

Титаносиликаты с каркасной структурой, синтез и сорбционные свойства

Л. Г. Герасимова, А. И. Николаев, Е. С. Щукина,
М. В. Маслова, Е. А. Селиванова

Рассмотрены условия получения щелочных титаносиликатов с каркасной структурой. Показано, что титаносиликаты типа ETS (ETS-4, ETS-10), формируются в процессе гидротермального синтеза прекурсора приготовленного по золь-гель методу. Избыточное количество в прекурсорре реакционно активного кремния по отношению к титану (IV) и щелочная среда pH 10 – 11 обеспечивают стабильность структуры формирующихся твердых фаз и соответственно поверхностных и сорбционных свойств конечных продуктов. Средний диаметр пор не превышает 8 нм, что классифицирует их как мезопористые материалы. Использование в качестве титаносодержащего компонента технического продукта в виде двойной соли — аммония сульфата оксотитана — $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, выделенной из природного минерала (титанит) при его серноокислотной переработке, позволяет сократить расход участвующих в синтезе компонентов и уменьшить продолжительность гидротермального процесса. Синтезированные материалы обладают высокой сорбционной способностью по отношению к катионам с валентностью 1, 2 и даже 3. Высокая химическая стабильность позволяет использовать такие материалы для очистки агрессивных стоков, в том числе содержащих радионуклиды.

Ключевые слова: титаносиликаты, золь-гель процессы, гидротермальный синтез, морфология, каркасная структура, сорбент, функциональные группы, сорбционная емкость.

The work deals with production conditions of alkaline titanium silicates with a frame structure. It was shown that titanium silicates of the ETS (ETS-4, ETS-10) type emerge in the course of the hydrothermal synthesis of a precursor prepared by the sol-gel method. The structural stability of both the solid phases forming and surface and sorption properties of target products is achieved by the presence in the precursor of excess quantities of highly reactive silicon with respect to titanium(IV) and availability of alkaline medium with the pH value of 10 – 11. The average pore diameter does not exceed 8 nm, which places the silicates among mesoporous materials. Employing an ammonium sulphate oxotitanium double salt — $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ derived from the sulphuric acid processing of natural titaniferous mineral (titanite), makes it possible to reduce both the consumption of synthesis components and the time of hydrothermal synthesis. The resulting materials exhibit high sorption capacity relative to cations having the 1, 2, and even 3 valence value. Being chemically stable, the materials can easily purify aggressive wastewater, including the one containing radionuclides.

Key words: titanium silicates, sol-gel method, hydrothermal synthesis, morphology, frame structure, sorbent, functional groups, sorption capacity.

Введение

Среди неорганических сорбционных материалов наиболее широкое применение имеют природные алюмосиликаты (цеолиты) [1]. Цеолиты обладают достаточно высокими сорбционными свойствами, хорошо гранулируются, но имеют низкую химическую стабильностью и разрушаются в кислых и щелочных средах, что значительно сокращает

продолжительность их эксплуатации и области применения. Поэтому исследования по поиску новых типов ионообменных материалов весьма актуальны. В частности, как за рубежом, так и в России, интенсивно ведутся исследования, по получению синтетических титаносиликатов, которые обладают не только высокой сорбционной способностью, но и целым рядом других уникальных свойств. Среди обширного перечня представителей титаносиликатов

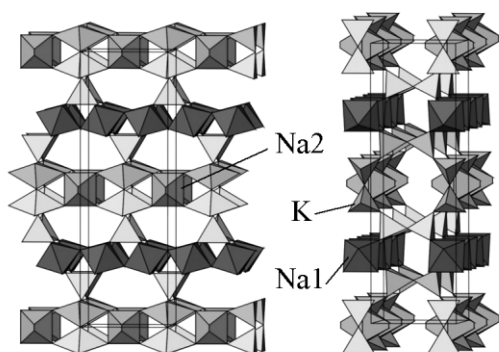


Рис. 1. Структура ETS-4.

особое место занимает класс щелочных титано-силикатов каркасного строения с общим названием ETS (ETS-4 и ETS-10) [2 – 4]. Структура таких соединений формируется цепями TiO_6 октаэдров, связанных углами, которые соединяются друг с другом SiO_4 тетраэдрами, образуя каркас в виде крупных поровых каналов [5].

На рис. 1 приведена структура наиболее известного синтетического титаносиликата ETS-4 аналога минерала зорита. В силу специфики существующих в структуре связей он недостаточно устойчив к температурному воздействию. ETS-10 характеризуется высокой термической стабильностью и наличием широких пор, что значительно расширяет потенциальную возможность применения его в различных сферах. Например, наличие ионообменных функциональных групп и геометрические параметры кристаллической решетки, позволяет использовать его как эффективный сорбент, а высокая стабильность материала к агрессивным средам и температуре значительно расширяет круг областей его использования. В частности, для очистки сильнощелочных систем, которые характерны для ядерных отходов. Наличие $-Ti-O-Ti-$ цепей в структуре ETS-10 обуславливает фотокаталитические свойства этого материала.

Синтез ETS впервые описан в [2], где в качестве источника титана использован $TiCl_3$. Незначительная модификация этого метода привела к получению чистой фазы ETS-10 [6, 7]. Однако высокая стоимость титанового прекурсора вызвала необходимость поиска новых титановых источников. Например, в [9] предложен метод синтеза титаносиликатов с использованием $TiCl_4$, а в [9] показано, что альтернативным источником титана может быть диоксид титана марки P25 (76% анатаза, 24% рутила). В последнем случае наряду с ETS образуется кварц и анатаз. В [10] для получения ETS-10 использовали

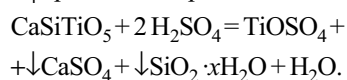
сульфатную соль титана в виде $Ti(SO_4)_2$, но при этом ETS-10 получали лишь в узком интервале изменения концентрации компонентов в реакционной смеси. При использовании реактивного безводного сульфата оксотитана — $TiOSO_4$, кристаллизация ETS-10 происходит при соотношении компонентов в смеси равном: $TiO_2 - 5,5 SiO_2 - 4,84 Na_2O - 2,5 KF - 250 H_2O$ [11]. Незначительные отклонения от указанного состава приводят к появлению примесных фаз в виде ETS-4 и анатаза.

Следует отметить, что получение чистых солей сульфата титана — процесс тяжелый и затратный, поэтому стоимость их достаточно высокая. При этом их растворимость в воде без принудительного нагревания низкая, а склонность к гидролизу высокая.

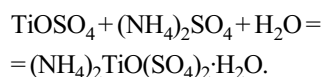
Цель работы — получение щелочных титано-силикатов каркасной структуры типа ETS с использованием двойной соли аммонийного сульфата оксотитана (ACOT) — $(NH_4)_2TiO(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Данные по использованию при синтезе структур типа ETS этого соединения в литературе отсутствуют.

Материалы и методы

Аммонийный сульфат оксотитана (IV) получали из раствора, образующегося в процессе взаимодействия тонкоизмельченного минерала титанита ($CaTiSiO_5$) с серной кислотой ($C_{H_2SO_4} \sim 4-6 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) [12]. При кипении такой гетерогенной смеси титан (IV) из минерала переходит в жидкую серно-кислотную фазу, которую отделяли от твердых продуктов реакции — ангидрита и гидратированного кремнезема — и методом реагентной кристаллизации (реагент — кристаллический сульфат аммония) осадили из неё ACOT [13]. Процесс взаимодействия активированного механически путем титанита с H_2SO_4 протекает по реакции:



Осаждение ACOT из сернокислого раствора титана (IV):



Содержание титана (IV) определяли химическим анализом. Количество примесей определяли рентгенофлуоресцентным анализом с использованием спектроסקопа МАКС-GV, масс. %:

TiO_2	Fe_2O_3	CaO	Nb_2O_5	CeO_2	SiO_2
20	0,05	0,03	0,02	0,10	1,0

В качестве кремнийсодержащего компонента использовали раствор реактивного силиката натрия

— $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Щелочные катионы играют роль структурирующих агентов, определяют скорость кристаллизации и морфологию частиц. Ион K^+ инициирует процесс превращения титанокремниевое геля в кристаллическую фазу ETS-10 [14]. С целью поддержания сильнощелочной среды (рН 10 – 11,5) в процессе синтеза в раствор вводили натриевую щелочь NaOH , модификатором структурирования служил фторид калия KF .

Существует несколько методов синтеза, в частности механохимический синтез, метод соосаждения и золь-гель метод. Свойства титаносиликатных продуктов во многом определяются составом химической композиции, взятой при смешении, гомогенностью и условиями синтеза.

В данной работе использовали золь-гель метод при приготовлении прекурсора для гидротермального синтеза. Выбор условий проведения экспериментов был направлен на получение конкретного титаносиликата. Поэтому соотношение компонентов, участвующих в формировании твердых фаз, рассчитывали с учетом данных, приведенных в литературе, где в качестве титанового компонента использовали сульфатные соли титана (IV).

ETS-4 — общая формула $\text{Na}_6(\text{Ti}_3\text{Si}_8\text{O}_{25})$. Соотношение основных компонентов для направленного синтеза, моль: 1 TiO_2 – 2,75 SiO_2 – 2,6 Na_2O – 1,2 KF – 138 H_2O [11].

ETS-10 — общая формула $(\text{Na,K})_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Соотношение основных компонентов для направленного синтеза, моль: 1 TiO_2 – 5,5 SiO_2 – 4,8 Na_2O – 2,5 KF – 250 H_2O [15, 16].

Методика приготовления прекурсора состояла в следующем. В раствор АСОТ концентрации 1 моль/л по TiO_2 добавляли при перемешивании раствор силиката натрия с исходной концентрацией 0,5 моль/л по SiO_2 . Далее в смесь последовательно вводили раствор натриевой щелочи и фторид калия и образовавшуюся гелеобразную массу с рН 10,5 – 11 помещали в лабораторный автоклав с фторопластовым вкладышем. Время перемешивания в автоклаве 2 ч. Продолжительность гидротермального синтеза – 24–48 ч при температуре 200°C. Автоклав охлаждали и полученную суспензию фильтровали в вакууме. Осадок отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили при 70 – 75 °С.

Поскольку продуктами синтеза были порошки, идентифицировать их структуру не представлялось возможным. Для исследования твердых фаз применяли методы: рентгенофазовый анализ (РФА) на рентгеноспектральном анализаторе Дрон-2 с $\text{CuK}\alpha$ -излучением; ИК-спектроскопии на спектрофотометре UR-20 “Karl Zeiss”, Yena, матрица KBr ;

термогравиметрии на приборе ПРТ – 1000 с Pt – PtRh термопарой со скоростью 10 град./мин; эталон Al_2O_3 ; ЯМР-спектроскопией на приборе Solid-state 31P NMR при частоте 145,70 МГц; оптической микроскопии на поляризационном микроскопе LEICA DM-2500P; сканирующей электронной микроскопии на приборе Philips XL 30 — сканирующем электронном микроскопе оборудованном эмиссионным источником LaB_6 . Удельную поверхность определяли по методу Брунауэра – Эммета – Тейлора (БЭТ) на приборе TriStar 3020 с сорбцией-десорбцией азота.

Результаты и обсуждение

Титаносиликат со структурой ETS-4 кристаллизуется в процессе гидротермального синтеза гелеобразного прекурсора, приготовленного при указанном выше соотношении компонентов, практически в виде монофазного осадка. После его промывки и сушки образуется порошок, дисперсный состав которого изменяется в узких пределах от 4 до 5 мкм. СЭМ-изображение образца свидетельствует

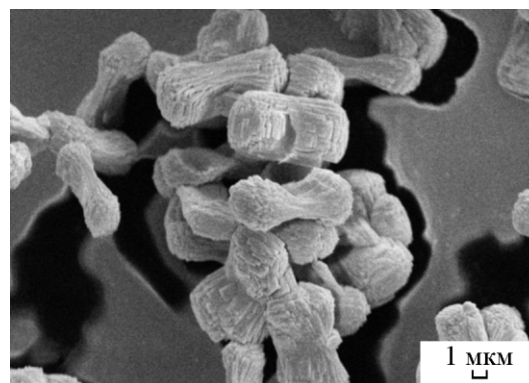


Рис. 2. СЭМ-изображение зорита ETS-4.

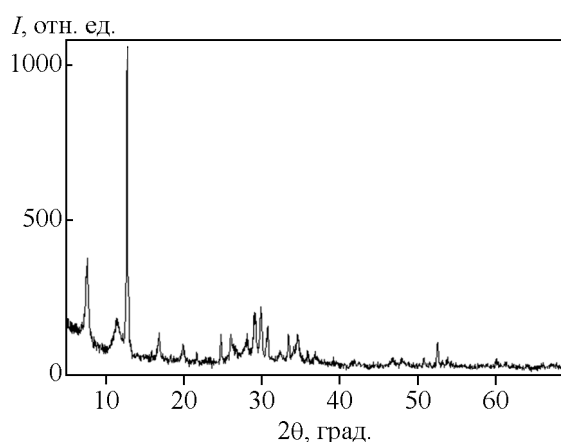


Рис. 3. Рентгенограмма ETS-4.

о присутствии слоевых фрагментов в структуре его агломерированных частиц (рис. 2).

Отмечено, что продолжительность гидротермального синтеза сокращается по сравнению с известными способами его получения в два раза. Снижение продолжительности синтеза можно объяснить тем, что ион аммония, компенсирует внешнесферный отрицательный заряд, обусловленный сульфато-группами связанными с титаном (IV) через атомы кислорода, тем самым ослабляет эту связь, обеспечивая увеличение скорости замещения сульфатных групп на структурообразующие фрагменты. На рис. 3 представлена рентгенограмма ETS-4, которая свидетельствует о соответствии полученного продукта природному минералу зориту. Оптический анализ показал, что образцы ETS-4 представляют собой анизотропные кристаллы с показателем преломления равным 1,650, что соответствует соединению с формулой — $\text{Na}_6(\text{Ti}_3\text{Si}_8\text{O}_{25})$.

Для того чтобы установить влияние расхода компонентов на структуру титаносиликата ETS-10 подготавливали прекурсоры для его гидротермального синтеза с различным расходом SiO_2 и Na_2O из расчета достижения мольных отношений $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ — 3,8–5,5, а $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ — 4–4,8. Известно, что расход кремнийсодержащего компонента оказывает влияние на чистоту получаемой фазы. При отношении $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ — 5,5 конечный продукт не содержит примесей [8]. При более низком отношении наряду с ETS-10 дополнительно кристаллизуется фаза ETS-4. Мольное отношение $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ обуславливает тип структуры и морфологию конечных продуктов [17]. Исходный гель с малым отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ имеет низкую степень полимеризации частиц SiO_4 и дальнейшая гидротермическая обработка вызывает гомоконденсацию SiO_4 групп. При высоком отношении $\text{Na}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ гидротермическая обработка усиливает фрагментацию Si – O системы и способствует получению кремнийсодержащей твердой фазы в виде кристаллического продукта.

За счет неполного осаждения кремния в процессе взаимодействия титанита с серной кислотой, он в виде кремниевой кислоты остается в растворе, из которого в процессе дальнейшей кристаллизации переходит в АСОТ. Поэтому в титановом растворе, используемом в золь-гель процессе, содержится кремний, который участвует в формировании геля. Для синтеза ETS-10 из раствора АСОТ расход силиката натрия может быть снижен до мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ равного 4,8 – 5. В этом случае при гидротермальном синтезе формируется титаносиликат со структурой ETS-10 с незначительным содержанием примесных фаз (рис. 4).

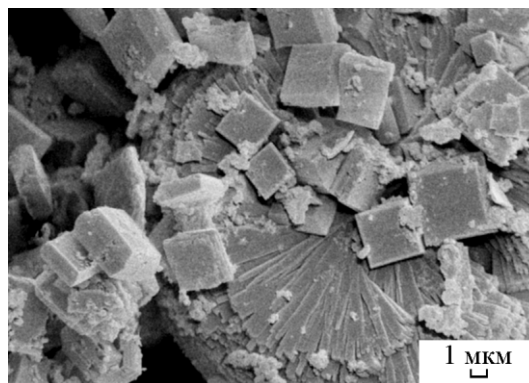


Рис. 4. СЭМ-изображение ETS-10.

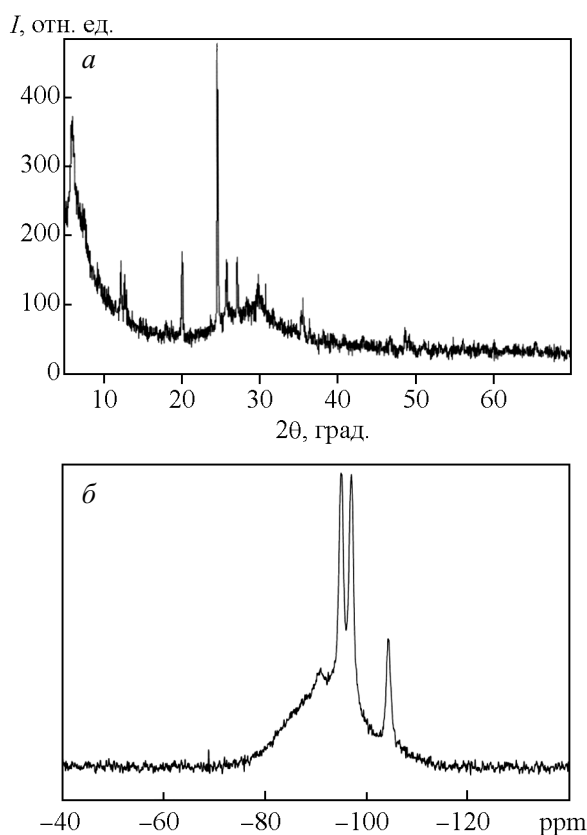


Рис. 5. ETS-10: а – рентгенограмма; б – ЯМР-спектр.

По данным РФА фазовый состав порошка включает в основном кристаллы ETS-10 (ref. Code 01-073-9935), в меньшей степени ETS-4, а также микропримесь аморфного кремнезема (слабый ref. Code 00-045-0112 и ref. Code 04-011-7873) рис. 5а. Данные РФА подтверждаются ЯМР спектроскопией (рис. 5б).

Очень слабые резонансные частоты в области –90 и –87 ppm подтверждают наличие в продукте очень малых количеств примеси ETS-4 (–90,68 ppm) и

=Si(OH)₂ (–87,4 ppm). Основные пики при –94,93 и –97,01 ppm относятся к 3Si1Ti окружению. Это означает, что три кремния связаны с титаном (IV) и SiO₄ тетраэдры перпендикулярны Ti – O – Ti цепям. Частота при –104,25 ppm соответствует 4Si0Ti окружению, в котором центральный атом кремния связан тетраэдрически с 4 другими структурными единицами кремния.

Присутствующий в растворе АСОТ катион аммония, по-видимому, тоже участвует в формировании структуры титаносиликата по аналогии с катионом натрия. Подтверждением тому является тот факт, что количество натрия в пересчете на Na₂O, рекомендуемое для синтеза ETS-10, можно снизить с 4,8 до 4 – 4,2 без каких-либо изменений фазового состава порошка, выделенного при гидротермальном синтезе. Кроме того, в составе экспериментального образца ETS-10 содержится до 2% структурно связанного NH₄⁺ (табл. 1)

Таблица 1

Химический состав порошка ETS-10 (масс. %)			
TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O	NH ₄
ETS-10	17,64	58,76	7,0

Полосы на ИК спектрах в области 3400 и 1640 см⁻¹ относятся к валентным и деформационным колебаниям молекул воды и OH групп (рис. 6). Интенсивность этих колебаний выше у ETS-4. Колебания в области 3600 см⁻¹ характеризуют Me – OH связь и свидетельствуют о наличии гидроксидных групп в титаносиликатах со структурой ETS.

Для ETS-10 и натисита полоса поглощения при 720 см⁻¹ ассоциируется с Ti – O вибрациями TiO₆ октаэдров. В структуре ETS-4 титано-кислородная

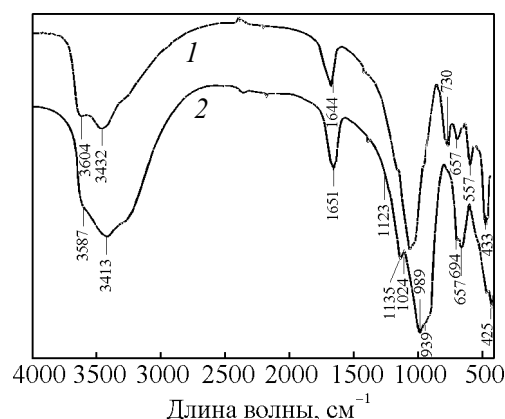


Рис. 6. ИК спектры: 1 – ETS-10; 2 – ETS-4.

система представлена двумя типами кластеров: TiO₅ пирамиды и димеры TiO₆-октаэдров. Отсутствие полосы поглощения при 720 см⁻¹ для этого типа титаносиликатов обусловлено изменением длины Ti – O связи, которая ведет к образованию деформированных TiO₆-октаэдров. Такие октаэдры могут являться прекурсорами для пирамидальной координации Ti⁴⁺.

Морфологические особенности частиц титаносиликатов во многом определяют их сорбционные свойства. В табл. 2 приведены данные, характеризующие пористость синтезированных продуктов.

Поровая система для ETS-4 представлена узкой фракцией пор, фактически это узкие мезопоры размером около 40 Å (рис. 7). Однородность поровой системы предполагает селективные свойства такого материала, в частности к катионам с валентностью 2. Низкий показатель удельной поверхности титаносиликатного материала свидетельствует о плотной упаковке структурных звеньев, что определяет низкий

Таблица 2

Характеристика поверхностных свойств титаносиликатов				
Образцы	Удельная поверхность S _{уд} , м ² /г	Объем пор, V _{пор} , см ³ /г	Объем микропор, V _{микропор} , см ³ /г	Средний размер пор, D, Å
ETS-4	17,15	0,0230	0,0034	41,8
ETS-10	164,2	0,0789	0,0569	82,9

Таблица 3

Сорбционная емкость E титаносиликатов (стационарный режим)						
Образцы	Cs ⁺ (исх. 1,09 г·л ⁻¹)		Sr ²⁺ (исх. 0,75 г·л ⁻¹)		Cu ²⁺ (исх. 0,35 г·л ⁻¹)	
	E, мг/г	% от исх.*	E, мг/г	% от исх.	E, мг/г	% от исх.
ETS-4	42,7	19,6	132,4	88,3	68,5	97,8
ETS-10	155,8	71,5	143,4	95,6	70,0	100

*% от исх. — % от исходных значений.

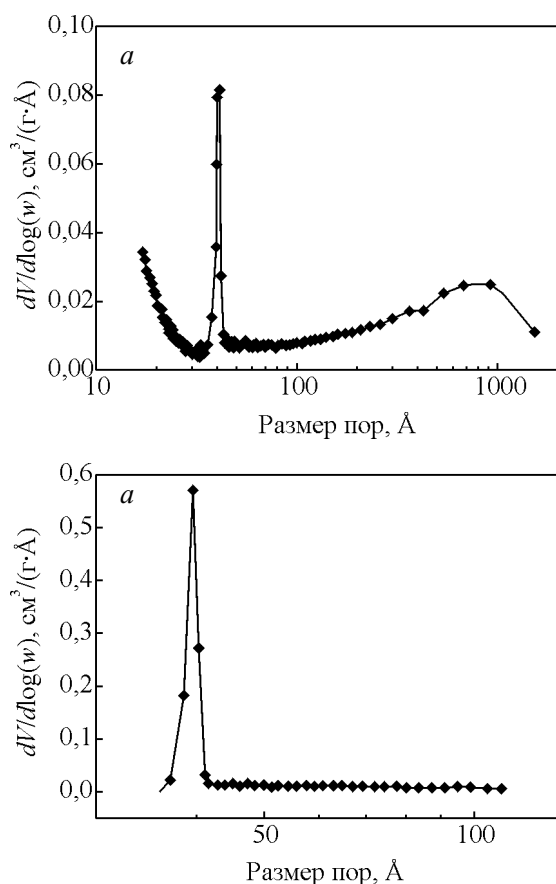


Рис. 7. Кривые распределения пор по методу Баррета – Джойнера – Халенды для образцов: а – ETS-10, б – ETS-4.

энергетический заряд материала, что и снижает его сорбционную способность по отношению к катиону Cs. Поверхность частиц ETS-10 почти на порядок выше, чем у ETS-4 за счет значительного количества макро, микро и мелких мезопор. Для таких материалов, характерна энергетически активная разупорядоченная структура с широкими каналами в каркасе, что облегчает доступ катионов к обменным группам и сорбционные процессы протекают интенсивнее (табл. 3).

Синтезированные материалы с широкими каркасными каналами обладают высокой обменной емкостью при использовании сорбатов с достаточно высоким содержанием исследуемых металлов. По всей вероятности, они способны эффективно поглощать и катионы с валентностью 3. Высокая химическая стабильность позволяет использовать такие материалы для очистки агрессивных стоков, в том числе содержащих радионуклиды.

Выводы

Синтезированы нанопористые каркасные титаносиликаты типа ETS (ETS-4, ETS-10) в процессе гидротермального синтеза прекурсора приготовленного по золь-гель методу. Избыточное количество в прекурсор реакционноактивного кремния по отношению к титану(IV) и щелочная среда pH 10–11 обеспечивают стабильность структуры формирующихся твердых фаз и соответственно поверхностных и сорбционных свойств конечных продуктов. Средний диаметр пор не превышает 8 нм, что классифицирует их как мезопористые материалы.

Использование в качестве титаносодержащего компонента двойной соли — аммония сульфата оксититана (IV), выделенной из природного титаносиликатного минерала (титанит) при его сернокислотной переработке, позволяет сократить расход участвующих в синтезе компонентов и уменьшить продолжительность гидротермального процесса.

Синтезированные материалы обладают высокой обменной емкостью при использовании сорбатов с достаточно высоким содержанием исследуемых металлов. Высокая химическая стабильность позволяет использовать такие материалы для очистки агрессивных стоков, в частности высокоактивных ЖРО.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта “Ведущие научные школы” № НШ-1937.2012.3.

Литература

1. Амфлет Ч. Неорганические иониты. М.: Мир, 1966, 188 с.
2. Kuznicki S.M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. US Patent N4853202 A, 1989.
3. Kuznicki Steven, Madon R.J., Koerner Gerald S., Thrush Kathleen A. Large-pored molecular sieves and their use as catalysts and ion exchangers. European Patent N 0405978 A1, 1990.
4. Chaptman D.M., Roe A.L. Synthesis, characterization and crystal chemistry of microporous titanium-silicate materials. Zeolites, 1990, v. 10, p. 730 – 737.
5. Wang X., Jacobson A. J. Crystal structure of the microporous titanosilicate ETS-10 refined from single crystal X-ray diffraction date. Chem. Commun., 1999, p. 973 – 974.
6. Anderson M.W., Terasaki O., Oshuna T. et al. Structure of the Microporous Titanosilicate ETS-10. Nature, 1994, v. 367, p. 347 – 351
7. Anderson M.W., Terasaki O., Oshuna T. et al. Microporous Titanosilicate ETS-10: A Structural Survey. Philos. Mag. B, 1995, v. 71, p. 813 – 841.

8. Das T.K., Chandwadkar A.J., Sivasanker S. A rapid method of synthesizing the titanium silicate ETS-10. Chem. Commun., 1996, p. 1105 – 1106.
9. Lue X., Thomas J.K. Synthesis of microporous titanosilicates ETS-10 and ETS-4 using solid TiO₂ as the source of titanium. Chem. Commun., 1996, v.20, p. 1435 – 1437
10. Ji Z., Yilmaz B., Warzywoda J., Jr A.S. Hydrothermal synthesis of titanosilicate ETS-10 using Ti(SO₄)₂. Micropor. Mezpor. Mat., 2005, v. 81, p. 1 – 10.
11. Noh S.H., Kim S.D., Chung Y.J. et al. The effect of (Na+K)/Na molar ratio and kinetic studies on the rapid crystallization of a large pored titanium silicate, ETS-10 using cost efficient titanium oxysulfate, TiOSO₄ under stirring. Micropor. Mezpor. Mat., 2006, v. 88, p. 197 – 204.
12. Лазарева И.В., Герасимова Л.Д.Г., Маслова М.В., Охрименко Р.Ф. Взаимодействие сфена с раствором серной кислоты. ЖПХ, 2006, т. 79, № 1, с. 18 – 21.
13. Герасимова Л.Г., Маслова М.В., Щукина Е.С. Технология сфенового концентрата с получением титановых солей. Химическая технология, 2008, № 6, с. 241 – 244.
14. Lv L., Su F., Zhao X.S. A reinforced study on the synthesis of microporous titanosilicate ETS-10. Micropor. Mezpor. Mat., 2004, v. 76, p. 113 – 122.
15. Kim S.D., Noh S.H., Kim W.J. Alkali effect and kinetic studies on the crystallization of a small pored titanium silicate molecular sieve, ETS-4 using different sources of silica and titanium under stirring. Micropor. Mezpor. Mat., 2003, v. 65, p. 165 – 175.
16. Kosto-Kytin V., Mihailova B., Kalvachev Yu., Tarassov M. Atomic arrangements in amorphous sodium titanosilicate precursor powders. Micropor. Mezpor. Mat., 2005, v.86, p. 223 – 230.

Статья поступила в редакцию 12.11.2013 г.

Герасимова Лидия Георгиевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (г. Апатиты), доктор технических наук, специалист в области гидрометаллургии титаносодержащего сырья и получения функциональных материалов. E-mail: gerasimova@chemy.kolasc.net.ru.

Николаев Анатолий Иванович — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (г. Апатиты), член корреспондент РАН, доктор технических наук, специалист в области химии и технологии переработки титано-редкометалльного сырья, техногенных отходов, химии экстракционных процессов при разделении близких по свойствам элементов с получением металлов и соединений. E-mail: nikolaev@chemy.kolasc.net.ru.

Щукина Екатерина Сергеевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (г. Апатиты), младший научный сотрудник, аспирант заочной формы обучения, специалист в области получения титановых соединений.

Маслова Марина Валентиновна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук (г. Апатиты), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист в области переработки техногенных отходов, получение титаносодержащих соединений, используемых как сорбенты.

Селиванова Екатерина Андреевна — Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Кольского научного центра Российской академии наук (г. Апатиты), кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, специалист в области кристаллографии.