

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Апатиты
2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Кольском научном центре Российской академии наук (КНЦ РАН) и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева Кольского научного центра РАН (ИХТРЭМС КНЦ РАН).

Научный руководитель: **Николаев Анатолий Иванович,**
доктор технических наук,
член-корреспондент РАН

Официальные оппоненты: **Макаров Николай Александрович,**
доктор технических наук, профессор кафедры
химической технологии керамики и огнеупоров
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени
Д. И. Менделеева», г. Москва;

Чуппина Светлана Викторовна,
доктор химических наук, доцент,
научный руководитель химических технологий
ЗАО «Нева металл посуда», г. Санкт-Петербург

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита состоится 09 декабря 2016 г. в 14³⁰ на заседании диссертационного совета Д 002.105.01 при Институте химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН по адресу: 184209, г. Апатиты, Мурманской обл., Академгородок, д. 26 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева КНЦ РАН и на сайте <http://chemi-ksc.ru>.

Автореферат разослан 22 октября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к. т. н.



П. Б. Громов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Изучение физических и химических свойств редких природных минералов с выраженными функциональными свойствами необходимо для целей современного материаловедения, поскольку оно позволяет совершенствовать способы получения синтетических аналогов этих минералов и определить возможность использования последних в различных приоритетных отраслях промышленности. В настоящее время уровень воздействия человека на окружающую среду крайне велик и проблема очистки промышленных жидких отходов от радионуклидов и тяжелых цветных металлов с их последующей консервацией или использованием становится более острой. Для её решения перспективны ионообменники на основе мезо- и микропористых титаносиликатов, во многом схожих с цеолитами, но заметно более устойчивых в агрессивных средах. Такие материалы уже используются в промышленности для извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов (ЖРО), разделения газов, очистки сточных вод, в качестве катализаторов, нанопористых фильтров, минерально-органических нанокомпозитов для доставки лекарств, создания биодатчиков, материалов для электроники и многих других целей. Наиболее яркими примерами таких материалов являются синтетические аналоги открытых на Кольском полуострове минералов, которые активно используются в развитых странах: молекулярное сито ETS-4 (аналог зорита), основа для противомикробных препаратов AM-4 (аналог линтисита), селективный сорбент Cs IONSIVE IE-911 (аналог ситинакита), а также синтетический иванюкит – один из эффективных сорбентов Cs, Sr, Co, Tl и благородных металлов.

Все перечисленные пары «минерал – материал» относятся к классу каркасных титаносиликатов – соединений, в которых кремнекислородные тетраэдры SiO_4 и титанокислородные октаэдры TiO_6 формируют связный пористый каркас, каналы диаметром 4\AA в котором заполнены катионами Na, K и молекулами воды. Одной из основных особенностей таких соединений является устойчивость титаносиликатного каркаса в ходе обратимых процессов дегидратации и катионного обмена, предопределяющая их преимущественное использование в качестве сорбентов и молекулярных сит. Однако фиксированный размер каналов и недостаточная гибкость каркаса зачастую является препятствием для получения функциональных модификаций каркасных титаносиликатов. Поэтому в последнее время всё большее внимание исследователей привлекают гетерофиллосиликаты [22, 27], строение которых позволяет интеркалировать ионы различной валентности и радиуса, а также электронейтральные молекулы в межслоевое пространство для придания материалу функциональных свойств. Кроме того,

гетерофиллосиликаты сами по себе являются ионообменными материалами, способными как к катионному обмену в пределах титаносиликатных слоёв, так и к анионному обмену в межслоевом пространстве.

В основу данной работы легли данные автора и их сопоставление с литературными источниками по составу, структуре и обменным свойствам природных минералов из групп линтисита и тундрита, открытых в Хибинском и Ловозёрском массивах, имеющих выраженный слоистый мотив структуры, но слабо изученных для практического применения. Особенно интересна в этом плане обратимая трансформация каркасных титаносиликатов группы линтисита в слоистый титаносиликат КЗ/ЛЗ (соединение, полученное в результате обработки раствором соляной кислоты кукишвумита или линтисита соответственно) по схеме «монокристалл в монокристалл» (т. е. без потери кристалличности при существенной структурной перестройке). Анализ данных об условиях образования указанных природных прототипов должен был позволить усовершенствовать технологию получения их синтетических аналогов из продуктов переработки доступного сырья Кольского полуострова. Понимание принципов образования этих минералов и закономерностей протекания в них ионообменных реакций и структурных трансформаций может дать возможность разработать новые функциональные материалы на их основе. Последние данные о функциональных свойствах гетерофиллосиликатов, наряду с постоянно возрастающим вниманием исследователей к решению экологических проблем, делают такие исследования весьма актуальными.

Цели и задачи работы. Основными целями работы являлись: 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 достижения поставленных целей были определены следующие **последовательно решаемые задачи:**

1) 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;

2) исследовать процесс трансформации их кристаллической структуры по схеме «монокристалл в монокристалл» и перспективы его использования для получения новых материалов;

3) разработать схему гидротермального синтеза монофазного высококристаллического АМ-4 из продуктов переработки титанита и лопарита и получения новых линтиситоподобных титаносиликатов посредством его трансформации;

4) 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.

Научная новизна работы:

– открыт и изучен новый каркасный Na-Ce карбонатсодержащий титаносиликат чильманит-(Ce), близкий по строению слоистого мотива структуры к минералам группы линтисита;

– определены закономерности трансформации кристаллической структуры линтиситоподобных титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл»;

– установлена последовательность фазообразования при трёхстадийном гидротермальном синтезе АМ-4 (натисит-паранатисит→ситинакит→АМ-4);

– выявлена связь между температурой гидротермального синтеза титаносиликатов и последовательностью образования их природных прототипов в естественных условиях.

Практическая значимость работы:

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

– разработана технология получения новых линтиситоподобных титаносиликатов посредством их обратимой трансформации по схеме «монокристалл в монокристалл»;

– новый титаносиликат SL3 был использован как регенерируемый селективный сорбент серебра из технологических растворов и селективный сорбент ¹³⁷Cs из ЖРО;

– соединение SL3:Ag рекомендовано к использованию в качестве регенерируемого сорбента иода из водных растворов и фотокатализатора.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. 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 H-замещённых форм.

2. Синтез монофазного высококристаллического АМ-4, Na₃NaTi₂[Si₄O₁₄]·2H₂O, осуществим на основе продуктов сернокислотной

переработки титанита (соль АСОТ – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и хлорной переработки лопарита (TiCl_3 , TiCl_4) путём трёхступенчатого гидротермального синтеза при 230°C , прерываемого двумя стадиями охлаждения до 150 и 100°C . На первой ступени синтеза доминирует натисит, $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, на второй – ситинакит, $\text{Na}_7\text{Ti}_4\text{Si}_2\text{O}_{13}(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который на заключительной стадии практически полностью переходит в АМ-4 ($\text{Na}_3(\text{Na},\text{H})\text{Ti}_2\text{O}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

3. В кислой среде АМ-4 за 0.5 ч и более трансформируется в слоистый титаносиликат SL3, кристаллическая структура которого составлена из электронейтральных наноблоков $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$, удерживаемых водородными связями. Соединение SL3 селективно извлекает одновалентные катионы из водных растворов, что позволяет использовать его для селективного извлечения серебра из электролитов медно-никелевого производства и ^{137}Cs из ЖРО. Серебросодержащая форма SL3:Ag является перспективным регенерируемым сорбентом для иммобилизации радиоактивных форм иода и обладает фотокаталитическими свойствами.

Объекты и методика исследований. Природный материал, использованный в настоящей работе, предоставлен автору В. Н. Яковенчуком и Ю. П. Меньшиковым, а также собран в ходе работ на проявлении чильманита-(Ce) и тундрита-(Ce). Для исследования каждого образца (как природного, так и синтетического) был применен комплекс современных и дополняющих их общепринятых методов исследования: рентгенофазовый анализ с помощью порошковых дифрактометров УРС-1 (ГИ КНЦ РАН, совместно с Селивановой Е. А. и Тороповой М. В.) и Bruker D2 Phaser (СПбГУ, совместно с Житовой Е. С., Паникоровским Т. Л.); монокристалльный рентгеноструктурный анализ образцов с помощью дифрактометров Bruker APEX (совместно с Бритвиным С. Н.), Oxford Diffraction Xcalibur S (совместно с Паникоровским Т. Л., Золоторевым А. А.), STOE IPDS II (совместно с Чернятьевой А. П.) и Rigaku R-AXIS RAPID II (СПбГУ, совместно с Бритвиным С. Н., Житовой Е. С., Паникоровским Т. Л.); определение морфологии и предварительная оценка состава продуктов на оптическом микроскопе Technival-2 и электронном микроскопе Leo-1450 с энергодисперсионным микроанализатором Quantax (ГИ КНЦ РАН, совместно с Пахомовским Я. А., Савченко Е. А. и Базай А. В.); электронно-зондовый микроанализ при помощи волнодисперсионного микроанализатора Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН, совместно с Пахомовским Я. А., Савченко Е. А.); терморентгенографические исследования на дифрактометре Rigaku Ultima IV с высокотемпературной приставкой Rigaku SHT-1500 (СПбГУ, совместно с Кржижановской М. Г.); инфракрасный анализ на спектрометрах Nicolet 6700 (ИХТРЭМС КНЦ РАН, совместно с Залкиндо О. А. и Кадыровой Г. И.) и Bruker Vertex 70 (СПбГУ, совместно с Паникоровским Т. Л.); КР-анализ при помощи спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 (СПбГУ, совместно с Бочаровым В. Н. и Паникоровским Т. Л.); дифференциальная

сканирующая калориметрия на приборе Netzsch STA 449 F3 (СПбГУ, совместно с Паникоровским Т. Л.); определение удельной поверхности веществ и общего объема пор при помощи прибора Micrometrics ASAP 2000 (ИХТРЭМС КНЦ РАН, совместно

с Князевой А. И.). Определение содержания элементов в растворах производили в аналитической лаборатории ИХТРЭМС КНЦ РАН на квадрупольном масс-спектрометре Perkin Elmer ELAN 9000 DRC-е (совместно с Дрогобужской С. В., Елизаровой И. Р., Рыбалкиной О. В. и Новиковым А. И.), атомно-эмиссионном анализаторе AAnalyst 400 (совместно с Рыбалкиной О. В., Глуховской И. В.), атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu (совместно с Сербой Н. В., Рыбалкиной О. В.) и фотоколориметре КФК-3-01 (совместно с Петровой В. И.). Удельную активность ^{137}Cs и ^{90}Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (ИФХЭ РАН, совместно с Милютиним В. В. и Некрасовой Н. А.). Значения рН растворов определяли при помощи рН-метра 410. Для гидротермального синтеза соединений использовали автоклавы фирмы Parr Instrument (США) и собственного производства. При обработке аналитических данных применяли компьютерные программы: CrysAlisPro, SHELX, ATOMS (расшифровка кристаллических структур, совместно с Кривовичевым С. В., Бритвиным С. Н., Паникоровским Т. Л.), Qspectrum (обработка дебаеграмм, совместно с Селивановой Е. А.), Topas 4.2 (уточнение кристаллических структур методом Ритвельда, совместно с Кржижановской М. Г., Житовой Е. С., Спиридоновой Д. В.), MS Excel, Statsoft Statistica-9.0 (статистический анализ данных), MINAL (расчет кристаллохимических формул) и др.

Достоверность результатов работы подтверждается 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 минералогической 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 монокристалльных и порошковых рентгеновских исследований, электронно-зондового 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 обсуждались на ежегодных научно-технических конференциях: «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (г. Апатиты, 2011, 2012, 2014, 2015, 2016 гг.), IX, X и XII Всероссийских Ферсмановских научных сессиях Кольского отделения РМО (г. Апатиты, 2012, 2013, 2015 гг.), II Российской конференции «Новые подходы в химической технологии минерального сырья» (г. Санкт-Петербург, 2013 г.), Международном совещании «Minerals as Advanced Materials III» (г. Кировск, 2013 г.), Всероссийской научной интернет-конференции «Нанотехнология в теории и практике» (г. Казань, 2013 г.), IX Российском семинаре «Технологическая минералогия природных и техногенных месторождений» (г. Магнитогорск, 2014 г.), Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (г. Томск, 2015 г.), VII Всероссийской цеолитной конференции имени К. И. Замараева «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (г. Звенигород, 2015 г.), VI Передвижном международном семинаре TS-2015 «Physics and Chemistry of Nanomaterials Pcnano-2015» (г. Берлин, 2015 г.), выставке «III Дни инноваций Мурманской области» (г. Мурманск, 2015 г.), VIII интернациональной выставке-конференции «АтомЭко-2015» (г. Москва, 2015 г.), XV Всероссийской молодежной научно-практической конференции «Современные исследования в геологии» (г. Санкт-Петербург, 2016 г.) и Стартап-туре (г. Калининград, 2016 г.).

Публикации. Результаты проведенных исследований опубликованы в 1 статье в международном журнале, индексируемом Web of Science, 2 статьях в отечественных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных положений кандидатских и докторских диссертаций, 2 патентах РФ и ещё 19 статьях в отечественных журналах и материалах совещаний.

Объём и структура работы. 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 оценки перспектив получения новых титаносиликатных материалов на их основе; *Главы 4* – разработки технологии синтеза монофазного высококристаллического АМ-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 154 страницах машинописного текста, списка цитируемых источников из 192 наименований и 3 приложений. Работа содержит 42 таблицы и 71 рисунок.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность сотрудникам отдела Центра наноматериаловедения КНЦ РАН, Геологического института КНЦ РАН, ИХТРЭМС КНЦ РАН, ИФХЭ РАН и Ресурсного центра СПбГУ за предоставление образцов природных минералов, помощь в выполнении анализов, обсуждение полученных результатов, подготовке патентов и публикаций. Отдельно автор благодарит свою семью, поддержка которой во многом определила успех работы. В заключении автор выражает благодарность научному руководителю А. И. Николаеву.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулирована цель и определены задачи для её решения. Перечислены использованные подходы к синтезу титаносиликатов и их детальному изучению современными методами. Отмечены научная новизна, практическая значимость работы, изложены положения, выносимые на защиту. Отражены личный вклад автора и апробация основных выводов работы.

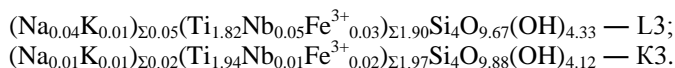
В первой главе выполнен анализ литературных источников, приведены общие сведения о строении, синтезе и практическом использовании титаносиликатов. Приведено подробное описание областей применения синтетических аналогов природных минералов в качестве современных функциональных материалов. Показано, что наиболее перспективными являются каркасные и слоистые гетерополиэдрические соединения, удачно сочетающие в себе цеолитоподобные структуры и соответствующие им свойства, а также более высокую устойчивость к воздействию радиации, температуры и агрессивных сред. Отмечено, насколько значительно сведения о химических, физических и механических свойствах природных минералов, знания об их кристаллической структуре и условиях образования упрощают получение синтетических аналогов и определение направлений модифицирования последних.

При поиске возможных путей формирования титаносиликатных материалов основное внимание уделено минералам групп линтисита и тундрита в силу особенностей строения их кристаллической структуры: выраженный слоистый мотив и наличие в титаносиликатных слоях открытых каналов, подобных цеолитам. Рассмотрены основные известные в литературе

методы получения синтетического Na-аналога линтисита АМ-4. Проанализированы положительные и отрицательные стороны предложенных схем синтеза, а также ионообменные и другие свойства этого материала. Приведены данные о запасах и добыче титаносодержащего сырья Кольского полуострова, а также производства на его основе титаносодержащих концентратов и другой титановой продукции. Проведена оценка перспектив производства новых титаносиликатных сорбентов в регионе.

Во второй главе представлено описание объектов и методов исследований, а также реактивов и технических продуктов, использованных в работе.

В третьей главе описана трансформация кристаллической структуры линтисита, кукисвумита и чильманита-(Ce) по схеме «монокристалл в монокристалл». Показано, что все минералы группы линтисита, равно как АМ-4, обладают достаточно слабыми обменными свойствами в отношении ионов Cs, Rb и K. При этом в любых кислых средах линтисит и кукисвумит быстро теряют не только внекаркасные катионы Na^+ и молекулы воды, но и «сшивающие» катионы Zn^{2+} или Li^+ (рисунок 1), переходя в близкие по составу и структуре соединения L3 и K3 (названия обозначают минерал, подвергшийся трансформации, и время его обработки в часах 0.5 М соляной кислотой):



При перестройке кристаллической структуры происходит сдвиг соседних титаносиликатных наноблоков $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ по осям *b* и *c*, а также сжатие (коллапсирование) структуры по оси *a*. Плотнo вставленные друг в друга гофрированные титаносиликатные слои толщиной порядка 10 нм прочно удерживаются водородными связями между кремнекислородными тетраэдрами и титанокислородными октаэдрами соседних наноблоков, что и обеспечивает сохранность морфологии кристаллов кукисвумита/линтисита при переходе в L3/K3 (рисунок 2) и их высокую устойчивость к агрессивным средам.

Установлено, что при прокаливании K3 до 300°C происходит удаление из межблокового пространства остающихся там молекул воды, укрепление водородных связей между блоками и, как следствие, доуравновешивание положения соседних блоков и ещё большее уплотнение структуры по оси *a*. Полученные результаты имеют важное значение, поскольку они позволяют получить высококристаллическую форму K3, а также намечают путь к «доработке» модифицированных образцов K3 с целью получения более кристаллических соединений.

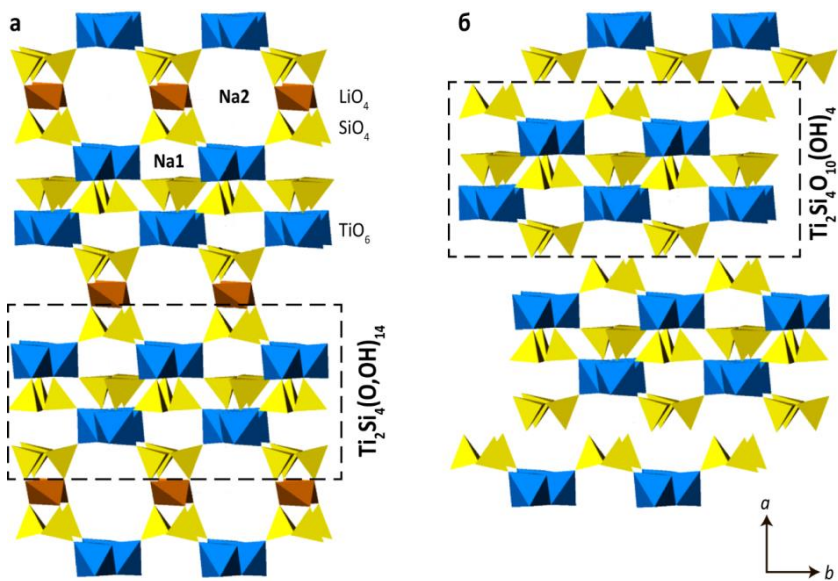


Рисунок 1. Кристаллическая структура линтисита (а) и L3 (б)

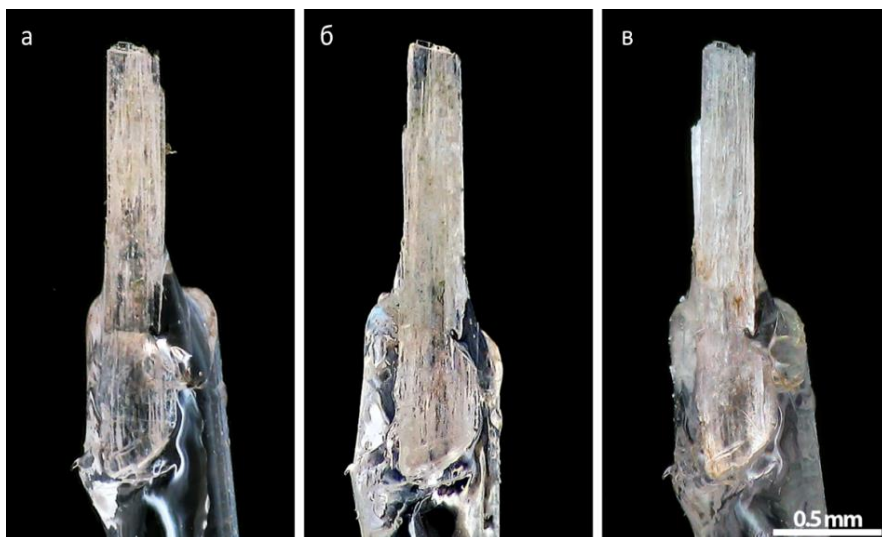


Рисунок 2. Один и тот же кристалл кукисумита (а), K3 (б) и K3:NaCs (в)

Аналогичные превращения при термической обработке отмечены для еще одной пары минералов: чильманита-(Ce) и тундрита-(Ce). При прокаливании чильманита-(Ce) уже при 250°C происходит значительное уменьшение параметра *c* его элементарной ячейки вследствие сближения титаносиликатных пакетов в структуре минерала из-за перераспределения катионов Ca²⁺ и Na⁺ по тундритовому типу, удаления молекул воды и перехода половины гидрокарбонатных групп в карбонатные. Полученные результаты позволяют рассматривать процесс образования минералов группы тундрита, вследствие обменной реакции $\text{HCO}_3^- + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, которая сопровождается перестройкой кристаллической структуры, по схеме «монокристалл в монокристалл».

Эксперименты по сорбции одно- и двухвалентных катионов на K3 и L3 показали, что оба соединения заметно поглощают катионы Li, Na, Ca, Cs и Ag из слабощелочных и щелочных растворов (таблица) без изменения формы кристаллов (см. рисунок 2, в). Кристаллическая структура литиевых модификаций близка к структуре K3/L3 (рисунок 3), в которой пятигранные каналы Na1 заняты катионами Li⁺. Остальные соединения являются одномерно-разупорядоченными, т. е. при полном сохранении взаимного расположения титаносиликатных наноблоков Ti₂Si₄O₁₀(OH)₄ по осям *b* и *c* происходит нерегулярное изменение расстояния между соседними блоками по оси *a* (вследствие интеркаляции более крупных катионов в межблоковое пространство).

Таблица. Параметры элементарной ячейки K3 и его Li-, Cs- и Ag-модификаций

Минерал	K3	K3:NaLi	K3:NaCs	K3:Ag
Сингония	Моноклинная	Моноклинная	Триклинная	Триклинная
Пр. группа	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	–	–	–
<i>a</i> (Å)	23.49	23.74*	22.17*	28.12*
<i>b</i> (Å)	8.77	8.77	8.76	8.78
<i>c</i> (Å)	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
<i>V</i> (Å ³)	1075	1016	1011	1112

* Значения, связанные с полной разупорядоченностью структуры по оси *a*.

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. Кроме того, соединение K3:NaCs может быть использовано для селективной сорбции ионов иода из паровоздушной или жидкой фазы, хотя в тех же условиях титаносиликат K3:Ag имеет много большие перспективы, что подтверждают исследования композитного материала K3:AgI,

который в свою очередь при обработке его раствором концентрированной азотной кислоты многократно возвращается к исходному состоянию КЗ в результате трансформации кристаллической структуры по схеме «монокристалл в монокристалл»: кукисумит \rightarrow КЗ \rightarrow КЗ:Ag \rightarrow КЗ:AgI \rightarrow КЗ. Механическая и химическая устойчивость исходных кристаллов к таким превращениям свидетельствует о возможности создания многократно регенерируемых сорбентов Ag, Cs, I и других ионов на основе линтиситоподобных титаносиликатов, в частности АМ-4.

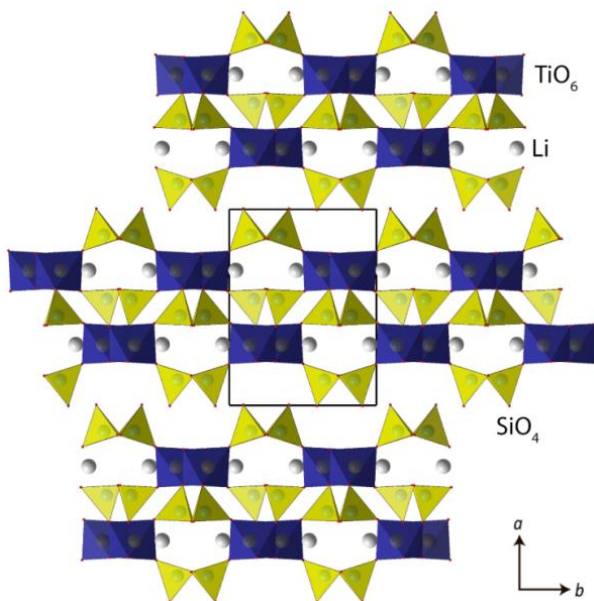


Рисунок 3. Кристаллическая структура L3:Li

В четвертой главе представлены результаты исследований по изучению воспроизводимости основного гидротермального синтеза АМ-4 по методу М. С. Дадачова [34], выявлению его недостатков и разработке нового алгоритма получения монофазного высококристаллического продукта, ориентированного на использование компонентов, производимых региональными компаниями. Показано, что для удешевления конечного продукта возможна замена кислого раствора трихлорида титана реagentной чистоты, используемого в методике Дадачова (20 % TiCl_3 в 2 н. HCl , Merck), на тетрахлорид титана, производимый АО «Соликамский магниевый завод» (СМЗ) из лопаритового концентрата Ловозерского месторождения (Кольский полуостров). По качеству TiCl_4 СМЗ сопоставим с

реактивом квалификации о. с. ч., а по стоимости он примерно в 3 раза дешевле трихлорида титана. К сожалению, продукты синтеза, полученные по методике Дадачова с использованием как $TiCl_3$, так и $TiCl_4$, практически всегда являются полифазными, а монофазный продукт образуется нерегулярно, даже при строгом соблюдении выбранного состава компонентов. Неконтролируемая кристаллизация полифазных продуктов неприемлема для организации промышленного производства АМ-4, поэтому для решения проблемы стабильного получения этого соединения в работе был проведен поиск оптимальных условий его синтеза.

Прежде всего, был осуществлён синтез АМ-4 на основе наиболее часто используемых в литературе компонентов $TiCl_3$ и $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$. Регулирование пересыщения исходного раствора посредством создания принудительного перепада температур, выбранных из экспериментальных данных, на протяжении всего синтеза позволяет добиться стабильного получения монофазного АМ-4. Для этого мольное отношение компонентов смеси $Na_2O:SiO_2:TiO_2:H_2O$ должно составлять 5.6:3.1:1:123.6. Синтез проводили в автоклаве с внутренним фторопластовым вкладышем объемом 55 мл. Автоклав при факторе заполнения $F=1.42$ (что составляет $2/3$ от общего объема реактора) помещали в муфельную печь и выдерживали в ней при $230^\circ C$ и автогенном давлении $28 \cdot 10^5$ Па в течение 15 ч. Затем автоклав охлаждали до $150^\circ C$ в течение 2 ч и выдерживали при этой температуре 4 ч, после чего снова нагревали до $230^\circ C$ и выдерживали ещё 64 ч. Второй раз автоклав охлаждали до $100^\circ C$ в течение 2.5 часов и после 4-часовой выдержки при этой температуре осуществляли третий этап синтеза – нагрев автоклава в течение 1 ч до $230^\circ C$ и его последующее резкое охлаждение в проточной воде сразу же после достижения максимальной температуры.

По результатам рентгенофазового анализа продуктов синтеза, полученных на разных стадиях изменения температурного режима, на первом этапе трёхступенчатого синтеза АМ-4 доминирующей фазой является натисит, Na_2TiSiO_5 . На втором этапе твёрдые продукты синтеза представлены в основном ситинакитом, $Na_3Ti_4Si_2O_{13}(OH) \cdot 2H_2O$, который на заключительном этапе синтеза полностью переходит в АМ-4. Последний титаносиликат образует плотные розетки (сферокристаллы) пластинчатых индивидов, достигающие 40 мкм в диаметре (рисунок 4, а). Выход продукта по данной видоизмененной методике составляет 3.986 г сферокристаллов АМ-4. Расход составляющих реакцию смесь компонентов составляет: 27.59 % по Na_2O ; 65.81 % по SiO_2 и 99.99 % по TiO_2 . Маточный раствор, остающийся после синтеза АМ-4, можно использовать в качестве дополнительного источника натрия и кремния для дальнейших синтезов. Аналогичный трёхстадийный синтез АМ-4 из смеси на основе $TiCl_4$ приводит к образованию хорошо раскристаллизованного натисита, что также свидетельствует о возможности получения АМ-4 исходя из установленной последовательности фазообразования титаносиликатов: натисит-паранатисит→ситинакит→АМ-4.

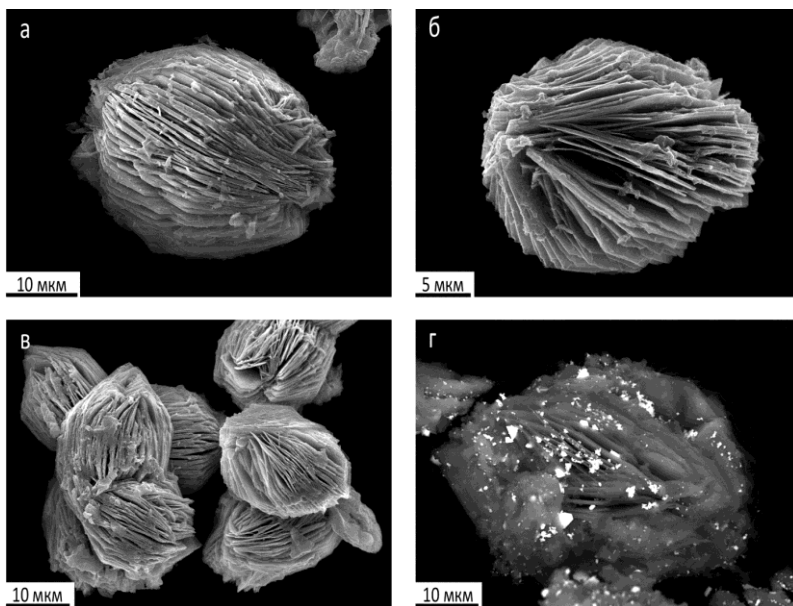


Рисунок 4. Розетки AM-4 (а), SL3 (б), SL3:Ag (в) и SL3:AgI (г). Изображения во вторичных (а–в) и обратно рассеянных электронах (г)

При распространении алгоритма трёхстадийного синтеза AM-4 из хлоридов титана на соль ACOT, $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – продукт переработки доступного кольского титанового сырья – титанита, лопарита и перовскита, удаётся добиться значительного упрощения процесса подготовки реакционной смеси. Соль ACOT хорошо растворима в воде и более безопасна в обращении по сравнению с TiCl_3 и особенно с TiCl_4 , относящимся ко второму классу опасности, что требует соблюдения особых мер по хранению, транспортировке и применению. В результате трёхступенчатого гидротермального синтеза на основе ACOT синтезируются гранулы монофазного AM-4 высокого качества, которое было подтверждено рентгенофазовым анализом. Это позволяет рекомендовать представленную выше авторскую методику гидротермального синтеза AM-4 на основе перекристаллизованной соли ACOT с применением трёхступенчатого цикла нагрева и охлаждения автоклава в качестве наиболее подходящего метода для обеспечения стабильного получения монофазного продукта. Технологическое применение метода экономически выгодно, поскольку вместо дорогих реагентов можно использовать полупродукт переработки доступного титанового сырья местного производителя АО «ФосАгро» (рисунок 5). Кроме того, маточный раствор

от синтеза АМ-4 с остаточным содержанием SiO_2 – 206 г/л, Na – 108 г/л и не мешающих (на начальных этапах повторного синтеза) процессу кристаллизации титаносиликата SO_4^{2-} и NH_4^+ концентрацией 31.9 и 6.85 г/л соответственно можно использовать повторно в процессе в качестве дополнительного источника натрия и кремния.

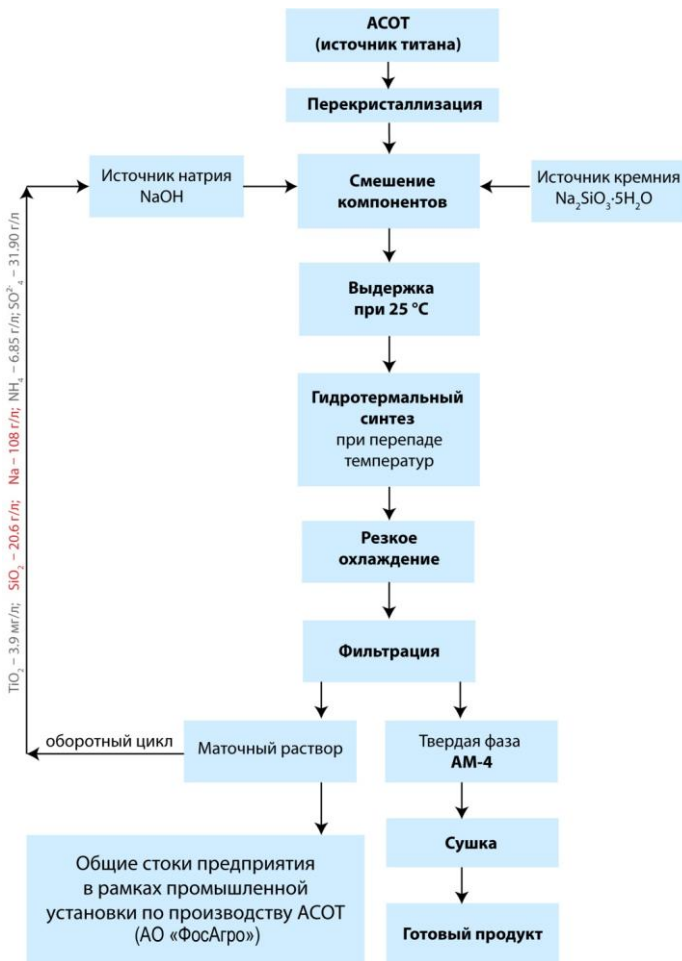


Рисунок 5. Принципиальная технологическая схема получения АМ-4 на основе полупродукта сернокислотной переработки титанита (перовскита) АСОТ (АО «ФосАгро»)

В пятой главе приведены данные по изучению структуры и свойств SL3 и его модификаций. Проведенные исследования показали, что кристаллическая структура SL3 полностью подобна структуре L3 и изоморфна таковой K3. Она также составлена из устойчивых электронейтральных наноблоков $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$, удерживаемых водородными связями, и перспективна для сорбции одновалентных катионов из водных кислых и щелочных растворов и получения функциональных материалов посредством внедрения других катионов, не превышающих размера каналов с Na1 в структуре AM-4 и его межблокового пространства (см. рисунок 1, а). Преобразования кристаллической структуры AM-4 и SL3 происходят по схеме «монокристалл в монокристалл» без потери кристалличности розеток. Поэтому имеются все основания рассматривать SL3 в качестве многократно регенерируемой кристаллической матрицы для подвижных катионов щелочных и щелочноземельных элементов с целью создания новых сорбентов и других функциональных материалов.

Полученные результаты позволили выявить причину низкой сорбционной активности AM-4 по отношению к ряду катионов в кислых растворах – это конкуренция процессов катионного обмена и протонирования. Учёт данного фактора при проведении экспериментов в средах с диапазоном $6 < pH < 12$ позволяет достичь значительного улучшения сорбционных свойств SL3 в отношении катионов Cs^+ по сравнению с таковыми AM-4. Таким образом, установлено, что наиболее полное извлечение катионов Cs^+ и Na^+ при взаимодействии SL3 с раствором $CsCl + NaOH$ происходит в течение 7 ч (СОЕ в отношении Cs и Na составляет 34.58 и 6.99 мг/г соответственно), а присутствие других катионов не замедляет процесс, а, наоборот, ускоряет извлечения Cs^+ .

Эти данные помогли установить сорбционные характеристики SL3 в отношении ^{137}Cs и ^{90}Sr на примере сорбции микроколичеств указанных радионуклидов из модельных растворов. При сорбции цезия из нейтральных растворов нитрата натрия и щелочного модельного раствора кубового остатка РБМК-реакторов SL3 по своей селективности практически не уступает термоксиду-35 и синтетическому иванюкиту (последний по своей ёмкости превосходит SL3 примерно в 10 раз). При сорбции ^{90}Sr из морской воды SL3 заметно уступает сорбционно-реагентному материалу СРМ-Sr на основе барита. В целом исследования показали, что SL3 обладает удовлетворительными сорбционно-селективными характеристиками по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr ($K_d=3.9 \cdot 10^4$ и 29 мл/г соответственно) и может быть использован в качестве эффективного сорбента для извлечения радионуклидов цезия и стронция из растворов сложного солевого состава, что подтверждено актом испытаний SL3 для переработки ЖРО.

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 (\pm кристобалит) при отжиге продуктов сорбции при температурах порядка 1000°C. 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. Анализ закономерностей изменения SL3:Cs при нагревании позволил установить, что SL3:Cs устойчив до 500°C, а затем переходит в рентгеноаморфное титаносиликатное стекло (рисунок 6). При температуре порядка 900°C из него кристаллизуется титаносиликат со структурой лейцита, $\text{Cs}_2\text{Si}_4\text{Ti}_2\text{O}_{13}$, который при 1100°C переходит в смесь рутила и кристобалита. Поскольку лейцитоподобный титаносиликат является основным локализатором цезия в титанатной керамике, при изготовлении керамических таблеток для долговременной локализации ^{137}Cs следует ограничить нагревание температурой 1000°C.

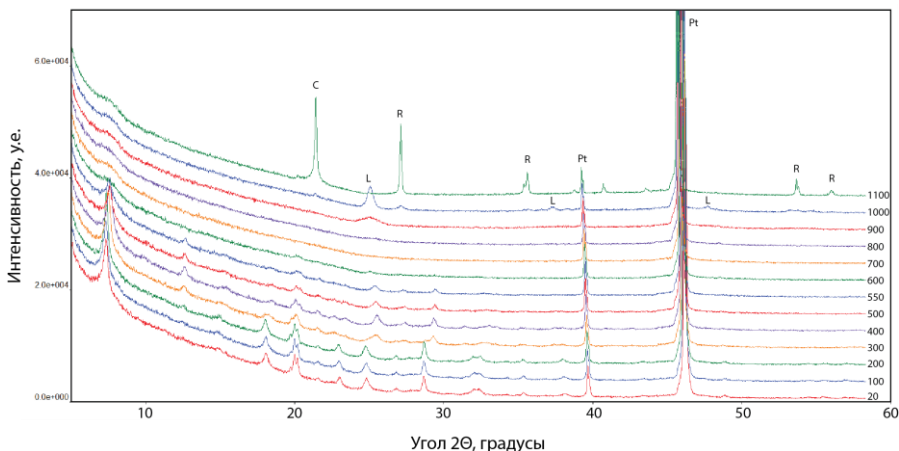


Рисунок 6. Терморентгенограммы SL3:Cs:

L – титаносиликат со структурой лейцита; C – кристобалит;

R – рутил; Pt – платина

Поскольку SL3 эффективно извлекает катионы Ag^+ из растворов его солей и устойчив в кислой среде, он может быть использован для очистки от серебра электролита, образующегося при электролитическом рафинировании меди. Эксперименты с модельными растворами, имитирующими состав электролита комбината «Североникель» (г. Мончегорск): Ni^{2+} – 19.87 г/л; Cu^{2+} – 15.38 г/л; Fe^{2+} – 1.57 г/л; SO_4^{2-} – 151.46 г/л; Cl^- – 0.02 г/л и Ag^+ – 4.98 мг/л, $\text{pH} < 1$, показали, что степень извлечения серебра составляет 88 % (при чувствительности квадрупольного масс-спектрометра Perkin Elmer ELAN 9000 DRC-e от 0.1 до $5 \cdot 10^{-6}$ мг/л), в то время

как степень извлечения Ni, Cu и Fe не превышает 0.15 % (при пределе обнаружения атомно-абсорбционного прибора измерения 1, 10 и 7 мкг/л для Cu, Ni и Fe соответственно). Присутствие Ni, Cu и Fe также не фиксируется энергодисперсионным микроанализатором при определении состава обработанного раствором порошка.

Эксперименты с полученным таким образом SL3:Ag позволили установить хорошие перспективы применения данного материала для извлечения иода из водных растворов. Установлено, что при взаимодействии SL3:Ag с раствором KI катионы Ag^+ диффундируют к поверхности твердой фазы (см. рисунок 4, в), где образуют мельчайшие кристаллы AgI (см. рисунок 4, з), подобно тому, как это происходило в ходе экспериментов с K3:Ag. Степень извлечения иода составила 97.6 %. COE SL3:Ag по отношению к иоду и K_d в данных условиях составляют 915 мг/г и $1.6 \cdot 10^4$ мл/г соответственно. Экспериментально подтверждена и возможность регенерации SL3:AgI до исходного состояния SL3 при помощи концентрированного раствора HNO_3 (15.81 М). Примечательно, что даже в такой кислой среде SL3 возвращается к своему изначальному состоянию без изменения морфологии розеток, что позволяет рассматривать его в качестве многократно регенерируемого сорбента иода.

Также необходимо отметить наличие фотокаталитической активности SL3 в видимой области света при $\lambda=546$ нм по отношению к органическим соединениям на примере обесцвечивания ферроина.

Наличие на территории Мурманской области крупных месторождений титанового сырья (лопарита, ильменита, перовскита, титаномагнетита и титанита) открывает благоприятные возможности для синтеза рассматриваемых в настоящей работе материалов и, наряду с этим, заметного снижения их себестоимости ввиду доступности остальных компонентов и сокращения транспортных затрат. При проведении расчета материального потока технологии получения AM-4 на основе соли ACOT было установлено, что выход продукта по отношению к затраченному количеству титановой соли составляет 1:1, а затраты на сырье и материалы для производства 1 т сорбента AM-4 составляют 326.57 тыс. руб., что ниже стоимости других сорбентов для подобных целей (например «Термоксид-35» – 1 880 тыс. руб. за тонну). При принятой 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.

Важность организации производства таких сорбционных материалов в регионе продиктована неблагоприятной экологической обстановкой, связанной с накоплением ЖРО на предприятиях РосАтома, РосРАО,

Атомфлота и Северного флота, а также низкой степенью очистки сточных вод горноперерабатывающих и металлургических предприятий. Особое значение в этой связи имеет разработанная при участии автора технология прямой переработки ЖРО в титанатную керамику СИНРОК-типа при помощи SL3, иванюкита и ЛНТ-9, представленная на VIII международной выставке-конференции «АтомЭко-2015» (г. Москва, 9-11 ноября 2015 г.).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Полученные результаты позволяют сделать несколько важных заключений, дополняющих защищаемые положения.

1. Изученные титаносиликатные материалы с выраженным слоистым строением сочетают в себе свойства каркасных титаносиликатов, подобные цеолитам (в частности, способность к ионному обмену, высокую устойчивость к воздействию радиации, температуры и агрессивных сред), с лёгкостью и обратимостью трансформации их кристаллической структуры при интеркаляции одновалентных и двухвалентных ионов (Li, Na, K, Cs, Ag, Ca, Sr) в межблоковое пространство. Это делает их перспективными при создании новых регенируемых материалов с отличающимися свойствами;

2. Изучение состава, структуры, свойств и условий образования в природе редких минералов значительно упрощает синтез их аналогов и определение направлений модифицирования и использования. И, наоборот, синтез минералоподобных соединений позволяет уточнить схемы минералообразования, например, по отношению к изучаемым в работе минералам – линтисита и тундрита.

3. Поскольку все известные в литературе методы синтеза АМ-4 ограничены лабораторными условиями и дорогостоящими реагентами, то приоритетным направлением развития технологий производства АМ-4, SL3 и других титаносиликатов является их переориентация на промежуточные продукты и отходы местных горнопромышленных предприятий, что, в свою очередь, позволит значительно расширить ассортимент конечных целевых продуктов.

4. 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.

5. Разработана защищенная патентом РФ схема ступенчатого синтеза монофазного АМ-4, $\text{Na}_3\text{NaTi}_2[\text{Si}_4\text{O}_{14}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, из продуктов переработки доступного титанового сырья – лопаритового и титанитового концентратов.

6. Установлено, что в кислой среде АМ-4 трансформируется в слоистый титаносиликат SL3, кристаллическая структура которого составлена из электронейтральных наноблоков $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$, удерживаемых водородными связями. SL3 селективно извлекает одновалентные катионы, что позволило

использовать его для извлечения серебра из технологических растворов сложного состава и ^{137}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 основных публикаций по теме диссертации

Статьи в журналах

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

2. Получение новых функциональных материалов методом самосборки титаносиликатных наноблоков $\text{Ti}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_4$ / **Г. О. Калашникова**, Е. А. Селиванова, Я. А. Пахомовский, Е. С. Житова, В. Н. Яковенчук, Г. Ю. Иванюк, А. И. Николаев // 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.

4. Kihlmanite-(Ce), $\text{Ce}_2\text{TiO}_2[\text{SiO}_4](\text{HCO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})$, a new rare earth mineral from a pegmatite of the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia / V. N. Yakovenchuk, S. V. Krivovichev, G. Y. Ivanyuk, Ya. A. Pakhomovsky, E. A. Selivanova, E. A. Zhitova, **G. O. Kalashnikova**, A. A. Zolotarev, J. A. Mikhailova, G. I. Kadyrova // Mineralogical Magazine. 2014. Vol. 78(3). P. 483-496.

Патенты

1. Пат. 2567314 РФ. МПК C01G 23/00, C01B 33/20 (2006.01). Способ получения кристаллического титаносиликата / **Калашникова Г.О.**, Николаев А.И., Герасимова Л.Г. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН, Кол. науч. центр РАН. – 2014114241/05; заявл. 10.04.2014; опубл. 10.11.2015, Бюл. № 31.

2. Пат. 2568699 РФ. МПК B01J 20/02, C01B 33/20 (2006.01). Способ получения натрийсодержащего титаносиликата / Герасимова Л.Г., Николаев А.И., Щукина Е.С. и др.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. – 2014126038/05; заявл. 26.06.2014; опубл. 20.11.2015, Бюл. № 32.

Статьи в сборниках трудов и материалов конференций

1. Новый каркасный титаносиликат серебра на основе протонированного кукисвумита и перспективы его использования в радиохимических технологиях / **Г. О. Калашникова**, Е. А. Селиванова, А. П. Чернятьева, С. В. Кривовичев,

В. Н. Яковенчук, Я. А. Пахомовский, Г. Ю. Иванюк // Труды X Всероссийской Ферсмановской научной сессии. Апатиты: К&М, 2013. С. 247-250.

2. **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 (Казань, 22 мая 2013 г.). Казань, 2013. С. 86-88.

3. Перспективы получения новых материалов путем обратной трансформации титаносиликатов по схеме «монокристалл в монокристалл» / **Г. О. Калашникова**, Е. А. Селиванова, А. П. Чернятьева, В. Н. Яковенчук, Я. А. Пахомовский, Г. Ю. Иванюк, С. В. Кривовичев // Новые подходы в химической технологии минерального сырья: материалы 2-й рос. конф. (Санкт-Петербург, 3-6 июня 2013 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2013. С. 132-134.

4. Titanosilicate nanopuzzle based on single-crystal-to-single-crystal transformation of kukisvumite \rightarrow $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ / **G. O. Kalashnikova**, E. A. Selivanova, V. N. Yakovenchuk, Ya. Pachomovsky, A. P. Chernyat'eva, S. V. Krivovichev, G. Yu. Ivanyuk // Minerals as Advanced Materials III, International workshop (Kirovsk, 25-29.06.2013). Apatity: KSC RAS, 2013. P. 45-48.

5. **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 науч.-технич. конф. (Апатиты, 16-18 апреля 2015 г.). Апатиты: КНЦ РАН, 2015. С. 40-44.

6. **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: тез. 7-й всерос. цеолитной конф. (Звенигород, 16-18 июня 2015 г.). Звенигород, 2015. С. 117-118.

7. **Калашникова Г. О.**, Житова Е. С., Ганичева Я. Ю. Синтез новых полифункциональных материалов по принципу наноконструктора // Полифункциональные химические материалы и технологии: материалы междунар. науч. конф. (Томск, 21-22 мая 2015 г.). Томск, 2015. – Т. 2. – С. 104-106.

8. **Kalashnikova G. O.** Titanosilicate nanopuzzle as the novel way for obtaining new recyclable functional materials // 6th Germany-Russian Travelling Seminar TS-2015 «Physics and Chemistry of Nanomaterials PCnano-2015»: abstracts of participants (Berlin, 30.09.15-11.10.15). P. 5.

9. **Калашникова Г. О.**, Житова Е. С. Синтез аналога линтисита из продуктов переработки Кольского сырья и перспективы его применения в качестве функционального материала // Современные исследования в геологии: сб. тез. всерос. науч.-практич. молодежной конф. (Санкт-Петербург, 25-27 марта 2016 г.). – СПб., 2016. – С. 26-27.