоактивных форм иода обладает И фотокаталитическими свойствами [38; 56].

Достоверность результатов работы достигалась использованием взаимодополняющих экспериментальных данных, полученных современными методами исследования на поверенной аппаратуре, воспроизводимостью экспериментальных данных, их сопоставимостью с результатами других авторов и контролем независимых экспертов (меморандум Международной минералогичекской ассоциации, акт испытаний SL3 для переработки ЖРО).

*Личный вклад автора* состоит в подготовке аналитического обзора литературных данных; отборе и детальном изучении образцов природных минералов; специализированной подготовке образцов для монокристальных и порошковых рентгеновских исследований, электроннозондового микроанализа, инфракрасной спектроскопии; проведении фотометрического метода анализа, а также в обработке полученных данных. При работе с синтетическими соединениями автор лично разрабатывал условия синтеза продуктов, планировал эксперимент и проводил синтезы. Получение, обработка и обобщение полученных данных, прогнозирование путей практического использования результатов исследования, написание статей, заявок на изобретения, материалов для участия в конференциях и международных выставках проводились при определяющем участии автора.

*Апробация работы.* Результаты проведенных исследований докладывались и обсуждались на ежегодных научно-технических конференциях «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 2011, 2012, 2014, 2015, 2016),

IX, X и XII Всероссийских Ферсмановских научных сессиях Кольского отделения РМО (Апатиты, 2012, 2013, 2015), 2-ой Российской конференции «Новые подходы в химической технологии минерального сырья» (Санкт-Петербург, 2013), международном совещании «Minerals as Advanced Materials III» (Кировск, 2013), Всероссийской научной интернет-конференции «Нанотехнология в теории и практике» (Казань, 2013), IX Российском семинаре «Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений» (Магнитогорск, 2014), международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологич» (Томск, 2015), 7-ой Всероссийской цеолитной конференции имени К. И. Замараева «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2015), 6-ом передвижном международном семинаре TS-2015 «Physics and Chemistry of Nanomaterials Pcnano-2015» (Берлин, 2015), выставке «II Дни инноваций Мурманской области» (Мурманск, 2015), XV Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Современные исследования в геологии» (Санкт-Петербург, 2016), 8-ой интернациональной выставке-конференции «АтомЭко-2015» (Москва, 2015), Стартап туре «StartUp Tour» (Калининград, 2016).

#### Связь работы с научными программами и государственными заданиями.

Исследования выполнялись по государственному заданию 0226-2014-0004 «Титанаты, титаносиликаты и титанофосфаты: природные прототипы, синтез аналогов и использование в качестве функциональных материалов с заданными свойствами», утвержденному ФАНО России в рамках Программы фундаментальных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы. Кроме того они финансировались совместно Правительством Мурманской области и РФФИ (проект 12-05-98802 р север а), Президиумом РАН по проектам «Керамические радиоизотопные источники энергии из продуктов очистки ЖРО, накопленных в арктическом регионе РФ, при помощи титанатных и титаносиликатных сорбентов» (программа 45) И «Гидротермальный синтез минералоподобных каркасных наноропористых титаносиликатных материалов и их применение при очистке высокощелочных стоков, зараженных радионуклидами» (программа 17) и хоздоговорными НИР с АО «Апатит» «Разработка технологии микропористых материалов на основе титаносиликатного каркаса из сфенового концентрата, выделенного из пенного продукта обратной нефелиновой флотации».

Собственные исследования автора поддержаны именной стипендией К. И. Замараева и грантом Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» в рамках программы «УМНИК-2014».

#### Благодарности.

Автор выражает глубокую признательность А.В. Базай, С.Н. Бритвину, Я.Ю. Ганичевой, Л.Г. Герасимовой, Г.Ю. Иванюку, Н.Г. Коноплёвой, С.В. Кривовичеву, М.В. Масловой, Ю.А.

Михайловой, Я.А. Пахомовскому, Е.Э. Савченко, Е.А. Селивановой, В.Н. Яковенчуку и Н.Ю. Яничевой (ЦНМ КНЦ РАН) за предоставление образцов природных минералов, помощь в исследованиях и обсуждение полученных результатов; С.В. Дрогобужской, И.Р. Елизаровой, О.А. Залкинду, Г.И. Кадыровой, А.Г. Касикову, А.И. Князевой, В.П. Ковалевскому, В.Н. Коровину, Н.В. Мудрук, А.И. Новикову, Е.А. Поздеевой, О.В. Рыбалкиной и Г.С. Скибе (ИХТРЭМС КНЦ РАН) за помощь в экспериментах, аналитических работах, подготовке патентов и публикаций; А.П. Чернятьевой, Е.С. Житовой, А.А. Золотареву, М.Г. Кржижановской, Т.Л. Паникоровскому и Д.В. Спиридоновой (СПбГУ) за помощь при рентгеноструктурном и термическом анализе образцов; Ю.П. Меньшикову, П.М. Горяинову и А.О. Калашникову (ГИ КНЦ РАН) за предоставление образцов природных минералов и консультации по вопросам геологии; В.В. Милютину за помощь при проведении испытаний сорбционных характеристик сорбентов по отношению к радионуклидам (ИФХЭ РАН); Т.А. Дякиной и Г.И. Берестовой (МГТУ) за консультации по общим проблемам неорганической химии, а также своей семье, поддержка которой во многом определила успех работы. В заключение автор выражает особую благодарность своему научному руководителю д.т.н., члену-корреспонденту РАН А. И. Николаеву за постоянную поддержку при выполнении работы, ценные замечания и советы.

### Глава 1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРОЕНИИ, СИНТЕЗЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТИТАНОСИЛИКАТОВ

#### 1.1. Функциональные материалы – аналоги природных минералов

Современные материалы, которые мы привыкли видеть вокруг себя, и способы их получения когда-то являлись «голубой мечтой» исследователей. Так, ещё со времен Демокрита существовала идея манипуляции отдельными атомами или наноразмерными частицами для получения заданного результата [59]. Но лишь в последние десятилетия учёные добились реальных успехов в получении наноматериалов, функциональные свойства которых определяются упорядоченными фрагментами структуры от 1 до 100 нм [60]: светоизлучающие устройства из пористого кремния и его наноразмерных квантовых нитей; сорбенты радионуклидов и тяжелых металлов с наноразмерными каналами, фильтры для очистки воды, титановые фотокатализаторы на основе структур, называемых вискерами (от англ. whisker – ус, волос), теплоизоляционные и армирующие материалы из нанофибр разного состава, лазеры на основе полупроводниковых нанонитей, электрохимические источники тока, углеродные и сульфидные (сверх)проводники, гетерогенные катализаторы на основе углеродных нанотрубок и др. [61; 62].

В данном перечне немалую долю имеют материалы, прототипами для создания которых послужили природные минералы. Одним из наиболее ярких примеров являются цеолиты – микро-, мезо- и макропористые соединения, основу кристаллической структуры которых составляет отрицательно заряженный каркас из связанных тетраэдров, образованных атомом Si, Al, Ge или P (в центре) и 4 атомами кислорода, в широких (до 1.7 нм) каналах и фонарях которого располагаются внекаркасные катионы щелочных и щелочноземельных металлов (рисунок 1.1а). Природные и синтетические цеолиты широко применяются в качестве ионообменников, селективных сорбентов и молекулярных сит, а также матриц для получения нано-композитных материалов, используемых в гетерогенном катализе для изомеризации ароматических углеводородов, при переработке NO и NO<sub>2</sub>, [10; 12; 63; 64; 65].

Однако практически все цеолиты легко разрушаются под действием радиации, температуры, кислот и щелочей, что значительно сужает области их применения [66]. Ввиду этого с каждым годом возрастающим темпом увеличивается количество работ по синтезу и применению неорганических гетерокаркасных кристаллических соединений, основу кристаллической структуры которых составляет открытый каркас из кремнекислородных тетраэдров SiO<sub>4</sub> и титано-, ниобо- или цирконокислородных октаэдров (Ti, Nb, Zr)O<sub>6</sub> (рисунок 1.16). Каркасные гетерополиэдрические соединения удачно сочетают в себе свойства характерные для цеолитов (ионный обмен, катализ, разделение газов и др.) и высокую устойчивость к воздействию радиации, температуры и агрессивных сред. Кроме того, тетраэдрически-октаэдрические каркасы таких соединений много более разнообразны, чем тетраэдрические каркасы цеолитов. Поэтому современное материаловедение активно использует их в качестве прототипов при синтезе аналогичных соединений в промышленном объеме.



Рисунок 1.1. Каркас кристаллической структуры гейландита (а) и иванюкита (б). Жёлтые тетраэдры – (Si,Al)O<sub>4</sub>, синие октаэдры – TiO<sub>6</sub>.

Как отмечалось, наивысшее разнообразие титано-, ниобо- и цирконосиликатов связано с щелочными комплексами Кольского полуострова [24], причём количество минералов этих классов возрастает с увеличением размера массива по степенному закону (рисунок 1.2). При решении задач поиска и производства новых функциональных материалов Хибинский и Ловозерский массивы, безусловно, не имеют других мировых аналогов. Благодаря сосредоточенным в них месторождениям апатита, лопарита, нефелина, титанита, титаномагнетита, эвдиалита и ринкита, они не только снабжают нашу страну сырьем для производства различных стратегических материалов, но и обеспечивают самое большое в мире число впервые открываемых минералов. Изучение функциональных свойств открываемых минералов позволяет сделать обоснованные предположения о перспективных областях их применения, наметить пути их синтеза и наладить производство функциональных материалов в непосредственной близости от источников, требуемых для этого компонентов на основе сырья и отходов местных горнопромышленных предприятий. В свою очередь, успешный синтез аналогов открытых минералов даёт возможность предположить условия их кристаллизации в природе и выйти на прогнозирование участков сосредоточения редких минералов и уточнение вероятных *P*-*T* условий их синтеза (рисунок 1.3).



Рисунок 1.2. Зависимость общего числа титано-, ниобо- и цирконосиликатов от размера массива Кольской щелочной провинции.



**Рисунок 1.3.** Температура гидротермального синтеза  $T_S$  минералов (медиана, min и max), расположенных в последовательности их кристализации в пегматитах Кольской щелочной провинции (*N*– номер минерала в ряду минералообразования, *n* – число минералов в пегматите). 1 – эвдиалит [67]; 2 – кальсилит [68; 69; 70]; 3 – пектолит [71]; 4 – катаплеит [72]; 5 – канкринит [73]; 6 – ненадкевичит [72]; 7 – паракелдышит [74; 75]; 8 – ситинакит [**39**; 76]; 9 – гейдоннеит [77]; 10 – умбит [78]; 11 – мерлиноит [79]; 12 – иванюкит-Na [**39**; 76; **80**]; 13 – костылевит [72];14 – эдингтонит [79]; 15 – зорит [**39**; 76; 81; 82]; 16 – гармотом [79]; 17 – натролит [79; 83]; 18 – вивианит [84; 85]; 19 – анальцим [79; 86]; 20 – шабазит-Са [79]; 21 – филлипсит-К [79]; 22 – стронциофлюорит [**87**]; 23 – гоннардит [79]; 24 – томсонит-Са [79]; 25 – шабазит-К [73].

Синтетические аналоги минералов, впервые открытых на Кольском полуострове, используются для очистки ЖРО (аналог зорита ETS-4 [5], аналог ситинакита IONSIVEIE-911 [4] и синтетический иванюкит [8; 88]); для очистки сточных вод от тяжелых цветных металлов и разделения газов (ETS-4 [12; 81]), для получения минерально-органических композитов посредством пилларинга (гетерофиллосиликаты группы мурманита-ломоносовита [22], для изготовления противомикробных препаратов (натриевый аналог ловозерского линтисита AM-4) [28] и других целей. Как видно уже из этой краткой сводки, наиболее активные работы по синтезу аналогов Кольских минералов проводятся за рубежом. Помимо перечисленных выше минералов, в США, Португалии и других западных странах синтезированы искусственные аналоги сейдозерита, ненадкевичита, гётценита, пенквилксита, линтисита, умбита, натисита и ряда других соединений [4, 12, 34, 81], впервые открытых и изученных учеными Кольского научного центра РАН. Иными словами, в исследованиях, затрагивающих вопросы синтеза и технологии получения современных материалов, детальному изучению их природных прототипов отводится важная роль.

Во-первых, такой подход проще и эффективней, поскольку минералоги для утверждения нового вида в Международной минералогической ассоциации детально исследуют многие его свойства и определяют примерные условия образования в природе. Во-вторых, изучение кристаллических структур синтетических материалов часто представляет собой весьма нетривиальную задачу, а то и вовсе невозможно вследствие нано- и микроразмера получаемых кристаллитов, несовершенства (неуравновешенности) их кристаллической структуры и загрязнения побочными продуктами синтеза. Поэтому предварительное изучение природных прототипов позволяет с наибольшей эффективностью моделировать новые материалы с заранее прогнозируемыми свойствами, разрабатывать технологии их производства и использования, наносящие минимальный вред окружающей среде [3; 24; 89; 90].

Кроме того, изучение свойств природных титаносиликатов способствует расширению представлений о методах получения наноматериалов. В частности, это касается направленного изменения кристаллических структур соединений и их самосборки из предварительно кристаллизующихся кластеров (модулей). В настоящее время возможность манипуляции отдельными наночастицами весьма ограничена и, следовательно, невелик круг синтезируемых из них объектов. Контроль процессов самоорганизации является сложной задачей, требующей понимания механизмов и физико-химических аспектов взаимодействия частиц: конфигурации электронной плотности на поверхности кристаллита, упругости и деформируемости наночастиц, кинетических факторов и много другого [60].

Для поиска возможных путей формирования титаносиликатных материалов с заданными свойствами особенно интересны рассматриваемые в настоящей работе титаносиликаты из групп кукисвумита и тундрита. Двумерные титаносиликатные наноблоки, образующие их кристаллическую структуру, могут рассматриваться в качестве отдельно взятых «кирпичиков» для построения ряда новых соединений по типу «наноконструктора» для создания медицинских имплантатов [23], эффективных элементов электроники [91], ионообменников и сорбентов [92],

14

молекулярных сит [93] и (фото)катализаторов [16; 17; 18; 19; 20]. Ещё одной актуальной проблемой является вопрос о безопасном захоронении радиоактивных отходов [94].

Важной стадией процесса переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ) является охлаждение тепловыделяющих сборок («твэлов») в водных бассейнах, располагающихся непосредственно на атомных электростанциях. При охлаждении вода обогащается радионуклидами  $^{137}$ Cs,  $^{113}$ Cd,  $^{60}$ Co,  $^{54}$ Mn и  $^{90}$ Sr, содержащимися в ОЯТ. При переработке ОЯТ в рамках замкнутого ядерного цикла также образуется большое количество жидких радиоактивных отходов в виде растворов, обогащенных указанными радионуклидами. В связи с этим необходимы эффективные современные технологии, направленные на селективное извлечение указанных радионуклидов из водных сред и их последующую иммобилизацию в составе матриц, устойчивых к воздействию радиации и агрессивных сред [3; 94]. Метод иммобилизации радионуклидов в составе кристаллических (керамических) матриц рассматривается в мире как наиболее перспективный подход при переработке облученного топлива в замкнутом топливном цикле [94-96], а многие титаносиликаты, в частности иванюкит и ситинакит, поглотившие радионуклиды в результате обменных реакций, могут быть затем превращены в титанатную керамику посредством отжига при температурах порядка 1000°C [29].

При этом нельзя забывать, что ОЯТ является ценным сырьем для получения целого ряда радионуклидов, которые могут найти применение в промышленности и в медицине, в частности, изотопы иода [97-99]. Короткоживущие изотопы данного элемента улавливаются достаточно недорогими и эффективными способами уже в процессе стабильной работы АЭС. Например, в 1 т отработанного ядерного топлива реактора типа ВВЭР при средней глубине выгорания 45 ГВт·сут·т<sup>-1</sup> накапливается от 200 до 300 г радионуклидов иода (в пересчете на все топливо реактора – около 12 кг). При долговременной выдержке твэлов все короткоживущие радионуклиды иода распадаются, и в ОЯТ остаются либо два (<sup>127</sup>I, <sup>129</sup>I), либо три (<sup>127</sup>I, <sup>129</sup>I, <sup>131</sup>I) радионуклида иода. При авариях, связанных с расплавлением ядерного топлива, количество этих особо опасных для живых организмов радионуклидов может значительно возрасти [100]. Это требует постоянного усовершенствования защитных систем и поиска новых материалов для локализации иода как при переработке ОЯТ (в случае с долгоживущими изотопами), так и в защитных системах на АЭС, – и одним из наиболее перспективных подходов к решению этих задач является создание многократно регенерируемых титаносиликатных сорбентов иода, обладающих, помимо устойчивости, ещё и биологической инертностью.

Анализируя публикации по проблемам синтеза титаносиликатных материалов – аналогов известных минеральных видов, – нередко сталкиваешься с отсутствием информации о физических и химических свойствах их природных прототипов, а также об условиях их образования и изменениях в природе. Между очевидными достижениями в систематической и

генетической минералогии и практическими работами по выращиванию кристаллов в промышленности имеется колоссальный разрыв. Для получения качественных синтетических кристаллов необходимо знать их кристаллическую структуру, физические свойства, условия зарождения и роста, эволюцию морфологиии химического состава. Для получения этих данных в лабораторных условиях может понадобиться весьма дорогостоящее оборудование, позволяющее оперировать с наноразмерными объектами, и не один десяток лет. Именно поэтому важное место в процессе разработки технологий получения и использования новых материалов занимает детальное исследование их природных прототипов, включающее в рамках данной работы изучение минералов групп линтисита и тундрита.

#### 1.2. Титаносиликаты группы линтисита

Группа линтисита на сегодняшний день включает в себя 5 каркасных титаносиликатов, открытых в пегматитах Хибинского и/или Ловозёрского массивов:

Na<sub>3</sub>Zn<sub>0.5</sub>[Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>14</sub>]·2H<sub>2</sub>O – кукисвумит [31], Na<sub>3</sub>Mn<sub>0.5</sub>[Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>14</sub>]·2H<sub>2</sub>O – манганокукисвумит [101], Na<sub>3</sub>LiTi<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>14</sub>]·2H<sub>2</sub>O – линтисит [30], Na<sub>1.5</sub>LiTi<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>12.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub>]·2H<sub>2</sub>O – елисеевит [32], Li[Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>(OH)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O – пункаруайвит [33].

Все эти минералы кристаллизуются в начале гидротермальной стадии пегматитообразования вследствие преобразования титаносиликатов собственно пегматитовой стадии: лоренценита, лампрофиллита и мурманита.

*Линтисит* открыт А. П. Хомяковым и его коллегами [30] в нефелино-содалито-микроклиновом пегматите в пойкилитовых содалито-нефелиновых сиенитах Ловозёрского массива, где он образует частичные псевдоморфозы по кристаллам лоренценита, замещая их с поверхности или по трещинкам спайности в виде агрегата белых игольчатых индивидов, размер которых достигает  $0.1(a) \times 0.5(b) \times 5(c)$  мм. В. Н. Яковенчуком линтисит встречен в уссингитоэгирино-микроклиновой жиле «Сиреневая» из контактовой зоны фойяитов и науяитов Ловозёрского массива, где он образует частичные псевдоморфозы по кристаллам лоренценита, а также отдельные бесцветные игольчатые кристаллы (до 1.5 см в длину) и их параллельношестоватые и сноповидные агрегаты (до 4 мм в поперечнике) в пустотах полиминеральной зоны (рисунок 1.4а).



**Рисунок 1.4.** Кристаллы линтисита (1), (мангано)кукисвумита (2), пункаруайвита (3) и елисеевита (4) в пустотах пегматитов Ловозёрского (а, в, г) и Хибинского (б) массивов. 4 – лоренценит, 5 – эгирин, 6 – натролит, 7 – гмелинит-К.

Кукисвумит открыт В. Н. Яковенчуком и его коллегами [31] в лампрофиллито-эгириномикроклиновом пегматите в уртитах Хибинского массива в виде серебристо-белых игольчатых кристаллов (до 7 мм в длину), вытянутых по оси *с* и уплощённых по оси *a*, а также их радиально-лучистых, параллельно-шестоватых и сноповидных агрегатов (рисунок 1.46). Концы кристаллов кукисвумита местами существенно обогащены марганцем вплоть до перехода в манганокукисвумит. В краевой части пегматита получили распространение мелко игольчатые псевдоморфозы кукисвумита по пластинчатым кристаллам лампрофиллита, в промежуточной – его гомоосевые сростки с эгирином, а в центральной – мономинеральные гнёзда, достигающие 8 см в диаметре.

*Манганокукисвумит* открыт А. Гаултом и его коллегами [101] одновременно в массиве Сант-Илер и лампрофиллито-эгирино-микроклиновом пегматите в уртитах Хибинского массива. В последнем случае он в виде краевой зоны (до 0.7 мм шириной) с резкой границей нарастает на вершины уплощённо-призматических кристаллов кукисвумита. Мелкие (до 0.7 мм в диаметре) мономинеральные сферолиты манганокукисвумита, состоящие из его удлинённо-пластинчатых кристаллов, встречены И. В. Пековым и А. С. Подлесным [102] в пустотах натролито-эгирино-микроклинового пегматита в уртитах Хибинского массива в тесной ассоциации с комаровитом и ненадкевичитом.

Пункаруайвит– безнатриевый аналог линтисита, открытый В. Н. Яковенчуком и его коллегами [33] одновременно в натролито-микроклиновом пегматите Хибинского массива и уссингито-эгирино-микроклиновом пегматите Ловозёрского массива. В обоих пегматитах пункаруайвит образует желтовато-коричневые уплощённые по a и удлинённые по c призматические кристаллы (до 1 см в длину) с гранями пинакоидов {100}, {001} и ромбической призмы {011}, а также их сноповидные и радиально-лучистые сростки (рисунок 1.4в).

*Елисеевит*— катионодефицитный аналог линтисита, открытый В. Н. Яковенчуком и его коллегами [32] в уссингито-эгирино-микроклиновом и микроклино-содалито-уссингитовом пегматитах Ловозёрского массива. В обоих пегматитах он образует сноповидные агрегаты (до 1 см в диаметре) бледно-кремовых удлинённых по *с* и уплощённых по *а* длиннопризматических кристаллов (рисунок 1.4г), с гранями пинакоидов {100}, {010} и {001}.

Данные о составе и свойствах минералов группы линтисита приведены в таблицах 1.1 и 1.2, соответственно. Видно, что состав титаносиликатной основы этих минералов весьма стабилен, в то время как содержание всех прочих катионов и воды варьирует в широких пределах вследствие изоморфизма по трём основным схемам [32]:

- 1)  $2Li^+ \leftrightarrow Zn^{2+}$  (ряд линтисит-кукисвумит);
- 2)  $Zn^{2+} \leftrightarrow Mn^{2+}$  (ряд кукисвумит–манганокукисвумит);
- 3)  $Na^+ + O^{2-} \leftrightarrow \Box + (OH)^-$  (ряд линтисит–елисеевит–пункаруайвит).

Минерал	Кукисвумит	Мангано- кукисвумит	Линтисит	Елисеевит	Пункаруайвит
Источник	[103]	[101]	Данные В.Н.Яковенчука	[32]	[33]
H <sub>2</sub> O	6.50	7.78*	10.56*	10.50	10.50
Li <sub>2</sub> O	—	—	2.70	2.85	3.22
Na <sub>2</sub> O	16.10	16.73	13.82	9.15	0.29
$Al_2O_3$	_	_	0.06	0.08	0.05
SiO <sub>2</sub>	42.75	42.16	43.87	46.87	51.35
K <sub>2</sub> O	—	—	—	0.08	0.14
CaO	—	—	—	0.05	0.01
MnO	0.74	5.74	—	—	0.31
FeO	0.25	0.16	0.57	0.23	0.21
ZnO	5.88	_	_	_	_
TiO <sub>2</sub>	26.86	26.78	28.12	29.40	32.50
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.86	0.39	0.30	0.72	1.06
$Ce_2O_3$	_	0.26	—	—	-
Σ	99.94	100.00	100.00	<b>99.93</b>	99.64
		Коэффициенты	в формуле (Si+Al=	=4)	
Na	2.92	3.08	2.44	1.51	0.04
Κ	—	—	—	0.01	0.01
Ca	—	—	—	0.01	—
Ce	—	0.01	—	—	—
Α	2.92	3.09	2.44	1.53	0.05
Zn	0.41	—	—	—	
Mn	0.06	0.46	—	—	0.02
Li	—	—	0.99	0.98	1.01
В	0.47	0.46	0.99	0.98	1.03
Ti	1.89	1.91	1.93	1.89	1.90
Nb	0.04	0.02	0.01	0.03	0.04
Fe <sup>3+</sup>	0.02	0.01	0.04	0.01	0.01
С	1.95	1.94	1.98	1.93	1.95
Si	4.00	4.00	3.99	3.99	3.99
Al	_	—	0.01	0.01	0.01
Т	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
0	13.65	13.79	13.32	12.29	10.94
OH	0.35	0.21	0.68	1.71	3.06
H <sub>2</sub> O	1.86	2.36	2.86	1.89	1.20

Таблица 1.1. Химический состав минералов семейства линтисита-кукисвумита (мас. %).

Примечание. \* - оценено по недостатку суммы микрозондового и ICP-MS анализов.

Выделение таких рядов достаточно условно, так как в рассматриваемой группе полностью отсутствуют переходные от одного минерального вида к другому разновидности (рисунок 1.5). Даже елисеевит, поначалу принятый за промежуточный продукт превращения линтисита в пункаруайвит по схеме (3) [33], существенно отличается от последнего своей кристаллической структурой [9; 32].

Минерал	Кукисвумит	Мангано- кукисвумит	Линтисит	Пункаруайвит	Елисеевит
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Моноклинная	Моноклинная	Моноклинная
Пр. группа	Pccn	Pccn	C2/c	C2/c	C2/c
a, Å	28.89	29.05	28.58	26.68	27.47
<i>b</i> , Å	8.60	8.61	8.60	8.75	8.67
<i>c</i> , Å	5.22	5.22	5.22	5.24	5.25
β, °	90.0	90.0	91.0	91.2	90.6
Ζ			4		
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	2.90	2.86	2.77	2.60	2.68
Твёрдость	5.5-6	5.5-6	5-6	4-5	5
Цвет	Белый	Белый	Белый	Желтовато- коричневый	Бледно- кремовый
Опт.знак			Двуосный (-)	-	-
$N_p$	1.676	1.657	1.672	1.658	1.665
$N_m$	1.746	1.744	1.739	1.696	1.712
$N_g$	1.795	1.792	1.803	1.726	1.762
$2V^{\mathrm{o}}$	77	70	85	85	85
Морфология	Кристаллы, удлинённые по с и уплощённые по а				
Спайность	Совершен- ная по (100)	Совершен- ная по (100)	Совершенная по (100), средняя по	Совершенная по (100)	Совершенная по (100)
			(010)		

Таблица 1.2. Основные свойства минералов группы линтисита [32].



**Рисунок 1.5.** Соотношение видоопределяющих катионов (коэфф. в формуле) в составе минералов семейства линтисита–кукисвумита [9].

В основе кристаллической структуры минералов группы линтисита (рисунок 1.6) лежит пятиэтажный титаносиликатный блок *T-O-T-O-T* толщиной около 1 нм, состоящий из чередующихся слоёв, сформированных пироксеноподобными цепочками  $Si_2O_6$  (*T*) и брукитоподобными лентами титанокислородных октаэдров (*O*). Титаносиликатные наноблоки $Ti_2Si_4O_{10}$ (OH)<sub>4</sub> объединены в единый каркас посредством присоединения «сшивающих» катионов Zn, Mn или Li в

виде изолированных тетраэдров ZnO<sub>4</sub> (кукисвумит), MnO<sub>4</sub> (манганокукисвумит), LiO<sub>4</sub> (линтисит) или пар рёберно-связанных октаэдров LiO<sub>6</sub> (елисеевит).



Рисунок 1.6. Кристаллические структуры кукисвумита [104], линтисита [105], елисеевита [32] и пункаруайвита [33] в проекции на плоскость (001).

В ромбических кукисвумите и манганокукисвумите ориентировка титанокислородных октаэдров в брукитоподобных лентах чередуется через ОДИН наноблок. а СВЯЗЬ титаносиликатных наноблоков происходит путём присоединения двухвалентных «сшивающих» катионов с половинным заполнением соответствующей позиции. В моноклинных линтисите, елисеевите и пункаруайвите титанокислородные октаэдры во всех брукитоподобных лентах имеют одинаковую ориентировку, а связь титаносиликатных наноблоков в каркас осуществляется посредством присоединения одновалентных «сшивающих» катионов с полным заполнением этой позиции.

В большинстве минералов рассматриваемого семейства «сшивающие» катионы Li, Zn, Mn в тетраэдрической координации связывают пироксеноподобные цепочки Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub> соседних наноблоков, образуя широкие каналы Na2 (СКД<sup>1</sup>  $\approx$  3.9Å), занятые внекаркасными катионами Na и молекулами воды (в пропорции 50/50 в линтисите, кукисвумите и манганокукисвумите, и одной водой в пункаруайвите), тогда как в елисеевите «сшивающие» катионы Li в октаэдрической координации попарно располагаются в каналах Na2, в которых уже не остаётся места для катионов Na и половины молекул воды. В линтисите и (мангано)кукисвумите узкие каналы Na1 (СКД  $\approx$  2Å) полностью заполнены атомами Na, в елисеевите они заселены на 75%, а в пункаруайвите пустуют.

Приведённые выше данные о взаимоотношениях литиевых представителей группы линтисита позволяют заключить, что их образование осуществляется самосборкой из титаносиликатных наноблоков Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub> посредством присоединения «сшивающих» катионов Li в одну из двух возможных позиций.

В литературных источниках подробное изучение свойств данного соединения в качестве готовой матрицы для создания различных функциональных материалов посредством внедрения подходящих катионов и/или молекул в межблоковое пространство или каналы Na1, не приведено. Поэтому исследованию вопросов, касающихся способности наноблоков кристаллической структуры упомянутых титаносиликатов формировать слоистые структуры как с участием так и без участия «сшивающих» катионов, в результате их удерживания водородными связями, посвящена экспериментальная часть данной работы (см. главу 3).

22

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Свободный Кристаллографический Диаметр: кратчайшее расстояние между ближайшими катионами каркаса минус диаметр аниона кислорода.

#### 1.3. Синтетический натриевый аналог линтисита АМ-4

Через 7 лет после публикации данных о линтисите и кукисвумите М. С. Дадачов и его коллеги [34] синтезировали и изучили микропористый каркасный титаносиликат АМ-4 (Aveiro-Manchester-4), Na<sub>3</sub>(Na,H)Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, со структурой линтисита, в которой «сшивающие» катионы представлены не литием, а натрием [105]. Для синтеза АМ-4 можно использовать самые разнообразные источники титана и кремния. Наиболее часто используются жидкое стекло, TiCl<sub>3</sub> или TiO<sub>2</sub> [28]. Реже применяется TiCl<sub>4</sub>, который предварительно подвергают гидролизу [106-108].

По наиболее простой методике М. С. Дадачова и его коллег, синтез АМ-4 осуществляется в автоклавах, футерованных РТFE (фторопластом), в гидротермальных условиях. Исходный щелочной раствор готовится смешением 27.04 г жидкостекольного раствора (27% SiO<sub>2</sub>, 8% Na<sub>2</sub>O), 14.76 г NaOH, 38.46 г H<sub>2</sub>O. Далее при тщательном перемешивании к приготовленному раствору добавляется 40.30 г TiCl<sub>3</sub> (15% раствора TiCl<sub>3</sub> в 10 % HCl). Полученный гель с соотношением компонентов  $5.6Na_2O: 3.1SiO_2: 1TiO_2: 123H_2O$  помещается в автоклав на 4 дня при температуре 230°C. По истечению этого времени автоклав быстро охлаждают в холодной воде, полученные кристаллы промывают при комнатной температуре дистиллированной водой и сушат при температуре 100°C. Выход продукта по данной методике составляет 80 % (по титану), где АМ-4 представлен сростками (до 15 мкм в диаметре) тончайших (до 50 нм) пластинок четырёхугольной формы (рисунок 1.7).



Рисунок 1.7. Чешуйки АМ-4 [78]

Также известен метод синтеза AM-4 с использованием затравки [109]. В этом случае сначала готовят гель с мольным соотношением компонентов реакционной смеси  $4.2 \text{SiO}_2$  :1TiO<sub>2</sub> : 2.9Na<sub>2</sub>O : 68H<sub>2</sub>O из следующих реагентов: раствор Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (10.050 г, 27 масс. % SiO<sub>2</sub>, 8 масс.% Na<sub>2</sub>O, Merck), NaOH (1.420 г), H<sub>2</sub>O (6.550 г), и TiO<sub>2</sub> (0.770 г, 99.8 масс.%, Aldrich). Затем гель, рН которого составляет 12.1, выдерживают при комнатной температуре в течение одного часа. Приготовленный ранее AM-4 добавляют в соотношении 0.45 масс. % к исходному гелю в качестве затравки. Далее гель загружают в автоклав, футерованный фторопластом, и выдерживают при 230°C от 6 до 24 часов. Такой метод позволяет сократить время синтеза AM-4 с 96 до 6 часов, но получить существенно более мелкопластинчатый продукт (частицы 0.05±0.02×1.2×0.2 µm, рисунок 1.8).

Необходимо отметить, что эта и все прочие опубликованные методики получения AM-4 не ориентированы на синтез продукта в рамках технологического производства, а применимы лишь в лабораторных условиях.



**Рисунок 1.8.** Агрегаты АМ-4, синтезированного с внесением его же затравки в реакционную смесь [109].

Кристаллическая структура AM-4 (рисунок 1.9) близка к таковым минералов группы линтисита и имеет схожие значения параметров элементарной ячейки [34]: a = 5.2012(8), b = 8.573(2), c = 29.300(6) Å, $\beta = 89.26(1)^\circ$ , V = 1306.4(4) Å<sup>3</sup>, Z=4 при R(F<sup>2</sup>) = 4.5% (ср. с таблицей 1.2). В её основе лежат те же самые двумерные титаносиликатные блоки (рисунок 1.9), объединённые в единый каркас посредством атомов натрия (Na3), занимающих позицию сшивающих катионов лития, марганца и цинка в структуре линтисита и (мангано)кукисвумита [34]. Позиции Na1 и Na2 также заняты катионами натрия и молекулами воды.

Из описания особенностей позиции натрия в структуре AM-4 представленных в работе Дж. Г. Декаиллона следует, что анионное окружение позиции Na(1) обусловлено семью анионами кислорода (значение в скобках соответствует формальному заряду кислорода):



Рисунок 1.9. Кристаллическая структура АМ-4 [110].

3 Si–O–Si (0); 2 Si–O–Ti (-0.33); 1 Ti–O–Ti (-0.67); 1 Si–O–Ti<sub>2</sub> (+0.33).

Позиция ионов Na(2) связана с двумя атомами кислорода Si–O<sub>nbo</sub><sup>2</sup> (-1) и четырьмя молекулами воды, в то время как ионы позиции Na(3) имеют окружение из 4 Si–O<sub>nbo</sub> (-1). Для позиций Na(2) и Na(3) высокие формальные анионные заряды (-1), обеспеченные атомами кислорода, должны способствовать извлечению из водных сред катионов с более высоким, чем у натрия, зарядом, в частности, стронция [110]. Данное предположение было подтверждено рентгеноструктурным исследованием обменных форм AM-4 с катионами щелочноземельных металлов, которое показало, что межплоскостное расстояние уменьшается с уменьшением ионного радиуса обменного катиона (таблица 1.3).

 $<sup>^{2}</sup>O_{nbo}$  – nonbridgingoxygen (безмостиковый кислород)

**Таблица 1.3.** Данные порошкового рентгеноструктурного анализа обменных форм AM-4 с щелочноземельными металлами [110].

Элемент	$AM-4$ ( $Na^+$ )	$\mathrm{Sr}^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	$Mg^{2+}$
d (Å)	14.54	12.80	12.40	11.80
R <sub>i</sub> (Å) по Полингу	0.95	1.13	0.99	0.65

Средняя длина связи для трех кристаллографических позиций натрия с окружающими атомами кислорода составляет, соответственно, 1.04, 1.06 и 0.86 от суммы радиусов Na<sup>+</sup> и O<sup>2-</sup>. Иными словами, катионы натрия, занимающие в AM-4 нехарактерную для них «сшивающую» позицию, также теоретически могут принимать участие в ионом обмене, – по крайней мере, это не противоречит правилу Полинга [111], что делает рассматриваемое соединение весьма привлекательным для использования его в качестве катионообменного материала [112].

Сорбционные свойства АМ-4 изучались, главным образом, по отношению к элементам, радионуклиды которых содержатся в ЖРО, прежде всего, <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr. Низкая концентрация таких изотопов по сравнению с Na, K, Ca, и Mg делает их адсорбцию с использованием селективных ионообменников наиболее привлекательным методом переработки ЖРО [110; 113; 114].

Декаиллон [110] рассматривал AM-4 в качестве перспективного сорбента для селективного извлечения <sup>90</sup>Sr, а К. Попа [115] – для иммобилизации «легких» радионуклидов. В частности, в работе [110] показано, что AM-4 обладает слабым сродством к щелочным катионам (K<sub>d</sub><640 мл/г) и более предпочтительно вступает в обменную реакцию с ионами, обладающими сильной поляризацией и/или имеющими высокий заряд. Авторы отметили тот факт, что AM-4 не может быть использован для извлечения радиоактивного <sup>137</sup>Cs из ЖРО, о чем свидетельствует низкое значение соответствующего коэффициента распределения (таблица 1.4). Зато данный титаносиликат проявляет высокую селективность по отношению к Sr<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup>(таблица 1.5) вследствие большей величины анионного заряда атомов кислорода, окружающих кристаллографические позиции Na1 и Na2. По этой же причине главным ионом, препятствующим сорбции Sr<sup>2+</sup>, является Ca<sup>2+</sup>.

**Таблица 1.4.** Коэффициент распределения ионов щелочных металлов в АМ-4 (Условия: масса АМ-4: 0.1 г; V= 20 мл; [MCl<sub>2</sub>] = 10<sup>-3</sup>M; pH=10) [110].

Элемент	Na <sup>+</sup>	$\mathbf{K}^+$	$Rb^+$	$Cs^+$
К <sub>а</sub> мл/г	_	640	65	12

**Таблица 1.5.** Коэффициент распределения ионов щелочноземельных металлов в AM-4 (Условия: масса AM-4: 0.1 г; V= 20 мл;  $[MCl_2] = 10^{-3}M$ ; pH=10) [110].

Элемент	$Mg^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	$\mathrm{Sr}^{2+}$	$Ba^{2+}$
K <sub>d</sub> мл/г	550	3200	66000	19000

Однако в работе [5; 6] показано, что AM-4 явно проигрывает таким титаносиликатам как ETS-4, ETS-10 и CST по способности извлекать радионуклиды из реальных ЖРО с двух разных атомных электростанций США (рисунок 1.10) и, таким образом, не может рассматриваться в качестве подходящего сорбента для подобных целей.



**Рисунок 1.10.** Коэффициенты распределения  $K_d$  различных сорбентов для радионуклидов, содержащихся в ЖРО электростанций Diablo Canyon, pH = 5.86(a) и Ginna, pH = 7.10 (б) [5; 6].

Примечательно, что неудачные эксперименты по извлечению тех или иных катионов проводили, в основном, из растворов их солей в кислой среде. В то же время, исследования по извлечению из разбавленных нейтральных или щелочных водных растворов катионов Sr, Ba [110], Am, U и Pu [5; 6; 116] показали, что AM-4 не уступает в этом плане таким титаносиликатам, как ETS-4 и ETS-10 (рисунок 1.11).

Природа такого поведения AM-4 исходя из литературных данных остается не ясной. Поэтому её выявлению в данной работе уделено отдельное внимание. Для чего, прежде всего, проведено более детальное изучение свойств природного прототипа AM-4 - линтисита [9].



**Рисунок 1.11.** Зависимость  $K_d$  различных титаносиликатов по <sup>236</sup> Ри от основности раствора (log  $[Na^+]$ ) [5; 6]

Помимо переработки ЖРО, АМ-4 может быть использован для получения различных функциональных материалов. Так, в работе [28] продемонстрирована возможность применения Ад-замещённой его формы в качестве биоцидного средства, причём AM-4: Ад обладает наилучшей антимикробной активностью по сравнению с другими титаносиликатами. Интересен АМ-4 и для целей получения композитных материалов: выращенные на его чешуйках кристаллы алюмосиликатов типа MFI (рисунок 1.12) являются исходными материалами для создания новых каталитических систем, применяемых в процессах переработки углеводородного сырья [106; 117]. Кроме того, в ряде работ АМ-4 рассматривали в качестве перспективной основы для получения мезопористых мезоструктурированных титаносиликатных материалов (MMM) [14], хитозана [118], а также для сепарации H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> [119] и очистки питьевой воды от ртути [13].



**Рисунок 1.12.**Изображения в обратно-рассеянных электронах отдельных кристаллов MFI, выращенных на пластинках AM-4 [106].

#### 1.4. Карбонато-титаносиликаты группы тундрита

Группа тундрита объединяет 3 утверждённых минерала и одну не достаточно изученную фазу, которые перспективны для получения синтетических титаносиликатных матриц и разработки на их основе новых молекулярных сит, катионообменников, катализаторов и других функциональных материалов:

Na<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – тундрит-(Nd) [120] Na<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – тундрит-(Ce) [121]; Ce<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O – чильманит-(Ce) [**35**] NaCe<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>[(HCO<sub>3</sub>)(CO<sub>3</sub>)]·H<sub>2</sub>O – Na-аналог чильманита-(Ce) [**122**]

*Тундрит-(Nd)* открыт Е. И. Семёновым [120] в арфведсонит-полевошпатовом пегматите массива Илимауссак (Гренландия), где он образует радиально-лучистые сростки зеленоватожёлтых игольчатых кристаллов (до 3 мм в длину).

*Тундрит-(Се)* открыт Е. И. Семёновым [123] в эгирино-полевошпатовом пегматите Ловозёрского массива в виде зеленовато-жёлтых игольчатых кристаллов (до 5 мм в длину) и их радиально-лучистых сростков (до 15 ммв диаметре). Затем этот минерал был обнаружен и детально изучен З. В. Шлюковой и её коллегами [124] в арфведсонито-эгирино-микроклиновом пегматите Хибинского массива, а канадские исследователи нашли тундрит-(Се) в массиве Сент-Илер и решили его кристаллическую структуру [125]. В Хибинском пегматите тундрит-(Се) образует радиально-лучистые сростки (до 2 см в диаметре) оливково-зелёных уплощённопризматических кристаллов (рисунок 1.13), которые ассоциируют с близкими по морфологии коричневыми сростками чильманита-(Се).



Рисунок 1.13. Сростки тундрита-(Се) и чильманита-(Се) в арфведсонито-эгирино-микроклиновом пегматитеХибинского массива [35]. 1 – чильманит; 2 – тундрит; 3 – микроклин; 4 – арфведсонит; 5 – виллемит; 6 – флюорит.

*Чильманит-(Се)* – открыт автором и его коллегами [44; 47; 35] в арфведсонито-эгириномикроклиновом пегматите Хибинского массива, в виде тесно ассоциирующих с тундритом-(Се) тёмно-коричневых радиально лучистых агрегатов (до 2 см в диаметре), сложенных его вытянутыми по [001] и уплощёнными по {010} игольчатыми кристаллами (до 0.5 мм в поперечнике, см. рисунок 1.13) с гранями пинакоидов {010}, {100}, {001}, {110} и {011}. Реакционных взаимоотношений между чильманитом-(Се) и тундритом-(Се) зафиксировано не было, но сопоставление химического состава и свойств этих минералов (таблицы 1.6 и 1.7) позволило высказать предположение о том, что чильманит-(Се) является продуктом протонирования тундрита-(Се) по схеме: Na<sup>+</sup>+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>↔□+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

	Чильманит-(Се)	Тундрит-(Се)		Чильманит-(Се)	Тундрит-(Се)	
	Mac. %			Коэфф. в формуле (Si+Al=1)		
Na <sub>2</sub> O	0.13	4.97	Na	0.11	0.98	
$Al_2O_3$	0.24	-	Ca	0.16	0.15	
SiO <sub>2</sub>	9.91	9.88	Mn	0.02	—	
CaO	1.50	1.34	A	0.29	1.13	
TiO <sub>2</sub>	11.04	11.60	La	0.47	0.40	
MnO	0.26	_	Ce	0.98	0.96	
$Fe_2O_3$	0.05	-	Pr	0.09	0.07	
$Nb_2O_5$	2.79	2.58	Nd	0.29	0.29	
$La_2O_3$	12.95	10.68	Sm	0.06	0.05	
$Ce_2O_3$	27.33	25.99	Gd	0.02	—	
$Pr_2O_3$	2.45	1.85	B	1.91	1.77	
$Nd_2O_3$	8.12	8.00	Ti	0.82	0.88	
$Sm_2O_3$	1.67	1.31	Nb	0.12	0.12	
$Gd_2O_3$	0.49	-	0	0.94	1.00	
$CO_2$	15.00	10.85*	Si	0.97	1.00	
$H_2O$	6.00	3.75*	Al	0.03		
			Τ	1.00	1.00	
Σ	99.93	92.80	0	4.00	4.00	
			CO <sub>3</sub>	_	0.98	
Примонон	ина <b>*</b> по поници [1	241	HCO <sub>3</sub>	2.01	0.52	
примечание. * – по данным [124].			$H_2O$	0.96	1.00	

**Таблица 1.6.** Химический состав чильманита-(Се) и тундрита-(Се) из арфведсонито-эгириномикроклинового пегматита Хибинского массива [35].

Хибинский тундрит-(Ce) представляет собой переходную к чильманиту-(Ce) разновидность этого минерала, уже утратившую половину катионов натрия с соответствующей заменой части карбонатных групп гидрокарбонатными, хотя рентгеноструктурное изучение таких образцов ещё фиксирует их близость к эталонному тундриту из Сант-Илера, состав которого соответствует формуле Na<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>](CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [**35**]. Инфракрасный спектр чильманита-(Се), в целом, подобен спектру тундрита-(Се) (рисунок 1.14), но он значительно проще в области 400–950 см<sup>-1</sup> колебаний связей Si–O и имеет значительно более мощные полосы поглощения при 3380, 2850 и 2920 см<sup>-1</sup>, связанные с валентными колебаниями O–H связей. Плечо средней интенсивности при 1620 см<sup>-1</sup> обусловлено деформационными колебаниями молекул H<sub>2</sub>O, интенсивные полосы поглощения при 1520 и 1385 см<sup>-1</sup> – валентными колебаниями групп [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> и [HCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, интенсивные полосы поглощения при 1550 и 1054 и 1020 см<sup>-1</sup> – валентными колебаниями групп [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> и [HCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>, а максимумы при 653 и 700 см<sup>-1</sup> – деформационными колебаниями групп [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> или [HCO<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Сравнительно слабая полоса поглощения при 1780 см<sup>-1</sup> может быть связана с валентными колебаниями групп [CO<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>, а для изолированных тетраэдров [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> характерны валентные колебания при 846–943 см<sup>-1</sup> и деформационные колебания при 557 см<sup>-1</sup>.

**Таблица 1.7.** Основные свойства чильманита-(Се) и тундрита-(Се) из арфведсонито-эгириномикроклинового пегматита Хибинского массива [35].

Минерал	Чильманит-(Се)	Тундрит-(Се)*		
Источник	[35]	124		
Формула	$[Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2](H_2O)$	$Na_2[Ce_2TiO_2(SiO_4)(CO_3)_2]$		
Сингония	Триклинная			
Пр. группа	P	1		
a,Å	5.01	5.04		
b,Å	7.53	7.56		
c,Å	15.41	13.96		
α°	103.1	100.0		
β°	91.0	70.5		
γ°	109.3	101.1		
Ż	2	2		
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3.66	4.09		
Твёрдость	3			
Цвет	Коричневый	Оливковый		
Опт.знак	Двуосн	ный (+)		
$N_g$	1.88	1.90		
$N_m$	1.745	1.731-1.761		
$N_p$	1.80	1.80		
2V°	89	90		
Морфология	Уплощённые по (010) длиннопризматические до игольчатых			
торфоногия	кристаллы и их радиально-лучистые агрегаты			
Спайность	Совершенн	ая по (010)		



Рисунок 1.14. Инфракрасные спектры чильманита-(Се) [35] и тундрита-(Се) [125].

В основе кристаллической структуры тундрита-(Ce) и чильманита-(Ce) (рисунок 1.15) лежат 7-слойные нейтральные или слабо отрицательно заряженные пакеты  $[Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2]$ , параллельные (001) [**35**; 125]. Центральный слой этих пакетов сформирован вытянутыми вдоль оси [100] параллельными цепочками реберносвязанных TiO<sub>6</sub>-октаэдров, соединённых между собой с обеих сторон изолированными тетраэдрами SiO<sub>4</sub>. Образованный таким образом трёхслойный титаносиликатный пакет дополнен с обеих сторон слоями катионов Ce<sup>3+</sup>, которые находятся в четверной координации с группами HCO<sub>3</sub>, образующими внешние 6-й и 7-й слои рассматриваемых пакетов.



Рисунок 1.15. Кристаллическая структура чильманита-(Се) и тундрита-(Се) [35; 47].

В семислойных пакетах [Ce<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>(SiO<sub>4</sub>)(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] имеется система параллельных оси a каналов Na2/Ca2, располагающихся между титанокислородными цепочками и полностью (в тундрите) или частично (в чильманите) заполненных цепочками катионов Na (в тундрите), Ca (в чильманите) и молекул воды. Другим местом локализации этих катионов является межслоевое пространство, где формируются аналогичные цепочки Na1/Ca1 (в тундрите и чильманите, соответственно), вытянутые вдоль оси a. При этом, в структуре тундрита-(Ce) соседние пакеты оказываются смещёнными по отношению к таковым чильманита-(Ce) примерно на 1.9 Å в направлении, перпендикулярном титанокислородным цепочкам, а ширина межслоевого пространства сокращается с 14.93 до 13.57 Å, что и обусловливает существенные различия в параметрах элементарной ячейки рассматриваемых минералов (см. таблицу 1.7).

Генетические взаимоотношения чильманита-(Се) и тундрита-(Се) не достаточно ясны, поэтому одной из поставленных в работе задач является изучение возможности осуществления перехода одного минерала в другой в лабораторных условиях. Особенный интерес при этом вызывает изучение поведения выраженного слоистого мотива в структуре минералов группы тундрита, что подразумевает под собой наличие потенциальной возможности изменения состава межслоевых комплексов и сдвига двумерных титаносиликатных блоков без сколько-нибудь существенной перестройки последних по аналогии с минералами группы линтисита.

### 1.5. Возможности использования титансодержащего сырья Кольского полуострова для создания титаносиликатных материалов

#### Месторождения титансодержащего сырья Кольского полуострова

Наличие на территории Мурманской области крупных месторождений разнообразного титансодержащего сырья (лопарита, ильменита, перовскита, титаномагнетита и титанита) открывает большие возможности и перспективы для синтеза рассматриваемых в настоящей работе материалов, и, наряду с этим, значительного снижения их себестоимости ввиду географической доступности всех прочих компонентов и отсутствия необходимости их транспортировки. В качестве доступных источников кремния могут быть использованы гидратированный оксид кремния (кремнезём) и растворы силиката натрия [76], хотя с точки зрения экономики значительные затраты на производство титаносиликатных соединений главным образом связаны с источником титана, а не кремния. Наличие в Мурманской области крупных металлургических производств, являющихся одновременно источником серной кислоты и других побочных продуктов, позволяет осуществить выбор оптимального варианта переработки местного сырья для снижения затрат на производство и себестоимость конечных продуктов.

Соединения титана в России являются остродефицитными продуктами. Связано это главным образом с тем, что в настоящее время в нашей стране не разрабатывается ни одно месторождение титансодержащего сырья. Исключением является Ловозёрское месторождение титано-редкометалльного сырья (лопаритовые руды). Хотя по разведанным запасам титансодержащего сырья Россия занимает второе место в мире [126], а по производству металлического титана и его сплавов – первое [126]. В СССР минерально-сырьевая база титана формировалась главным образом на Украине, которая полностью удовлетворяла потребности страны [127-129], но при распаде Советского Союза Россия лишилась крупнейшей эксплуатируемой сырьевой базы, а её собственные месторождения (рисунок 1.16) до сих пор не разрабатываются.

Такое положение может быть чревато нежелательными последствиями для технологической и военной безопасности страны. Особенно ввиду характерной для титановой отрасли цикличности развития, тесно связанной с соответствующими перепадами в развитии мировой экономики. Потребление титана помимо традиционных областей судостроения, авиастроения и военной техники в последнее время также значительно увеличивается в геотермальной энергетике, нефтегазоперерабатывающей и химической промышленности. В настоящее время до 95% титановой продукции в мире составляет TiO<sub>2</sub>. Спрос, как на сам титан, так и на его соединения, ввиду высокой удельной прочности, коррозионной стойкости и идеальной биосовместимости металла с тканями человеческого организма с каждым годом растет и в медицине [130].



Рисунок 1.16. Основные титановые провинции и месторождения в России.

Развитие железнодорожного и автотранспорта, магистральных трубопроводов, высотного строительства, освоение шельфа и выполнение космических программ уже не представляется возможным без использования материалов нового поколения, созданных на основе редких и стратегических конструкционных металлов, внедрения нанотехнологий и других технологических инноваций [131]. Для обеспечения необходимым сырьем всех перечисленных выше областей применения титана необходимо разрабатывать его новые месторождения (см. рисунок 1.16) и/или увеличивать ресурсы за счет рациональной переработки титансодержащих отходов. Например, только АО «Апатит» и «СЗФК», разрабатывающие хибинские апатито-нефелиновые месторождения, ежегодно сбрасывают в хвостохранилища в виде отходов обогащения, содержащих титанит и титаномагнетит, более 200 тыс. тонн в пересчете на TiO<sub>2</sub> [129].

Целесообразность вовлечения отходов производства в хозяйственный оборот в качестве вторичного сырья доказана многолетней практикой многих стран. Например, в сырьевом балансе США и Японии доля отходов доходит до 26%, в экономически развитых странах этот показатель колеблется в пределах 16–20%, а в современной России не превышает 10%. Изложенное обосновывает необходимость проведения интенсивных исследований с целью разработки новых инновационных технологий переработки отходов с получением продукции, имеющей спрос на российском и зарубежном рынке [132].

Богатая титаном сырьевая база Кольского полуострова (рисунок 1.17), а также наличие крупных горно-обогатительных и металлургических предприятий делают данный регион особенно привлекательным для производства титана и титансодержащих продуктов в рамках национальной стратегии рационального природопользования. Единственным эксплуатируемым в настоящее время месторождением титана является Ловозерское, лопаритовый концентрат которого перерабатываются хлорным способом на Соликамском магниевом заводе. До 2015 года к таковым можно было отнести и титанит-нефелин-апатитовые месторождения Хибинского массива, освоение которых сопровождалась производством титанитового концентрата и продуктов его сернокислотной переработки [133-135]. Перспективными для освоения являются Африкандское и Вуориярвинское месторождения перовскита и титаномагнетита<sup>3</sup>, а также крупное подготовленное к эксплуатации ильменит-титаномагнетитовое месторождения Гремяха-Вырмес [135-138]. Содержание TiO<sub>2</sub> в концентратах минералов титана этих месторождений приведено в таблице 1.8.



**Рисунок 1.17.** Титановые месторождения Мурманской области [135]: 1 – Ловозёрское лопаритовое, 2 – Хибинские титанит-нефелин-апатитовые, 3 – ильменит-титаномагнетитовое Гремяха-Вырмес; 4 – Африкандское титаномагнетит-перовскитовое; 5 – титаномагнетит-перовскитовое Вуориярви.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Титаномагнетит – промежуточные члены непрерывного ряда твёрдых растворов магнетит–ульвошпинель,  $Fe^{2+}Fe^{3+}_{2}O_{4} - Fe^{2+}_{2}TiO_{4}$  [Ivanyuk et al., 2012]
Минерал	Формула	Содержание ТіО <sub>2</sub> в концентрате, %	Месторождение	Доля общих запасов Ті РФ, %	
Ильменит	FeTiO <sub>3</sub>	50-55		0	
Титономогнотит	$(\mathbf{F}_{\mathbf{a}},\mathbf{T}_{\mathbf{i}})$	8-14	т ремяха-вырмес	7	
Гитаномаї нетит	$(16, 11)_{3}O_{4}$	14-17	Vuonno	7	
Титанит	CaSiTiO <sub>5</sub>	33-37	либинские	/	
Перовскит	CaTiO <sub>3</sub>	45-50	Африкандское	9	
Лопарит-(Се)	Na <i>REE</i> TiO <sub>3</sub>	38-40	Ловозёрское	3	

Таблица 1.8. Минералы титана месторождений Мурманской области [129].

Из таблицы видно, что титановые ресурсы Мурманской области весьма значительны (порядка 30 % от общих запасов Ті в России), однако их полномасштабное использование затруднено многокомпонентным составом, а также естественной радиоактивностью отдельных минералов (лопарита, перовскита и др.). Так, лопаритовый концентрат Ловозёрского месторождения содержит 36-40 % TiO<sub>2</sub> и характеризуется повышенной из-за высокого содержания тория (до 0.7% ThO<sub>2</sub>) [129]. Совокупность данных факторов приводит к выводу, что прямое использование нетрадиционных титаносодержащих концентратов (особенно для естественно радиоактивного сырья) в значительных масштабах невозможно без их глубокой переработки. При переработке многокомпонентного сырья (таблицы 1.9) на горнообогатительных предприятиях, ориентированных преимущественно на выпуск основного продукта, образуется значительное количество отходов, содержащих ценные компоненты и минералы.

В результате этого остро встает вопрос о необходимости разработки новых технологий, а также доведение известных методик до более высокого уровня с возможностью обеспечения не только высокого извлечения ценных компонентов, но и снижения энергетических затрат на единицу продукта, уменьшения отходов или, в идеале, их отсутствия, а также получения высокотехнологической товарной продукции, востребованной на современном мировом рынке.

Проблема повышения эффективности использования минерального сырья – важнейшая общегосударственная задача. Ее решение соответствует международной концепции устойчивого развития, которая рассматривает в качестве одного из основополагающих принципов рациональное применение сырьевых ресурсов, а не поиск новых источников сырья [139]. В частности, дополнительным источником минерального сырья могут служить техногенные отходы, образующиеся в результате промышленного производства. Подобные месторождения часто обладают необычным минеральным составом и потому привлекают к себе все большее внимание как к потенциальным источникам полезных компонентов [140].

	Ильменит		Титаномагнет	ТИТ	Титанит
	Гремяха-Вырмес	Африканда	Хибины	Гремяха-Вырмес	Хибины
TiO <sub>2</sub>	50.0-60.5	4.24-10.4	15.9–17.6	13.4–19.4	36.7–39.1
$(Nb,Ta)_2O_5$	_	_	_	_	0.32-0.98
SiO <sub>2</sub>	0.53-0.59	1.06-1.34	1.62-7.29	0.33-1.88	28.7-30.0
$Al_2O_3$	0.68-2.07	0.7–2.14	До 1.02	3.14–5.86	0.38-0.64
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.65-27.3	54.7-64.6	35.2-44.0	33.5-47.2	0.34-1.60
FeO	До 39.9	29.6-29.7	31.7-39.1	32.3-41.8	0.12-0.33
REE <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	_	_	—	—	0.37-0.70
MnO	0.77-0.85	до 0.73	1.45-1.85	0.28-0.70	0.03-0.09
MgO	0.83-2.76	0.40-3.53	0.41-0.79	0.69–2.51	0.03-0.16
CaO	0.08-0.09	до 1.86	0.68–1.68	до 0.27	23.9–27.7
SrO	_	_	_	_	0.18-3.62
Na <sub>2</sub> O	0.05-0.06	_	до1.27	—	0.37–0.68
K <sub>2</sub> O	0.05	_	до 0.46	—	0.05-0.24
$P_2O_5$	0.01-0.20	_	0.07-0.17	—	0.41-1.16
F	_	_	_	—	0.17-0.74
$H_2O^+$	_	_	_	до 0.35	до 0.43
$H_2O^-$	_	_		_	до0.25
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.01-0.34	до 0.08	0.36-0.54	0.23-0.80	_

**Таблица 1.9.** Химический состав титансодержащих минералов Мурманской области, мас. % [136]

	Лопарит-(Се)	Перовскит	Луешит	Пирохлор
	Ловозеро	Африканда	Ковдор	Вуориярви
TiO <sub>2</sub>	36.3-40.1	50.8-56.8	4.90–17.5	2.45-9.0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.93–15.4	0.64.2.50	49.7–65.2	32.5-63.1
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.58-0.92	0.04-2.30	0.55-2.76	0.20-12.6
SiO <sub>2</sub>	0.53-1.27	0.12-1.93	до 1.47	0.33-2.46
ZrO <sub>2</sub>	0.11-0.38	до 0.06	-	0.20-11.00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10-0.70	0.15-1.30	0.79–0.92	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20-1.15	0.43-2.00	0.63	0.54-2.32
FeO	—	до 1.44	_	-
$Ln_2O_3$	28.3-34.7	2.18-10.7	до 3.61	0.59-5.18
MnO	до 0.03	—	-	_
MgO	—	до 0.30	_	0.04-0.11
CaO	3.86-4.43	26.3-38.1	4.37-6.67	5.69-16.2
SrO	0.63-9.29	до 2.10	0.18-0.22	0.08-3.35
Na <sub>2</sub> O	6.96–9.29	0 10 2 25	10.6–14.3	0.20.7.20
K <sub>2</sub> O	0.28-0.55	0.10-2.33	1.81-2.15	0.20=7.20
F	до 0.51	до 0.01		0.48-3.80
$H_2O^+$	до 0.62	до 0.70	_	0.52.8.02
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0.08-0.26			0.32-0.03
ThO <sub>2</sub>	до 0.70	0.07-0.14	3.19-3.27	до 6.02
$U_3O_8$		0.02-0.03	-	до 19.7

#### Схемы переработки титанового сырья Мурманской области

Технологии переработки титан-редкометального сырья Мурманской области во многом определены многолетними исследованиям и разработками Кольского научного центра РАН, ГНЦ РФ Гиредмет, АО «ВНИПИ промтехнологии». Большинство используемых и перспективных вариантов гидрометаллургической переработки охарактеризованного выше сырья включают схожие операции по его разложению и последовательному выделению групповых концентратов и продуктов более глубокой переработки. В частности, многочисленные варианты технологических схем переработки перовскитового или титанитового концентратов, в основном, аналогичны «лопаритовым» схемам [141].

#### Лопарит и перовскит

В промышленных масштабах были реализованы пирометаллургическая (хлорная) и гидрометаллургическая сернокислотная технологии переработки лопаритового концентрата. Хлорная технология была внедрена на СМЗ (г. Соликамск, Россия) еще в 1971 году, а сернокислотная – на АО Силмет (г. Силламяэ, Эстония) в 1969 году. По хлорной схеме переработки лопарита (рисунок 1.18) Соликамский магниевый завод до сих пор успешно производит тетрахлорид титана, губчатый титан, соединения ниобия и тантала, редкоземельных металлов.

В процессе переработки лопаритовый концентрат взаимодействует с газообразным хлором при 750–850°С в присутствии угля или кокса:  $TiO_2 + 2Cl_2 + C = TiCl_4 + CO_2$ ,  $Nb_2O_5 + 5Cl_2 + 2.5C = 2NbCl_5 + 2.5CO_2$ ,  $Ta_2O_5 + 2Cl_2 + 2.5C = 2TaCl_5 + 2.5CO_2$ ,  $Ln_2O_3 + 3Cl_2 + 1.5C = 2(Ln)Cl_3 + 1.5CO_2$ . Образующиеся хлориды ниобия, тантала и титана, имеющие сравнительно низкие точки кипения, в процессе хлорирования уносятся с газами и улавливаются в конденсационных устройствах; высококипящие хлориды редкоземельных металлов, натрия и кальция остаются в хлораторе в виде плава. Хлорная технология переработки лопарита обеспечивает извлечение 93-94% ниобия и 86-88% тантала в технические оксиды, 96.5-97% титана в технический тетрахлорид, 95.5-96% РЗМ в плав хлоридов [142].

При наличии развитой рудной базы и ресурсов свободного хлора это производство может обеспечить переработку сырья в объемах, достаточных для обеспечения всех потребностей РФ в редкоземельных металлах (РЗМ) легкой группы на ближайшее столетие. Инвестиции в рудник Карнасурт и восстановление Умбозерского комплекса, разрабатывавшего Аллуайвский участок (1 аперля 1967 г.) Ловозёрского месторождения, позволят увеличить выпуск лопарита и связанного с ним производства РЗМ [135; 143-145].



Рисунок 1.18. Принципиальная схема хлорной переработки лопарита [141].

Следующий по важности сернокислотный способ переработки лопарита основан на его разложении концентрированной серной кислотой в присутствии сульфата аммония при температуре  $150-250^{\circ}$ C:  $4TiO_2 + Ln_2O_3 + 11H_2SO_4 = Ln_2(SO_4) \cdot 4Ti(SO_4)_2 + 11H_2O$ . Полное разложение концентрата достигается за 20-30 мин. После выщелачивания водой продукта сульфатизации подавляющая часть P3M в остатке остается в форме малорастворимых двойных сульфатов Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·Ln<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, тогда как Ti, Nb и Ta уходят в раствор.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН и ВНИИХТ разработаны несколько вариантов схем гидрометаллургической переработки лопаритового концентрата [146]: азотно-сернокислотная, азотнокислотно-гидрофторидная, гидрофторидная и две сернокислотных с промежуточным выделением соединений титана для использования при производстве титановых пигментов, дубителей, титанофосфатных, титаносиликатных и титанатных сорбентов (рисунок 1.19), – которые прошли проверку в опытно-промышленном масштабе. Как отмечалось, перспективная гидрометаллургическая схема сернокислотной переработки перовскитового концентрата (месторождения Африканда и Вуориярви) во многом близка к аналогичной схеме переработки лопарита (рисунок 1.20).



Рисунок 1.19. Комплексная сернокислотная схема переработки лопаритового концентрата [146]



**Рисунок 1.20.** Принципиальная схема сернокислотной переработки перовскита [141].

#### Титанит

Ещё в начальный период освоения хибинских апатито-нефелиновых месторождений академик А.Е. Ферсмана активно внедрял идею о необходимости комплексного использования апатитовых руд, уникальных по содержащемуся в них набору минералов и элементов [147; 148], и титанит в этом перечне занимает одно из главных мест как перспективное сырьё для получения пигментов в лакокрасочной промышленности, при производстве титансодержащих эмалей, химически стойкого стекла и стеклокерамических материалов. В последние годы перспективы промышленного использования титанита существенно расширены вследствие разработки эффективных технологий получения титановых дубителей, пигментов и сорбентов [3; 76; 129; 136; 149].

В конце прошлого века в ЦХЛ АО «Апатит» была отработана схема обогащения хибинских апатит-нефелиновых руд, которая позволяет извлекать 60-70% титанита и легко распространяется и на переработку лежалых хвостов обогащения [146]. В последние годы разработаны эффективные технологии сернокислотной переработки титанита (рисунок 1.21), позволяющие получать сульфатные прекурсоры для производства широкого ряда наукоёмких титансодержащих материалов с одновременной утилизацией серной кислоты, образующейся при переработке медно-никелевых руд на предприятиях «КГМК» [3; 76; 129; 132; 149].



**Рисунок 1.21.** Принципиальная схема получения титансодержащих функциональных материалов при сернокислотной переработке титанита [129; 132].

Концентрирование титана (IV), получаемого в результате переработки лопарита, перовскита и титанита может осуществляется либо в жидкой, либо в твердой фазе (твердые полупродукты – титановые соли ACOT, COT (в некоторых источниках CTA и CTM, соответственно), двойной сульфат титана-кальция). ACOT – аммоний сульфат оксотитана (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiO(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. Ранее она выпускалась в больших количествах на заводе AO «Силмет» (Эстония), перерабатывавшем лопарит по сернокислотной схеме. В состав ACOT (TУ-95290-79) входят, мас. %: TiO<sub>2</sub> 18.5–19.5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.03–0.05, а также примеси ниобия и редкоземельных элементов. Свежеосаждённая титановая соль хорошо растворяется в воде с получением растворов, содержащих до 150 г/л TiO<sub>2</sub>, а при её «старении» происходит перекристаллизация с переходом моногидрата в безводную соль, резко снижающая растворимость. COT – моногидрат сульфат оксотитана (TiOSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), полупродукт разработанных в ИХТРЭМС КНЦ РАН технологических схем переработки перовскита и титанита. В состав COT входят, мас. %: TiO<sub>2</sub> – 37; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1.5, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0.15. Оба сульфатных продукта являются исходным сырьём для производства высококачественного пигментного диоксида титана.

Приведённые на рисунках 1.18–1.21 сернокислотные схемы переработки лопарита, перовскита и титанита имеют хорошие перспективы для реализации в рамках Кольского химикотехнологического кластера, планы создания которого находят всё большее понимание и поддержку в руководстве Мурманской области [136]. Помимо сравнительной дешевизны вследствие необходимости утилизировать серную кислоту местных металлургических комбинатов, схемы имеют ещё ряд преимуществ, таких как комплексность и сравнительно легкая модифицируемость под конкретные продукты. В частности, возможность производства необходимого объёма высокотехнологичных титаносиликатных, титанофосфатных И титанатных сорбентов для иммобилизации радионуклидов из ЖРО Кольской АЭС, Атомфлота и Северного флота [29] делает особенно востребованным получение сульфатных солей титана, также являющихся наиболее перспективными прекурсорами для производства титановых сорбентов, дубителей, пигментов, катализаторов и других функциональных материалов.

В ИХТРЭМС КНЦ РАН разработан базовый пакет комбинированных схем гидрометаллургической переработки Кольского титансодержащего сырья (рисунок 1.22), позволяющий в каждой конкретной ситуации осуществить выбор оптимального варианта, отвечающего любым заданным критериям отбора: экономической эффективности, экологической безопасности, доступности реагентов, возможности получения продуктов требуемого ассортимента и качества [136; 150; 151]. На сегодняшний день возможно получение высококачественных пигментных наполнителей для лакокрасочных производств, природнолегированных сварочных материалов и сталей, дубителей кож, коагулятнов, флокулянтов, катализаторов, а также селективных и универсальных сорбентов [146; 149; 82; 151].



**Рисунок 1.22.** Кольский химико-технологический кластер (КХТК) для производства титана, редких металлов и стратегических материалов на их основе [136].

Этот ряд полезных продуктов можно и необходимо расширять, – тем более, что современные производства, в частности СМЗ, стремятся пополнить свой цеховой портфель более усовершенствованными технологиями извлечения ценных компонентов с максимальной переработкой отходов предприятия. Ввиду этого, различные полупродукты, а также техногенные отходы переработки титанового сырья Кольского полуострова представляют особенный интерес для синтеза ряда совершенно новых продуктов на их основе.

Неиспользуемые отходы – это не только огромный ущерб, наносимый природной среде, но и безвозвратно теряемое в результате ветровой и водной эрозии минеральное сырье [152]. Огромное количество редких металлов и других ценных компонентов добывается и тут же «теряется» АО «Апатит», эксплуатирующей хибинские апатит-нефелиновые месторождения. В настоящее время такие металлы, как Ті, Nb и P3M, ими не извлекаются, а накапливаются в виде хвостов обогащения в отвалах обогатительных фабрик. Ежегодный объем добычи и соответственно потерь одних только P3M этими предприятиями колеблется в пределах 80–200 тысяч тонн [153]. На сегодняшний день в хвостохранилищах АО «Апатит» уже скопился 1 миллиард тонн отходов [49], в которых сосредоточены такие ценные минеральные компоненты как нефелин, титанит, титаномагнетит и ринкит, технологии переработки которых давно известны и постоянно совершенствуются [154].

В частности, титанитовый концентрат – едва ли не единственное в России титановое сырьё, которое без значительных капитальных вложений можно получать из техногенных отходов обогащения апатит-нефелиновых руд (рисунок 1.23). Сравнительно низкое содержание в нем титана (~30-35 % TiO<sub>2</sub>) не позволяет организовать на его основе рентабельное производство пигментного диоксида титана. Однако, переработка титанита с получением другой малотоннажной, но дефицитной и дорогостоящей титансодержащей продукции, потребление которой в последние годы значительно выросло, а производство ее в России отсутствует, может быть экономически и экологически выгодной и, к тому же, не требует разработки новых месторождений. В связи с последним следует отметить, что недавно начавшееся освоение Северо-Западной фосфорной компанией двух сравнительно небольших хибинских месторождений – Олений ручей и Партомчорр – обязательно потребует комплексной переработки их сравнительно бедных в отношении апатита, но обогащённых титанитом и титаномагнетитом руд [155].



**Рисунок 1.23.** Принципиальная схема переработки хвостов апатито-нефелиновых фабрик (АНОФ) [146].

С этой точки зрения особый интерес представляют титансодержащие материалы, разработанные в КНЦ РАН: титанофосфатосиликаты [патенты 156-161], гидроксид титана [162], каркасные титаносиликаты [38; 39; 163], способы получения которых разработаны для местного титанового сырья (см. рисунки 4.15, 1.22, 1.23), а технологии их использования – для решения актуальных экологических проблем Арктического региона, таких как очистка промышленных стоков от токсичных и радиоактивных веществ, образующихся при эксплуатации горнообогатительных, металлургических, химических и энергетических предприятий, гражданских и военных спецобъектов [164].

В результате анализа литературных данных по месторождениям титансодержащего сырья (лопарита, ильменита, перовскита, титаномагнетита и титанита) Мурманской области, высокой степени заинтересованности современного материаловедения в титаносиликатных материалах с различными функциональными свойствами, а также наличия редкой возможности изучения природных прототипов данных материалов (сконденсированных в горных массивах региона), можно сделать обобщающий вывод о том, что наш регион обладает действительно большими возможности и перспективами для создания рассматриваемых в настоящей работе соединений.

Важность поиска и организации производства таких сорбционных материалов в регионе уже продиктована неблагоприятной экологической обстановкой, связанной с накоплением жидких радиоактивных отходов (ЖРО), а также низкой степенью очистки сточных вод горноперерабатывающих и металлургических предприятий.

# Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

# 2.1. Объекты исследования

В качестве объектов исследования для проведения экспериментов по изучению термической стабильности, ионообменных свойств и возможности создания новых соединений с изменяющимися свойствами путем интеркаляции отдельных катионов в межблоковое пространство титаносиликатного каркаса являлись следующие природные минералы: кукисвумит, линтисит, тундрит, чильманит, Na-чильманит.

В качестве объектов исследования синтетического происхождения были использованы полученные автором в процессе разработки новой методики синтеза AM-4 материалы: рутил, аналог линтисита (AM-4), аналог зорита (ETS-4), аналог ситинакита (IONSIVE IE-911), аналог иванюкита, аналог декатионизированного линтисита (SL3) и его модифицированные формы.

## 2.2. Методы исследования объектов

Для выполнения поставленных задач был задействован широкий спектр современных и дополняющих их общепринятых минералогических, рентгеноструктурных и химических методов исследования вещества. Стандартное исследование каждого образца (как природного, так и синтетического) включало рентгенофазовый анализ всех обнаруженных под оптическим микроскопом фаз с помощью рентгеновских аппаратов УРС-1.0; УРС-55А, порошковых дифрактометров ДРОН 2.0 (ГИ КНЦ РАН) и Bruker D2 Phaser (ресурсный дифрактометрический центр СПбГУ); изготовление препаратов и искусственных аншлифов и их изучение под оптическим микроскопом Technival-2 и электронным микроскопом Leo-1450 с энергодисперсионным микроанализатором Quantax (ГИ КНЦ РАН) для определения морфологии и анатомии индивидов и агрегатов всех обнаруженных фаз и предварительной оценки их состава (от C до U); прецизионное определение состава (от N до U) всех обнаруженных на предыдущем этапе фаз при помощи волнодисперсионного электроннозондового микроанализатора Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН) с током зонда 20–30 mA, ускоряющем напряжением 20 kV и диаметром зонда 5-30 мкм (в зависимости от устойчивости фазы к воздействию электронного пучка). В качестве эталонов использовались: лоренценит (Na, Ti), диопсид (Si, Ca), барит (Ba), атакамит (Cl), вадеит (K), гематит (Fe), целестин (Sr), торит (Th); MnCO<sub>3</sub> (Mn), ZnO (Zn),  $ZrSiO_4$  (Zr), LaCeS<sub>2</sub> (La, Ce), LiPr(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Pr), LiNd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Nd), LiSm(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Sm),

LiEu(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Eu), LiGd(MoO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Gd), LiDy(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Dy), а также кобальт, никель, медь, ниобий, молибден, золото, серебро. Определение содержания воды {при изучении природного чильманита-(Ce)} проводилось из отдельной навески методом Пенфилда в химической лаборатории ГИ КНЦ РАН.

Взвешивание образцов и реагентов проводилось на лабораторных весах DL-300 WP (ИХТРЭМС КНЦ РАН), а также аналитических весах ED224S-RCE (ЦНМ КНЦ РАН). Определение содержания элементов в растворах производили на базе аналитической лаборатории ИХТРЭМС КНЦ РАН при помощи масс-спектрометрического метода анализа на квадрупольном масс-спектрометре Perkin Elmer ELAN 9000 DRC-е, атомно-эмиссионного метода анализа на приборе AAnalyst 400, атомно-абсорбционной спектрометрии на приборе Shimadzy, фотометрического метода анализа на КФК-3-01. Удельную активность  $^{137}$ Cs и  $^{90}$ Sr в растворах определялась прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (ИФХЭ РАН). Значения рН растворов определялось при помощи рН-метра 410.

Гидротермальный синтез соединений осуществлён в автоклавах фирмы Рагг Instrument (США), а также собственного производства с фторопластовыми вкладышами. Определение удельной поверхности веществ и общего объема пор проводилось методом БЭТ по изотермам сорбции/десорбции азота на приборе Micrometrics ASAP 2000. Распределение пор по размеру определялось по методу термодесорбции азота (ВЈН-метод), пористость структуры оценивалась по зависимости объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата (*t-plot* метод) (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Монокристальный рентгеноструктурный анализ образцов выполнялся на дифрактометрах Bruker APEX. Oxford Diffraction Xcalibur И STOE IPDS Π с монохроматизированным Мо Кα-излучением (50 kV и 40 mA), а также Rigaku R-AXIS RAPID II с высокоэнергетическим источником рентгеновского излучения, вращающимся анодом и изогнутым двухмерным детектором Image Plate (кафедра кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ, ресурсный дифрактометрический центр СПбГУ), терморентгенографические исследования – на дифрактометре Rigaku Ultima IV с высокотемпературной приставкой Rigaku SHT-1500 (ресурсный дифрактометрический центр СПбГУ), инфракрасный анализ на спектрометрах Nicolet 6700 (ИХТРЭМС КНЦ РАН) и Bruker Vertex 70 (ресурсный дифрактометрический центр СПбГУ), дифференциальная скани-449 калориметрия на приборе Netzsch STA F3 (ресурсный рующая дифрактометрический центр СПбГУ). Спектры комбинационного рассеяния были получены с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 (ресурсный центр «Геомодель» СПбГУ).

При обработке аналитических данных применяли следующее программное обеспечение: CrysAlisPro (интегрирование полученных массивов данных), SHELX (расшифровка структуры), ATOMS (моделирование структуры), Qspectr (обработка дебаеграмм), Topas 4.2 (уточнение кристаллических структур методом Ритвельда), MS Excel, Statsoft Statistica-9.0 (статистический анализ данных), MINAL (расчёт кристаллохимических формул (Д. В. Доливо-Добровольский, ИГГД РАН)) и др.

Прибор	Технические характеристики
	(погрешность, чувствительность)
Порошковый	Си-излучение, монохроматор;
дифрактометр	Диапазон углов сканирования, $2\theta$ : от - $100^{\circ}$ до + $165^{\circ}$ ;
ДРОН 2.0	Аппаратурная погрешность 0.43%.
Порошковый	Максимальный угловой диапазон (в зависимости от детектора):
дифрактометр Bruker	$3 - 160^{\circ} 2\theta;$
D2 Phaser	Точность определения положения пика ±0.02° (во всем
	измерительном диапазоне);
	Минимальная ширина пика (FWHM) <0.05°;
	Материалы анода: Cr / Co / Cu, стандартная керамическая
	отпаянная рентгеновская трубка
Монокристальный	Материал анода: отпаянная рентгеновская трубка: МоКα;
дифрактометр Bruker	Диапазон изменения угла (20) от -125° до +125°;
APEX	Шаг измерений по осям (20) и ( $\omega$ ) не более 0.0001°
Монокристальный	Материалы анода: отпаянная рентгеновская трубка: МоКα;
дифрактометр Oxford	Диапазон изменения угла (20) от -180 до +215°;
Diffraction Xcalibur	Шаг измерений по осям (20) и омега ( $\omega$ ) не более 0.00125°;
	Разрешение на молибденовом излучении не более 0.40 Å в
	диапазоне от 130 до135° по 20.
Монокристальный	Материал анода: отпаянная рентгеновская трубка: МоКα;
дифрактометр STOE	Диаметр активной области - 340 мм, (max $2\theta = 77^{\circ}$ );
IPDS II	Диапазон изменения угла омега (ω) от 0 до +180°;
Монокристальный	Вращающийся анод: Со или Мо;
дифрактометр Rigaku	Детектор типа Image Plate
R-AXIS RAPID II	- захватывает 20 диапазон, равный 204°:
	Геометрия съемки 3-кружный гониометр:
	- ось ω: -85° до 265° с шагом 0.002°;
	- ось х: от -15° до 55° с шагом 0.0002°;
	- ось ф: 360°с шагом 0.002°;
	- область смешения менее 20 мкм
Терморентгенографи-	Материал анода: СоКα;
ческий дифрактометр	Диапазон углов сканирования 20: от -3 до 162°;
Rigaku Ultima IV	Минимальный шаг сканирования 0.0001°;
	Высокотемпературная камера Rigaku «SHT-1500».
	градиент температуры по всему образцу не превышает:
	$\pm 0.5$ °С для температур не превышающих 500°С;
	± 5°С для температур превышающих 1400°С;
	диапазон рабочих температур:

Таблица 2.1. Основные технические характеристики измерительных приборов.

	максимальная температура в условиях вакуума не менее 1450°С; максимальная температура в атмосфере воздуха не менее 1500°С; максимальная температура в атмосфере инертного газа (He) не менее 1300°С; материал держателя образца – Pt.
Инфракрасный спектрометр Nicolet 6700	Спектральный диапазон: 25000 - 20 см <sup>-1</sup> ; Разрешение до 0.09 см <sup>-1</sup> ; Спектральный диапазон Фурье-Роман модуля 4350 – 100 см <sup>-1</sup> (в Стоксовской области); Спектральный диапазон: 11700 – 450 см <sup>-1</sup> .
Лабораторные весы DL-300 WP	Дискретность: 0.001 г; Класс точности: высокий - II (ГОСТ 24104-01)
Аналитические весы ED224S-RCE	Максимальная нагрузка: 220 г; Воспроизводимость: <± мг 0.1; Класс точности по ГОСТ Р 53228-2008: І
рН-метр 410	Диапазон измерения pH: от 0 до 14; Дискретность измерения pH: 0.01; Предел допускаемой основной абсолютной погрешности: 0.02
фотоколориметр КФК-3-01	Спектральный диапазон длин волн: 315 - 990 нм; Диапазон измерения коэффициента пропускания: 0.1 - 100%; Диапазон измерения оптической плотности: 0 - 3 Б Диапазон измерения концентрации: 0.001 - 9999 ед. конц.
Квадрупольный масс- спектрометр Perkin Elmer ELAN 9000 DRC-e	Диапазон анализируемых масс, а.е.м.: 2-270 (Perkin Elmer ELAN 9000); 5- 270 (DRC-e); Разрешающая способность, а.е.м.: 0.3-3.0; Чувствительность (имп./сек)(мкг/дм <sup>3</sup> ) для Perkin Elmer ELAN 9000 и DRC-e, соответственно: Mg (Mg-24) 9000 и 5000; Cd (Cd-114) 3000 и 2800; Pb (Pb-208) 10000 и 9000. Пределы обнаружения элементов (по критерию 3 $\sigma$ ), нг/дм <sup>3</sup> , для Perkin Elmer ELAN 9000 и DRC-e, соответственно, не более: Be (Be-9) 11 и 11; Co (Co-59) 3 и 2; Cd (Cd-114) 15 и 15. Предел относительной случайной погрешности измерения концентрации контрольного раствора, содержащего по 10 мкг/ дм <sup>3</sup> Mg-24, Cu-63, Cd-114, Pb-208 в % для Perkin Elmer ELAN 9000 и DRC-e, соответственно, не более: 3.0 и 4.0. Предел относительной случайной погрешности измерения в течение 4 часов контрольного раствора, содержащего по 10 мкг/ дм <sup>3</sup> Mg-24, Cu-63, Cd-114, Pb-208 в % не более 4.0. Предел относительной случайной погрешности измерения в течение 4 часов контрольного раствора, содержащего по 10 мкг/ дм <sup>3</sup> Mg-24, Cu-63, Cd-114, Pb-208 в % не более 4.0. Предел относительной случайной погрешности измерения в течение 4 часов контрольного раствора, содержащего по 10 мкг/ дм <sup>3</sup> Mg-24, Cu-63, Cd-114, Pb-208 в % не более 4.0. Предел относительной случайной погрешности измерения в
Атомно-эмиссионный	Спектральный диапазон: 190-870 нм;
спектрометр AAnalyst 400	Диапазон измерений оптической плотности: 0 — 2.0 Б; Пределы систематической составляющей относительной погрешности определения оптической плотности, %: в диапазоне 0-0.03 Б: + 10;

	в диапазоне 0.030-0.1 Б: + 5.0;
	в диапазоне 0.1 — 2.0 Б: + 2.0;
	характеристические концентрации (в зависимости от элемента),
	мкг/дм <sup>3</sup> : пламенная атомизация – от 8 до 2000;
	электротермическая атомизация – от 0.01 до 4.
	Пределы обнаружения (в зависимости от элемента, по критерию
	3σ), мкг/дм <sup>3</sup> : пламенная атомизация – от 0.15 до 50;
	электротермическая атомизация – от 0.004 до 4.
	Относительное СКО случайной составляющей погрешности
	спектрометра (при n=10 и концентрации элемента в 50-100 раз
	превышающей предел обнаружения элемента), %:
	пламенная атомизация - 3;
	электротермическая атомизация - 5
Анализатор	Масса образца для анализа:
пористости твердых	непористый – 1.0 г; макро-, мезопористый – 0.5 г;
веществ Micrometrics	микропористый – 0.05 г
ASAP 2000.	Измерение размеров частиц в диапазоне размеров от 0.02 до 2000
	МКМ.
Инфракрасный	Диапазон от дальней инфракрасной области 15 см <sup>-1</sup>
спектрометр Bruker	(10 см <sup>-1</sup> для VERTEX 70v) до видимой и ультрафиолетовой (28000
Vertex 70	см <sup>-1</sup> ).
Дифференциальный	Температурный диапазон : от 150 до 2400°С
сканирующий калори-	Скорость нагрева и охлаждения: от 0.001 до 50 К/мин
метр Netzsch STA 449	Разрешение ТГ 0.00001 %
F3	Разрешение ДСК< 1 мкВт (в зависимости от сенсора)
Спектрометр Horiba	Длина волны в интервале от 454 до 514нм;
Jobin-Yvon LabRam	Спектрометр укомплектован двумя стандартными решетками: 600
HR 800	ш/мм и 1800 ш/мм. Позволяет сканировать диапазон 450-950 нм
	для решетки 1800 ш/мм и 450-2850 нм для решетки 600 ш/мм.
	Спектральное разрешение прибора зависит от решетки и
	диапазона регистрации спектра, который, в свою очередь,
	простирается от длины волны возбуждающего лазерного
	излучения в длинноволновую область.
	В диапазоне между 450 нм и 850 нм точность волнового числа
	для решетки 1800 ш/мм составляет +/- 1 см <sup>-1</sup> .

# 2.3. Методика синтеза продуктов

Для получения первой партии продукта AM-4 и первоначального исследования аналога линтисита была использована общепринятая в литературе методика Дадачова. Подробное её описание приведено в литературном обзоре (см. Главу 1). Все остальные титаносиликаты получены по разработанной автором методике при исследовании метода синтеза AM-4 и соответственно SL3 (см. Главу 4) на основе полупродукта переработки титанитового концентрата – соли ACOT.

# 2.4. Реактивы и технические продукты, использованные в работе

Мо	Реактив			Vpogudukowa ugu
JN <u>©</u>	(в соответствии с	Формула	ГОСТ/ТУ	Квалификация или
11/11	торговым названием)			марка
1	Барий азотнокислый	$Ba(NO_3)_2$	3777-76	ч.; ч.д.а.
2	Барий хлорид б/в	BaCl <sub>2</sub>	6-09-3781- 74	х.ч.; ч.д.а.
3	Водорода перекись	$H_2O_2$	6-02-570-75	0.С.Ч.
4	Водорода перекись	$H_2O_2$	177-88	37-38%
5	Диоксид титана	TiO <sub>2</sub>	Германия І	– марка Degussa AG D06287 P25
6	Железный купорос	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	6981-94	Х.Ч.
7	Кадмий азотнокислый	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	6262-79	Х.Ч.
8	Калий гидроокись	КОН	24363-80	ч.д.а.
9	Калий иодид	KI	4232-77	ч.д.а.
10	Калий хлорид	KCl	4234-77	Ч.; Х.Ч.
1.1		0-01	6-09-02-401-	
11	Кальции хлорид 0/в	CaCl <sub>2</sub>	86	Ч.
12	Кальция гидроокись	Ca(OH) <sub>2</sub>	9262-77	ч.; ч.д.а.
13	Кальция нитрат	$Ca(NO_3)_2$	4142-77	Ч.
14	Кислота азотная	HNO <sub>3</sub>	4461-77	Х.Ч.
15	Кислота серная	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4204-77	Х.Ч.
16	Кислота соляная	HC1	3118-77	хч
17	Кобальт (II) хлорид б/в	CoCl <sub>2</sub>	4525-77	Ч.
18	Крахмал растворимый		10163-76	ч.д.а.
19	Литий гидроксид	LiOH	Alfa Aesar (1310-65-2)	98% ангидрид
20	Литий хлорид	LiCl	6-09-3768-83	ч.; импорт.
21	Марганец (II) хлорид, 4/в	MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	612-75	ч.; ч.д.а.
22	Медь (II) сернокислая, 5/в	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	4165-78	ч.д.а.
23	Медь (II) хлорид, 2/в	$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	4167-74	Ч.; Х.Ч.
24	Мочевина	$(NH_2)_2CO$	6691-76	ч.д.а.
25	Натрий	NaNO <sub>3</sub>	4168-79	Х.Ч.
	азотнокислый		100-77	
26	Натрий гидроокись	NaOH	4328-77	0.С.Ч.; Ч.Д.а.
27	Натрий кремнекислый мета 5 водный	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	2145-001- 52257004- 2002	ч.д.а.
28	Никель (II) сернокислый, 7/в	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	4465-74	ч.; х.ч.
29	Никель (II) хлорид, 6/в	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	4038-79	ч.; х.ч.

Таблица 2.2. Реактивы и технические продукты.

№ п/п	Реактив (в соответствии с торговым названием)	Формула	ГОСТ/ТУ	Квалификация или марка
30	Рубидий хлорид	RbCl	6-09-4738-79	0.С.Ч.
31	Свинец (II) хлорид	PbCl <sub>2</sub>	4210-77	Ч. ; Х.Ч.
32	Серебро азотнокислое	AgNO <sub>3</sub>	1277-75	Х.Ч.
33	Соль АСОТ	$(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$	9529079	техническая
34	Соль АСОТ	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiO(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	9529079	перекристаллизованная
35	Стронций хлорид б/в	SrCl <sub>2</sub>	4140-74	х.ч.; ч.д.а.; ч
36	Титан (III) хлорид	TiCl <sub>3</sub>	Merck-808307	15% р-р в 10% НС1
37	Титан (IV) хлорид	TiCl <sub>4</sub>	OTT-0, OTT- 1, TTT	технический (АО «СМЗ»)
38	Титан (IV) хлорид	TiCl <sub>4</sub>	6-09-2118-77	0.С.Ч.
39	Титан (IV) хлорид	TiCl <sub>4</sub>	Acros-19723	99.9%
40	Ферроин - индикатор			
	окислительно-	$(C_{12}H_8N_2)_3$ ·FeSO <sub>4</sub>	6-09-05-1256-83	ч.д.а
	восстановительный			
41	Цезия хлорид	CsCl	6-09-3778-82	х.ч.; ч.д.а.
42	Цинка хлорид	ZnCl <sub>2</sub>	4529-78	Ч. ; Х.Ч.

# Глава 3. ТРАНСФОРМАЦИЯ ТИТАНОСИЛИКАТОВ ПО СХЕМЕ «МОНОКРИСТАЛЛ В МОНОКРИСТАЛЛ»

# 3.1. Трансформация кукисвумита и линтисита в кислых средах

Ранее в работах Яковенчука В.Н., было показано [9], что все минералы группы линтисита, подобно их синтетическому Na-aнaлогу AM-4 (см. раздел 1.3), обладают слабыми обменными свойствами в отношении Cs, Rb и K. Также было установлено, что в кислых средах линтисит и кукисвумит быстро теряют не только внекаркасные катионы Na и молекулы воды, но и «сшивающие» катионы Zn или Li (рисунок 3.1), переходя в близкие по составу и структуре соединения L3 и K3 (эти названия обозначают минерал, подвергшийся трансформации, и время его обработки 0.5 M соляной кислотой, т.е. L3 – это результат воздействия на линтисит соляной кислоты в течение 3 часов) [9]. Подобные эксперименты по получению K3 и L3 были проведены и в данной работе, с целью получения исходных кристаллов для дальнейшего исследования их катионообменных свойств:

$$\begin{split} &(Na_{0.04}K_{0.01})_{\Sigma 0.05}(Ti_{1.82}Nb_{0.05}Fe^{3+}{}_{0.03})_{\Sigma 1.90}Si_4O_{9.67}(OH)_{4.33}-L3,\\ &(Na_{0.01}K_{0.01})_{\Sigma 0.02}(Ti_{1.94}Nb_{0.01}Fe^{3+}{}_{0.02})_{\Sigma 1.97}Si_4O_{9.88}(OH)_{4.12}-K3. \end{split}$$



Рисунок 3.1. Кристаллическая структура линтисита (а) и L3 (б) [48]

Для дальнейшего изучения L3 и K3 из образцов, предоставленных автору В. Н. Яковенчуком (см. рисунок 1.4), были отобраны монокристаллы кукисвумита, проведена их рентгеноструктурная диагностика и оценка однородности под оптическим микроскопом. Кроме того, один из сравнительно крупных и гомогенных кристаллов кукисвумита был приклеен эпоксидной смолой на стеклянную нить для фиксации возможного изменения его морфологии в ходе обменных реакций (рисунок 3.2а). Затем отобранные кристаллы, включая приклеенный, обрабатывались в течение 3 часов 0.5М соляной кислотой (pH =1.19) при периодичном перемешивании (по 2 минуты каждые 30 минут). Полученные кристаллы КЗ были промыты дистиллированной водой и высушены на воздухе при комнатной температуре. Их электронно-микроскопический и микрозондовый рентгенофазовый, анализы показали практически полное отсутствие внекаркасных и «сшивающих» катионов (таблица 3.1), неизменность морфологии (рисунок 3.2б) и внутреннюю однородность (рисунок 3.3). Единственное, что было отмечено сразу [40], - это ожидаемое уменьшение параметра а элементарной ячейки КЗ на 4% по сравнению с таковой кукисвумита (рисунок 3.4).

	Кукисвумит	К3	К3
	[31]	[9]	
H <sub>2</sub> O	6.50		
Na <sub>2</sub> O	16.10	0.09	1.09
SiO <sub>2</sub>	42.75	54.47	55.58
K <sub>2</sub> O	_	0.09	0.08
TiO <sub>2</sub>	26.86	35.08	33.34
MnO	0.74	—	_
FeO	0.25	0.26	1.08
ZnO	5.88	—	0.21
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.86	0.37	0.91
Σ	99.94	98.76	92.29
Фор-	$Na_{2.92}(Zn_{0.41}Mn_{0.06})_{\Sigma 0.47}$	$(Na_{0.01}K_{0.01})_{\Sigma 0.02}$	$(Na_{0.15}K_{0.01})_{\Sigma 0.16}Zn_{0.01}$
Фор- мула	$\begin{array}{l} Na_{2.92}(Zn_{0.41}Mn_{0.06})_{\Sigma 0.47} \\ [(Ti_{1.89}Nb_{0.04}Fe^{3+}{}_{0.02})_{\Sigma 1.95}\end{array}$	$(Na_{0.01}K_{0.01})_{\Sigma 0.02} \\ [(Ti_{1.94}Nb_{0.01}Fe^{3+}_{0.02})_{\Sigma 1.97}$	$\begin{array}{l} (Na_{0.15}K_{0.01})_{\Sigma 0.16}Zn_{0.01} \\ [(Ti_{1.81}Nb_{0.03}Fe^{3+}_{0.06})_{\Sigma 1.90}\end{array}$
Фор- мула (Si=4)	$\begin{array}{c} Na_{2.92}(Zn_{0.41}Mn_{0.06})_{\Sigma 0.47} \\ [(Ti_{1.89}Nb_{0.04}Fe^{3+}{}_{0.02})_{\Sigma 1.95} \\ Si_4O_{13.65}(OH)_{0.35}]\cdot 1.86H_2O \end{array}$	$\begin{array}{c} (Na_{0.01}K_{0.01})_{\Sigma 0.02} \\ [(Ti_{1.94}Nb_{0.01}Fe^{3+}_{0.02})_{\Sigma 1.97} \\ Si_4O_{9.88}(OH)_{4.12}] \end{array}$	$\begin{array}{c} (Na_{0.15}K_{0.01})_{\Sigma 0.16}Zn_{0.01} \\ [(Ti_{1.81}Nb_{0.03}Fe^{3+}_{0.06})_{\Sigma 1.90} \\ Si_4O_{9.72}(OH)_{4.28}] \end{array}$
Фор- мула (Si=4) Синг.	$Na_{2.92}(Zn_{0.41}Mn_{0.06})_{\Sigma 0.47}$ [(Ti <sub>1.89</sub> Nb <sub>0.04</sub> Fe <sup>3+</sup> 0.02) <sub>21.95</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>13.65</sub> (OH) <sub>0.35</sub> ] $\cdot$ 1.86H <sub>2</sub> O Ромбическая	(Na <sub>0.01</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.02</sub> [(Ti <sub>1.94</sub> Nb <sub>0.01</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.02</sub> ) <sub>Σ1.97</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9.88</sub> (OH) <sub>4.12</sub> ] Моноклинная	(Na <sub>0.15</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.16</sub> Zn <sub>0.01</sub> [(Ti <sub>1.81</sub> Nb <sub>0.03</sub> Fe <sup>3+</sup> 0.06) <sub>Σ1.90</sub> <u>Si<sub>4</sub>O<sub>9.72</sub>(OH)<sub>4.28</sub>]</u> Моноклинная
Фор- мула (Si=4) Синг. Пр. гр.	Na <sub>2.92</sub> (Zn <sub>0.41</sub> Mn <sub>0.06</sub> )∑0.47 [(Ti <sub>1.89</sub> Nb <sub>0.04</sub> Fe <sup>3+</sup> 0.02)∑1.95 Si <sub>4</sub> O <sub>13.65</sub> (OH) <sub>0.35</sub> ]·1.86H <sub>2</sub> O Ромбическая Рссп	(Na <sub>0.01</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.02</sub> [(Ti <sub>1.94</sub> Nb <sub>0.01</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.02</sub> ) <sub>Σ1.97</sub> <u>Si<sub>4</sub>O<sub>9.88</sub>(OH)<sub>4.12</sub>]</u> Моноклинная <u>P2<sub>1</sub>/c</u>	(Na <sub>0.15</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.16</sub> Zn <sub>0.01</sub> [(Ti <sub>1.81</sub> Nb <sub>0.03</sub> Fe <sup>3+</sup> 0.06) <sub>Σ1.90</sub> <u>Si<sub>4</sub>O<sub>9.72</sub>(OH)<sub>4.28</sub>]</u> Моноклинная
Фор- мула (Si=4) Синг. Пр. гр. <i>a</i> , Å	Na2.92(Zn0.41Mn0.06)50.47   [(Ti1.89Nb0.04Fe <sup>3+</sup> 0.02)51.95   Si4O13.65(OH)0.35] · 1.86H2O   Ромбическая   Рссп   28.89	(Na <sub>0.01</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.02</sub> [(Ti <sub>1.94</sub> Nb <sub>0.01</sub> Fe <sup>3+</sup> 0.02) <sub>Σ1.97</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9.88</sub> (OH) <sub>4.12</sub> ] Моноклинная <u>P2<sub>1</sub>/c</u> 23.49	(Na <sub>0.15</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.16</sub> Zn <sub>0.01</sub> [(Ti <sub>1.81</sub> Nb <sub>0.03</sub> Fe <sup>3+</sup> 0.06) <sub>Σ1.90</sub> <u>Si<sub>4</sub>O<sub>9.72</sub>(OH)<sub>4.28</sub>]</u> Моноклинная
Фор- мула (Si=4) Синг. Пр. гр. <i>a</i> , Å <i>b</i> , Å	Na2.92(Zn0.41Mn0.06)50.47   [(Ti1.89Nb0.04Fe <sup>3+</sup> 0.02)51.95   Si4O13.65(OH)0.35] · 1.86H2O   Ромбическая   Рссп   28.89   8.60	(Na <sub>0.01</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.02</sub> [(Ti <sub>1.94</sub> Nb <sub>0.01</sub> Fe <sup>3+</sup> 0.02) <sub>Σ1.97</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9.88</sub> (OH) <sub>4.12</sub> ] Моноклинная <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> 23.49 8.77	(Na <sub>0.15</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.16</sub> Zn <sub>0.01</sub> [(Ti <sub>1.81</sub> Nb <sub>0.03</sub> Fe <sup>3+</sup> 0.06) <sub>Σ1.90</sub> <u>Si<sub>4</sub>O<sub>9.72</sub>(OH)<sub>4.28</sub>]</u> Моноклинная
Фор- мула (Si=4) Синг. Пр. гр. <i>a</i> , Å <i>b</i> , Å <i>c</i> , Å	Na2.92(Zn0.41Mn0.06) \$\Subset 0.47   [(Ti1.89Nb0.04Fe <sup>3+</sup> 0.02)\$\Subset 1.95   Si4O13.65(OH)0.35] • 1.86H2O   Ромбическая   Рссп   28.89   8.60   5.22	(Na <sub>0.01</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.02</sub> [(Ti <sub>1.94</sub> Nb <sub>0.01</sub> Fe <sup>3+</sup> 0.02) <sub>Σ1.97</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9.88</sub> (OH) <sub>4.12</sub> ] Моноклинная <i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i> 23.49 8.77 5.22	(Na <sub>0.15</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.16</sub> Zn <sub>0.01</sub> [(Ti <sub>1.81</sub> Nb <sub>0.03</sub> Fe <sup>3+</sup> 0.06) <sub>Σ1.90</sub> <u>Si<sub>4</sub>O<sub>9.72</sub>(OH)<sub>4.28</sub>]</u> Моноклинная
Фор- мула (Si=4) Синг. Пр. гр. <i>a</i> , Å <i>b</i> , Å <i>c</i> , Å	$\begin{array}{c} Na_{2.92}(Zn_{0.41}Mn_{0.06})_{\Sigma 0.47} \\ [(Ti_{1.89}Nb_{0.04}Fe^{3+}_{0.02})_{\Sigma 1.95} \\ Si_4O_{13.65}(OH)_{0.35}] \cdot 1.86H_2O \\ \hline Pomбическая \\ \hline Pccn \\ 28.89 \\ \hline 8.60 \\ \hline 5.22 \\ 90 \end{array}$	$\begin{array}{c} (\mathrm{Na}_{0.01}\mathrm{K}_{0.01})_{\Sigma 0.02} \\ [(\mathrm{Ti}_{1.94}\mathrm{Nb}_{0.01}\mathrm{Fe}^{3+}_{0.02})_{\Sigma 1.97} \\ \mathrm{Si}_{4}\mathrm{O}_{9.88}(\mathrm{OH})_{4.12}] \\ \\ \hline \mathrm{Mohok}_{\pi}\mathrm{Mhag} \\ \hline P2_{1}/c \\ \hline 23.49 \\ \hline 8.77 \\ \hline 5.22 \\ \approx 90 \end{array}$	(Na <sub>0.15</sub> K <sub>0.01</sub> ) <sub>Σ0.16</sub> Zn <sub>0.01</sub> [(Ti <sub>1.81</sub> Nb <sub>0.03</sub> Fe <sup>3+</sup> 0.06) <sub>Σ1.90</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>9.72</sub> (OH) <sub>4.28</sub> ] Моноклинная

Таблица 3.1. Состав (мас. %) и параметры элементарной ячейки кукисвумита и КЗ.

По аналогичной схеме были получены образцы L3: кристаллы линтисита (см. рисунок 1.4a) обрабатывали в течение 3 часов 0.5М раствором HCl (pH =1.19) при периодичном перемешивании, промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Их морфология при этом совершенно не изменилась, а состав оказался идентичным ранее полученным образцам K3 (таблица 3.2).



Рисунок 3.2. Один и тот же кристалл кукисвумита (a), К3 (б) и К3:NaCs(в) [48]



**Рисунок 3.3.** Изображение в обратно-рассеянных электронах среза игольчатых кристаллов КЗ, полученных при обработке кукисвумита 0.5М раствором HCl.



**Рисунок 3.4.** Соотношение наибольшего межплоскостного расстояния по оси *a* (отражение {200}) от суммарного содержания молекулярной воды, внекаркасных и «сшивающих» катионов в минералах группы линтисита, К3 и его модификациях.

	Линтисит	L3	L3
	[32]	[9]	
H <sub>2</sub> O	10.56		
Li <sub>2</sub> O	2.70	—	
Na <sub>2</sub> O	13.82	0.30	0.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	_	0.05
SiO <sub>2</sub>	43.87	56.09	54.20
Cl			0.07
K <sub>2</sub> O	—	0.06	0.07
CaO			0.02
TiO <sub>2</sub>	28.12	33.99	28.72
FeO	0.57	1.49	0.57
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30	0.37	0.94
Σ	100.00	92.00	85.21
Фор-	$Na_{2.44}Li_{0.99}$	$(Na_{0.04}K_{0.01})_{\Sigma 0.05}$	$(Na_{0.08}K_{0.01})_{\Sigma 0.09}$
мула	$[(Ti_{1.93}Nb_{0.01}Fe^{3+}_{0.04})_{\Sigma 1.98}Si_4$	$(Ti_{1.82}Nb_{0.05}Fe^{3+}_{0.03})_{\Sigma 1.90}$	$(Ti_{1.60}Nb_{0.03}Fe^{3+}_{0.04})_{\Sigma 1.67}$
(Si=4)	O <sub>13.32</sub> (OH) <sub>0.68</sub> ]·2.86H <sub>2</sub> O	Si <sub>4</sub> O <sub>9.67</sub> (OH) <sub>4.33</sub>	Si <sub>4</sub> O <sub>8.69</sub> (OH) <sub>5.31</sub> ·1.84H <sub>2</sub> O
Синг.	Моноклинная		Моноклинная
Пр. гр.	C2/c		$P2_{1}/c$
<i>a</i> , Å	28.58		12.00
<i>b</i> , Å	8.60		8.77
<i>c</i> , Å	5.22		5.23
β°	91.0		100.97

Таблица 3.2. Состав (мас. %) и параметры элементарной ячейки линтисита и L3.

Кристаллическая структура K3 и L3 была детально изучена при помощи монокристального дифрактометра Bruker APEX II с ПЗС-детектором и СuKα трубкой (с током на катоде 40 mA и ускоряющим напряжением 50 kV). Оказалось, что при протонировании начальных титаносиликатов сдвиг соседних титаносиликатных наноблоков Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub>

происходит не только по осям *a* и *b* (см. рисунок 3.1), но и по оси *c*, что и обеспечивает сохранность морфологии кристаллов L3/K3 и их высокую устойчивость к агрессивным средам.

Кроме того, проведённые исследования подтвердили, что структурно L3 и K3 соотносятся так же, как линтисит и кукисвумит [48]: это диморфы, различающиеся ориентацией титанокислородных октаэдров в смежных титаносиликатных наноблоках (см. рисунок 1.6). Последнее обстоятельство должно учитываться при проведении дальнейших экспериментов по созданию новых материалов на базе L3 или K3, поскольку здесь мы имеем дело с проявлением так называемого «эффекта памяти», хорошо изученного в цеолитах и слоистых двойных гидроксидах [165; 166]. Из этой аналогии следует, что L3 может быть более восприимчив к одновалентным катионам, а K3 – к двухвалентным.

Результаты ИК-спектроскопии кукисвумита, линтисита, K3 и L3 приведены на рисунке 3.5. Видно, что спектры протонированных форм практически идентичны и значительно проще спектров исходных титаносиликатов. В частности, валентные колебания Si–Ocвязей при 930–1130 см<sup>-1</sup> представлены в K3/L3 четырьмя плохо разрешимыми полосами поглощения вместо пяти в линтисите и кукисвумите, а деформационные колебания связей Ti–O при 400–500 см<sup>-1</sup> – пятью полосами вместо семи. Судя по интенсивности характерной полосы поглощенияпри 3400 см<sup>-1</sup>, связанной с валентными колебаниями связей O–H, общее содержание воды при переходе кукисвумита в K3 уменьшается, а линтисита в L3 возрастает, что полностью соответствуют данным таблиц 3.1 и 3.2. Аналогично, полоса поглощения при 1630 см<sup>-1</sup>, связанная с деформационными колебаниями молекул воды, наиболее интенсивна в линтисите ( $\approx$ 3 m.p.f.u.), имеет среднюю интенсивность в кукисвумите и L3 ( $\approx$  2 m.p.f.u.) и слабо проявлена в K3 (<1 m.p.f.u.).



Рисунок 3.5. Инфракрасные спектры линтисита, кукисвумита, L3 и K3 [9].

# 3.2. Изменение структуры и свойств КЗ при термической обработке

Для изучения закономерностей изменения кристаллической структуры и свойств КЗ при нагревании был выбран интервал температур 25–400°С, особенно важный для целей материаловедения [73]. Для терморентгенографического анализа кристаллы КЗ растирались в фарфоровой ступке до состояния пудры, которая наносилась тонким слоем на платиновую подложку и изучалась на дифрактометре Rigaku UltimaIV при следующих параметрах: геометрия на отражение, напряжение 40 кВ, сила тока 40 мА, шаг измерений: 25°С (в интервале 25–100°С), 20°С (в интервале 100–200°С) и 10°С (в интервале 200–400°С). Суммарное время съёмки составляло 12 часов.

Результирующая терморентгенограмма представлена на рисунке 3.6 (два интенсивных рефлекса при  $2\theta = 40^{\circ}$  и 48°, а также более слабая линия при  $2\theta = 69^{\circ}$ , не меняющие своего положения при нагревании, принадлежат к спектру платины). Видно, что при нагревании K3 в интервале 250–290°C все его межплоскостные расстояния уменьшаются (происходит смещение отражений в сторону больших углов  $2\theta$ ). В увеличенном виде такое смещение наиболее интенсивного отражения в районе  $2\theta = 7.5^{\circ}$  (d = 11.8) показано на рисунке 3.7. На этом графике отчетливо наблюдается не только смещение указанной линии в результате уменьшения параметра *а* элементарной ячейки, но и существенное уменьшение ширины и увеличение интенсивности этой линии, свидетельствующие о возрастании степени кристалличности K3 при отжиге.



Рисунок 3.6. Терморентгенограмма К3. Черные кривые – интервал 25–220°С, синие – 230–280°С, красные – 290–400°С.



**Рисунок 3.7.** Изменение положения и конфигурации линии *d* = 11.8 при отжиге К3. Черные кривые – интервал 25–220°С, синие – 230–280°С, красные – 290–400°С.



**Рисунок 3.8.** Порошковые рентгенограммы в виде штрих-диаграмм К3, К3<sub>300°</sub> и продуктов их модифицирования.

Изучение терморентгенограмм остывания K3 до 200°C показало необратимость рассматриваемых структурных преобразований, а сопоставление дифрактограмм на рисунках 3.6 и 3.7 с дебаеграммой порошка, разово отожженного при 300°C (рисунок 3.8) – полную идентичность полученных образцов K3<sub>300°</sub>.

При сравнении ИК-спектров кукисвумита, КЗ и  $K3_{300^\circ}$  (рисунок 3.9) сразу обращает на себя внимание последовательное уменьшение в этом ряду интенсивностей полосы частот валентных колебаний связей О–Н в районе 3360 см<sup>-1</sup> и полосы деформационных колебаний молекул воды в районе 1640 см<sup>-1</sup>. С учетом полученных данных можно заключить, что при прокаливании КЗ в первую очередь происходит удаление из межблокового пространства остающихся там молекул воды, укрепление водородных связей между блоками и, как следствие, доуравновешивание положения соседних блоков и уплотнение структуры по оси *а*. Полученные результаты имеют важное значение, поскольку они (1) позволяют получить высококристалличную форму КЗ и протестировать ее способность к поглощению внекаркасных катионов, (2) намечают путь к «доработке» модифицированных образцов КЗ с целью получения более кристалличных соединений. Для проверки первой из указанных перспектив, мы провели серию опытов по модифицированию кристаллов K3<sub>300</sub>°.



**Рисунок 3.9.** ИК-спектры кукисвумита, КЗ и КЗ<sub>300°</sub> [48].

#### 3.3. Новые титаносиликаты на основе КЗ и L3

Как уже отмечалосьв главе 1, титаносиликаты проявляют более высокую по сравнению с цеолитами устойчивость в кислых и в щелочных средах, чем, собственно говоря, и привлекают внимание материаловедов. Обработка КЗ и L3 концентрированными кислотами (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>) и щелочами (NaOH, KOH) полностью подтвердила этот факт, что позволило при постановке экспериментов использовать как щелочные, так и кислые растворы широкого диапазона pH (от 1 до 12).

Для изучения перспектив создания новых материалов посредством внедрения катионов в каналы Na1 и межблоковое пространство K3 и L3 были выбраны растворы солей металлов, ионный радиус и заряд которых соответствует диаметру каналов Na1 и Na2 в структуре кукисвумита (таблица 3.3). Широкий набор одно- и двухвалентных катионов также был обусловлен необходимостью проверки упоминавшегося выше «эффекта памяти», когда соединения с двухвалентными внекаркасными катионами, даже будучи предварительно полностью декатионизированными, предпочтительно включают в свой состав другие двухвалентные катионы, а соединения с изначально одновалентными внекаркасными катионами – одновалентные.

Таблица 3.3. Радиусы внедряемых ионов (по Полингу)

	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	$Ag^+$	$\mathbf{K}^+$	$NH_4^+$	$Rb^+$	$Cs^+$	Ni <sup>2+</sup>	$Zn^{2+}$	$\mathrm{Cd}^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	$Pb^{2+}$	Ba <sup>2+</sup>
Радиус, Å	0.68	0.98	1.26	1.33	1.43	1.49	1.65	0.74	0.83	0.99	1.04	1.20	1.26	1.38

С учетом опубликованных обменных экспериментов с АМ-4 и другими титаносиликатами

[4; 110; 167; 168] в работе были выбраны следующие условия опытов с КЗ:

- концентрация солевых и щелочных растворов от 0.1 до 0.001 М;
- отношение Т:Ж равное 0.001 г : 5 мл;
- температура 35÷40°С;
- давление атмосферное;
- диапазон 7 < pH < 12, в котором слабо проявлены процессы репротонирования;
- периодичное перемешивание;
- время проведения экспериментов от 24 до 288 часов;
- промывка исследуемых образцов дистиллированной водой после проведения экспериментов и изучение стабильности исследуемого материала в процессе десорбции.

В соответствии с вышеизложенным, образцы КЗ или L3 были помещены на 48–288 часов в слабокислые 0.01M растворы RbCl, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.5M

растворы ZnCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, RbCl, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 1M раствор CsCl, 0.001M раствор AgNO<sub>3</sub>, а также в 0.001M растворы указанных солей с добавлением 0.1 M раствора NaOH (с целью повышения их целочности на 2 единицы), щелочные 0.001 M растворы NaOH, KOH, CsCl+NaOH, LiCl, LiCl+NaOH, ZnCl<sub>2</sub>+NaOHu 0.01–0.1M растворы NaOH+Ca(OH)<sub>2</sub>. В ходе экспериментов было установлено, что в кислых средах происходит лишь сорбция серебра, в щелочных – Cs, Na, K, Li и Ca (таблица 3.4), причём существенных различий между сорбционной активностью K3 и L3 судя по анализам твердой фазы выявлено не было. Наиболее интересные результаты получены при опытах с растворами Cs, Li и Ag, которые следует рассмотреть более подробно.

	K3:Ag	K3:NaCs	K3:NaCa	К3:К	K3:LiNa
H <sub>2</sub> O*	0.46	11.25	12.22	7.83	8.30
Li <sub>2</sub> O	_	_	_	_	
Na <sub>2</sub> O		8.09	2.88	0.88	1.89
$Al_2O_3$	_	0.35	_	0.11	_
SiO <sub>2</sub>	43.73	45.77	52.53	54.96	55.49
K <sub>2</sub> O	_	0.097	0.14	0.97	
CaO	_	_	0.27	_	0.052
TiO <sub>2</sub>	24.72	29.08	30.60	34.02	32.90
FeO	0.69	0.98	0.37	0.27	0.30
ZnO	0.38			0.36	0.14
$Nb_2O_5$	0.84	0.88	1.02	0.59	0.93
Cs <sub>2</sub> O	_	3.50	_	_	_
Ag <sub>2</sub> O	29.20	_	_	_	_
Σ	99.55	88.75	87.78	92.17	91.70
	V		homana (Si Al-	.4)	
Na		зуфициенты в ( 1 36	$\begin{array}{c} \text{popmyne} (\text{SI+AI} - 0.42) \\ 0.42 \end{array}$	4)   0.12	0.26
INA V		0.01	0.42	0.12	0.20
K Ca		0.01	0.01	0.10	0.004
		1 37	0.02	0.22	0.004
		1.37	0.43	0.22	0.20 r
Δα	1 30				λ
Ag Cs	1.57	0.13			
C3 Zn	0.03	0.15		0.02	0.01
R	1 42	0.13		0.02	0.01
D Ti	1.42	1 90	1 75	1.86	1 78
Nh	0.04	0.04	0.02	0.02	0.03
$Fe^{3+}$	0.05	0.04	0.02	0.02	0.03
C C	1 79	2.0	1 81	1 90	1.83
Si	4 00	3.96	4 00	3 99	4.00
A1	т.00	0.04	4.00	0.01	4.00
T T	4	4	4	<b>1</b>	4
- H	3 44	65	63	4 18	4 38
0	14.0	15.96	15	14.00	14
re C Si Al T H O	0.05 1.79 4.00 4 3.44 14.0	0.06 2.0 3.96 0.04 4 6.5 15.96	0.04 1.81 4.00 4 6.3 15	0.02 <b>1.90</b> 3.99 0.01 <b>4</b> 4.18 14.00	0.02 1.83 4.00 4 4.38 14

Таблица 3.4. Результаты обработки КЗ и L3 в растворах солей Ag, Cs, Li, K, Na и Ca (мас. %)

# L3:Li u K3:NaLi

Кристаллы L3 и K3 легко поглощают литий из слабощелочных и щелочных растворов с формированием упорядоченных кристаллических структур, причём соединение K3:NaLi характеризуется наибольшим из изученных обменных форм увеличением параметра *a* элементарной ячейки (см. рисунок 3.8). Рентгеноструктурый анализ монокристаллов L3:Li проводили на дифрактометре Oxford Diffraction Super Nova, оснащенном плоским CCD детектором, при комнатной температуре с использованием монохроматического Мо*К* $\alpha$  излучения ( $\lambda = 0.71069$  Å). Параметры элементарной ячейки уточняли методом наименьших квадратов. Поправку на поглощение вводили эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибрования SCALE ABS PACK, в программном комплексе CrysalisPro. Уточнение структур проводили с помощью программы SHELX [169]. Результаты представлены в таблице 3.5 и на рисунке 3.10.

Температура, К	295.3(3)
Сингония	моноклинная
Space group	$P2_{1}/c$
<i>a</i> , Å	11.913(6)
b, Å	8.748(3)
c, Å	5.2276(18)
a°	90
$\beta^{\circ}$	101.02(5)
γ°	90
Объем ячейки, Å <sup>3</sup>	534.8(4)
Ζ	2
Размер кристаллов, мм	$0.31 \times 0.020 \times 0.007$
Излучние	MoKα ( $\lambda$ = 0.71073)
Интервал углов 20 °	6.968 to 54.996
Интервалы значений <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	$-15 \le h \le 9, -11 \le k \le 10, -5 \le l \le 6$
Независимых рефл.	3131
Независимых рефл. с $F > 4\sigma F(R_{int})$	1230 [ $R_{int} = 0.1273$ , $R_{sigma} = 0.1118$ ]
Data/restraints/parameters	1230/0/95
$R_1 [F > 4\sigma(F)], wR_2 [F > 4\sigma(F)],$	$R_1 = 0.2102, wR_2 = 0.4554$
$R_1$ , $wR_2$ по всем данным	$R_1 = 0.2285, wR_2 = 0.4626$
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}, e^{\dot{A}^{-3}}$	3.99/-3.50

Таблица 3.5. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры L3:Li.

Кристаллическая структура L3:Li подобна таковой L3 (см. рисунок 3.1), в которой пятигранные каналы Na1 заняты мелкими катионами Li<sup>+</sup>. Вследствие полного отсутствия последних в межблоковом пространстве, параметр *а* элементарной ячейки этого соединения оказался даже меньше, чем у исходного L3 (см. таблицу 3.2). Положение катионов лития в каналах Na1 идентично положению катионов Na в линтисите и других минералах этой группы, включая AM-4 (см. рисунки 1.6 и 1.9). Судя по параметрам элементарной ячейки соединения K3:NaLi (таблица 3.6), близким к таковым L3:Li, катионы натрия также преимущественно локализуются в позиции Na1, не приводя к сколько-нибудь существенной перестройке кристаллической структуры K3.



Рисунок 3.10. Кристаллическая структура L3:Li.

Минерал	K3	K3: NaLi	K3:NaCs	K3:Ag
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	$P2_{1}/c$			
$a(\text{\AA})$	23.49	23.74*	22.17*	28.12*
$b(\text{\AA})$	8.77	8.77	8.76	8.78
$c(\text{\AA})$	5.22	5.24	5.21	5.22
α°	90	90	91.2	89.9
β°	≈90	111.507	93.0	77.22
γ°	90	90	90.1	63.07
$V(\text{\AA}^3)$	1075	1016	1011	1112

Таблица 3.6. Параметры элементарной ячейки КЗ и его Li-, Cs-и Ад-модификаций.

Примечание. \* – значения связанные с полной разупорядоченностью структуры по оси *a* (см. рисунки 3.11 и 3.12 и описание к ним).

# K3:NaCs

В щелочных цезийсодержащих растворах CsCl+NaOH кристаллы K3 свою морфологию также не изменяют (см. рисунок 3.2). Распределение сорбированных катионов в пределах кристаллов K3:NaCs однородное (рисунок 3.11). Порошковый рентгеноструктурный анализ K3:NaCs (см. рисунок 3.8) выявил незначительное расширение его структуры по оси a, вероятно, связанное с интеркаляцией крупных катионов Cs<sup>+</sup> в межблоковое пространство [48]. Однако монокристальный рентгеноструктурный анализ, проведённый аналогично анализу L3:Li (см. выше), показал полную разупорядоченность такой структуры по оси a (рисунок 3.12), и триклинное искажение его элементарной ячейки, очевидно, обусловленные неравномерным распределением катионов в межслоевом пространстве. В результате, удалось достоверно определить только параметры a и b элементарной ячейки этого соединения (см. таблицу 3.6), которые оказались идентичны параметрам не только K3, но и исходного кристалла кукисвумита (см. таблицу 3.1).



Рисунок 3.11. BSE-изображение кристаллов K3:NaCs.

Тем не менее, полученные результаты позволяют рассматривать K3 и L3 в качестве перспективных сорбентов для селективного извлечения радионуклидов цезия из жидких радиоактивных растворов, что полностью подтвердилось при испытаниях для этих целей синтетического аналога L3 [48]. Кроме того, соединение K3:NaCs может быть рекомендовано для использования его при селективной сорбции катионов иода из возгонов [36], хотя в этом плане титаносиликат K3:Ag имеет много большие перспективы в виду свойств серебра, входящего в его состав [36;48].



Рисунок 3.12. Распределение электронной плотности по осям *a*, *b* и *c* структуры K3:NaCs.

# K3:Ag

Макроскопическое изучение образцов K3:Аg не выявило в них видимых изменений по сравнению с исходными кристаллами кукисвумита и K3 [48]. Насыщение K3 серебром начинается с краёв (рисунок 3.13), постепенно охватывая весь кристалл. Наибольшее содержание серебра в K3:Аg составляет 1 единицу в формуле соединения (см. таблицу 3.4).



**Рисунок 3.13.** BSE-изображение среза кристаллов К3,обработанных 0.001 М раствором AgNO<sub>3</sub> в течение 6 дней. Белое – участки с наивысшим содержанием Ag.

Если предположить, что серебро занимает в структуре K3:Ag позицию Zn, то это предельно возможное его содержание в данном соединении, которое, казалось бы, позволяет говорить об успехе эксперимента по воссозданию кукисвумитоподобного соединения из K3. Об этом, в частности, свидетельствует заметное смещение в сторону больших *d* наиболее интенсивного отражения 200 на дебаеграмме K3:Ag по сравнению с таковой K3 (см. рисунок 3.8). Однако линии на дебаеграммах K3:Ag оказались заметно слабее отражений не только кукисвумита, но и K3, что говорит о разупорядочении структуры при интеркалировании атомов серебра между титаносиликатными наноблоками. Причина такого разупорядочения, скорее всего, кроется в неравномерности распределения ионов серебра как в пределах отдельно взятого «межслоя», так и между соседними «межслоями».

Этот вывод подтверждают результаты монокристального рентгеноструктурного анализа K3:Ag, выполненного в аналогичных условиях, при изучении L3:Li (см. выше). Подобно K3:NaCs, изучаемое соединение полностью разупорядочено по оси *a* (рисунок 3.14) вследствие нерегулярного смещения соседних титаносиликатных наноблоков относительно некоего

среднего положения. В результате рассматриваемое соединение характеризуется триклинной элементарной ячейкой (см. таблицу 3.6), размеры которой вплотную приближаются к таковым кукисвумита (см. таблицу 3.1).



**Рисунок 3.14.** Распределение электронной плотности по осям *a*, *b* и *c* структуры K3:Ag.

Продукты модифицирования K3 серебром или цезием могут представлять практический интерес для иммобилизации радионуклидов иода [99], а исключительная стойкость наноблоков Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub> позволяет планировать создание регенерируемых сорбентов этого элемента из растворов (K3:Ag) и из паровоздушной фазы (K3:Cs).

# 3.4. КЗ:Ад как перспективный сорбент для локализации иода

В водной среде радиоактивный иод может присутствовать в виде  $I_2$  и HOI, а также в виде ионных форм – Г, IO'и IO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Г<sub>3</sub>[170]. На данный момент для улавливания радиоиода существует большое количество разнообразных ионообменных смол, макропористых полимеров и молекулярных сит, однако лучшими сорбентами являются материалы инкорпорированные серебром [171]. Главным преимуществом таких материалов является их невоспламеняемость, продолжительный срок службы, отсутствие десорбции, меньшая склонность к загрязнению другими веществами, а также устойчивость к постоянному радиоактивному  $\gamma$ -излучению [170]. Среди их недостатков отмечается высокая стоимость и нерегенерируемость сорбента. Таких недостатков вполне может быть лишен K3:Ag [48], для подтверждения чего его кристаллы в течение 3 суток обрабатывали 0.001 М раствором соли иодида калия, при pH= 7.15 и без доступа ультрафиолетового света [36; 48]. После обработки образцы промывали

дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Изначально дымчато-серые кристаллы K3:Аg приобрели при этом матово-белый цвет.

Микрозондовый анализ показал, что при взаимодействии с раствором КI концентрация серебра в центральной зоне кристаллов K3:Ag уменьшается на 10–14 мас. % за счет миграции серебра к краям и трещинкам спайности, где и происходит его взаимодействия с ионами Г. В результате реакции  $Ag^+ + I^- = AgI$ , образуются мелкие (до 3 мкм в диаметре) кристаллики иодида серебра, инкрустирующие кристаллы K3 или заполняющие трещинки спайности в последних (рисунок 3.15). Важно, что и после этой, уже третьей по счёту трансформации кристаллов по схеме «монокристалл в монокристалл», они по-прежнему сохраняют свою исходную форму.



Рисунок 3.15. ВSE-изображения среза пучка кристаллов К3:Аg до (*a*) и после обработки 0.001М раствором KI (*б*)

Образовавшийся композитный материал K3:AgI (несколько кристаллов) был обработан раствором концентрированной азотной кислоты (15.65 М) при комнатной температуре в течении 6 часов. В ходе такого взаимодействия удаляется большая часть AgI, и материал возвращается к исходному состоянию K3 в результате уже четвертой трансформации кристаллической структуры по схеме «монокристалл в монокристалл» (рисунок 3.16): кукисвумит→K3→K3:AgI→K3 [36; 48].



**Рисунок 3.16.**ВSE-изображение композита K3:AgI до (*a*) и после обработки 15.65 М раствором HNO<sub>3</sub> (*б*).

Механическая и химическая устойчивость исходных кристаллов ко всем этим превращениям свидетельствует о возможности создания многократно регенерируемых сорбентов Ag, Cs, I и других ионов на основе линтиситоподобных титаносиликатов.

# 3.5. Изменение кристаллической структуры чильманита-(Се) при термической обработке

Поскольку генетические взаимоотношения чильманита-(Ce) и тундрита-(Ce) оставались не достаточно ясными, и кроме того, кристаллическая структура минералов данной группы обладает подобным для линтисита и кукисвумита строением, была сделана попытка осуществления перехода одного минерала в другой в лабораторных условиях.

Для этого кристаллы обоих минералов подвергали прокаливанию в муфельной печи в течение 3 часов при температуре  $250-1000^{\circ}$ С и затем изучали дифрактометрическими методами [122]. Оказалось, что нагревание тундрита-(Ce) до  $650^{\circ}$ С не приводит к каким-либо изменениям его кристаллической структуры, а при дальнейшем отжиге она разрушается. При прокаливании чильманита-(Ce) уже при  $250^{\circ}$ С происходит значительное уменьшение параметра *c* его элементарной ячейки (таблица 3.7) вследствие сближения титаносиликатных пакетов в структуре минерала (рисунок 3.17) из-за перераспределения катионов Са и Na по тундритовому типу, удаления молекул воды и перехода половины гидрокарбонатных групп в карбонатные. Иными словами, прогрев чильманита-(Ce) при  $250^{\circ}$ С переводит его в безнатриевый аналог тундрита-(Ce), причём без изменения формы, но с увеличением кристалличности образца.
1	Э	

Образец	Чильманит-(Се)	Чильманит-(Ce) <sub>250°</sub>
Сингония	триклинная	триклинная
Пр. группа	ΡĪ	ΡĪ
a (Å)	5.013	4.999
$b(\text{\AA})$	7.542	7.497
<i>c</i> (Å)	15.419	13.661
α°	103.124	99.029
β°	90.800	91.521
γ°	109.309	109.146

Таблица 3.7. Параметры элементарной ячейки чильманита-(Се) до и после отжига



Рисунок 3.17. Кристаллическая структура чильманита-(Се) до (*a*) и после отжига (б).

В этой связи важно обнаружение (в этом же пегматите) в процессе отбора образцов для проведения экспериментов чильманита-(Се) с высоким содержанием Na, – вплоть до формирования Na-аналога этого минерала (таблица 3.8), способного при нагревании сформировать собственно тундрит-(Се). Na-аналог чильманита-(Се) содержит до 5 мас. % Na<sub>2</sub>O, а его эмпирическая формула, рассчитанная на основе Si=1, хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа:

 $(Na_{0.95}Ca_{0.11})_{\sum 1.06}(Ce_{0.98}La_{0.40}Nd_{0.33}Pr_{0.08}Sm_{0.05})_{\sum 1.85}(Ti_{0.91}Nb_{0.08})_{\sum 0.99}Si_{1.00}O_6[(HCO_3)_{1.24}(CO_3)_{0.76}]_{\sum 2.00} + H_2O.$ 

Оказалось, что кристаллическая структура Na-аналога чильманита-(Ce) близка к таковой чильманита-(Ce), но в её межпакетном пространстве располагаются не одна, а две позиции натрия: Na(2) и Na(3) (рисунок 3.18) – аналогично расположению межпакетных позиций натрия в структуре тундрита-(Ce) [125]. Ввиду незначительного различия расстояний 1.53 Å для Na(2)-Na(2) и 1.31 Å для Na(3)-Na(3), заселенность этих позиций не может превышать 0.5. Октаэдрические позиции Na(2) и Na(3) координированы апикальными кислородами карбонатных групп и молекулами воды. Наличие двух натриевых позиций усиливает связь между «тундритовыми» пакетами, что объясняет заметное сокращение параметра *c* (с 15.407(5)

до Å 15.334(2)) в структуре Na-аналога чильманита-(Ce). Компенсация избыточного положительного заряда из-за внедрения катионов натрия происходит за счёт перехода половины гидрокарбонатных групп в карбонатные.

Компонент	1	2	3		1	2	3
Na <sub>2</sub> O, вес. %	4.7	4.82	4.97	Na, коэфф.	0.94	0.97	0.98
SiO <sub>2</sub>	9.73	9.68	9.88	Si	1	1	1
CaO	1.01	0.47	1.34	Ca	0.11	0.05	0.15
TiO <sub>2</sub>	11.71	11.91	11.6	Ti	0.91	0.93	0.88
MnO	0.08	_	0	Mn	0.01		
$Nb_2O_5$	1.97	0.94	2.58	Nb	0.09	0.04	0.12
$La_2O_3$	9.47	11.74	10.68	La	0.36	0.45	0.4
$Ce_2O_3$	25.83	26.85	25.99	Ce	0.97	1.02	0.96
$Pr_2O_3$	2.11	2.74	1.85	Pr	0.08	0.1	0.07
$Nd_2O_3$	9.55	9.47	8	Nd	0.35	0.35	0.29
$Sm_2O_3$	1.5	1.08	1.31	Sm	0.05	0.04	0.05
$Gd_2O_3$	_	0.37	_	Gd		0.01	
${\rm CO_2}^*$	14.40			С	2.01		
$H_2O^*$	6.00			Н	4.10		
Сумма	98.66	80.07	78.2				

Таблица 3.8. Химический состав Na-аналога чильманита-(Се).

\*Даны расчетные содержания CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O

Отжиг Na-аналога тундрита при 250°С приводит к образованию Na-дефицитного тундрита-(Ce), что позволяет рассматривать процесс образования минералов группы тундрита в рассматриваемом пегматите как цепочку обменных реакций:

$$HCO_3^- + NaOH \leftrightarrow Na^+ + CO_3^{2-} + H_2O, -$$

которые сопровождаются перестройкой кристаллической структуры минералов по схеме «монокристалл в монокристалл». На активном этапе минералообразования чильманит-(Се) и его натриевый аналог легко переходят в тундрит-(Се), тогда как при падении основности и температуры гидротермальных растворов должно вызывать обратный процесс.



Рисунок 3.18. Кристаллическая структура Na-аналога чильманита-(Се) [122].

Наиболее важным следствием из результатов изучения минералов группы тундрита является возможность изменения состава межслоевых комплексов, сопровождающегося сдвигом двумерных титаносиликатных блоков без сколько-нибудь существенной перестройки последних. Очевидная аналогия между процессом формирования тундрита-(Се) посредством внедрения катионов натрия в каналы титаносиликатного блока, межблоковое пространство чильманита-(Се) и самосборка кристаллических структур минералов группы линтисита [9; 36; 48] позволяют запланировать дальнейшее развитие работы по получению новых титаносиликатов с изменяющимися свойствами из двумерных титаносиликатных наноблоков подобно тому как это было сделано на основе K3 и L3.

Полученные результаты позволяют выдвинуть *первое защищаемое положение*: кристаллическая структура титаносиликатов из групп линтисита и тундрита при протонировании обратимо трансформируется по схеме «монокристалл в монокристалл», что позволяет создавать новые титаносиликаты с изменяющимися свойствами посредством внедрения одновалентных и двухвалентных катионов в структуру Н-замещённых форм [35; 48; 122].

Следует отметить, что в природе количество рассматриваемых минералов, в том числе и линтисита и кукисвумита можно оценить граммами, – но проведённые исследования позволили понять возможные механизмы трансформации титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл», определить вероятные Р-Т условия образования минералов группы линтисита в природе и, таким образом, наметить пути по созданию полностью синтетических титаносиликатных материалов – аналогов КЗ и L3 – для их практического использования. Как

отмечалось в первой главе, единственным известным в настоящий момент прекурсором для получения синтетического аналога L3 является Na-аналог линтисита AM-4, – впервые разработанному алгоритму гидротермального синтеза которого и модифицированию структуры посвящена следующая глава.

### Глава 4. РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ АМ-4 И SL3

### 4.1. Гидротермальный синтез АМ-4 по схеме Дадачова

Результаты исследований по получению новых функциональных материалов путем самосборки составляющих L3 и K3 титаносиликатных наноблоков  $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ , а также возможность получения протонированной формы AM-4 [48; 172] позволили предположить, что все описанные в третьей главе превращения могут быть осуществлены на основе этого синтетического Na-ananora линтисита (см. раздел 1.3).

Изначально гидротермальный синтез АМ-4 проводили с использованием TiCl<sub>3</sub> по методике М. С. Дадачова [34], кратко охарактеризованной в разделе 1.3. Реакционную композицию готовили из двух растворов: трихлорида титана и смеси пятиводного метасиликата натрия и гидроксида натрия, которые подвергали тщательному перемешиванию перед помещением в автоклав. Отношение объёма автоклава к объёму загружаемой смеси составляло 1.42 (фактор заполнения автоклава (F) или 2/3 от его общего объема). Синтез осуществляли в автоклавах объёмом от 40 до 100 мл, которые выдерживали в сушильном шкафу при 230°С и автогенном давлении в течение 4 суток. По истечению заданного времени автоклавы подвергали резкому охлаждению проточной водой для стимуляции кристаллообразования. Далее синтезированный продукт отделяли от маточного раствора посредством вакуумной фильтрации, тщательно промывали дистиллированной водой от остатков маточного раствора и высушивали при температуре 70–100°С.

Порошковый рентгенофазовый анализ и электронно-микроскопическое исследование полученных продуктов показали, что при синтезе AM-4 по схеме Дадачова с использованием композиции (г): TiCl<sub>3</sub> 23.8, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 20.10, NaOH 6.45 и H<sub>2</sub>O 41.8, соотношение компонентов Na<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> : TiO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O в которой соответствует (мас. %) 12.24 : 6.58 : 2.81 : 78.37, удаётся получить практически чистый AM-4 (рисунок 4.1), образующий розетковидные сростки «квадратных» пластинчатых кристаллов (до 2 мкм по ребру и 0.5 мкм в толщину). Выход продукта составляет 8 граммов сухого AM-4 с автоклава объемом 100 мл, что соответствует 99-процентному расходу по меньшему компоненту реакционной смеси (Ti).

Для удешевления конечного продукта был также проведен ряд синтезов с заменой кислого раствора трихлорида титана реагентной чистоты (20% TiCl<sub>3</sub> в 2 н. HCl, Merck) на тетрахлорид титана, производимый АО «Соликамский магниевый завод» (СМЗ) из лопаритового концентрата Ловозерского месторождения (Кольский полуостров). По качеству TiCl<sub>4</sub> CM3 сопоставим с реактивом квалификации о.с.ч., а по стоимости он примерно в 3 раза дешевле трихлорида титана. Эксперименты по синтезу AM-4 с использованием тетрахлорида

титана показали, что методика Дадачова, модифицированная путем введения в реакционную смесь 35 % пероксида водорода для стабилизации TiCl<sub>4</sub>, работает и в этом случае.



Рисунок 4.1. Изображение во вторичных электронах розеток АМ-4, полученных на основе TiCl<sub>3</sub> по методу Дадачова.

Однако в ходе многократной постановки экспериментов было установлено, что продукты синтеза, полученные по этой методике с использованием как TiCl<sub>3</sub>, так и TiCl<sub>4</sub>, практически всегда являются полифазными (рисунок 4.2), а монофазный продукт непредсказуемо образуется в крайне редких случаях, – даже несмотря на строгое соблюдение отношения выбранных компонентов и приведенных в работе [34] параметров синтеза. Вместо этого получалась смесь зорита (ETS-4), натисита, ситинакита (IONSIV IE-911), иванюкита и AM-4, объёмное соотношение которых варьировало во всём возможном интервале значений (от 0 до 100 об. % каждой фазы). Причем продукты отличались крайней неоднородностью, как по морфологии, так и по степени кристалличности [36].



**Рисунок 4.2.** Изображение во вторичных электронах розеток АМ-4 (1) и кристаллов ситинакита (2), полученных в ходе гидротермального синтеза на основе TiCl<sub>4</sub>.

Данный факт ещё более усугубляет применение тетрахлорида титана, для которого характерны легкость образования аквасоединений и их гидролиз [173; 174], препятствующие приготовлению гомогенной реакционной смеси. По этой причине возникла необходимость разработать новую схему стабильного получения АМ-4, которую при необходимости можно было бы использовать с альтернативными прекурсорами.

Прежде всего, было проанализировано влияние мольного соотношения компонентов реакционной смеси на природу и качество образующихся продуктов. В ходе осуществления синтезов подтвердилось, что даже небольшие (менее 0.1 мас. %) отклонения исходных смесей от необходимого для синтеза АМ-4 соотношения компонентов (таблица 4.1), а условий от указанных в работе Дадачова [34] приводят к образованию полифазных продуктов (рисунки 4.3 и 4.4). В частности, значительное увеличение доли кремния в реакционной смеси приводит к образованию зорита (рисунок 4.4*e*), титана – смеси ситинакита и натисита (рисунок 4.4*e*), натрия и кремния – ситинакита (рисунок 4.4*d*), воды – натисита (рисунок 4.4*e*).

No ovveznono	Мольное	е соотнош	ение комі	Osuspuse these	
л⁰ синтеза	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	$H_2O$	Основная фаза
[34]	5.5	3.0	1.0	123.1	AM-4
1	5.6	3.1	1.0	123.1	AM-4
2	5.5	3.0	1.0	122.5	ситинакит
3	5.5	3.1	1.0	124.6	зорит; ситинакит
4	5.6	4.4	1.0	125.6	зорит
6	5.3	3.0	1.0	126.9	зорит; ситинакит
7	5.5	3.1	1.0	127.7	рутил
8	5.5	3.0	1.0	92.5	зорит; ситинакит
9	5.6	3.1	1.0	134.96	натисит

Таблица 4.1. Мольное соотношение компонентов реакционной смеси при синтезе АМ-4.



**Рисунок 4.3.** Продукты гидротермального синтеза из композиций на основе TiCl<sub>3</sub> (a) и TiCl<sub>4</sub> (б) в зависимости от содержания компонентов в реакционной смеси (мас. %) [**36**].



**Рисунок 4.4.** Изображения во вторичных электронах продуктов гидротермального синтеза при соблюдении стехиометрического отношения компонентов (a и b), а также при превышении содержания кремния (b), титана (c), натрия и кремния (b), воды (c). 1 – AM-4, 2 – ситинакит (IONSIV IE-911), 3 – зорит (ETS-4), 4 – натисит.

Таким образом, получение монофазного AM-4 при выполнении описанных в литературе условий возможно, но не гарантировано для каждого поставленного синтеза. Такая малоконтролируемая кристаллизация полифазных продуктов неприемлема для организации производства AM-4. Поэтому следующим этапом на пути к поиску решения проблемы стабильного получения этого соединения было введение затравки в реакционную смесь. Так как практика по выращиванию кристаллов показывает, что наилучшей затравкой для стимуляции роста монокристаллов является небольшой кристалл того же самого материала [175], то в качестве затравки использовали природный линтисит или его синтетический аналог AM-4, полученный ранее по схеме Дадачова на основе TiCl<sub>3</sub>.

Синтез с применением затравки был осуществлен по методике Дадачова на основе TiCl<sub>3</sub> и TiCl<sub>4</sub>, с варьированием содержания составляющих компонентов реакционной смеси (таблица 4.2). Затравку вводили в уже приготовленную к загрузке в автоклав реакционную смесь в количестве трех иголочек (в случае с природным образцом) или же порошка на кончике иглы (для синтетического AM-4). По результатам рентгенофазового анализа и электронно-микроско-пических исследований стало ясным, что введение затравки в реакционную композицию непосредственно перед синтезом не приводит к существенному сдвигу равновесия в сторону образования чистого AM-4, который был получен в одном единственном эксперименте в ассоциации с ситинакитом.

No	<b>D</b> ome on 240	Источник	Соотн	юшение	компоне	0		
синтеза	Затравка	титана	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	$H_2O$	Основная фаза	
1	AM-4	TiCl <sub>3</sub>	5.5	3.1	1.0	123.1	ситинакит + отдельные розетки АМ-4	
2	AM-4	TiCl <sub>4</sub>	5.6	3.1	1.0	106.8	ситинакит + натисит	
3	AM-4	TiCl <sub>3</sub>	5.6	2.7	1.0	124.6	ситинакит	
4	AM-4	TiCl <sub>4</sub>	5.8	4.0	1.0	82.61	ситинакит	
5	AM-4	TiCl <sub>3</sub>	5.1	3.2	1	125.8	натисит + иванюкит	
6	AM-4	TiCl <sub>4</sub>	5.7	3.2	1	123.1	натисит	

Таблица 4.2. Мольное соотношение компонентов реакционной смеси при синтезе АМ-4 с затравкой

Возможно, для начала кристаллизации продукта затравку необходимо вводить в процессе самого синтеза, когда достигнут верхний предел заданной температуры, или же при охлаждении автоклава, когда внутри закрытой системы создается необходимый перепад температур и обеспечивается достаточный и равномерный перенос материала к растущим поверхностям [176]. Однако данная операция может быть проведена только на специализированном, сложном в исполнении и дорогостоящем, оборудовании, которого не было. Дорогое оборудование безусловно будет увеличивать затраты на процесс синтеза, а следовательно и влиять на цену конечного продукта, что важно для промышленного производства.

Поэтому было решено провести ряд экспериментов, позволяющих оценить влияние времени выдержки реакционной смеси, температуры и, соответственно, давления синтеза на фазовый и гранулометрический состав продукта. Все эксперименты также проводили на основе растворов TiCl<sub>3</sub> и TiCl<sub>4</sub>. В случае с TiCl<sub>4</sub> использовали концентрированную хлороводородную кислоту для подавления активного процесса гидролиза [177]. Разбавление TiCl<sub>4</sub> в HCl вели медленно, при постоянном перемешивании и охлаждении раствора с помощью пакетов «CHE-ЖОК». Полученный таким путём прозрачный гомогенный раствор жёлтого цвета приливали к щелочному раствору.

Изучение влияния времени выдержки реакционной смеси в автоклаве выполняли при заданной температуре, стехиометрическом соотношении компонентов и прочих условиях, соответствующих таковым удачных синтезов по методу Дадачова. Полученные результаты позволили установить, что при использовании трихлорида титана уже через четыре часа после достижения максимально заданной температуры (230°C) образуется ситинакит (IONSIV IE-911), причём увеличение времени синтеза приводит лишь к увеличению выхода данной фазы (рисунок 4.5), – что само по себе является важным научным результатом этих экспериментов. Более полезный для нашей работы практический результат был получен при синтезе

титаносиликатов на основе тетрахлорида титана, в ходе которого был рентгенометрически определен переход ситинакита в натисит и обратно (рисунок 4.6).



Рисунок 4.5. Зависимости массы образовавшихся осадков, отражающих последовательность фазовых переходов, от времени синтеза AM-4 на основе TiCl<sub>4</sub> - красная линия и TiCl<sub>3</sub> – синяя линия.



Рисунок 4.6. Продукты синтеза титаносиликатов на основе TiCl<sub>4</sub>.

Подобное явление также было отмечено в работе [107], по мнению авторов которой AM-4 является термодинамически менее стабильной фазой по сравнению с ситинакитом и натиситом

в соответствии с рядом фазообразования: AM-1  $\rightarrow$  ETS-4  $\rightarrow$  GTS-1  $\rightarrow$  AM-4  $\rightarrow$  ситинакит  $\rightarrow$  паранатисит  $\rightarrow$  натисит, удовлетворяющем правилу Оствальда. То есть, микропористые и слоистые титаносиликаты с низким содержанием титана и повышенной плотностью могут предшествовать образованию более богатых титаном фаз [107]. Аналогично, в природе цеолитоподобные титаносиликаты (лабунцовит, минералы группы линтисита и виноградовит) кристаллизуются позднее, чем Ti-содержащие минералы с высокой структурной плотностью, такие как лоренценит и титанит [178]. По мнению авторов этой работы, для синтеза монофазного AM-4 необходимо более длительное время выдержки реакционной смеси в автоклаве (до 96 часов). Однако наши результаты не подтверждают эти предположения, а наоборот, фиксируют противоположный процесс, в котором натисит и ситинакит выступают в качестве прекурсоров для кристаллизации AM-4 (см. рисунки 4.2 и 4.4). К этому же выводу приводит сопоставление результаты экспериментов с различным временем синтеза и различным соотношением компонентов в реакционной смеси (рисунок 4.7).



Рисунок 4.7. Поля кристаллизации титаносиликатов в зависимости от времени синтеза и начального соотношения компонентов в реакционной смеси.

Из рисунка 4.7 следует, что AM-4, в отличие от остальных титаносиликатов, имеет узкую область кристаллизации, и для его уверенного получения необходимо с предельной точностью соблюдать не только заданное мольное соотношение компонентов в реакционной смеси, но и время синтеза.

Существует множество факторов, влияющих на зарождение и рост кристаллов. Это состав и форма соприкасающейся с жидкостью поверхности твердых тел (в роли которой может выступать поверхность внутренней части автоклава), степень очистки от примесей растворителя и реакционной смеси, время подготовки и выдержки последней перед синтезом, наличие перемешивания (также не приводящего, как оказалось, к желаемым результатам в случае синтеза АМ-4) и его скорость, влияние электрических, магнитных и ультразвуковых

полей, скорость охлаждения реакционной системы и многое другое. Однако в большинстве случаев, решающим фактором, определяющим процесс роста кристаллов, является пересыщение раствора [178], для регулировки которого существует три основных метода [175]:

- в зависимости от знака температурного коэффициента растворимости повышают или снижают температуру раствора;
- устанавливают в растворе перепад температур, в результате чего в одной области раствора происходит непрерывное растворение вещества, а в другой (зоне роста кристалла) – его непрерывная кристаллизация;
- раствор, находящийся в одном сосуде при некоторой постоянной температуре, непрерывно насыщается, а затем его перекачивают во второй сосуд, в котором содержится затравка и который имеет другую температуру.

Само понятие гидротермального синтеза и особенности конструкционного исполнения гидротермальных реакторов или автоклавов (рисунок 4.8) подразумевают под собой наличие постоянного перепада температур и постоянной конвекции насыщенного раствора между нижней, более высокотемпературной частью автоклава, где происходит растворение вещества до насыщения, и верхней, где раствор оказывается пересыщенным, что приводит к осаждению растворенного вещества [179].



 1 - верхняя часть реактора
 2 - нижняя часть реактора
 3 - нижняя часть реактора в нагревательном элементе

Рисунок 4.8. Типичный реактор для гидротермального синтеза фирмы Separex.

В настоящей работе синтез AM-4 осуществлялся в герметично закрытых автоклавах, помещенных не в нагревательный кожух (когда градиент температур создаётся в результате нагрева только нижней части реактора), а в сушильный шкаф (рисунок 4.9), в результате чего происходило равномерное и постепенное нагревание всех частей автоклава. Градиент температур в нашем случае обеспечивался резким охлаждением автоклава холодной проточной водой по истечению заданного времени синтеза. По всей видимости, такие условия приводят к образованию термодинамически наиболее стабильных фаз: натисита и ситинакита. А, по сути,

случайный удачный синтез АМ-4 происходит при отклонении от этих условий. Поэтому дальнейшие эксперименты по синтезу АМ-4 были направлены именно на регулировку пересыщения посредством создания принудительного перепада температур на протяжении всего синтеза.



Рисунок 4.9. Автоклав в сушильном шкафу.

### 4.2. Синтез АМ-4 с периодичным охлаждением автоклава

### Синтез АМ-4 на основе TiCl<sub>3</sub>

Реакционную смесь для загрузки в автоклав готовили в соответствии с вышеописанной методикой Дадачова. От мольного отношения компонентов смеси  $Na_2O$  :  $SiO_2$  :  $TiO_2$  :  $H_2O$  на основании результатов вышеприведенных исследований было решено сильно не отклоняться, и оно составляло 5.6 : 3.1 : 1 : 123.6. Синтез проходил в автоклаве с внутренним фторопластовым вкладышем объемом 55 мл. Температурный режим и время выдержки выбирали экспериментальным путем, а также ограничениями по максимальной температуре в связи с использованием автоклавов с фторопластовой футеровкой [36; 38].

Автоклав при факторе заполнения F=1.42 помещали в муфельную печь и выдерживали в ней при 230°C и автогенном давлении 28  $\cdot 10^5$  Па в течение 15 ч. Затем автоклав охлаждали до 150°C в течение 2 ч и выдерживали при этой температуре 4 ч, после чего снова нагревали до 230°C и выдерживали ещё 64 ч. Второй раз автоклав охлаждали до 100°C в течение 2.5 часов, и после 4-х часовой выдержки при этой температуре осуществляли третий этап синтеза — нагрев

автоклава в течение 1 ч до 230°С и его последующее резкое охлаждение в проточной воде сразу же после достижения максимальной температуры.

По данным рентгенофазового анализа, на первом этапе трёхступенчатого синтеза AM-4 основной фазой является натисит (паранатисит), Na<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub>. На втором этапе твёрдые продукты синтеза представлены, в основном, ситинакитом, Na<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>(OH)·2H<sub>2</sub>O, который на заключительном этапе синтеза полностью переходит в AM-4. Последний титаносиликат образует плотные розетки (сферокристаллы) пластинчатых индивидов, достигающие 40 мкм в диаметре (рисунок 4.10). Таким образом, при выполнении синтеза по предлагаемой нами методике снова наблюдается обратная последовательность фазообразования по отношению к предполагаемому в работе [107] ряду: AM-1  $\rightarrow$  ETS-4  $\rightarrow$  GTS-1  $\rightarrow$  AM-4  $\rightarrow$  ситинакит  $\rightarrow$  паранатисит.



Рисунок 4.10. Продукты многоступенчатого синтеза АМ-4 [36]

Выход продукта по данной видоизмененной методике составил 3.986 г сферокристаллов АМ-4. Расход составляющих реакционную смесь компонентов при изначальной композиции

(г): TiCl<sub>3</sub> 2.62, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O 11.10, NaOH 3.55 и H<sub>2</sub>O 23.1 составляет: 27.59 % по Na<sub>2</sub>O; 65.81 % по SiO<sub>2</sub> и 99.99 % по TiO<sub>2</sub>. Таким образом, маточный раствор, остающийся после синтеза данного титаносиликата, можно использовать в качестве дополнительного источника натрия и кремния для дальнейших синтезов [**36**].

Основные линии рентгенограммы порошка AM-4 (рисунок 4.10) хорошо индицируются в характерной для этого соединения пространственной группе C2/c моноклинной сингонии со следующими параметрами элементарной ячейки: a = 29.65(7), b = 8.63(2), c = 5.21(1) Å,  $\beta = 89,6(3)^\circ$ , V = 1333.6(5) Å<sup>3</sup>, Z = 4 (см. раздел 1.3).



Рисунок 4.10. Рентгенограмма порошка АМ-4.

Аналогично при трёхстадийном синтезе АМ-4 из смеси на основе TiCl<sub>4</sub> образуется хорошо раскристаллизованный натисит (рисунок 4.11), что также свидетельствует о возможности получения АМ-4, исходя из установленной последовательности фазообразования титаносиликатов: натисит-паранатисит →ситинакит→АМ-4 [107], но в других температурных интервалах.



**Рисунок 4.11.** Натисит, образовавшийся при трёхстадийном синтезе на основе TiCl<sub>4</sub>. Изображение во вторичных электронах.

### Синтез АМ-4 на основе АСОТ

Алгоритм трёхстадийного синтеза AM-4 из смеси на основе трёххлористого титана был распространён на композиции с твердым полупродуктом сернокислотной переработки хибинского титанита ACOT:  $(NH_4)_2 TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$ . Использование этой соли значительно упрощает процесс подготовки реакционной смеси в силу ее хорошей растворимости в воде и легкости обращения по сравнению с TiCl<sub>3</sub> и, особенно с TiCl<sub>4</sub>, относящегося ко второму классу опасности и требующего соблюдения особых норм хранения, транспортировки и использования.

Для этого было проведено два параллельных эксперимента: по методу Дадачова и по разработанному нами методу с дополнительным перепадом температур. В качестве источника титана использовалась техническая соль, полученная из титанита, раствор которой готовили заранее. Для этого 270.27 г АСОТ растворяли в 500 мл дистиллированной воды, после чего раствор дополнительно отфильтровывали для удаления крупных механических примесей. Концентрации Al<sup>3+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, TiO<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в данном растворе составляли, соответственно, 0.91, 31.90, 41.2 и 24.75 г/л. Далее необходимое количество раствора с требуемым содержанием титана при тщательном перемешивании добавляли к щелочному раствору, содержащему Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O и NaOH, что сопровождалось образованием геля молочно-белого цвета. Приготовленную смесь при постоянном перемешивании дополнительно выдерживали в течение 30 мин и далее загружали в автоклав. После проведения трёхступенчатого синтеза по

приведенной в предыдущем разделе схеме, продукты промывали в дистиллированной воде, сушили и изучали методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Исследования показали, что при синтезе по методу Дадачова образуется натисит (в основном) и АМ-4 (рисунок 4.12а), тогда как трёхстадийный синтез формирует монофазный паранатисит (рисунок 4.12б). Полученный результат позволил установить принципиальную возможность синтеза АМ-4 из композиции на основе АСОТ по методу Дадачова, а неудачу в эксперименте по синтезу с многократным изменением температурного режима можно связать с использованием технической соли АСОТ, не прошедшей дополнительную очистку от примесей алюминия [36]. Поэтому на следующем этапе была использована соль АСОТ, предварительно очищенная методом перекристаллизации.

В измененном варианте синтеза к заранее приготовленному на основе Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O и NaOH щелочному раствору при тщательном перемешивании добавляли перекристаллизованную соль ACOT в виде порошка. Все навески составляющих компонентов реакционной смеси брали в соответствии с мольным соотношением Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub>:TiO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O, равным 5.6 : 3.1 : 1 : 130.4. В результате трёхступенчатого гидротермального синтеза на основе этой композиции были получены мелкие перламутровые гранулы монофазного AM-4 (рисунок 4.13) [**36**].



**Рисунок 4.12.** Кристаллы АМ-4 (1), натисита (2) и паранатисита (3), образовавшиеся при гидротермальном синтезе на основе соли АСОТ по схеме Дадачова (а) и автора (б). Изображения во вторичных электронах.



**Рисунок 4.13.** Изображение во вторичных электронах розеток АМ-4, полученных при трёхступенчатом гидротермальном синтезе из перекристаллизованной соли АСОТ.

Поскольку общее время синтеза, а также температурный режим, играют достаточно большое значение при осуществлении процесса в промышленном масштабе, было решено также проанализировать возможность снижения максимально заданной температуры на 30°C и уменьшения времени синтеза с 96 до 24 часов. Таким образом, были проведены два параллельных дополнительных эксперимента при следующих условиях:

- Автоклав при факторе заполнения F=1.42 помещали в сушильный шкаф и выдерживали в нем при 200°С и автогенном давлении 23.5 атм. в течение 2 ч. Затем автоклав охлаждали до 150°С в течение 2 ч и выдерживали при этой температуре 2 ч, после чего снова нагревали до 200°С и выдерживали ещё 15 ч.
- Автоклав охлаждали до 100°С в течение 2.5 часов и после 2-х часовой выдержки при этой температуре осуществляли третий этап синтеза – нагрев автоклава в течение 1 ч до 200°С и его последующее резкое охлаждение в проточной воде сразу же после достижения максимальной температуры.

Анализ полученных соединений показал, что продукты синтеза представлены исключительно иванюкитом-Na-*T* (рисунок 4.14), что говорит о невозможности синтеза AM-4 на данном этапе при столь значительном снижении температуры.



Схема 1 Схема 2 Рисунок 4.14. Агрегаты иванюкита-*T*, полученные в ходе многоступенчатого синтеза по схемам 1 и 2. Изображения во вторичных электронах.

Полученные данные по синтезу АМ-4 позволяют сформулировать второе защищаемое положение: синтез монофазного высококристалличного АМ-4, Na<sub>3</sub>NaTi<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>14</sub>]·2H<sub>2</sub>O, осуществим на основе продуктов сернокислотной переработки титанита (соль ACOT- $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2$ ·H<sub>2</sub>O) и хлорной переработки лопарита (TiCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>) путём трёхступенчатого гидротермального синтеза при 230°C, прерываемого двумя стадиями охлаждения до 150 и 100°C. На первой ступени синтеза доминирует натисит (паранатисит), Na<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub>, на второй – ситинакит, Na<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>13</sub>(OH)·2H<sub>2</sub>O, который на заключительной стадии практически полностью переходит в AM-4 [36; 38; 39].

Представленную выше методику гидротермального синтеза AM-4 на основе перекристаллизованной соли ACOT с применением многоступенчатого цикла нагрева и охлаждения автоклава можно рекомендовать в качестве наиболее подходящего метода для обеспечения стабильного получения монофазного продукта (рисунок 3.15). Технологическое применение метода экономически выгодно, поскольку вместо дорогих реагентов используется полупродукт переработки доступного титанового сырья. Кроме того, маточный раствор от синтеза AM-4 с остаточным содержанием SiO<sub>2</sub> – 206 г/л, Na – 108 г/л и не мешающих процессу [181] (на первых циклах повторного использования маточного раствора) кристаллизации титаносиликата SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> концентрацией 31.9 и 6.85 г/л, соответственно, можно использовать повторно в качестве дополнительного источника натрия и кремния.



**Рисунок 4.15.** Принципиальная технологическая схема получения AM-4 на основе ACOT - полупродукта сернокислотной переработки титанита (перовскита).

### 4.3. Расчет материального потока технологии получения сорбента АМ-4

Целесообразно организовать получение разработанного сорбента (АМ-4) в рамках промышленной установки по производству титанового дубителя из титанитового концентрата по сернокислотной схеме, решение о проектировании которой было принято в 2014 г. [180]. При этом производство сорбента может быть организовано с использованием в качестве сырьевого источника дубителя (аммоний титанил сульфата в моногидратной форме, соль АСОТ), основного продукта, получаемого при реализации технологии. Также можно использовать имеющееся на установке технологическое оборудование (с некоторой его доукомплектацией) и рабочий персонал. Энергетические затраты на реализацию технологии сорбента, по всей вероятности, будут на одном уровне с затратами на основной технологический передел. В связи с отсутствием точных данных по потребности в сорбенте, материальный поток процесса с получением ориентировочных показателей по расходу сырья, реагентов и продукции был рассчитан на 1 т титановой соли АСОТ, полученной при очистке дубителя от примесей методом перекристаллизации. При расчете учитывались расходные коэффициенты сырья и материалов, необходимых для очистки дубителя. Расчет выполнен без учета механических потерь. Выход продукта по отношению к затраченному количеству титанового дубителя составляет 1:1.

Технология получения сорбента включает следующие основные операции:

- 1. Перекристаллизация дубителя (соль ACOT);
- 2. Фильтрация пульпы после перекристаллизации;
- 3. Гидротермальный синтез АМ-4;
- 4. Фильтрация суспензии после синтеза АМ-4;

5. Сушка с получением готового продукта – сорбента (основы для получения еще одного титаносиликатного сорбента SL3).

Прихол				Выхол		
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	
1	Дубитель	1000	1	Пульпа после перекристаллизации		
2	Серная кислота (92,5%)	246		ACOT		
3	Сульфат аммония (на перекристаллизацию и промывку)	660	2		3906	
4	Вода (на растворение и промывку)	2000				
Ито	го:	3906	Итого	):	3906	

Таблица 4.3. Стадия перекристаллизации дубителя.

Приход				Выход			
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг		
1	Пульпа после перекристаллизации дубителя	3906	1	АСОТ перекристаллизованная соль	1000		
			2	Фильтрат после перекристаллизации АСОТ и его промывки	2906		
Итог	ro:	3906	Итого	):	3906		

Таблица 4.4. Стадия фильтрации суспензии после перекристаллизации дубителя.

## Таблица 4.5. Стадия гидротермального синтеза АМ-4.

Приход				Расход			
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование		Кол-во, кг	
1	АСОТ после перекристаллизации	1000		Суспензия поо синтеза	сле		
2	Метасиликат натрия (пятиводный)	1687.12	1			9203.84	
3	Гидроксид натрия	420.52					
4	Вода	6096.2					
Ито	70:	9203.84	Итого	):		9203.84	

### Таблица 4.6. Стадия фильтрации суспензии после синтеза АМ-4.

Приход			Выход			
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	
1	Суспензия	9203.84	1	АМ-4 (влажный)	1219.42	
	-		2	Фильтрат после синтеза АМ-4	8106.73	
Итого: 9203.84		Итого	:	9203.84		

## Таблица 4.7. Стадия сушки АМ-4.

Приход			Расход			
№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	№ п/п	Наименование	Кол-во, кг	
1	AM (prover vi)	1010.40	1	АМ-4 (сухой)	1000	
1	1 AM-4 (влажный) 1		2	Конденсат	219.42	
Итого:		1219.42	Итого	):	1219.42	

№ п/п	Сырье, материалы	Стоимость руб. за 1 кг	Кол-во компонента для синтеза, кг	Затраты на сырье и материалы тыс. руб.
1	Дубитель	35	1000	35.00
2	Метасиликат натрия (пятиводный)	135	1687.12	227.76
3	Гидроксид натрия	130	420.52	54.67
4	Вода	1.5	6096.2	9.14
Итого	):			326.57
Готовый продукт		Ориент. стоимость за 1 кг, руб.	Количество продукта, кг	Сумма от реализации 1 т, руб.
	Сорбент АМ-4	500	1000	500 000

Таблица 4.8. Ориентировочные затраты на сырье и материалы при синтезе 1 т сорбента АМ-4.

Затраты на сырье и материалы для производства 1 т сорбента АМ-4 (из 1 т дубителя) составляют 326.57 тыс. руб., что ниже стоимости других сорбентов для подобных целей (например, «Термоксид-35» - 1 880 тыс. руб.). При ориентировочной стоимости сорбента 500 руб. за 1 кг сумма от реализации готового продукта составит 500 тыс. руб. Разница между затратами и суммой от реализации составляет 173.43 тыс. руб.

Эти данные позволяют сделать вывод о том, что производство нового сорбента должно быть экономически эффективным. При этом ассортимент выпускаемой продукции из титанитового концентрата, а следовательно и объем его переработки будет расширен (см. рис. 1.24).

### 4.4. Получение SL3

Протонирование порошковых образцов АМ-4 проводили при помощи 0.5М соляной кислоты в течение 0.5–3 часов при постоянном перемешивании (рисунок 4.16), что во всех случаях сопровождалось полным переходом АМ-4 в SL3 без потери кристалличности (рисунок 4.17). Процесс контролировали по данным рентгенофазового анализа, который уже через 30 минут обнаруживал только последнюю фазу. Состав АМ-4 и SL3 по данным микрозондового EDS-анализа (таблица 4.9) соответствует следующим формулам:

$$\begin{split} (Na_{3.73}Ca_{0.04})_{\Sigma 3.77}(Ti_{1.97}Fe^{3+}{}_{0.12})_{\Sigma 2.09}(Si_{3.93}Al_{0.06})_{\Sigma 4}O_{13.86}(OH)_{0.14}\cdot 2H_2O-AM-4,\\ (Ti_{2.32}Fe^{3+}{}_{0.04})_{\Sigma 2.36}Si_4O_{11.40}(OH)_{2.60}-SL3. \end{split}$$



Рисунок 4.16. Принципиальная схема получения SL3 из AM-4 [36].



**Рисунок 4.17.** Пластинчатые кристаллы АМ-4 (*a*) и полученного из него SL3 (*б*). Изображения во вторичных электронах.

	AM-4	SL3	SL3:Cs	SL3:Ag
Na <sub>2</sub> O	22.18	_	0.12	_
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.63	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	45.36	55.61	52.42	52.77
CaO	0.38	—	0.10	—
TiO <sub>2</sub>	30.19	42.89	38.50	39.72
FeO	1.26	1.50	1.70	1.80
Ag <sub>2</sub> O	—	_	—	5.71
Cs <sub>2</sub> O	—	—	7.16	—
Σ	100.00	100.00	100.00	100.00
Коэфо	рициенты в формул	е $A_{0-4}B_2T_4X_{14}$ на осн	obe $Si+Al = 4; O+O$	H = 14
Na	3.73	—	0.02	_
Cs	_	_	0.33	_
Ag	_	_	_	0.22
Ca	0.04	—	0.01	_
A	3.77	—	0.36	0.22
Ti	1.97	2.32	2.21	2.26
Fe <sup>3+</sup>	0.12	0.04	0.11	0.11
B	2.09	2.36	2.33	2.37
Si	3.94	4.00	4.00	4.00
Al	0.06	—	_	_
Τ	4.00	4.00	4.00	4.00
0	13.86	11.40	11.52	11.62
OH	0.14	2.60	2.48	2.38
X	14.00	14.00	14.00	14.00

Таблица 4.9. Оценка состава	розеток АМ-	-4, SL3, SL	3:Cs и SL3:Ag.
····· · · · · · · · · · · · · · · · ·		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

Интерпретация данных порошкового рентгеноструктурного анализа SL3 методом Ритвельда подтвердила полную идентичность новообразованной фазы соединению L3, полученному нами при протонировании линтисита. Основные линии рентгенограммы порошка SL3 (рисунок 4.18) индицируются в пространственной группе  $P2_1/c$  (моноклинная сингония), также характерной для K3 и L3 (см. таблицы 3.1 и 3.2). Параметры элементарной ячейки SL3, уточнённые методом Ритвельда: a = 11.900(11), b = 8.730(7), c = 5.196(6) Å,  $\beta = 100.95(7)^\circ$ , V = 530.0(8) Å<sup>3</sup> (R = 8-9 %).



Рисунок 4.18. Рентгенограмма порошка SL3.

Для подтверждения неизменности морфологии агрегатов AM-4 при его переходе в SL3 было проведено сравнение их поверхностных свойств. Удельную поверхность и общий объем пор определяли методом БЭТ по изотермам сорбции/десорбции азота. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу термодесорбции азота (ВЈН-метод), микропористость структуры определяли по зависимости объема адсорбированного азота от толщины пленки адсорбата. Анализ показал (таблица 4.10), что оба продукта относятся к классу материалов с невысоко развитой поверхностью не только по сравнению с одним из современных перспективных сорбентов LHT-9 (324 м<sup>2</sup>/г) [114], но и некоторыми модификациями анатаза (широко применяемого катализатора), площадь удельной поверхности которых превышает 50  $M^2/r$  [182].

Образец	$S_{ m yд.},{ m M}^2/{ m \Gamma}$	$V_{ m nop},{ m cm}^3/{ m r}$	$S_{\text{микропор}}, \text{ M}^2/\Gamma$	$V_{\text{микропор}},  \mathrm{cm}^3/\Gamma$	$D_{\text{средн.}}$ , нм
AM-4	57.93	0.15	3.17	0.0012	9.51
SL3	48.22	0.14	3.42	0.0014	11.59

Таблица 4.10. Свойства поверхности АМ-4 и SL3.

Гистограммы распределения пор по диаметру в обоих продуктах практически идентичны (рисунок 4.19), что также говорит о наследовании соединением SL3 морфологии прекурсора AM-4. Незначительное уменьшение среднего диаметра пор в SL3 связано с уменьшением крупных каналов Na2 и переходом микропористого титаносиликата AM-4 в слоистую форму.



Рисунок 4.19. Распределение пор в АМ-4 и SL3 по диаметру.

Таким образом, кристаллическая структура SL3, полностью подобная структуре L3 и изоморфная таковой K3, составлена из устойчивых электронейтральных наноблоков Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub>, удерживаемых водородными связями, и перспективна для сорбции одновалентных катионов из водных растворов широкого диапазона кислотности–щёлочности и получения функциональных материалов посредством внедрения подходящих катионов в каналы Na1 и межблоковое пространство (см. главу 3). Поскольку все перечисленные преобразования происходят по схеме «монокристалл в монокристалл» без потери кристалличности розеток, имеются все основания рассматривать SL3 в качестве многократно регенерируемой кристаллической матрицы для подвижных катионов щелочных и щелочноземельных элементов

с целью создания новых сорбентов, катализаторов, элементов питания, наноконтейнеров и т. д., в зависимости от природы внедряемого в структуру нового катиона.

# Глава 5. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ SL3 И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ

#### 5.1. Сорбционные свойства SL3

Поскольку эксперименты с L3 и K3, полученных протонированием, соответственно, линтисита и кукисвумита, подтвердили возможность создания новых титаносиликатов лития, цезия и серебра (см. раздел 3.2), а также перспективность использования K/L3:Ag в качестве многократно регенерируемого сорбента иода (см. раздел 3.3), было решено более детально изучить данные процессы и материалы на основе SL3.

По аналогии с природными прототипами, порошок SL3 обрабатывали 0.001 M растворами CsCl+NaOH (Cs — 58.48 мг/л, Na — 11.81 мг/л, pH — 11.38) или AgNO<sub>3</sub> (Ag — 100 мг/л, pH — 6.25) в течение 0.5 - 960 ч при комнатной температуре, с поддержащието раствора) и 12 (для цезийсодержащего раствора) и периодическим перемешиванием. Для каждого времени был поставлен ряд отдельных экспериментов. Отношение жидкой и твёрдой фаз составляло V:m = 15:0.05 (мл/г) в случае серебросодержащего раствора и V:m = 15:0.025 (мл/г) в случае цезийсодержащего раствора. После обработки твёрдую фазу выделяли из суспензии путём центрифугирования в течение 10–15 мин при скорости вращения ротора 2500–2900 об./мин. Полученные продукты промывали трёхкратным объёмом дистиллированной воды и повторно центрифугировали. Сушку промытой твёрдой фазы осуществляли при температуре 70–100°С. Эксперименты с растворами солей серебра проводили в условиях, устраняющих влияние ультрафиолетовых лучей во избежание фотокаталитического восстановления ионов серебра до металла.

По результатам анализа состава растворов до и после их контакта с твердой фазой было установлено, что при взаимодействии SL3 с раствором CsCl+NaOH содержание катионов Cs<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> в растворе изменяется сложным образом: через 7 ч снижается до минимальных значений, затем возрастает в течение следующих 17 ч до несколько меньших, чем в исходном растворе значений, уменьшается на протяжении 312 ч и возрастает в последующие 840 ч (рисунок 5.1). Аналогично, при взаимодействии SL3 с раствором AgNO<sub>3</sub> сначала концентрация Ag<sup>+</sup> снижается (максимальная степень поглощения Ag<sup>+</sup> наблюдается через 24 часа), после чего начинается обратный процесс, подобный наблюдаемому при контактировании SL3 с раствором CsCl+NaOH (см. рисунок 5.1). Иными словами, имеют место затухающие автоколебания состава раствора и сорбента, обусловленные конкуренцией процессов сорбции и десорбции в результате репротонирования:



$$\Box + [\mathrm{TiO}_{5}(\mathrm{OH})]^{7-} \leftrightarrow M^{+} + [\mathrm{TiO}_{6}]^{8-} \leftrightarrow \Box + [\mathrm{TiO}_{5}(\mathrm{OH})]^{7-} \leftrightarrow \dots$$

Рисунок 5.1. Зависимость изменения концентрации элементов Cs, Na и Ag в растворе от времени контакта с SL3 [36]

Результаты электронной микроскопии модифицированных титаносиликатных продуктов SL3:Cs и SL3:Ag подтвердили полное сохранение морфологии розеток и однородное распределение внедренных катионов в объёме кристаллов SL3:M (рисунок 5.2).



**Рисунок 5.2.** Розетки АМ-4 (а), SL3 (б), SL3:Ag (в) и SL3:AgI (г) [**36**]. Изображения во вторичных (*а–в*) и обратнорассеянных электронах (*г*).

По данным микрозондового EDS-анализа (см. таблицу 4.3), состав полученных соединений соответствует следующим формулам:

$$\begin{split} (Cs_{0.33}Na_{0.02}Ca_{0.01})_{\Sigma 0.36}(Ti_{2.21}Fe^{3+}{}_{0.11})_{\Sigma 2.33}Si_4O_{11.52}(OH)_{2.48}\cdot nH_2O-SL3:Cs;\\ Ag_{0.22}(Ti_{2.26}Fe^{3+}{}_{0.11})_{\Sigma 2.37}Si_4O_{11.62}(OH)_{2.38}\cdot nH_2O-SL3:Ag. \end{split}$$

Рентгенофазовый анализ обоих соединений показал (рисунок 5.3), что их кристаллическая структура близка к структуре SL3, а параметр элементарной ячейки *а* незначительно возрос вследствие раздвижения соседних титаносиликатных наноблоков сорбируемыми катионами и молекулами воды. Уточнение кристаллической структуры SL3:Ag методом Ритвельда выявило пространственную группу  $P2_1/c$  и параметры элементарной ячейки: *a* = 11.890(11), *b* = 8.730(7), *c* = 5.194(6) Å,  $\beta$  = 100.93(9)°, *V*= 529.3(8) Å<sup>3</sup> (*R* = 8-9 %).



Рисунок 5.3. Рентгенограммы порошка AM-4, SL3 и SL3:Ag [36].

Полученные результаты в комплексе с аналогичными данными по природным прототипам позволили нам экспериментально установить причину низкой сорбционной активности AM-4 по отношению к ряду катионов в кислых растворах, отмеченную в работах [110; 5; 6], – это конкуренция процессов катионного обмена и протонирования. Учет данного фактора при проведении экспериментов в средах с диапазоном 6 < pH < 12 позволил достичь значительного улучшения сорбционных свойств SL3 в отношении катионов Cs<sup>+</sup> по сравнению с AM-4 (таблица 5.1).

	[110]	Наши данные		
Состав раствора	CsCl	CsCl+	NaOH	
Концентрация раствора	0.001 M	0.00	01 M	
pH	10	1	2	
Сорбент	AM-4	SI	L3	
Масса сорбента, г	0.1	0.025		
Объем раствора, мл	20	15		
Температура, °С	25	25		
Время контакта фаз, ч	24	7	24	
Элемент	Cs	Cs		
Активность иона Cs <sup>+</sup>	$9.7 \cdot 10^{-4}$	95.	$10^{-4}$	
α, (моль/л)	2.7 10	9.5 10		
Ионная сила раствора, $\mu$	0.001	0.002		
Кd (мл/г)	12	41171	1368	
теоретическое Kd (мл/г)	_	10293 342		

Таблица 5.1. Сорбционные свойства АМ-4 и SL3 в отношении катионов Cs<sup>+</sup>.

\* значение теоретического Кd (мл/г) приведено с учетом разницы массы навесок.

После того, как нами было установлено, что наиболее полное извлечение катионов  $Cs^+$  и Na<sup>+</sup> при взаимодействии SL3 с раствором CsCl + NaOH происходит через 7 часов, а присутствие посторонних катионов (в данном случае натрия) не замедляет процесс, а лишь увеличивает скорость извлечения  $Cs^+$  из раствора, было решено провести дополнительные эксперименты для получения данных по сорбции щелочных катионов на SL3 из смешанных растворов. Основной целью данных экспериментов было изучить влияние других щелочных и щелочноземельных катионов на степень извлечения цезия, а также установить селективность сорбента по отношению к данному катиону в смешанных растворах.

Для этого исходный материал обрабатывали 0.001 М растворами NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, RbCl, CsCl, а также их смешанными растворами, в течение 7 ч при комнатной температуре с поддержанием pH среды в диапазоне от 6 до 12 и периодическим перемешиванием в течение 2 минут через каждые 0.5 часа. Отношение жидкой и твёрдой фаз составляло V:m = 20:0.02 мл/г. После обработки твёрдую фазу выделяли из суспензии путём центрифугирования в течение 10– 15 мин при скорости вращения ротора 2500–2900 об./мин. Полученные продукты промывали трёхкратным объёмом дистиллированной воды и повторно центрифугировали. Сушку промытой твёрдой фазы осуществляли при температуре 70–100°С.

Анализ полученных данных показал, что SL3 обладает прямо противоположными AM-4 свойствами, в частности, SL3 практически не извлекает ионы Sr<sup>2+</sup> из раствора его соли, в то время как AM-4 по отношению к данному катиону проявляет повышенную

селективность. Подобно K3, SL3 преимущественно извлекает из раствора те катионы, размеры которых соответствуют диаметру пор его структуры. Согласно модели сольватированного иона в растворе ион связывает определенное число молекул растворителя в дискретные координационные области ближнего и дальнего окружения [183]. Таким образом, причиной рассматриваемой селективности может являться различие величин радиусов адсорбируемых ионов, их зарядов и оболочек из дипольных молекул воды [184]. Поэтому, в случае SL3 можно наблюдать более высокое значение K<sub>d</sub> по отношению к катионам Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, нежели Ba<sup>2+</sup> или Sr<sup>2+</sup> (таблица 5.2).

Эксперименты с использованием смешанных щелочных растворов данных элементов показали, что степень извлечения  $Ca^{2+}$  можно повысить за счет увеличения ионной силы раствора и подавления активности ионов металла (таблица 5.3). Аналогично, регулируя ионную силу раствора за счет добавления тех или иных катионов, удалось добиться увеличения степени извлечения  $Cs^+$  (таблица 5.4, рисунок 5.4).

Таблица 5.2. Сорбционные свойства SL3 и	з отношении $M^{-}-M^{2+}$ п	ри <i>V:m</i> = 20:0.02 мл/г
---	------------------------------	------------------------------

	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	$\mathbf{K}^+$	$Rb^+$	$Cs^+$	Ba <sup>2+</sup>	$\mathrm{Sr}^{2+}$
Раствор	Ca(OH) <sub>2</sub>	NaOH	KOH	RbCl	CsCl	BaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>
α, моль/л	$2.43 \cdot 10^{-3}$	9.64·10 <sup>-3</sup>	9.64·10 <sup>-3</sup>	$9.64 \cdot 10^{-3}$	9.64·10 <sup>-3</sup>	$2.42 \cdot 10^{-3}$	$2.42 \cdot 10^{-3}$
μ	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.003
К <sub>d</sub> , мл/г	13921	1400	894.6	254.1	217.8	89.41	—

**Таблица 5.3.** Сорбционные свойства SL3 в растворе Ca(OH)<sub>2</sub>+NaOH+KOH при V:m = 20:0.02 мл/г

Катион	Ca <sup>2+</sup>	$Na^+$	$\mathbf{K}^+$
α, моль/л	$4.2 \cdot 10^{-4}$	9.28·10 <sup>-4</sup>	9.25.10-4
μ		0.004	
К <sub>d</sub> , мл/г	$13 \cdot 10^{6}$	1471.35	574.13

Таблица 5.4. Сс	рбционные свойства .	SL3 в Cs-содержан	цих растворах при	V:m = 20:0.02  мл/г
-----------------	----------------------	-------------------	-------------------	---------------------

					1 1	
Раствор	CsCl+NaOH		CsCl+KOH		CsCl+Ca(OH) <sub>2</sub>	
Катион	Cs <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	$Cs^+$	K <sup>+</sup>	$Cs^+$	Ca <sup>2+</sup>
α, моль/л	9.5·10 <sup>-4</sup>	9.5·10 <sup>-4</sup>	9.5·10 <sup>-4</sup>	9.5·10 <sup>-4</sup>	9.45·10 <sup>-4</sup>	$4.53 \cdot 10^{-4}$
μ	0.002		0.002		0.0	)03
К <sub>d</sub> , мл/г	511.81	993.32	515.79	256.36	616.46	1115.35



**Рисунок 5.4.** Сорбционные свойства SL3 в отношении Cs<sup>+</sup> в зависимости от ионной силы раствора.

Важно, что изменение ионной силы щелочного раствора также способствует улучшению сорбционных свойств SL3 по отношению к катионам  $Sr^{2+}$  (таблица 5.5), т. е. повышенная селективность SL3 по отношению к катионам  $Ca^{2+}$ , а также  $Na^+$  и  $K^+$  не препятствует сорбции  $Cs^+$  и  $Sr^{2+}$ , а наоборот способствует их извлечению. Однако, как и в случае с AM-4 [110], кальций является одним из главных конкурирующих с данными катионами элементом и при сорбции на SL3.

**Таблица 5.5.** Сорбционные свойства SL3 в растворе Ca(OH)<sub>2</sub>+NaOH+KOH+CsCl+SrCl<sub>2</sub> при *V:m* = 20:0.02 мл/г

	Ca <sup>2+</sup>	$Na^+$	$\mathbf{K}^+$	$\mathrm{Sr}^{2+}$	$Cs^+$
α, моль/л	$3.78 \cdot 10^{-4}$	9.02·10 <sup>-4</sup>	9.00·10 <sup>-4</sup>	$7.00 \cdot 10^{-4}$	8.98·10 <sup>-4</sup>
μ			0.01		
К <sub>d</sub> , мл/г	1568	1389.8	134.9	785.24	326

По результатам данных исследований можно сделать вывод о том, что катионы щелочных металлов в случае с SL3 будут способствовать улучшению сорбции катионов  $Cs^+$  и  $Sr^{2+}$ , что является немаловажным свойством, определяющим перспективу применения сорбента для извлечения радионуклидов <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr из ЖРО, где для большинства известных сорбентов наблюдается обратный эффект.
### 5.2. Очистка ЖРО и кубовых остатков при помощи SL3

Сорбционные характеристики SL3 в отношении <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr были определены нами на примере сорбции микроколичеств указанных радионуклидов из модельных растворов. Эксперименты проводили в статических условиях путем перемешивания навески воздушно-сухого сорбента с массой 0.100 г с 20 см<sup>3</sup> раствора (Т: Ж) = 1:200 в течение 48 часов. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность радионуклидов. Значение коэффициента распределения (*K<sub>d</sub>*) соответствующего радионуклида рассчитывали по формуле:

$$K_{\rm d} = \frac{A_{\rm 0} - A_{\rm p}}{A_{\rm p}} \times \frac{V_{\rm p}}{m_{\rm c}}$$

где,  $A_0$ ,  $A_p$  –удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате, соответственно, Бк/дм<sup>3</sup>;  $V_p$  – объем жидкой фазы, см<sup>3</sup>;  $m_c$  – масса сорбента, г. Удельную активность <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», г. Москва).

При сорбции <sup>137</sup>Cs использовали раствор NaNO<sub>3</sub> (1.0 моль/дм<sup>3</sup> pH=6.0) и модельный раствор кубового остатка АЭС с реактором типа РБМК (г/дм<sup>3</sup>: NaNO<sub>3</sub> – 298; KNO<sub>3</sub> – 14.1; NaOH – 4.0, pH=13.0). Перед началом экспериментов в растворы вносили метку радионуклида <sup>137</sup>Cs в количестве около  $10^5$  Бк/дм<sup>3</sup>. Для получения сравнительных характеристик для SL3 в аналогичных условиях проводили сорбцию <sup>137</sup>Cs на иванюките, и сферогранулированном неорганическом сорбенте марки Термоксид-35 на основе ферроцианида никеля и гидроксида циркония, TУ 6200-305-12342266-98. Полученные результаты (таблица 5.6) показали, что при сорбции цезия из нейтральных растворов нитрата натрия и из щелочного модельного раствора кубового остатка АЭС РБМК SL3 по своей селективности практически не уступает термоксиду-35 и синтетическому иванюкиту [29]).

	$K_{d}^{137}$ Cs, см <sup>3</sup> /г в растворе:					
	1.0М NaNO <sub>3</sub> Кубовый остаток АЭС Р					
SL3	$3.9 \times 10^4$	$2.3 \times 10^{3}$				
Иванюкит	$1.9 \times 10^4$	$1.7 \times 10^{3}$				
Термоксид-35	$8.1 \times 10^4$	$8.2 \times 10^{3}$				

**Таблица 5.6.** Значения коэффициента распределения (K<sub>d</sub>) <sup>137</sup>Cs на различных сорбентах

При моделировании сорбции <sup>90</sup>Sr из морской воды был использован раствор следующего состава (г/дм<sup>3</sup>): Na<sup>+</sup>–10.29; K<sup>+</sup>– 0.38; Mg<sup>2+</sup> – 1.23; Ca<sup>2+</sup>– 0.39; Sr<sup>2+</sup>– 0.0074; CI<sup>–</sup> 18.51; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – 2.59; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>– 0.123; Br<sup>-</sup>– 0.064; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 0.024 (pH=7.5). Перед началом экспериментов в раствор вносили индикаторные количества радионуклида <sup>90</sup>Sr в количестве около  $10^5$  Бк/дм<sup>3</sup> и выдерживали в течение 3 суток при комнатной температуре для достижения равновесия между стабильными и радиоактивными формами стронция. Для получения сравнительных характеристик для SL3 в аналогичных условиях проводили сорбцию <sup>90</sup>Sr на иванюките, МДМ и СРМ-Sr.

Полученные результаты (таблица 5.7) показали, что при сорбции <sup>90</sup>Sr из морской воды SL3 близок по своей селективности к иванюкиту, но значительно уступает сорбционно-реагентному материалу CPM-Sr на основе барита.

**Таблица 5.7.** Значения коэффициента распределения (K<sub>d</sub>) <sup>90</sup>Sr на различных сорбентах при сорбции из морской воды

Сорбент	SL3	Иванюкит	МДМ	CPM-Sr
$K_d$ <sup>90</sup> Sr, cm <sup>3</sup> / $\Gamma$	29±2	61±3	590±30	6400±330

В целом, исследования показали, что SL3 обладает удовлетворительными сорбционно-селективными характеристиками по отношению к радионуклидам <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr и может рассматриваться в качестве эффективного сорбента для извлечения радионуклидов цезия и стронция из растворов сложного солевого состава.

Одним из важнейших преимуществ титанатных и титаносиликатных сорбентов по сравнению со всеми прочими является возможность получения чрезвычайно устойчивой титанатной керамики, сложенной рутилом, таусонитом, пирохлором, голландитом и сложным титанатом со структурой лейцита (±кристобалит) при отжиге продуктов сорбции при температурах порядка 1000 °C [29, 37; 53]. В этом плане SL3:Cs не является исключением, что предопределяет возможность его использования как в последовательных, так и в параллельных с другими титансодержащими сорбентами схемах очистки ЖРО.

Для изучения закономерностей изменения SL3:Cs при нагревании по аналогии с иванюкитом [37] и LHT-9 был выбран интервал температур от 25 до 1100 °C. В ходе анализа образцы растирались в фарфоровой ступке до состояния пудры, которая наносилась тонким слоем на платиновую подложку. Терморентгенографический анализ образцов проводили на дифрактометре Rigaku Ultima IV при следующих параметрах:

геометрия на отражение, напряжение 40 кВ, сила тока 30 мА, шаг измерений 100°С. Анализ полученных терморентгенограмм (рисунок 5.5) показывает, что SL3:Cs устойчив до 500°С а затем переходит в рентгеноаморфное титаносиликатное стекло. При температуре порядка 900°С из него кристаллизуется титаносиликат со структурой лейцита, (Cs<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>13</sub>), который при 1100 °С переходит в смесь рутила, кристобалита. Отметим, что лейцитоподобный титаносиликат является основным локализатором цезия и в титанатной керамике на основе иванюкита [29], поэтому при изготовлении керамических таблеток для долговременной локализации <sup>137</sup>Cs следует ограничить нагревание температурой 1000 °С.



Рисунок 5.5. Терморентгенограммы SL3:Cs. L – титаносиликат со структурой лейцита, C – кристобалит, R – рутил, Pt – платина.

Особое значение в этой связи имеет разработанная при непосредственном участии автора технология прямой переработки ЖРО любого состава в титанатную керамику СИНРОК-типа (рисунок 5.6) при помощи SL3, иванюкита и LHT-9, представленная на 8ой интернациональной выставке-конференции «АтомЭко-2015» (Москва, 9-11 ноября 2015 г.).



**Рисунок 5.6.** Разработанная с участием автора принципиальная технология переработки ЖРО в титанатную керамику СИНРОК-типа.

## 5.3. Сорбция иода на SL3:Ag

Результаты экспериментов с K3:Ag позволили установить хорошие перспективы применения его синтетического аналога для извлечения иода из водных растворов (см. раздел 3.3). Последний был получен на основе SL3 посредством четырехчасовой обработки 0.001 M раствором AgNO<sub>3</sub> (Ag – 123 мг/л), при постоянном перемешивании и комнатной температуре. Отношение жидкой и твердой фаз составляло V:m = 30:0.1 мл/г. Полученный продукт отделяли от жидкой фазы посредством вакуумного фильтрования и трехкратно на фильтре промывали дистиллированной водой. Промытый SL3:Ag сушили при 70°C, очищали от остатков фильтра и взвешивали для дальнейших исследований.

По результатам анализа содержания серебра в фильтратах, а также твердой фазе было установлено, что из исходного раствора извлекается до 59.7 % Ag, из которых 9.5 % переходят в промывные воды. СОЕ титаносиликата по отношению к Ag и соответствующий K<sub>d</sub> составляют 22.086 мг/г и 443.7 мл/г (см. рисунок 5.1). Содержание извлеченного из раствора Ag в твердой фазе составляет 1.8 %, что придает изначально белому порошку SL3 характерный бледно-серый цвет.

Полученные таким способом порошки SL3:Ag помещали в 0.01 M раствор KI (K – 0.61 г/л; I – 1.07 г/л) на 3.5 часа при постоянном перемешивании, затем снова промывали дистилированной водой и высушивали при комнатной температуре. Отношение жидкой и твердой фаз составляло V:m = 50:0.06 мл/г. Ввиду трудоемкости анализа содержания ионов иода при помощи масс-спектрометрии, его содержание в фильтратах определяли фотометрическим методом с чувствительностью 0.5 мкг иода в 25 мл по методике определения иона Г после окисления до I<sub>2</sub> [185]. Цвет сорбента в ходе реакции изменяется с серого на жёлтый, что характерно для соединения AgI.

При взаимодействии SL3:Ag с раствором KI катионы Ag<sup>+</sup> диффундируют к поверхности твёрдой фазы, где образуют мельчайшие кристаллы AgI (см. рисунок 5.2г), подобно тому, как это происходило в ходе экспериментов с K3:Ag (см. рисунок 3.16). Степень извлечения иода составила 97.6 % при 2%-ом его удалении в результате многократного промывания порошка дистиллированной водой. COE SL3:Ag по отношению к иоду и K<sub>d</sub> в данных условиях составляют 915 мг/г и  $1.6 \cdot 10^4$  мл/г, соответственно.

Анализ состава растворов показал, что при контакте SL3:Ag с KI часть серебра (4.8 %) переходит в раствор, и что соединение наряду с иодом сорбирует катионы калия. Степень извлечения калия из исходного раствора составила 99.7 % при незначительном (0.12%) его удалении в результате многократного промывания порошка

дистиллированной водой. СОЕ (SL3:Ag) по отношению к калию в данных условиях составляет 524 мг/г.

Последним этапом была регенерация SL3:AgI до исходного состояния SL3. Для этого порошок массой 0.0158 г обрабатывали 50 мл концентрированного раствора HNO<sub>3</sub> (15.81 М) в течение 1.5 часов. После обработки кислотой твёрдую фазу отделяли от жидкой, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. О полноте регенерации материала судили по содержанию Ag в фильтрате. В результате было установлено, что сорбент удалось отмыть от AgI лишь на 14.81 %, однако увеличение времени обработки образца в кислой среде увеличивает этот показатель в два раза. Остаётся отметить, что даже в столь кислой среде SL3 возвращается к своему изначальному состоянию без потери кристалличности и целостности розеток, что позволяет рассматривать его в качестве многократно регенерируемого сорбента.

С целью изучения влияния процесса десорбции сорбированных катионов из структуры SL3 на дальнейшие сорбционные свойства SL3, а также определения количества возможных циклов сорбции/десорбции, исходный титаносиликат сначала обрабатывали 0.015 М раствором  $Ca(OH)_2$  в течение 4 часов при постоянном перемешивании и комнатной температуре. После обработки твердую фазу отделяли от жидкой посредством вакуумной фильтрации. Сорбент промывали на фильтре трехкратным по отношению к исходному раствору объёмом дистиллированной воды. После этого порошок сушили в сушильном шкафу при 70°С. Сухой образец тщательно отделяли от остатков фильтра и взвешивали для соблюдения значения отношения жидкой и твердой фаз для каждого эксперимента (V:m = 1:1).

Образовавшийся SL3:Са подвергали десорбции посредством обработки образца 20 мл 0.5 М раствора HCl при постоянном перемешивании и комнатной температуре в течение 3 часов. После обработки сорбента кислотой его снова отделяли от жидкой фазы, промывали, сушили, очищали от фильтра и проводили контрольное взвешивание. Далее все операции повторяли вновь. Всего было проведено два цикла сорбции/десорбции, а с учетом протонирования AM-4 при получении SL3 – пять трансформаций по схеме «монокристалл в монокристалл». По результатам анализа состава растворов до и после их контакта с образцами SL3 было установлено, что сорбционные свойства SL3 не ухудшаются. Так, при проведении первого цикла сорбции/десорбции степень извлечения Са равнялась 13.65 %, а при проведении второго цикла – 14.68%. Морфология и кристалличность образцов также полностью сохраняются.

# 5.4. Использование SL3 для селективной сорбции серебра из электролита при производстве катодной меди

Как правило, большинство металлургических предприятий стремятся к извлечению дорогих и доступных элементов. Однако систематическое снижение содержания цветных металлов в рудном сырье, уменьшение мировых запасов последнего и повышение затрат на его переработку, заставляет переходить к комплексной переработке промежуточных продуктов, максимальному извлечению полезных компонентов из первичного сырья, а также росту производства цветных металлов из вторичного сырья. Существующая проблема получения чистой от вредных примесей катодной меди при электролитическом рафинировании первичной и, особенно, вторичной меди, является одним из ярких примеров технологий, нуждающихся в одновременной переработке исходного материла и побочных отходов. Дело в том, что примесь серебра в меди приводит к резкому снижению ее электропроводности и отрицательно влияет на механические свойства. Все это в свою очередь часто приводит к дополнительной переработке бракованной катодной меди, что связано с дополнительными затратами и, главное, нанесением дополнительного вреда окружающей среде [186].

Поскольку SL3 способен извлекать катионы  $Ag^+$  из растворов его солей и, что немаловажно, устойчив в кислой среде, он может быть рассмотрен в качестве потенциального сорбента для очистки от серебра электролита, образующегося при электролитическом рафинировании меди. При получении катодной меди примеси благородных металлов, содержащиеся в рафинируемой меди, переходят в шлам или в раствор. Электролитическое рафинирование вторичной меди проводится в тех же условиях, что и первичной, и принципиально от него не отличается. Рафинированная катодная медь, полученная таким способом, не отличается по качеству от катодной меди, извлечённой из руд, и соответствует марке M0 с содержанием Cu не менее 99.9 % [186]. Поэтому содержание примесей даже в значительно малых концентрациях может быть критично.

Целью электролитического рафинирования является получение чистой высококачественной меди, а также шлама, содержащего Cu, Pb, Sb, Sn, Au и Ag. Для этого осуществляют растворение анодов из черновой меди действием постоянного тока в растворе серной кислоты, и одновременно осаждают из раствора чистую медь на катоде. Вместе с медью при растворении анода в электролит переходят и растворимые в ней примеси, включая серебро. Чтобы избежать накопления серебра в электролите и осадить его в шлам, в электролит добавляют NaCl (галит), который вступает в реакцию с сернокислым серебром по схеме:  $Ag_2SO_4 + 2NaCl \rightarrow 2AgCl + Na_2SO_4.$ 

Однако избыток хлора в электролите вызывает образование на катоде длинных игл меди, которые провоцируют короткие замыкания. Поэтому содержание хлора в электролите должно быть ниже 0.05 г/л, в результате чего контроль поведения Ag только за счет ионов Cl<sup>-</sup> оказывается достаточно сложной задачей.

Кроме того, серебро частично теряется при электролизе, попадая в катодную медь [186], причём с повышением плотности тока потери серебра увеличиваются. Серебро переходит в катодную медь в результате разряда его ионов, а также вследствие катафоретического переноса его мелкодисперсных частиц, «запутывающихся» между усами меди. С повышением температуры раствора количество переходящего в катодную медь серебра увеличивается [186]. В результате, изменение температуры или плотности тока также не является хорошим способом для контроля поведения серебра, поскольку это оказывает значительное влияние на заданное регламентом качество конечного продукта.

Для исследования возможности использования SL3 в качестве селективного сорбента серебра из электролита, образующегося при производстве катодной меди, были проведены эксперименты с модельными растворами, имитирующими состав электролита комбината «Североникель» (г. Мончегорск): Ni<sup>2+</sup> – 19.87 г/л; Cu<sup>2+</sup> – 15.38 г/л; Fe<sup>2+</sup> – 1.57 г/л; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - 151.46 г/л; Cl<sup>-</sup> - 0.02г/л и Ag<sup>+</sup> – 4.98 мг/л, pH раствора <1. Для экспериментов, помимо SL3, были также использованы синтезированные нами микропористые титаносиликаты AM-4 и ETS-4. Предварительные эксперименты по определению наиболее подходящего сорбента для извлечения Ag из модельного раствора проводили при постоянном перемешивании в течение 2.5 часа при температуре 25–50 °C. Отношение жидкой и твёрдой фаз составляло *V:m* = 50:0.05 мл/г. После обработки твердую фазу отделяли от раствора вакуумным фильтрованием и трехкратно промывали на фильтре небольшими порциями дистиллированной воды. Сушку промытой твёрдой фазы осуществляли при температуре 70 °C.

После определения остаточного содержания катионов в фильтрате рассчитывались степень поглощения элемента (в %), СОЕ сорбента (мг/г), а также коэффициент распределения между жидкой и твердой фазой *K*<sub>d</sub> по формуле:

 $K_d = ((C_0 - C_e)/C_e) \cdot (V/m),$ 

где  $C_0$  – исходная концентрация элемента в растворе (мг/л);  $C_e$  – равновесная концентрация элемента в растворе (мг/л); V – объем раствора (мл); m – масса сорбента (г). Результаты представлены в таблицах 5.8–5.10.

	Температура	Концентрация ионов						
	°C	Ni, г/л	Си, г/л	Fe, г/л	Ад, мг/л	SO4 <sup>2-</sup> , г/л	Cl <sup>-</sup> , г/л	
Исходный	і раствор	19.87	15.38	1.57	4.981	151.46	0.017	
AM-4	25	19.77	15.33	1.273	0.352			
SL3	25	19.06	15.20	1.292	0.0399			
ETS-4	25	19.08	15.26	1.262	0.214			
AM-4	50	19.77	15.39	1.268	0.158			
SL3	50	19.60	15.40	1.262	0.244			
ETS-4	50	19.84	15.38	1.241	0.498			

**Таблица 5.8.** Состав модельного раствора до и после 2.5-часового взаимодействия с различными сорбентами.

**Таблица 5.9.** Степень извлечения элементов сорбентом из модельного раствора после 2.5 часовой обработки образцов (без поправки на количество элементов в промывных водах)

	Температура	Степень извлечения элемента, %					
	°C	Ni	Cu	Fe	Ag		
AM-4	25	0.5	0.33	18.92	92.93		
AM-4	50	0.5	0	19.24	96.83		
SL3	25	4.08	1.17	17.71	99.20		
SL3	50	1.36	0	19.62	95.10		
ETS-4	25	4.0	0.78	19.62	95.70		
ETS-4	50	0.15	0	20.96	90.00		

Таблица 5.10. Значения К<sub>d</sub> применяемых сорбентов для каждого элемента

Confour	Температура	Значение K <sub>d</sub> , мл/г					
Сороент	°C	Ni	Cu	Fe	Ag		
AM-4	25	5.1	3.3	233.3	$13 \cdot 10^{3}$		
AM-4	50	5.1	-	238.2	$30.10^{3}$		
SL3	25	42.5	11.84	215.2	$12 \cdot 10^4$		
SL3	50	13.8	-	244.1	$19.10^{3}$		
ETS-4	25	41.4	7.9	244.1	$22 \cdot 10^3$		
ETS-4	50	1.5	-	265.1	$9.10^{3}$		

Примечание. Значения концентраций Cu и Ni находятся в пределах погрешности метода.

Анализ состава растворов показал, что Ni, Cu и Fe в незначительной степени извлекаются всеми использованными сорбентами, а наилучший результат по извлечению Ag продемонстрировал образец SL3 в случае обработки раствора при 25°C (рисунок 5.7). Ни в одном случае SL3 своей морфологии не изменил (рисунок 5.8), что позволяет использовать его вновь и вновь после декатионизации в растворе азотной кислоты. СОЕ SL3 по серебру составила 4.94 мг/г при практически его полном извлечении из модельного раствора. Интересен также тот факт, что на поверхности розеток SL3:Ag,

претерпевших обработку модельным раствором электролита, иногда образуются кристаллы AgCl (см. рисунок 5.7), что свидетельствует о возможной сорбции ионов Cl<sup>-</sup> из раствора на SL3:Ag.



Рисунок 5.7. Сорбция различных элементов на АМ-4, SL3 и ETS-4 при 25 и 50 °C.



**Рисунок 5.8.** Изображение розеток SL3:Ag, образовавшихся при обработке SL3 модельным раствором, в обратнорассеянных электронах. Белые точки – кристаллы AgCl.

На следующем этапе образец SL3 был обработан тем же самым модельным раствором в течение 4 часов при температуре 25°С. Анализ состава остаточного раствора

и сорбента показал, что в этом случае Си и Ni совсем не сорбировались на SL3 (таблица 5.11). С учётом серебра, остающегося в промывных водах, реальное извлечение серебра составило 88 %. Для полного извлечения этого элемента из раствора достаточно увеличить навеску сорбента. Меньшее значение теоретического количества Ag в SL3:Ag по сравнению с действительно остающимся в осадке может быть связано с его поверхностной сорбцией [187]. Также при увеличении времени контакта фаз, повидимому, происходит перераспределение части сорбированных ионов Fe и их замещение ионами Ag, что подтверждают изменения COE и K<sub>d</sub> железа по сравнению с предыдущим экспериментом (ср. таблицы 5.10 и 5.11).

Показатель	Fe	Ag
COE, мг/г	10	4.3
К <sub>d</sub> , мл/г	32.9	$12 \cdot 10^4$
т (извлеченного элемента), мг	2.5	0.25
<i>m</i> (в промывных водах), мг	2.2	0.03
Расчетное значение содержания элемента в SL3: <i>M</i> , мг	0.28	0.22
Реальное содержание элемента в SL3: <i>M</i> , мг	0.23 +/-0.002	0.23 +/- 0.002

Таблица 5.11. Характеристика сорбционных свойств SL3 при 25 °С

Примечание. Значение СОЕ дано с учётом содержания элементов в промывных водах

Для перепроверки данного предположения нами были проведены эксперименты по изучению процесса извлечения катионов Cu, Ni, Fe и Ag в зависимости от времени контакта фаз. Для этого порошок обрабатывали модельным раствором при соотношении жидкой и твёрдой фаз V:m = 40:0.05 мл/г и остальных ранее выбранных условий. По истечению заданного времени отбирали аликвоту раствора объемом 5 мл. После этого аликвоту дополнительно разбавляли в 4 раза, перемешивали, дополнительно отделяли от возможных (плохо заметных глазу) мелкодисперсных остатков твердой фазы посредством центрифугирования и анализировали содержание катионов (таблица 5.12). Несмотря на постоянное уменьшение соотношения V:m, вызванное отбором контрольной аликвоты, можно, тем не менее, говорить о снижении извлечения Ag со временем (рисунок 5.9). Сорбция ионов Ni и Cu в конце выбранного интервала времени отсутствовала, в Fe уменьшилась на фоне увеличения извлечения Ag. Что позволяет рекомендовать SL3 в качестве перспективного сорбента для селективной очистки раствора медного электролита от нежелательных примесей серебра.

Модифицированный серебром SL3 таким образом необходимо дополнительно исследовать в дальнейшем на предмет возможности его использования в качестве: 1) сорбента для серебра из подобных растворов до достижения полного насыщения материала; 2) материала для сорбции иода; 3) серебросодержащего продукта из которого

возможно дальнейшее удаление, концентрирование в растворе и осаждение серебра как отдельного полезного компонента.

Таблица	5.12.	Степень	извлечения	элементов	(%)	в зависимости	ОТ	времени	контакта
SL3 с мод	ельным	и растворо	эм электрол	ита					

Время, мин	10	20	30	60	90	120
Ni	8.94	8.94	15.05	12.63	9.81	0
Cu	10.01	14.69	16.78	15.73	11.57	0
Fe	23.57	23.57	28.66	28.66	28.66	19.75
Ag	91.97	92.77	92.77	92.77	93.78	97.6



**Рисунок 5.9.** Зависимость степени извлечения элементов из модельного раствора от времени его контакта с SL3.

## 5.5. Фотокаталитические свойства SL3, SL3:Ag и SL3:Cs

Фотокаталитические процессы в последние годы находят все более широкое промышленное применение для разложения вредных органических соединений,

преобразование солнечной энергии в химическую и электрическую, создания сенсоров и устройств нанофотоники, ускорения процессов органического синтеза и других целей. При этом, наиболее распространённым гетерогенным фотокатализатором является анатаз, что связано с его высокой фотокаталитической активностью, высокой химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности [188].

Однако фотокатализ с использованием анатаза имеет ряд существенных недостатков. Так, ширина запрещенной зоны в анатазе составляет 3.0-3.2 эВ, а поглощение света лежит в УФ-области спектра, поэтому эффективность работы фотокатализаторов на его основе характеризуется малой чувствительностью к видимому свету и составляет менее 10 %. Также наблюдается недостаточно высокий квантовый выход фотопревращения, низкая скорость фотокаталитических реакций [189], низкая удельная поверхность, а также малая адсорбционная способность TiO<sub>2</sub>. Ввиду данных причин поиск новых перспективных соединений, способных работать в видимой области света является актуальной задачей современного материаловедения [15]. Поскольку большинство исследований посвящено изучению фотокаталитических процессов с участием коммерческого катализатора TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (Германия), активность которого часто принимается за эталонную, было решено провести поисковые исследования свойств SL3 и ряда других синтезированных автором титаносиликатов на их пригодность для целей фотокаталитической химии.

Для исследования был выбраны следующие титаносиликты: AM-4, SL3, SL3:Ag, SL3:Cs, ETS-4, ситинакит с примесью иванюкита и ETS-4, иванюкит-Na, декатионизированный иванюкит, рутил с небольшой примесью ETS-4 и TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (70-85% анатаза и 15-30% рутила). Эксперименты по фотокаталитической активности проводились по описанной в работах [190; 191] методике обесцвечивания ферроина, хорошо зарекомендовавшей себя при оценке фотокаталитических свойств TiO<sub>2</sub> и ETS-10.

Фотокаталитическую активность (ФКА) указанных титаносиликатов определяли в видимой части света при  $\lambda$ =546 нм с использованием ярко-красного раствора ферроина. Для этого суспензию, содержащую 0.01 или 0.2 г испытуемого вещества и 15 мл ферроина с концентрацией о-фенантролина 190 мг/л, выдерживали во встряхиваемых стеклянных пробирках при дневном освещении в течение 3 часов. После чего осадок удаляли центрифугированием и трёхкратно измеряли в центрифугатах остаточную концентрацию офенантролина (интенсивность окраски) спектрофотометрически по интенсивности максимума поглощения при  $\lambda$ =546 нм.

121

Эффективность разрушения индикатора *E* (%) как меру ФКА, рассчитывали по уравнению:

$$E = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100\%,$$

где  $C_0$  и C – начальное и остаточное содержание о-фенантролина в растворе.

Эксперименты показали (таблица 5.13), что наибольшей фотокаталитической активностью обладает смесь ситинакита, ETS-4 и иванюкита, а также иванюкит, AM-4 и ETS-4. Активность остальных образцов подобна активности образца сравнения – анатазу фирмы «Degussa». Этот результат, в первую очередь, обусловлен микропористым строением кристаллической структуры титаносиликатов по сравнению с компактной структурой TiO<sub>2</sub> (рисунок 5.10), а также более развитой поверхностью их агрегатов. Так удельная площадь поверхности анатаза – 55 м<sup>2</sup>/г [189], SL3 – 48.22 м<sup>2</sup>/г; AM-4 – 57.93 м<sup>2</sup>/г (наши данные); иванюкита-Na – 156.92 м<sup>2</sup>/г [80].

	Навеска, г	<i>E</i> , %	Конценрация красителя, мг/л
	0.01	6.32	178
ПО <sub>2</sub> (ругил)	0.2	5.79	179
	0.01	8.95	173
E15-4	0.2	18.95	154
AM-4	0.01	12.11	167
Cumurany LETS 4 - upowary	0.01	15.79	160
Ситинакит +ЕТS-4+ иванюкит	0.2	68.72	60
Hannahar Na	0.01	11.05	169
иванюкит-та	0.2	42.63	109
Иванюкит-Н	0.2	7.89	175
SL3	0.01	5.26	180
SL3:Ag	0.01	5.26	180
SL3:CsNa	0.01	5.79	179
Deguade P25	0.01	5.79	179
Degussa P23	0.2	4.74	181

Таблица 5.13. Эффективность разрушения ферроина титаносиликатами и TiO<sub>2</sub>.



**Рисунок 5.10.** Зависимость фотоактивности от пористости кристаллического каркаса. Синие октаэдры – TiO<sub>6</sub>, жёлтые тетраэдры – SiO<sub>4</sub>.

Таким образом, можно заключить, что AM-4 является перспективными материалами для фотокаталитического разложения органических соединений, содержащихся в производственных стоках. Изучение фотокаталитических свойств AM-4 и SL3 целесообразно продолжить, поскольку, в отличие от анатаза, они способны работать в видимой области спектра.

В целом же, изучение функциональных свойств SL3 позволяет нам выдвинуть третье защищаемое положение: в кислой среде АМ-4 быстро (0.5–3 ч) трансформируется в слоистый титаносиликат SL3, кристаллическая структура которого ИЗ электронейтральных наноблоков  $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ , составлена удерживаемых водородными связями. Соединение SL3 селективно извлекает одновалентные катионы из водных растворов, что позволяет использовать его для извлечения серебра из электролизных продуктов медно-никелевого производства и <sup>137</sup>Сs из жидких радиоактивных отходов и кубовых остатков РБМК-реакторов. Как сам SL3, так и его серебросодержащая форма SL3:Ад обладает фотокаталитическими свойствами и является перспективным многократно регенерируемым сорбентом для иммобилизации радиоактивных форм иода [192;38].

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

По результатам проведенной работы сделаны следующие основные выводы, дополняющие защищаемые положения:

1. Изучение функциональных свойств, рассмотренных в работе минералов, позволило сделать выводы об удачном сочетании каркасными гетерополиэдрическими соединениями свойств, присущих цеолитным материалам (ионный обмен, катализ), и их высокой устойчивости к воздействию радиации, температуры и агрессивных сред.

2. Изучение кристаллических структур синтетических микро- и (мезо)пористых титаносиликатов затруднено из-за малых размеров получаемых кристаллитов, дефектности их структуры и загрязнения побочными продуктами. Исследование состава, структуры, свойств и условий образования в природе редких минералов значительно упрощают разработку условий синтеза их аналогов и определение направлений модифицирования и использования, что убедительно показано на примерах синтезированных AM-4 и SL3. Именно поэтому были подробно изучены свойства природных прототипов, их кристаллическая структура и оценены условия образования в природе.

3. Впервые установлено, что структура титаносиликатов из групп линтисита и тундрита при протонировании обратимо трансформируется по схеме «монокристалл в монокристалл», что позволяет создавать новые титаносиликаты с изменяющимися свойствами.

4. Разработана и защищена патентом РФ схема трёхступенчатого синтеза монофазного AM-4,  $Na_3NaTi_2[Si_4O_{14}] \cdot 2H_2O$ , из продуктов переработки доступного титанового сырья – лопаритового и титанитового концентратов.

5. Установлено, что в кислой среде АМ-4 трансформируется в слоистый титаносиликат SL3, что ранее оставалось не ясным исходя из проанализированных литературных источников.

6. Установлено, что SL3 является селективным сорбентом для серебра и <sup>137</sup>Cs из ЖРО.

7. В поисковых исследованиях показано, что серебросодержащая форма SL3:Ag обладает фотокаталитическими свойствами и может быть предложена в качестве перспективного регенерируемого сорбента для иммобилизации радиоактивных форм иода.

# СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

## Статьи

- Бритвин С.Н., Герасимова Л.Г., Иванюк Г.Ю., Калашникова Г.О., Кржижановская М.Г., Кривовичев С.В., Марарица В.Ф., Николаев А.И., Огинова О.А., Пантелеев В.Н., Хандобин В.А., Яковенчук В.Н., Яничева Н.Ю. Применение титансодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа SYNROC // Химическая технология. 2015. № 4. С. 229–238.
- Калашникова Г.О., Селиванова Е.А., Пахомовский Я.А., Житова Е.С., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Николаев А.И. Получение новых функциональных материалов методом самосборки титаносиликатных наноблоков Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub> // Перспективные материалы. 2015. № 10. С. 64–72.
- 3. **Калашникова Г.О.**, Яничева Н.Ю. Новые функциональные материалы на основе синтетических аналогов иванюкита и кукисвумита // Вестник КНЦ РАН. 2014. № 4(19). С. 66–71.
- Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Ya.A., Selivanova E.A., Zhitova E.A., Kalashnikova G.O., Zolotarev A.A., Mikhailova J.A., Kadyrova G.I. Kihlmanite-(Ce), Ce<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>[SiO<sub>4</sub>](HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O), a new rare earth mineral from a pegmatite of the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine. 2014. Vol. 78(3). P. 483–496.

#### Статьи в сборниках трудов и материалов конференций

- Кулакова Г.О. Поведение декатионизированного кукисвумита в щелочных растворах // Материалы научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2011. С. 66-68.
- Кулакова Г.О. Превращения декатионизированного кукисвумита в солевых растворах в зависимости от pH среды // Материалы научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2012. С.54-58.
- Кулакова Г.О., Селиванова Е.А., Чернятьева А.П., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Иванюк Г.Ю. Титаносиликатный наноконструктор на основе протонированного кукисвумита // Труды IX Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты: K&M, 2012. С. 340-343.
- 4. **Калашникова Г.О.,** Селиванова Е.А., Чернятьева. А.П., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Иванюк Г.Ю. Новый каркасный титаносиликат серебра на

основе протонированного кукисвумита и перспективы его использования в радиохимических технологиях // Труды X Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты: K&M, 2013. С. 247-250.

- 5. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В., Пахомовский Я.А. Селиванова Е.А., Житова Е.С., Михайлова Ю.А., Калашникова Г.О. Карбанато-титаносиликаты ряда тундрит-(Се) – чильманит – (Се) из щелочного пегматита в фенитизированных амфиболитах г. Чильмана // Труды Х Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты: К&M, 2013. С. 226-228.
- 6. Калашникова Г.О. Титаносиликатный наноконструктор на основе декатионизированного кукисвумита как перспективный материал для целей современного материаловедения // «Нанотехнология в теории и практике». Материалы всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием. Казань, 22 мая 2013 г.С. 86-88.
- Калашникова Г.О. Селиванова Е.А., Чернятьева А.П., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В. Перспективы получения новых материалов путем обратимой трансформации титаносиликатов по схеме «монокристалл – в монокристалл» // «Новые подходы в химической технологии минерального сырья». Материалы 2-ой Российской конференции с международным участием. Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г. / Ред. Член-корр. Николаев А.И, к.т.н. Маслова М.В. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2013. С.132-134.
- Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Yu., Zhitova E.S., Pachomovsky Ya.A., Selivanova E.A., Kalashnikova G.O. Heterophyllosilicates of the tundrite – (Ce)-kihlmanite-(Ce)- series // Minerals as advanced materials III, International workshop Kirovsk, 25-29.06.2013. KSC RAS Print, Apatity, 2013. P. 15-17.
- Kalashnikova G.O., Selivanova E.A., Yakovenchuk V.N., Pachomovsky Ya., Chernyat'eva A.P., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Yu. Titanosilicate nanopuzzle based on single-crystal-to-single-crystal transformation of kukisvumite → Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub> // Minerals as advanced materials III, International workshop Kirovsk, 25-29.06.2013. KSC RAS Print, Apatity, 2013. P. 45–48.
- 10. Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Калашникова Г.О., Яничева Н.Ю., Селиванова Е.А., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю. Титаносиликатные функциональные материалы из продуктов переработки Кольского сырья // Рациональное недропользование. Сборник научных трудов / под ред. С. Е. Гавришева. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. Гос. Техн. Ун-та им. Г.И. Носова, 2014. - 300 с.

- 11. Калашникова Г.О., Чернятьева А.П., Яничева Н.Ю. Новый способ получения титаносиликатов с функциональными свойствами // «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Материалы научно-технической конференции. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2015. С. 40-44.
- 12. Калашникова Г.О., Житова Е.С., Ганичева Я.Ю. Новые регенерируемые сорбенты цеолитного типа на основе продуктов переработки сырья Кольского полуострова // «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Тезисы 7-ой Всероссийской Цеолитной конференции. г. Звенигород, 2015. С. 117-118.
- 13. Калашникова Г.О., Житова Е.С., Ганичева Я.Ю. Синтез новых полифункциональных материалов по принципу наноконструктора // «Полифункциональные химические материалы и технологии». Материалы Международной научной конференции 21-22 мая, г. Томск, 2015 г. Том 2. С. 104 106.
- 14. Калашникова Г.О., Селиванова Е.А., Яковенчук В.Н., Житова Е.С., Ганичева Я.Ю., Пахомовский Я.А., Савченко Е.Э., Базай А.В., Елизарова И.Р., Дрогобужская С.В., Герасимова Л.Г., Иванюк Г.Ю., Николаев А.И. Способ получения новых материалов с прогнозируемыми свойствами посредством самосборки титаносиликатных наноблоков // Труды XII Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты: K&M, 2015. С. 268-271.
- 15. Kalashnikova G.O. Titanosilicate nanopuzzle as the novel way for obtaining new recyclable functional materials // 6<sup>th</sup> Germany-Russian Travelling seminar TS-2015 «Physics and Chemistry of Nanomaterials PCnano-2015», Berlin, 30.09.15– 11.10.15. Abstracts of participants. P. 5.
- 16. Ганичева Я.Ю., Калашникова Г.О., Яничева Н.Ю. Перспективы использования титанового сырья Кольского полуострова для синтеза микропористых титаносиликатов // «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Материалы научно-технической конференции. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2015. С. 21-24.
- 17. Калашникова Г.О., Житова Е.С. Синтез аналога линтисита из продуктов переработки Кольского сырья и перспективы его применения в качестве функционального материала // Сборник тезисов Всероссийской научно-практической молодежной конференции «Современные исследования в геологии», Санкт-Петербург, 25-27 марта 2016 г. С. 26 – 27.
- 18. Ганичева Я.Ю., Калашникова Г.О., Яничева Н.Ю. Новые функциональные материалы из продуктов переработки титанового сырья Кольских месторождений // Сборник

тезисов Всероссийской научно-практической молодежной конференции «Современные исследования в геологии», Санкт-Петербург, 25-27 марта 2016 г. С. 20-21.

## Патенты

- Патент РФ 2567314. МПК С01G 23/00, С01В 37/00, 33/20. Способ получения кристаллического титаносиликата / Г.О. Калашникова, А.И. Николаев, Л.Г. Герасимова, Е.А. Селиванова, В.Н. Яковенчук, Г.Ю. Иванюк, Я.А. Пахомовский, С.В. Кривовичев. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН, Кольский научный центр РАН.-2014114241/05; заявл. 10.04.2014; опубл. 10.11.2015, БИ № 31.
- Патент РФ 2568699. МПК В01Ј 20/02, С01В 33/20. Способ получения натрийсодержащего титаносиликата / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, Е.С. Щукина, М.В. Маслова, Н.Ю. Яничева, Г.О. Калашникова, В.Б. Петров, Ю.Г. Быченя. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН. – 2014126038/05; заявл. 26.06.2014; опубл. 20.11.2015, БИ № 32.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krivovichev S.V. Nanotubes in minerals and mineral-related systems // Minerals as advanced materials I. Springer, 2008. P. 179–191.

2. Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Zhitova E.S. Natural double layered hydroxides: structure, chemistry, and information storage capacity // Minerals as advanced materials II. Springer, 2012. P. 87–102.

3. Николаев А.И., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Селиванова Е.А., Спиридонова Д.В., Коноплёва Н.Г. Нанопористые титаносиликаты: кристаллохимия, условия локализации в щелочных массивах и перспективы синтеза // Вестник Кольского научного центра РАН. 2010. № 3. С. 51–62.

4. Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate  $M_2Ti_2O_3SiO_4 \cdot nH_2O$  (M=H, Na) // Reactive & Functional Polymers. 2000. Vol. 43. P. 85-95.

5. Al-Attar L., Dyer A., Harjulab R. Uptake of radionuclides on microporous and layered ion exchange materials // J. Mater. Chem., 2003, Vol. 13, P. 2963–2968.

6. Al-Attar L., Dyer A., Paajanenb A., Harjulab R. Purification of nuclear wastes by novel inorganic ion exchangers // J. Mater. Chem., 2003, Vol. 13., P. 2969–2974.

7. Moller T., Harjula R., Lehto Ju. Ion exchange of <sup>85</sup>Sr, <sup>134</sup>Cs and <sup>57</sup>Co in sodium titanosilicate and the effect of crystallinity on selectivity // Separation and Purification Technology, 2002. Vol. 28, P. 13-23.

Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E. A., Pakhomovsky Ya. A., Korchak Yu. A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A., Krivovichev S.V. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite–Na-C, ivanyukite–K, and ivanyukite–Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // American Mineralogist. 2009. Vol. 94. P. 1450 – 1458.

9. Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Selivanova E.A., Ivanyuk G.Yu. Microporous titanosilicates of the lintisite-kukisvumite group and their transformation in acidic solutions // Minerals as Advanced Materials II (Ed. S.V.Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2012. P. 229–238.

 Kuznicki S.M. Preparation of small-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites // Patent US4939939. - 1990. 11. Zecchina A., Otero A. C., Palomino G. T., Geobaldo F., Lamberti C., Spoto G., Bordiga S. The vibrational spectroscopy of H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO and NO adsorbed on the titanosilicate molecular sieve ETS-10 //Phys. Chem. Chem. Phys, 1999. 1. P. 1649-1657.

12. Anson A., Lin C.C.H., Kuznicki T.M., Kuznicki S.M. Separation of ethylene/ethane mixtures by adsorption on small-pored titanosilicate molecular sieves // Chemical engineering science. 2012. Vol. 65. P. 807-811.

13. Lopes C.B., Otero M., Coimbra J., Pereira E., Rocha J., Lin Z., Duarte A. Removal of low concentration  $Hg^{2+}$  from natural waters by microporous and layered titanosilicates // Microporous and Mesoporous Materials, 2007, Vol. 103. P. 325–332

14. Холдеева О.А., Трухан Н.Н. Мезопористые титан-силикаты как катализаторы процессов жидкофазного селективного окисления органических соединений // Успехи химии, № 75 (5), 2006, С. 460 – 483.

15. Федорова М. П. Высокодисперсные бикомпонентные фотокатализаторы на основе диоксида титана // Автореферат диссертаци на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Томск. – 2009.

16. Baker R.T.K., Murrell L.L. Novel materials in heterogeneous catalysis // ACS Symposium Series. - V. 437. - American Chemical Society. - Washington. - 1990. – 361 P.

17. Siling M.I., Laricheva T.N. Titanium compounds as catalysts for esterification and transesterification // Russian Chemical Reviews. - 1996. - V. 65. - P. 279-286.

 Corma A., Melo F.V., Mendioroz S., Fierro J.L.G. (Eds.) 12th International Congress on Catalysis // Studies in Surface Science and Catalysis. - Elsevier. - V. 130A. - 1998. - 2114 P.

19. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // Chemical Reviews. - 2007. - V. 107. - P. 2891-2959.

20. Степанов А.Ю., Сотникова Л.В., Владимиров А.А., Дягилев Д.В., Ларичев Т.А., Пугачев М.В., Титов Ф.В. Синтез и исследование фотокаталитических свойств материалов на основе TiO<sub>2</sub> // Вестник КемГУ 2013 №2(54) Т.1. С. 249 – 255.

21. Urbano Diaz, Avelino C. Layered zeolitic materials: an approach to designing versatile functional solids // Dalton Trans., 2014, Vol. 43., P.10292-10316.

22. Ferraris G. Heterophyllosilicates, a potential source of nanolayers for material science // Minerals as Advanced Materials I (Ed. S.V.Krivovichev). Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2008. P. 157-163.

23. Ponta O., Simon S. Nanostructured titanosilicate microspheres with gallium and lanthanum based nanocrystals // New Applications of nanomaterials, 2013, Vol. 22. P.153 – 169.
24. Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A. Where Are New Minerals Hiding? The Main Features of Rare Mineral Localization Within Alkaline Massifs // Minerals as

Advanced Materials II (Ed. S.V. Krivovichev). Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2012. P. 13-24.

Khomyakov A.P. Mineralogy of hyperagpaitic alkaline rocks. Clarendon Press, Oxford,
 1995.

26. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. М.: Земля, 1999. 326 с.

27. Селиванова Е.А. Обменные процессы и эвалюция титаносиликатов в Хибинском и Ловозерском щелочных массивах // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. – Санкт-Петербург. – 2012.

28. Pérez-Carvajal J., Lalueza P., Casado C., Téllez C., Coronas J. Layered titanosilicates JDF-L1 and AM-4 for biocide applications // Applied Clay Science. 2012. Vol. 56. P. 30-35.

29. Бритвин С.Н., Герасимова Л.Г., Иванюк Г.Ю., Калашникова Г.О., Кржижановская М.Г., Кривовичев С.В., Марарица В.Ф., Николаев А.И., Огинова О.А., Пантелеев В.Н., Хандобин В.А., Яковенчук В.Н., Яничева Н.Ю. Применение титансодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей консервацией радионуклидов в титанатных керамиках типа SYNROC // Химическая технология. 2015. № 4. С. 229–238.

30. Хомяков А.П., Полежаева Л.И., Мерлино С., Пазеро М. Линтисит Na<sub>3</sub>LiTi<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>14</sub>·H<sub>2</sub>O – новый минерал // Записки ВМО. 1990. №3. С. 76-79

31. Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Богданова А.Н. Кукисвумит – новый минерал из щелочных пегматитов Хибинского массива (Кольский полуостров) // Минералогический журнал. 1991, № 13. С. 63–67.

32. Yakovenchuk V. N., Ivanyuk G.Yu., Krivovichev S. V., Pakhomovsky Y. A., Selivanova E. A., Korchak J. A., Men'shikov Yu. P., Drogobuzhskaya S.V., Zalkind O. A. Eliseevite,  $Na_{1.5}Li[Ti_2Si_4O_{12.5}(OH)_{1.5}]$ •2H<sub>2</sub>O, a new microporous titanosilicate from the Lovozero massif (Kola Peninsula, Russia). American Mineralogist, 2011. - Vol.96. P.1624-1629.

33. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky et al. Punkaruaivite,  $LiTi_2[Si_4O_{11}(OH)](OH)_2 \cdot H_2O$ , a new mineral species from hydrothermal assemblages, Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola peninsula, Russia // Can. Mineral. 2010. Vol. 48. P. 41–50 34. Dadachov M. S., Rocha O., Ferreira A., Lin Z., Anderson M. W. Ab initio structure determination of layered sodium titanium silicate containing edge-sharing titanate chains (AM-4) Na<sub>3</sub>(Na,H)Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]·2.2H<sub>2</sub>O // Chem. Commun., 1997. P. 2371-2372

35. Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Ya.A., Selivanova E.A., Zhitova E.A., Kalashnikova G.O., Zolotarev A.A., Mikhailova J.A., Kadyrova G.I. Kihlmanite-(Ce),  $Ce_2TiO_2[SiO_4](HCO_3)_2(H_2O)$ , a new rare earth mineral from a pegmatite of the

Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia // Mineralogical Magazine, April 2014, Vol. 78(3), pp. 483-496.

36. Калашникова Г.О., Селиванова Е.А., Пахомовский Я.А., Житова Е.С., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Николаев А.И. Получение новых функциональных материалов методом самосборки титаносиликатных наноблоков Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub> // Перспективные материалы. 2015. № 10. С. 64–72.

 Калашникова Г.О., Яничева Н.Ю. Новые функциональные материалы на основе синтетических аналогов иванюкита и кукисвумита // Вестник КНЦ РАН. 2014. № 4(19). С. 66–71.

38. Патент РФ 2567314. МПК С01G 23/00, С01В 37/00, 33/20. Способ получения кристаллического титаносиликата / Калашникова Г.О., Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Селиванова Е.А., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Кривовичев С.В. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН, Кольский научный центр РАН.-2014114241/05; заявл. 10.04.2014; опубл. 10.11.2015, БИ № 31.

39. Патент РФ 2568699. МПК В01Ј 20/02, С01В 33/20. Способ получения натрийсодержащего титаносиликата / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Щукина Е.С., Маслова М.В., Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О., Петров В.Б., Быченя Ю.Г. Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол.науч. центра РАН. – 2014126038/05; заявл. 26.06.2014; опубл. 20.11.2015, БИ № 32.

40. Кулакова Г.О. Превращения декатионизированного кукисвумита в солевых растворах в зависимости от pH среды // «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Материалы научно-технической конференции. Апатиты, 11-13 апреля 2012 г. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2012. С.54-58.

41. Кулакова Г.О. Поведение декатионизированного кукисвумита в щелочных растворах // Материалы научно-технической конференции «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» Апатиты, 27-28 апреля 2011 г. (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева). Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2011. С. 66-68.

42. Кулакова Г.О., Селеванова Е.А., Чернятьева А.П., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Иванюк Г.Ю. Титаносиликатный наноконструктор на основе протонированного кукисвумита // Труды IX Всероссийской Ферсмановской научной сессии, посвященной 60-летию Геологического института КНЦ РАН. Апатиты, 1-4 апреля 2012 г. Апатиты: К&M, 2012. С. 340-343.

43. Калашникова Г.О., Селеванова Е.А., Чернятьева А.П., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Иванюк Г. Ю. Новый каркасный титаносиликат серебра на основе протонированного кукисвумита и перспективы его использования в радиохимических технологиях // Труды Х Всероссийской Ферсмановской научной сессии, посвященной 150-летию со дня рождения акад. В.И.Вернадского Апатиты, 7-10 апреля 2013 г. Апатиты: К&M, 2013. С. 247-250.

44. Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В., Пахомовский Я.А. Селиванова Е.А., Житова Е.С., Михайлова Ю.А., Калашникова Г.О. Карбанато-титаносиликаты ряда тундрит-(Се) – чильманит – (Се) из щелочного пегматита в фенитизированных амфиболитах г. Чильмана / // Труды Х Всероссийской Ферсмановской научной сессии, посвященной 150-летию со дня рождения акад. В.И.Вернадского Апатиты, 7-10 апреля 2013 г. Апатиты: К&M, 2013. С. 226-228.

45. Калашникова Г.О. Титаносиликатный наноконструктор на основе декатионизированного кукисвумита как перспективный материал для целей современного материаловедения // «Нанотехнология в теории и практике». Материалы всероссийской научной Интернет-конференции с международным участием. Казань, 22 мая 2013 г. С. 86-88.

46. Калашникова Г.О., Селиванова Е.А., Чернятьева А.П., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Иванюк Г.Ю., Кривовичев С.В. Перспективы получения новых материалов путем обратимой трансформации титаносиликатов по схеме «монокристалл – в монокристалл» // Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Материалы 2-ой Российской конференции с международным участием. Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г. / Ред. Член-корр. Николаев А.И, к.т.н. Маслова М.В. – Апатиты: Изд-во КНЦ РАН, 2013. С.132-134.

47. Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Yu., Zhitova E.S., Pachomovsky Ya. A., Selivanova E.A., Kalashnikova G.O. Heterophyllosilicates of the tundrite – (Ce)-kihlmanite-(Ce)- series // Minerals as advanced materials III, International workshop Kirovsk, 25-29.06.2013. KSC RAS Print, Apatity, 2013. P. 15-17.

48. Kalashnikova G.O., Selivanova E.A., Yakovenchuk V.N., Pachomovsky Ya., Chernyat'eva A.P., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Yu. Titanosilicate nanopuzzle based on singlecrystal-to-single-crystal transformation of kukisvumite  $\rightarrow$  Ti<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>4</sub> / // Minerals as advanced materials III, International workshop Kirovsk, 25-29.06.2013. KSC RAS Print, Apatity, 2013. P. 45–48.

49. Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Калашникова Г.О., Яничева Н.Ю., Селиванова Е.А., Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Николаев А.И. Титаносиликатные функциональные материалы из продуктов переработки Кольского сырья // Рациональное недропользование. Сборник научных трудов / под ред. С. Е. Гавришева. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. Гос. Техн. Ун-та им. Г.И. Носова, 2014. - 300 с.

50. Калашникова Г.О., Чернятьева А.П., Яничева Н.Ю. Новый способ получения титаносиликатов с функциональными свойствами // «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Материалы научно-технической конференции. Апатиты, 16-18 апреля 2015 г. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2015. С. 40-44.

51. Калашникова Г.О., Житова Е.С., Ганичева Я.Ю. Новые регенерируемые сорбенты цеолитного типа на основе продуктов переработки сырья Кольского полуострова // «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы». Тезисы 7-ой Всероссийской Цеолитной конференции. 16 – 18 июня. 2015 г. г. Звенигород. С. 117-118.

52. Г.О., Житова E.C., Калашникова Ганичева Я.Ю. Синтез новых полифункциональных материалов наноконструктора // по принципу «Полифункциональные химические материалы И технологии». Материалы Международной научной конфренции 21-22 мая 2015 г. Том 2. С. 104 – 106.

53. Ганичева Я.Ю. Калашникова Г.О., Яничева Н.Ю. Перспективы использования титанового сырья Кольского полуострова для синтеза микропористых титаносиликатов // «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Материалы научно-технической конференции. Апатиты, 16-18 апреля 2015 г. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2015. С. 21-24.

54. Калашникова Г.О., Селиванова Е.А., Яковенчук В.Н., Житова Е.С., Ганичева Я.Ю., Пахомовский Я.А., Савченко Е.Э., Базай А.В., Елизарова И.Р., Дрогобужская С.В., Герасимова Л.Г., Иванюк Г.Ю., Николаев А.И. Способ получения новых материалов с прогнозируемыми свойствами посредством самосборки титаносиликатных наноблоков / // Труды XII Всероссийской Ферсмановской научной сессии, посвященной 80-летию со дня рождения акад. РАН Ф.П.Митрофанова, Апатиты, 6-7 апреля 2015 г. Апатиты: К&М, 2015. С. 268-271.

55. Kalashnikova G.O. Titanosilicate nanopuzzle as the novel way for obtaining new recyclable functional materials //  $6^{th}$  Germany-Russian Travelling seminar TS-2015 «Physics and Chemistry of Nanomaterials PCnano-2015», Berlin, 30.09.15–11.10.15. Abstracts of participants. P. 5.

56. Калашникова Г.О., Житова Е.С. Синтез аналога линтисита из продуктов переработки Кольского сырья и перспективы его применения в качестве функционального

материала // Сборник тезисов Всероссийской научно-практической молодежной конференции «Современные исследования в геологии», Санкт-Петербург, 25-27 марта 2016 г. С. 26 – 27.

57. Ганичева Я.Ю., Калашникова Г.О., Яничева Н.Ю. Новые функциональные материалы из продуктов переработки титанового сырья Кольских месторождений / // Сборник тезисов Всероссийской научно-практической молодежной конференции «Современные исследования в геологии», Санкт-Петербург, 25-27 марта 2016 г. С. 20-21.

58. Ганичева Я.Ю., Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О. Перспективные области применения титаносиликатных материалов, разработанных в КНЦ РАН // «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Материалы научно-технической конференции. Апатиты, 20-22 апреля 2016 г. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2016. (в печати).

 Жабрев В.А., Калинников В.Т., Марголин В.И., Николаев А.И., Тупик В.А. Физикохимические процессы синтезананоразмерных объектов – СПб.: Изд-во «ЭЛМОР», 2012.
 328 с.

60. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова.- М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 456 С.

61. Тартаковский В.А., Алдошин С.М. Химия в XXI веке. Взгляд в будущее // Вестник Российской Академии наук, № 3. Т. 79, 2009. С.229-237.

62. Xu-Feng Luo, Cheng-Hsien Yang, You-Yu Peng, Nen-Wen Pu, Ming-Der Ger, Chien-Te Hsieh, Jeng-Kuei Chang. Graphene nanosheets, carbon nanotubes, graphite, and activated carbon as anode materials for sodium-ion batteries // Journal of Materials Chemistry A, 2015. Vol. 3. P. 10320-10326

63. Yamashita H., Ichihashi Y., Anpo M., Louis C., et. al. Photocatalytic decomposition of NO at 275 K on titanium oxides included Y-zeolite cavities: the structure and role of the active sites // JPhys Chem 100: 16041-16044. 1996.

64. Burappa K., Masahira Yoshimura. Handbook of hydrothermal technology. A technology for crystal growth and materials processing. Published in the United States of America by Noyes Publications / William Andrew Publishing, LLC. 2001. 891 pages.

65. Farnaz M., James A. Sawada, Steven M. Kuznicki. Comparative adsorption study of EVS-10 and ETS-10 // Microporous and Mesoporous materials. 2015. Vol. 204. P. 43-49.

66. Philippou A., Anderson M. Structural investigation of ETS-4 // Zeolites. 1996. Vol. 16. Issues 2-3. P. 98 – 107.

67. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. Rock-forming minerals // Monograph. London: 1997.

68. Becerro A. I., Mantovani M., Escudero A. Hydrothermal synthesis of kalsinite: A simple and economical method // Journal of the American Ceramic Society. 2009. Vol. 92. P. 2204-2206.

69. Иванюк Г.Ю., Горяинов П.М., Пахомовский Я.А., Коноплёва Н.Г., Яковенчук В. Н., Базай А.В., Калашников А.О. Самоорганизация рудных комплексов. Синергетические принципы прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых. М.: ГЕОКАРТ-ГЕОС, 2009. 392 с.

 Самсонова Н.С., Донаков В.И. Кальсилит из Мурунского щелочного массива (Вост. Сибирь) // Записки ВМО, 1968. Т. 87. № 3. С. 291- 300.

71. Yagi K., Kikuchi T., Kakuta H. Thermal decomposition of pectolite and its hydrothermal synthesis // Journal of the Faculty of Science, Hokkaido University. Series 4, Geology and mineralogy. 1968. Vol. 14. Issue 2. P. 123 – 134.

72. Ferreira P., Ferreira A., Rocha J., Soares M.R. Synthesis and structural characterization of zirconium silicates // Chem. Mater., 2001. Vol. 13 (2). P. 355-363.

73. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита.-М.: Изд. «Мир», 1976. -783 с.

74. Currie K., Zaleski E. The relative stability of elpidite and vlasovite: a P-T indicator for peralkaline rocks // Canadian Mineralogist. 1985. Vol. 23. P. 577-582.

75. Хомяков А.П. Паракелдышит – новый минерал // ДАН, 1977. Т. 237. № 3. С. 703 – 705.

76. Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Маслова М.В. Синтез каркасных нанопористых титаносиликатов из минеральных отходов и их уникальные свойства // Тезисы докладов IV Международной конференции Российского химического общества имени Д. И. Менделеева «Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуков». 2012. С. 132-133.

77. Jale S.R., Ojo A., Fitch F. R. Synthesis of microporous zirconosillicates containing  $ZrO_6$  octahedra and SiO<sub>4</sub> tetrahedra // Chem. Commun. 1999. P. 411-412.

78. Lin Zh, Rocha J., Branda<sup>o</sup> P. et al. Synthesis and Structural Characterization of Microporous Umbite, Penkvilksite, and Other Titanosilicates // J. Phys. Chem. 1997. Vol. 101.
P. 7114-7120.

79. Ghobarkar H., Schaft O. Zeolite synthesis by simulation of their natural formation conditions: from macroscopic to nanosized crystals // Journal of Solid State Chemistry. 2003. Vol. 173. Issue 1. P. 27 - 31.

80. Яничева Н.Ю., Калашникова Г.О. Синтетический иванюкит – перспективный ионообменный материал // Вестник МГТУ, 2014, Т. 17, № 1, С. 106 – 111.

Kuznicki S.M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. U.S. Patent No.
 4853202. 1989.

82. Nikolaev A.I., Gerasimova L.G., Maslova M.V., Spiridonova D.V., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu. Synthesis and properties of nano-porous titanosilicates. // J.International Scientific Publication, 2012, Vol.6. Part 2 – P. 18-26.

83. Robson H., Lillerud K.P. Verified syntheses of zeolitic materials.- Elsiver.-2001. P. 265.

84. Frost R.L., Martens W., Williams P.A., Kloprogge J.T. Raman and infrared spectroscopic study of the vivianite-group phosphates vivianite, barcite and bobierrite // Mineralogical Magazine, 2002. Vol. 66. № 6. P. 1063 – 1073.

85. Frost R.L., Weier M.L., Martens W., Kloprogge J. Th., Ding Zh. Dehydration of synthetic and natural vivianite // Thermochimica Acta, 2003, Vol. 401, Issue 2. P. 121-130.

86. Жданов С.П., Егорова Е.Н. Химия цеолитов. Л.: Наука, 1968. – 158 с.

87. Калашникова Г.О. Получение нанофибрового полежаеваита при воздействии фторид-ионов на бурбанкит // «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий». Материалы научно-технической конференции. Апатиты, 10-12 апреля 2013 г. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН, 2013. С. 29-33.

 Yakovenchuk V.N., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya.A., Spiridonova D.V., Kasikov A.G., Ivanyuk G. Yu. Ivanyukite-group minerals: crystal structure and cation exchange properties // Minerals as advanced materials II. Springer, 2012. P. 205–213.
 Иванюк Г.Ю., Яковенчук В.Н., Горяинов П.М., Коноплёва Н.Г., Пахомовский Я.А., Кривовичев С.В. Природный минералогический автоклав // Геология и полезные ископаемые Кольского полуострова. Т.2. Полезные ископаемые, минералогия, петрология, геофизика. Апатиты: Изд. МУП «Полиграф», 2002. С. 91 -103.

90. Яковенчук В. Н., Кривовичев С. В., Иванюк Г. Ю. Микропористые и наноструктурные минералы как прототипы для создания перспективных сорбентов, ионообменников, молекулярных сит, катализаторов и нелинейно-оптических материалов // Север промышленный. 2009. №10. С. 36–38.

91. Щербина М.А., Чвалун С.Н., Пономаренко С.А., Ковалючук М.В. Современные подходы к исследованию тонких пленок и монослоев: ренгеновская рефлектометрия, расеяние в скользящих углах отражения и метод стоячих рентгеновских волн // Успехи химии, 2014., Т. 83. №12, С. 1091 – 1119.

92. Britvin S.N., Lotnyk A., Kienle L., Krivovichev S.V., Depmeier W. Layered hydrazinium titanate: advanced reductive adsorbent and chemical toolkit for design of titanium dioxide nanomaterials // Journal of the American Chemical Society. - 2011. - Vol. 133. - P. 9516-9525.

93. Bonneviot L., Béland F., Danumah C., Giasson S., Kaliaguine S. (Eds.) Mesoporous molecular sieves // Studies in Surface Science and Catalysis. - Elsevier. - 1998. - V. 117. - P.633

94. Бураков Б. Е. Кристаллические минералоподобные матрицы для иммобилизации актиноидов // автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геологоминералогических наук. – Санкт-Петербург. – 2012.

95. Орлова А.И., Маланина Н.В., Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Сахаров Н.В., Нохрин А.В. Фосфаты празеодима и неодима Са9Ln(PO4)7 со структурой минерала витлокита. Получение керамики с высокой относительной плотностью // Радиохимия. 2014. Т. 56, №4. С. 322-325.

96. Ringwood A.E., Kesson S.E., Reeve K.D., Levins D.M., Ramm E.J. Synroc // Radioactive Waste Forms for the Future, eds. W. Litze and R.C. Ewing. Elsevier Science Publishers. – 1988 – p. 233-334.

97. Похитонов Ю.А. Перспективы использования реакторного палладия для иммобилизации <sup>129</sup>I // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 1. С. 21-27.

98. Кулюхин С.А., Коновалова Н.А., Румер И.А., Горбачева М.П., Мизина Л.В. Извлечение <sup>131</sup>I и <sup>137</sup>Cs из модельного раствора трапных вод АЭС // Радиохимия. 2010. Т. 52, №5 С. 435-441.

99. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Румер И.А., Занина Е.В. Сорбция CH<sub>3</sub><sup>131</sup>I из паровоздушного потока на неорганических сорбентах, содержащих Ag и цветные металлы (Cu, Ni, Zn) // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 4, С. 353-359.

100. Кулюхин С. А., Мизина Л. В., Занина Е. В., Румер И. А., Коновалова Н. А., Левушкин Д. С. Синтез сорбентов на основе крупнодисперсного силикагеля, содержащих нанометровые частицы соединений Аg, для локализации летучих соединений радиоактивного иода из паровоздушной среды // Радиохимия. 2012, Т. 54, №4. С.338-347.

101. Gault R. A., Ercit T. S., Grice J. D., Velthuizen J. V. Manganokukisvumite, a new mineral species from Mont Saint-Hilaire, Quebec // Can Miner, 2001. Vol. 42. P. 781-785.

102. Пеков И.В., Подлесный А.С. Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты) // Минералогический Альманах. М: ТО «Земля», Ассоциация Экост, выпуск 7, 2004. 176 стр.

103. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. (Ed. F. Wall) Khibiny. Laplandia Minerals. Apatity. 2005. 468 p.

104. Merlino S., Pasero M., Ferro O. The crystal structure of kukisvumite,  $Na_6ZnTi_4(Si_2O_6)_4O_4$ ·4H<sub>2</sub>O // Z. Kristallogr. 2000. Vol. 215. P. 352-356.

105. Merlino S., Pasero M., Khomyakov A.P. The crystal structure of lintisite,  $Na_3LiTi_2[Si_2O_6]_2O_2 \cdot 2H_2O$ , a new titanosilicate from Lovozero (USSR) // Zeitschrift fur Kristallographie, 1990. Vol. 193. P. 137 -148.

106. Ferdov S. Layered titanosilicates for size- and pattern-controlled overgrowth of MFI zeolite // CrystEngComm. 2014. Vol. 16. P. 4467–4471.

107. Kostov-Kytin V., Ferdov S., Kalyachev Yu., Mihailova B., Petrov O. Hydrothermal synthesis of microporous titanosilicates // Microporous and Mesoporous Materials. 2007. Vol. 105. P. 232-238.

108. Kostov-Kytin V., Mihailova B., Kalvachev Yu., Tarassov M. Atomic arrangements in amorphous sodium titanosilicate precursor powders // Microporous and Mesoporous Materials, 2005, Vol. 86, P. 223–230.

109. Casado C., Ambroj D., Mayoral A., Vispe E., Tellez C., Coronas J. Synthesis, swelling, and exfoliation of microporous lamellar titanosilicate AM-4 // Eur. J. Inorg. Chem. 2011. P. 2247–2253.

110. Decaillon J. G., Andres Y., Mokili B. M. Study of the ion exchange selectivity of layered titanosilicate Na<sub>3</sub>(Na,H)Ti<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>]·2H<sub>2</sub>O, AM-4, for strontium // Solvent extraction and ion exchange. 2002. Vol. 20. P. 273-291.

111. Берри Л., Мейсон Б., Дитрих Р. Минералогия. Теоретические основы. Описание минералов. Диагностические таблицы: Пер. с англ. - М.: Мир, 1987. – 592 с., ил.

112. Sokolova E., Hawthorne F.C. The crystal chemistry of silicate minerals with chains of (TiO<sub>6</sub>) octahedral // The Canadian Mineralogist, 2004. Vol. 42, P. 807-824.

113. Pratibha S., Renu T., Pankaj S., Radha T. Sorption and desorption of  $UO2^{2+}$ ,  $Th^{4+}$  and  $Ru^{3+}$  on the synthetic analogue of muscovite // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006, Vol. 268, No.2. P. 329–336.

114. Бритвин С.Н. Сложные оксиды и силикаты титана, ниобия и тантала в щелочных системах: кристаллохимия, условия образования, свойства и новые области применения // автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора геологоминералогических наук. – Санкт-Петербург. – 2012.

115. Popa K., Pavel C. C. Radioactive wastewaters purification using titanosilicates materials: State of the art and perspectives // Desalination, 2012. Vol. 293. P.78–86.

116. Al-Attar L., Dyer A., Harjulab R. Sorption of uranium onto titanosilicate materials // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001, Vol. 247, №. 1, P. 121-128.

117. Хомяков И.С. Превращение бензиновой фракции и высокооктановые компоненты бензина на модифицированных цеолитных катализаторах // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Томск. – 2014.

118. Garcia-Cruz L., Casado-Coterillo C., Iniesta J., Montiel V., Irabien A. Preparation and characterization of novel chitosan-based mixed matrix membranes resistant in alkaline media // Journal of applied polymer science, 2015. Vol. 132. P. 42240-42250.

 Castarlenas S., Gorgojo P., Casado-Coterillo C., Masheshwari S., Tsapatsis M., Téllez C., Coronas J., Melt compounding of swollen titanosilicate JDF-L1 with polysulfone to obtain mixed matrix membranes for H2/CH4 separation // Ind. Eng. Chem. Res. 2013, 52, 1901–1907.
 Semenov E.I., Kazakova M.E., Aleksandrova R.A. The Lovozero minerals nenadkevichite, gerassimovskite and tundrite from Ilimaussaq, South Greenland // American Mineralogist. 1968. Vol. 53. P. 1780.

121. Semenov E.I., Kazakova M.E., Aleksandrova R.A. The Lovozero minerals nenadkevichite, gerassimovskite and tundrite from Ilimaussaq, South Greenland // Meddelelser om Gronland. 1967. Vol. 181. P. 1 -11.

122. Паникоровский Т.Л., Калашникова Г.О., Кривовичев С.В., Шиловских В.В., Житова Е.С., Яковенчук В.Н. Кристаллохимическое исследование дегидратации чильманита // Материалы конференции «Онтогения, филогения и система минералов». Г. Миасс. 2015. С. 150 – 151.

123. Семенов Е.И. Минералогия редких земель, Академия наук СССР, Изд-во: Москва, 1963.

124. Шлюкова З.В., Власова Е.В., Казакова М.Е. и др. Новые данные о тундрите // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 2. С. 426-429.

125. Grice J. D., Rowe R., Poirier G. Tundrite- (Ce) from Mont Saint-Hilaire, Quebec: crustalstructure analysis and species characterization // The Canadian Mineralogist. 2008. Vol. 46. P. 413-422.

126. Быховский Л. З., Тигунов Л.П., Калим Е.А. Спавнительная геолого-экономическая оценка месторожденийтитана в России // Титан. 2010. № 1. С. 4 -10.

127. Верещагин Ю.А., Емелина Т.М. Редкоземельная сырьевая база России: прошлое, настоящее, будущее // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2007. Том 12. № 12.

128. Галецкий Л.С., Грищенко С.Г., Ремезова Е.А. Минерально-ресурсный потенциал титана Украины в мире // Титан. 2009. № 3. С. 4 – 11.

129. Николаев А.И., Ларичкин Ф.Д., Герасимова Л.Г., Глущенко Ю.Г., Новосельцева В.Д., Маслова М.В., Николаева О.А. Титан и его соединения: ресурсы, производство, рынки, перспективы – Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН. 2011. – 152 с.

130. Александров А. В. Состояние рынка титана в прошедшем десятилетии и перспективы развития // Титан. 2011. № 1. С. 44 – 49.

131. Николаев А.И., Калинников В.Т. Научные предпосылки создания Кольского химико-технологического кластера для производства высокотехнологичных продуктов // материалы научной конференции «Новые подходы в химической технологии минерального сырья». Санкт-Петербург. 03-06 июня, 2013. С. 6 – 8.

132. Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Маслова М.В. Новые сорбенты на основе техногенных продуктов ОАО «Апатит» для обезвреживания радиоактивных и токсичных отходов // Вестник Кольского научного центра РАН. 2014. № 2. (17) С. 91 – 100.

133. Pakhomovsky Ya.A., Ivanyuk G.Yu., Yakovenchuk V.N. Loparite-(Ce) in rocks of the Lovozero layered complex at Mt. Karnasurt and Mt. Kedykvyrpakhk // Geology of Ore Deposits.
2014. Vol. 56. No. 8. P. 685–698.

134. Konopleva N.G., Ivanyuk G. Yu., Pakhomovsky Ya.A., Yakovenchuk V.N., Mikhailova Yu.A., Selivanova E.A. Typochemistry of rinkite and products of its alteration in Khibiny Alkaline pluton, Kola Peninsula // Geology of Ore Deposits, 2015. Vol. 57. P. 614-625.

135. Kalashnikov A.O., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Bazai A.V., Sokharev V.A., Konopleva N.G., Mikhailova J.A., Goryainov P.M., Ivanyuk G.Yu. Scandium of the Kovdor baddeleyite–apatite–magnetite deposit (Murmansk Region, Russia): Mineralogy, spatial distribution, and potential resource // Ore Geology Reviews. **2016**. Vol. 72. P. 532–537.

136. Николаев А.И., Ларичкин Ф.Д., Герасимова Л.Г., Николаева О.А. Кольский полуостров – титановая провинция России. Перспективы ее использования // Титан. 2009.
№3. С. 12 – 20.

137. Афанасьев Б.В. Минеральные ресурсы щелочно-ультраосновных массивов
 Кольского полуострова. – СПб: Изд-во «Роза ветров», 2011. – 224 с. 72 ил.

138. Базай А.В., Горяинов П.М., Елизарова И.Р., Иванюк Г.Ю., Калашников А.О., Коноплёва Н.Г., Михайлова Ю.А., Пахомовский Я.А.,. Яковенчук В.Н. Новые данные о редкоземельном потенциале Мурманской области // Вестник Кольского научного центра РАН, 2014, № 4(19), с. 50-65.

139. Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. / Под общей редакцией О. Н. Скороходовой. Наполнители для лакокрасочной промышленности – М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2010. 224 с.: 74 табл., 69 ил.

140. Макаров А.Б. Техногенные месторождения минерального сырья // Соросовский образовательный журнал, 2000, Т.6, №8, С. 76- 80.

141. Герасимова Л.Г. Пигменты и наполнители из природного титаносодержащего сырья и техногенных отходов – Апатиты: изд. Кольского научного центра РАН, 2001. – 96 с.

142. Карелин В.А., Карелин А.И. Фторидная технология переработки концентратов редких металлов. Томск: НТЛ, 2004. 184 с.

143. Мусатов И.А. О состоянии минерально-сырьевой базы Ловозерского горнообогатительного комбината и перспективы производства Лопаритового концентрата // Сборник научных трудов. Химическая технология лопаритового концентрата – Апатиты: изд. Кольского научного центра РАН, 1992. – 115 с. (с.3-5).

144. Чуб А.В., Дробот Д.В., Мельников Д.Л. Производство редкоземельной продукции на Соликамском магниевом заводе: история и перспективы // материалы научной конференции «Новые подходы в химической технологии минерального сырья». Санкт-Петербург. 03-06 июня, 2013. С. 124 – 126.

145. Научно-популярное издание / Под общей редакцией Н. Ватолина. Соликамский магниевый завод – Екатеринбург: изд. АКВА-ПРЕСС, 2001. – 144 с.

146. Фёдоров С.Г., Николаев А.И., Брыляков Ю.Е., Герасимова Л.Г., Васильева Н.Я. Химическая переработка минеральных концентратов Кольского полуострова. Апатиты. 2003. – 196 с.

147. Ферсман А.Е. Комплексное использование ископаемого сырья. Л., Изд. АН СССР.1932. 20 с.

148. Ферсман А.Е. Полезные ископаемые Кольского полуострова. М.-Л., Изд. АН СССР, 1941. 345 с.

149. Герасимова Л.Г., Маслова М.В. Гидроксиды титана и композиции на их основе. Получение и применение. М.: ООО «Издательство «ЛМК-пресс», 2011. – 88 с., ил. 43, табл. 31, библ. – 113 наименований.

150. Николаев А.И., Калинников В.Т. Комбинированные технологии переработки комплексного титано-редкометального сырья // Химическая технология. – 2001. – Т.9. №1. – С. 37 – 42.

151. Николаев А.И. Воплощение идей академика Калинникова В.Т. О создании Кольского химико-технологического кластера // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2015. №5. С.27-29.

152. Месяц С.П., Волкова Е.Ю. Обоснование способов сохранения техногенного минерального сырья, складированного в отвалы отходов рудообогащения // Вестник МГТУ, Т. 12, №4, 2009, С. 735 – 741.

153. Савельева И.Л. Редкоземельная промышленность России: современное состояние, ресурсные условия развития // География и природные ресурсы, № 1, 2011. С. 122-129.

154. Герасимова Л.Г. Физико-химическое обоснование и разработка технологии диоксида титана и композиций на его основе из нетрадиционного сырья // автореферат

диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук, Апатиты, 2005 . 41 с.

155. Иванюк Г.Ю., Коноплёва Н.Г., Пахомовский Я.А., Базай А.В., Яковенчук В.Н., Романюк Д.В., Калашников А.О., Михайлова Ю.А. Титанит Хибинского массива // Геология и стратегические полезные ископаемые Кольского региона. Труды XII Всероссийской (с международным участием) Ферсмановской научной сессии, посвящённой 80-летию со дня рождения акад. РАН Ф.П. Митрофанова. Апатиты, 6-7 апреля 2015 г. / Ред. Ю.Л. Войтеховский. – Апатиты: Изд-во К & M, 2015. С. 264–267.

156. Пат. 2207980 РФ, МПК7 С 01 G 23/00, С 22 В 3/08. Способ переработки титансодержащего концентрата / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, В.А. Матвеев [и др.]; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч.центра РАН. №2001133656/12; Заявл. 10.12.2001; Опубл. 10.07.2003, Бюл. №19.

157. Пат. 2228907 РФ, МПК7 С 01 G 23/00. Способ переработки сфенового концентрата / М.В. Маслова, Л.Г. Герасимова, Р.Ф. Охрименко [и др.]; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кол. науч.центра РАН. №2002128972/15; Заявл. 29.10.2002; Опубл. 20.05.2004, Бюл. №14.

158. Пат. 2235685 РФ, МПК7 С 01 G 23/00, С 22 В 3/06. Способ переработки сфенового концентрата / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, В.А. Матвеев; Ин-т химии и технологии редких элементов и минерального сырья КНЦ РАН. №2003114799/15; Заявл. 19.05.2003; Опубл. 10.09.2004, Бюл. №25.

159. Пат. 2323881 РФ, МПК С 01 G 23/00, С 22 В 3/08 (2006/01). №2006123304/15;
Заявл. 29.06.2006г.; Опубл. 10.05.2008, Бюл. №13. Способ переработки сфенового концентрата / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, А.И. Николаев [и др.]

160. Пат. №2367605 РФ, МПК С01G 23/00, С22В 3/08 (2006/01) Заявл. 31.03.2008,
 №2008112356. Опубл. 20.09.2009 Бюл. №26. Способ переработки титансодержащего концентрата / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, В.Т. Калинников [и др.].

161. Пат. 2394768 РФ, МПК С01G 23/00, С09С 1/00, С22В 3/08. заявл. 11.01.09.
№2009100535/15. Опубл. 20.07.2010. Бюл. №20. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Николаев А.И. Способ переработки сфенового концентрата.

162. Пат. №2445270 по заявке 2010144575 от 29.10.2010 Способ получения титансодержащего продукта / Л.Г. Герасимова, М.В. Маслова, Н.В. Мотина [и др.]. Опубл. 20.03.2012.

163. Пат. №2467953 по заявке №2011127614 от 05.07.2011. Способ переработки титансодержащего концентрата / Л.Г. Герасимова, А.И. Николаев, М.В. Маслова [и др.]. Опубл. 27.11.2012 Бюл. №33.

164. Пат. №2560407, МПК G21F9/16, G21F9/04. Способ иммобилизации радионуклидов из жидких радиоактивных отходов / Г.Ю. Иванюк, В.Ф. Марарица, В.Н. Яковенчук, А.И. Николаев, С.Н. Бритвин; СЗЦ «Социум». Опубл. 2015.

165. Tarasevich Yu. I., Krysenko D.A., Polyakov V.E. Selectivity of Low- and High-Silica clinoptilolites with respect to alkali and alkaline-earth metal cations // Colloid Journal. 2002. Vol. 64. P. 759-764.

166. Паникоровский Т.Л., Житова Е.С., Кривовичесв С.В., Золоторев А.А. мл., Бритвин С.Н. Яковенчук В.Н., Кржижановская М.Г. Температурный "эффект памяти" в политипах квинтинита-2*H*, -3*R* и -1*M* // ЗРМО. 2015. № 2. С. 109–119.

167. Clearfield A. Structure and ion exchange properties of tunnel type titanium silicates // Solid State Sciences. 2001. Vol. 3. P. 103-112.

168. Behrens E. A., Clearfield A. Titanium silicates,  $M_3HTi_4O_4(SiO_4)_3\cdot 4H_2O$  (M=Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>), with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions // Microporous Materials. 1997. Vol. 11. P. 65-75.

169. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Cryst. 2008. A64. P. 112-122.

170. Clement B., Cantrel L., Ducros G. Funke F., Herranz L., Rydl A., Weber G., Wren C. State of the Art Report on the iodine chemistry: Rep. NEA / CSNI. 2007. N R1. 60 P.

171. Стыро Б. И., Недвецкайте Т. Н., Филистович В. И. Изотопы иода и радиоционная безопасность. Спб.: «Гидрометеоиздат», 1992. - 130 с.

172. Спиридонова Д. В., Кривовичев С. В., Яковенчук В. Н. Синтез и структура Ti<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>[Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>](H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> – нового слоистого титаносиликата // Тезисы VI национальной кристаллохимической конф., Суздаль, 1-4 июня 2011 г. С. 148-149.

173. Kakihana M., Kobayashi M., TomitaK., Petrykin V. Application of Water-soluble titanium complexes as precursors for synthesis of titanium-containing oxides via aqueous solution processes // Bull. Chem. Soc. Jpn. 2010. Vol. 83, № 11. P. 1285-1308.

174. Беккерман Л. И., Добровольский И. П., Ивакин А. А. Влияние состава растворов титана (IV) и условий осаждения на структуру твердой фазы // Журнал неорганической химии. 1976. Т. XXI. Вып. 2. С. 418 – 422.

175. Gilman J. J. The Art and Science of Growing Crystals / Теория и практика выращивания кристаллов / перевод с англ. Е.Ф. Сидохина под ред. Д.Е. Темкина, Е.И. Гиваргизова. Изд. «Металлургия», М.: 1968 г. 584 с.

176. Топтыгина Г. М., Морозов И. С. Иследование системы TiCl<sub>4</sub> – HCl – H<sub>2</sub>O при 0° // Журнал неорганической химии. 1961. Т. VI. Вып. 7. С. 1685-1692.
177. Pekov I. V., Chukanov N.V. Microporous Framework Silicate Minerals with Rare and Transition Elements: Minerogenetic Aspects // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2005.
Vol. 57. P. 145 – 171.

178. Козлова О. Г. Рост и морфология кристаллов / под ред. академика Н. В. Белова / Изд-во Московского университета, М.: 1972 г. 304 стр.

179. Вильке К. Т. Методы выращивания кристаллов / перевод с немецкого Л.А.
Рейхерта / под ред. к. г.-м.н. Т.Г. Петрова и инж. Ю.О. Пунина / Изд. Недра, Л.: 1968, 423
с.

180. Маслова М.В. Физико-химическое обоснование и разработка технологии титансодержащих сорбентов из сфенового концентрата // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Апатиты. – 2015.

181. Маслова М.В., Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Князева А.И. Влияние NH4<sup>+</sup> иона на сорбционные свойства фосфата титана // Химическая технология. 2015. Т. 16. № 5. С. 266 – 271.

182. Фахрутдинова Е.Д. Получение и исследование физико-химических свойств допированных фотокаталитических материалов на основе диоксида титана // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Томск. – 2014.

183. Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перелыгин И.С. и др. Ионная сольватация. – М.: Наука, 1987. – 320 с. (Проблемы химии растворов)

184. Кондратьев В.Н. Структура атомов и молекул (издание второе переработанное) // Государственное издательство физико-математической литературы. – М.: 1959. С. 524.

185. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. М.: - Изд.: Химия. 1974. 360 с.

186. Бредихин В.Н., Маняк Н.А., Кафтаненко А.Я. Медь вторичная // Монография – Донецк: ДонНТУ, 2006, 416 с.

187. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. – М.:
Мир, 2001. – 267 с., ил.

188. Rempel A.A., Kozlova E.A., Gorbunova T.I., Cherepanova S.V., Gerasimov E.Yu., Kozhevnikova N.S., Valeeva A.A., Korovin E. Yu., Kaichev V.V., Shchipunov Yu.A. Synthesis and solar light catalytic properties of titania-cadmium sulfide hybrid nanostructures // Catalysis Communications, 2015, Vol. 68, P. 61–66.

189. Воронова Г. А. Перспективы применения электровзрывного порошка диоксида титана в фотокатализе // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314. № 3. С. 41 – 45. 190. Жигоцкий А.Г., Рында Е.Ф., Мищук Н.А. и др. Исследование фотокаталитической активности нанопорошков диоксида титана // ЖПХ. 2008. Т 81. №12. С. 1942 – 1948.

191. Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беляевский А.Т., Калинников В.Т. Зависимость фазовых переходов и фотокаталитической активности наноразмерного диоксида титана от допирования фторид-ионами. // Перспективные материалы. 2007. № 6. С. 49-55.

192. Калашникова Г.О., Житова Е.С. Синтез аналога линтисита из продуктов переработки Кольского сырья и перспективы его применения в качестве функционального материала // Сборник тезисов Всероссийской научно-практической молодежной конференции «Современные исследования в геологии», Санкт-Петербург, 25-27 марта 2016 г. С. 26 – 27.

# РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



路 路 路 路 路 路 密

密

密

怒

密

路路

肉

路路

肉

密

路路

密

田

田

肉

密

田

田

密

密

密

田

密

密

R

密

密

密

密

田

密

斑

田

田

密

密

密

密



на изобретение № 2567314

# СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНОСИЛИКАТА

Патентообладатель(ли): Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (RU), Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Кольский научный центр Российской академии наук (КНЦ РАН) (RU)

Автор(ы): см. на обороте

Заявка № 2014114241

Приоритет изобретения **10 апреля 2014** г. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации *06 октября 2015 г.* Срок действия патента истекает **10 апреля 2034** г.

> Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

fleer

资格资格资格资格资格资格资格资格资格资格资格资格资格资格资格资格

Г.П. Ивлиев

路路路路路路

密

密

路路

密

密

密

路路

密

密

密

密

路路

密

密

密

路路

密

斑

密

密

密

密

密

路路

路路

路路

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

Автор(ы): Калашникова Галина Олеговна (RU), Николаев Анатолий Иванович (RU), Герасимова Лидия Георгиевна (RU), Селиванова Екатерина Андреевна (RU), Яковенчук Виктор Нестерович (RU), Иванюк Григорий Юрьевич (RU), Пахомовский Яков Алексеевич (RU), Кривовичев Сергей Владимирович (RU)

# POCCININCIKA JI ODIEJIEIPAIIUN JI



路路路路路路

密

密

密

密

密

密

密

密

肉

密

密

肉

密

密

密

密

密

斑

密

密

密

密

密

密

密



на изобретение № **2568699** 

# СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАТРИЙСОДЕРЖАЩЕГО ТИТАНОСИЛИКАТА

Патентообладатель(ли): Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (ИХТРЭМС КНЦ РАН) (RU)

Автор(ы): см. на обороте

#### Заявка № 2014126038

Приоритет изобретения **26 июня 2014 г.** Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации **21 октября 2015 г.** Срок действия патента истекает **26 июня 2034 г.** 

> Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

ellere.

Г.П. Ивлиев

路路路路路路

极

密

密

密

密

密

密

斑

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

路路

路路

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

密

路路

密

路路

密

Автор(ы): Герасимова Лидия Георгиевна (RU), Николаев Анатолий Иванович (RU), Щукина Екатерина Сергеевна (RU), Маслова Марина Валентиновна (RU), Яничева Наталия Юрьевна (RU), Калашникова Галина Олеговна (RU), Петров Виктор Борисович (RU), Быченя Юлия Германовна (RU)



ФАНО РОССИИ ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН)



### АКТ ИСПЫТАНИЙ

сорбционных характеристик неорганических сорбентов, синтезированных в Центре наноматериаловедения Кольского научного центра РАН (ЦНМ КНЦ РАН)

В 2015-2016 гг. в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН) были проведены испытания сорбционных характеристик неорганических сорбентов, синтезированных в Центре наноматериаловедения Кольского научного центра РАН (ЦНМ КНЦ РАН), г. Апатиты. Всего для испытаний было передано 4 образца сорбентов:

- S-N 103- синтетический иванюкит;
- SL3 слоистый титаносиликат;
- SL3:Cs модифицированный цезием слоистый титаносиликат;
- LHT-9 слоистый титаносиликат в гидразониевой форме.

По внешнему виду все сорбенты представляли собой мелкокристаллические порошки белого цвета. Предварительной обработке предоставленные образцы не подвергались.

#### Методика испытаний

Сорбционные характеристики образцов определяли на примере сорбции микроколичеств радионуклидов <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr. Эксперименты проводили в статических условиях путем перемешивания навески воздушно-сухого сорбента с массой 0,100 г с 20

см<sup>3</sup> раствора (Т: Ж) = 1:200 в течение 48 часов. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность радионуклидов. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K<sub>d</sub>) соответствующего радионуклида по формуле:

$$\mathbf{K}_{d} = \frac{\mathbf{A}_{0} - \mathbf{A}_{p}}{\mathbf{A}_{p}} \times \frac{\mathbf{V}_{p}}{\mathbf{m}_{c}}$$

где, A<sub>o</sub>, A<sub>p</sub> – соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате, Бк/дм<sup>3</sup>;

 $V_p$  – объем жидкой фазы, см<sup>3</sup>;

m<sub>c</sub> – масса сорбента, г

Удельную активность <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», г. Москва).

При сорбции <sup>90</sup>Sr из растворов солей кальция, кроме значений K<sub>d</sub> <sup>90</sup>Sr рассчитывали значения статической обменной емкости (СОЕ) по кальцию по формуле:

$$COE = (C_o - C_p) \times V_p / m_c$$

 $C_{o_{\,,}}\,C_{p}$  - исходная и равновесная концентрация ионов  $Ca^{2+}$  в растворе, г-экв/дм $^{3};$ 

 $V_p$  – объем жидкой фазы, см<sup>3</sup>;

m<sub>c</sub> – масса сорбента, г

Концентрацию ионов кальция в растворах определяли объемным комплексонометрическим методом.

#### Результаты испытаний

#### Сорбция <sup>137</sup>Сs

При сорбции <sup>137</sup>Сѕ в качестве жидкой фазы использовали следующие растворы:

- 1,0 моль/дм<sup>3</sup> NaNO<sub>3</sub>, pH=6,0;
- модельный раствор кубового остатка АЭС с реактором типа РБМК, г/дм<sup>3</sup>: NaNO<sub>3</sub>-298; KNO<sub>3</sub>- 14,1; NaOH-4,0, pH=13,0;
- Модельный раствор кубового остатка АЭС с реактором типа ВВЭР, г/дм<sup>3</sup>: NaNO<sub>3</sub>-146; KNO<sub>3</sub>- 14,1; бораты -100 (в пересчете на H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), pH=12,0.

Перед началом экспериментов в растворы вносили метку радионуклида <sup>137</sup>Cs в количестве около 10<sup>5</sup> Бк/дм<sup>3</sup>.

Для получения сравнительных характеристик исследованных образцов в аналогичных условиях проводили сорбцию <sup>137</sup>Cs на следующих сорбентах:

- **TiSi-Б**C полукристаллический силикотитанат натрия, синтезированный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев, опытный образец;
- ФНС-10 ферроцианидный сорбент марки ФНС-10 на основе ферроцианида никеля-калия, нанесенного сорбционным способом на силикагель, ТУ 2641-003-51255813 -2007. Производитель - ЗАО "Альянс-Гамма" (Россия);
- Термоксид-35- сферогранулированный неорганический сорбент на основе ферроцианида никеля и гидроксида циркония, ТУ 6200-305-12342266-98.
   Производитель - НПФ «Термоксид», г. Заречный Свердловской обл.

Полученные результаты приведены в табл 1.

Таблица 1. Значения коэффициента	распределения (K <sub>d</sub> )	<sup>137</sup> Сѕ на различных	сорбентах
----------------------------------	---------------------------------	--------------------------------	-----------

Наименование	$K_d$ <sup>137</sup> Cs, см <sup>3</sup> /г в растворе:				
ofpacua	1.0M NoNO.	кубовый остаток	кубовый остаток		
ооразца		РБМК	ВВЭР		
S-N 103	1,9×10 <sup>4</sup>	$1,7 \times 10^{3}$	120		
SL3	3,9×10 <sup>4</sup>	$2,3 \times 10^{3}$	-		
SL3:Cs	76	-	25		
LHT-9	502	-	< 1		
TiSi-БС	$1,7 \times 10^{5}$	-	620		
ФНС-10	7,3×10 <sup>4</sup>	30	550		
Термоксид-35	8,1×10 <sup>4</sup>	8,2×10 <sup>3</sup>	$1,9 \times 10^{3}$		

Представленные результаты показывают, что среди изученных образцов титаносиликатов наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к <sup>137</sup>Cs обладают S-N 103 и SL3.

На образце S-N 103 была изучена зависимость ( $K_d$ ) <sup>137</sup>Cs от pH равновесной жидкой фазы при постоянной концентрации ионов натрия в растворе (0,5 моль/дм<sup>3</sup>). Варьирование pH проводили путем добавления в раствор нитрата натрия разбавленных растворов HNO<sub>3</sub> или NaOH. Полученные результаты приведены на рис.1.



Рис.1 Зависимость коэффициента распределения ( $K_d$ ) <sup>137</sup>Cs от pH равновесной жидкой фазы на образце S-N 103

Представленные результаты показывают, что максимальная сорбция <sup>137</sup>Cs на образце S-N 103 наблюдается при pH =5-7.

На рис. 2 представлены зависимости значения  $K_d$  <sup>137</sup>Cs от концентрации ионов натрия и калия в растворе.

Полученные графики зависимостей в билогарифмических координатах представляют собой прямые линии. При обработке полученных зависимостей по методу наименьших квадратов рассчитаны параметры аппроксимации зависимости lgK<sub>d</sub> = AlgC+B, где A и B – константы. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры аппроксимации зависимости  $lgK_d = AlgC+B$ , где A и B – константы, с коэффициентом корреляции R

Система	Значения параметров				
	А	В	R		
Cs-Na	-1.21	4.74	0.987		
Cs-K	-1.04	3.13	0.999		

Значение тангенса угла наклона (параметр А) в обеих системах близко к единице, что свидетельствует об ионообменном механизме сорбции цезия. По значению параметра В были рассчитаны соответствующие константы обмена (Кобм) по формуле:

 $\lg K_{odm} = B - \lg Q$ ,

где Q – полная емкость сорбента, ммоль/г.



Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения  $(K_d)^{137}$ Cs на синтетическом иванюките от равновесной концентрации ионов натрия (1) и калия (2)

В табл. З приведены рассчитанные по приведенному выше уравнению значения К<sub>обм</sub> для синтетического иванюкита. При расчетах значение Q принимали равным 1,5 ммоль/г. Для сравнения в таблице приведены значения К<sub>обм</sub> для полукристаллического силикотитаната натрия, синтезированного в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев (образец TiSi-БC).

Таблица 3	. Значения	константы	обмена	(Кобм)	для	систем	Cs-Na	И	Cs-K	на
различных образц	ах сорбенто	В								

Наименование образца	Значения Кобм для систем:			
	Cs-Na	Cs-K		
Синтетический иванюкит	$3.7 \cdot 10^4$	896		
TiSi-БС	$1.2 \cdot 10^5$	677		

Полученные результаты показывают, что по селективности к цезию в присутствии ионов натрия синтетический иванюкит уступает образцу TiSi-БC, а в присутствии ионов калия – превосходит последний.

## Сорбция радионуклида <sup>90</sup>Sr и ионов Ca<sup>2+</sup>

Эксперименты по сорбции <sup>90</sup>Sr и ионов Ca<sup>2+</sup> на образце S-N 103 проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз (T:  $\mathcal{K}$ ) = 1:200 и времени контакта 48 часов. В качестве жидкой фазы использовали модельный раствор хлорида кальция с концентрацией 0,02 г-экв/дм<sup>3</sup>, pH=6,0, в который перед началом экспериментов вносили индикаторные количества радионуклида <sup>90</sup>Sr в количестве около 10<sup>5</sup> Бк/дм<sup>3</sup>.

Для получения сравнительных характеристик образца S-N 103 в аналогичных условиях проводили сорбцию <sup>90</sup>Sr и Ca<sup>2+</sup> на следующих сорбентах:

- КУ-2×8 сильнокислотный сульфокатионит;
- КЛ природный клиноптилолит Шивертуйского месторождения (Читинская обл.);
- МДМ сорбент на основе модифицированного диоксида марганца (ТУ 2641-001-51255813-2007);
- NaA синтетическом цеолите марки A (ТУ 2163-003-15285215-2006) производства Ишимбайского спецхимзавода катализаторов (Республика Башкортостан).
- TiSi-БС полукристаллический силикотитанат натрия, синтезированный в Институте сорбции и проблем эндоэкологии (ИСПЭ) НАН Украины, г. Киев, опытный образец.

Полученные значения коэффициента распределения (K<sub>d</sub>) <sup>90</sup>Sr и статической обменной емкости (COE) по Ca<sup>2+</sup> приведены в табл. 4.

Наименование сорбента	$K_d {}^{90}Sr, cm^3/\Gamma$	СОЕ, мг-экв/г
S-N 103	8,6×10 <sup>3</sup>	2,40
TiSi-БС	$2,5 \times 10^4$	1,78
NaA	$4,4 \times 10^{3}$	3,30
Клиноптилолит	310	0,68
КУ-2×8	216	3,60
МДМ	$1,4 \times 10^{3}$	1,20

Таблица 4. Значения коэффициента распределения  $(K_d)^{90}$ Sr и статической обменной емкости (СОЕ) по Ca<sup>2+</sup> на различных сорбентах

Приведенные результаты показывают, что образец S-N 103 обладает высокими сорбционными характеристиками по отношению к  $^{90}$ Sr в присутствии конкурирующих ионов Ca<sup>2+</sup>.

Для образца S-N 103 были определены зависимости  $K_d$  <sup>90</sup>Sr от концентрации ионов Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>. Полученные результаты приведены на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения  $(K_d)^{90}$ Sr на синтетическом иванюките от равновесной концентрации ионов натрия (1) и кальция (2)

Полученные результаты показывают, что влияние ионов натрия и кальция на сорбцию стронция сказывается по-разному. Присутствие ионов Na<sup>+</sup> до концентрации 0.5 моль/дм<sup>3</sup> практически не влияет на сорбцию <sup>90</sup>Sr, что может быть связано с цеолитным механизмом сорбции. В присутствии ионов Ca<sup>2+</sup> сорбция <sup>90</sup>Sr закономерно снижается при увеличении концентрации макрокомпонента. Линейный характер зависимости K<sub>d</sub> <sup>90</sup>Sr от концентрации ионов Ca<sup>2+</sup> свидетельствует об ионообменном механизме сорбции в данной системе.

## Сорбция <sup>90</sup>Sr из морской воды

Эксперименты по сорбции <sup>90</sup>Sr из морской воды проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз (Т: Ж) = 1:200 и времени контакта 48 часов. Состав модельного раствора, имитирующего морскую воду, г/дм<sup>3</sup>: Na<sup>+</sup>-10,29; K<sup>+</sup>- 0,38; Mg<sup>2+</sup> - 1,23; Ca<sup>2+</sup>-0,39; Sr<sup>2+</sup>-0,0074; Cl<sup>-</sup> 18,51; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -2,59; HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-0,123; Br<sup>-</sup>-0,064; H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> - 0,024, pH=7,5. Перед началом экспериментов в раствор вносили индикаторные количества радионуклида <sup>85</sup>Sr в количестве около 10<sup>5</sup> Бк/дм<sup>3</sup> и выдерживали в течение 3 суток при комнатной температуре для достижения равновесия различных ионных форм стронция.

Для получения сравнительных характеристик, в аналогичных условиях проводили сорбцию на сорбентах TiSi-БC, МДМ и на сорбционно-реагентом материале (CPM-Sr) на основе силиката бария, синтезированном в Институте химии ДВО РАН, г. Владивосток. Полученные результаты приведены в табл. 5.

Таблица 5. Значения коэффициента распределения (K<sub>d</sub>) <sup>90</sup>Sr при сорбции из морской воды

Сорбент	S-N 103	SL3	LHT-9	TiSi-БС	МДМ	CPM-Sr
$K_d {}^{90}$ Sr, cm <sup>3</sup> / $\Gamma$	61±3	29±2	95±5	520±20	590±30	6400±330

Полученные результаты показывают, что наиболее эффективным при сорбции стронция из морской воды является сорбционно-реагентный материал **CPM-Sr**.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные испытания показали, что образцы **S-N103** (синтетический иванюкит) и SL3 (слоистый титаносиликат), синтезированные в ЦНМ КНЦ РАН обладают высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr и могут быть использованы в качестве эффективных сорбентов для извлечения радионуклидов цезия и стронция из растворов сложного солевого состава.

Заведующий лабораторией, доктор химических наук

**С**Милютин В.В.

Научный сотрудник, кандидат химических наук

Некрасова Н.А.