

Микроволновый синтез аналогов титаносиликатных минералов на основе минерального сырья Кольского полуострова

Грязнова Д. В.¹, Калашникова Г. О.¹, Самбуров Г. О.^{1,2}, Глазунова М. Ю.^{1,2}, Базай А. В.^{1,2}, Малышева М. Б.³, Елизарова И. Р.³

¹ Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, d.gryaznova@ksc.ru

² Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты

³ Институт промышленной экологии севера КНЦ РАН, Апатиты

Аннотация. В работе исследован микроволновый синтез аналогов титаносиликатных минералов с использованием минерального сырья Кольского полуострова. В качестве источника титана применён сульфат титанила аммония – доступный промежуточный продукт переработки сфенового концентрата. Синтез проводили в условиях микроволнового гидротермального воздействия при температурах 150–210 °С и времени 5–60 мин. Установлены условия формирования фаз ситинакита и иванюкита. Также показано влияние параметров синтеза на кристалличность продуктов. Полученные материалы характеризуются развитой удельной поверхностью и проявляют сорбционные свойства по отношению к Cs⁺. Микроволновый метод обеспечивает существенное сокращение времени синтеза и представляет интерес для получения функциональных материалов на основе природного сырья.

Ключевые слова: микроволновый синтез, сфеновый концентрат, соль сульфат титанил аммония, ситинакит, иванюкит.

Microwave synthesis of titanosilicate mineral analogs based on mineral raw materials of the Kola Peninsula

Gryaznova D. V.¹, Kalashnikova G. O.¹, Samburov G. O.^{1,2}, Glazunova M. Yu.^{1,2}, Bazai A. V.^{1,2}, Malysheva M. B.³, Elizarova I. R.³

¹ Nanomaterials Research Centre, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia, d.gryaznova@ksc.ru

² Geological Institute, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity

³ Institute of Industrial Ecology of the North, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity

Abstract. The work investigates the microwave synthesis of analogs of titanosilicate minerals using mineral raw materials of the Kola Peninsula. Ammonium titanyl sulfate was used as a titanium source, which is an available intermediate product of sphene concentrate processing. The synthesis was carried out under conditions of microwave hydrothermal treatment at temperatures of 150–210 °C and durations of 5–60 min. The conditions for the formation of phases without sitinakite and ivanyukite were determined. The influence of synthesis parameters on the crystallinity of the products was also shown. The obtained materials are characterized by a developed specific surface area and exhibit sorption properties with respect to Cs⁺. The microwave method provides a significant reduction in synthesis time and is of interest for obtaining functional materials based on natural raw materials.

Keywords: microwave synthesis, sphene concentrate, ammonium titanyl sulfate, sitinakite, ivanyukite.

Введение

Щелочные комплексы Кольского полуострова представляют собой уникальную природную «лабораторию» микропористых титаносиликатов. В литературе подчеркивается, что в пределах Хибинского и Ловозерского массивов описаны десятки видов титаносиликатных минералов, включая многочисленные микропористые каркасные и слоистые соединения; для Хибин и Ловозера приводятся значения 69 и 78 видов соответственно (Panikogovsii et al., 2022). Такое разнообразие структур делает данные объекты важнейшими природными прототипами функциональных материалов.

Одним из ключевых представителей является ситинакит (KNa₂Ti₄(SiO₄)₂O₅(OH)·4H₂O) – микропористый титаносиликат, рассматриваемый как природный аналог кристаллических силико-титанатов (CST), включая промышленную форму IONSIV IE-911. Его структура основана на куба-

ноподобных кластерах $[\text{Ti}_4\text{O}_4]^{8+}$, образованных четырьмя TiO_6 -октаэдрами, которые соединяются в колонны вдоль направления $[001]$ и дополнительно сшиваются SiO_4 -тетраэдрами, формируя трехмерную систему пересекающихся каналов. Существенным параметром, определяющим ионообменные свойства, являются размеры каналов: для канала типа I (8-членный цикл вдоль $[001]$) они составляют $\sim 2.78 \times 3.50 \text{ \AA}^2$, для каналов II и III — $\sim 2.16 \times 3.31 \text{ \AA}^2$ и $\sim 1.31 \times 3.31 \text{ \AA}^2$ соответственно; каналы заполнены катионами Na^+/K^+ и молекулами воды.

Сходные структурные особенности характерны и для минералов группы иванюкита. В его структуре кластеры $[\text{Ti}_4\text{O}_4]^{8+}$ и SiO_4 -тетраэдры формируют развитую трехмерную систему каналов, пригодных для миграции внекаркасных катионов (Na^+ , K^+ , Cu^{2+} и др.). Принципиально важным является наличие подвижных внекаркасных катионов и воды, что делает такие минералы природными прототипами ионообменных материалов (Panikorovsky et al., 2021).

Для получения синтетических аналогов каркасных титаносиликатов на практике преимущественно используется гидротермальный синтез. Как правило, реакционные гели или суспензии формируются в щелочной среде и подвергаются выдержке в автоклавах при повышенных температурах и автогенном давлении. В ряде работ отмечается, что для синтеза используются как органические источники титана и кремния (например, Ti-изопропоксид и Si-этоксид), так и неорганические соли (TiCl_3 , TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$, фтортитанаты), однако во всех случаях применяются реагенты высокой степени чистоты (Rocha, Anderson, 2000).

Несмотря на эффективность традиционного гидротермального синтеза, данный метод имеет ряд ограничений, к которым относятся значительная продолжительность кристаллизации и высокая энергоемкость процессов. Так, для ситинакит-подобных фаз в литературе указывается время кристаллизации до 96 часов при традиционном нагреве, тогда как использование микроволнового воздействия позволяет сократить его до минут (Kalashnikova et al., 2023).

В этой связи все большее внимание уделяется микроволновому гидротермальному синтезу. Воздействие микроволнового излучения обеспечивает объемный и быстрый нагрев реакционной среды за счет механизмов дипольной релаксации и ионной проводимости, что приводит к ускорению процессов нуклеации и роста кристаллов (Ванецев, Третьяков, 2007). В отличие от традиционного нагрева, при котором тепло передается от стенок реактора к реакционной среде, микроволновое излучение взаимодействует непосредственно с реагентами, что приводит к более равномерному распределению энергии и снижению тепловых градиентов.

Вместе с тем эффективность микроволнового синтеза в значительной степени определяется составом реакционной системы, в частности выбором источника титана. Выбор прекурсора является ключевым фактором при синтезе титаносиликатов, поскольку во многом определяет условия протекания процесса и его экономическую эффективность. Традиционно используемые соединения, такие как TiCl_4 , TiCl_3 и алкоксиды титана, обладают рядом недостатков, включая высокую стоимость, чувствительность к влаге и сложность обращения. В этой связи представляет интерес использование более доступных и технологически удобных прекурсоров, к числу которых относится сульфат титанила аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (СТА), который может быть получен как промежуточный продукт переработки титаносодержащего сырья месторождений Кольского п-ова. Применение СТА, получаемого из техногенного сырья, позволяет снизить стоимость синтеза и расширяет возможности использования региональной минерально-сырьевой базы. Дополнительным преимуществом данного прекурсора является его хорошая совместимость с водными системами, что обеспечивает эффективное применение как в гидротермальных, так и в микроволновых методах синтеза.

Получение соли сульфат-титанила аммония на установке «Сорбент»

Сульфат титанила аммония (СТА) получали путем серноокислотного разложения титаносодержащего сырья – сфенового концентрата с последующей кристаллизацией из раствора методом выщелачивания сульфатом аммония. Процесс включает стадии выщелачивания титана (IV) в виде сульфатных комплексов, формирования пересыщенного раствора и выделения кристаллической фазы

СТА при контролируемых концентрациях компонентов системы (Щукина и др., 2018). Химический состав по основным компонентам полученной соли представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав соли СТА, полученной на пилотной установке
Table 1. Chemical composition of the STA salt obtained at a pilot plant

Элемент	Концентрация, %
Na	0.02
Al	0.33
Si	< 0.0010
K	0.12
Ti	11.48
P	0.048

Получение титаносиликатных материалов на системе микроволнового разложения

Для установки основных параметров синтеза и оценки влияния времени обработки на фазообразование продуктов на первом этапе экспериментальная серия была проведена с использованием микроволновой установки Milestone (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва). В дальнейшем, после оснащения Центра наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН (г. Апатиты) микроволновой реакционной системой MWD-610 (MILLAB), синтезы были воспроизведены и расширены с варьированием условий обработки. Фото систем микроволнового разложения представлены на рис. 1.

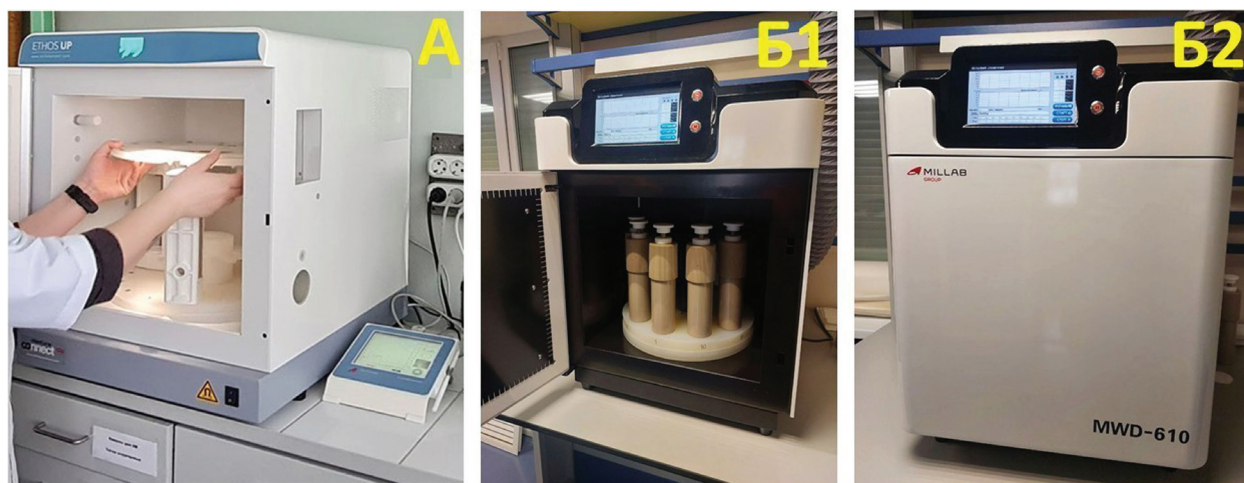


Рис. 1. Системы микроволнового разложения А-Milestone (Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва), Б1, Б1-MWD-610 (Центр наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты)
Fig. 1. Microwave decomposition systems: (A) Milestone (N. S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow); (B) MWD-6000 (Nanomaterials Research Centre of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity)

Синтез осуществляли в герметичных реакционных сосудах в условиях микроволнового гидротермального воздействия при температурах 150–210 °С и времени выдержки от 5 до 60 мин. После завершения реакции автоклавы охлаждали, твердую фазу отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре 70 °С.

Мольное соотношение компонентов реакционной системы поддерживали постоянным и соответствовало составу 1 TiO₂ : 2.9 SiO₂ : 5.5 Na₂O. В рамках серии варьировали источник титана (сульфат титанила аммония или раствор TiCl₃), а также температурно-временные параметры синтеза. Полученные результаты и составы исходных реакционных смесей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Фазовый состав продуктов синтеза полученных при оптимальных условиях (по данным РФА)
 Table 2. Phase composition of synthesis products obtained under optimal conditions (based on XRD data)

№ синтеза	Источник титана	Температура, °С	Время обработки, мин	Результат
1	СТА	180	60	ситиенакит, иванюкит
2	СТА	210	5	ситиенакит
3	СТА	210	20	ситиенакит
4	СТА	210	60	ситиенакит
5	TiCl ₃	210	5	ситиенакит+галит

Рентгенофазовый анализ полученных веществ проводили на порошковом дифрактометре Rigaku MiniFlex-600 (ЦКП ФИЦ КНЦ РАН). Анализ фазового состава продуктов синтеза показал, что при использовании СТА уже при 210 °С и времени обработки 5–20 мин. формируется преимущественно ситиенакит, при этом увеличение времени выдержки не приводит к существенным изменениям фазового состава. При 180 °С наблюдается образование смеси фаз (ситиенакит и иванюкит), что может указывать на более медленное фазообразование. В системе с TiCl₃ также образуется ситиенакит, но в присутствии с галитом. Дифрактограммы продуктов представлены на рис. 2.

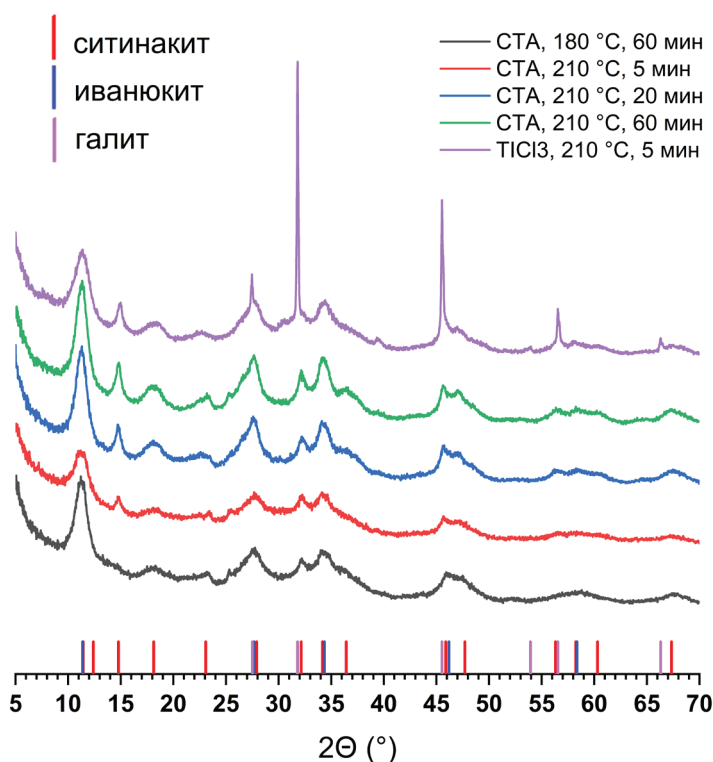


Рис. 2. Дифрактограммы полученных продуктов в результате первой серии синтеза
 Fig. 2. XRD patterns of the products obtained in the first series of synthesis

Ускоренное формирование целевой фазы в условиях микроволнового воздействия обусловлено объемным нагревом среды за счет дипольной релаксации и ионной проводимости, способствующим интенсивной нуклеации и росту кристаллов. При этом высокая скорость нуклеации способствует образованию большого числа центров кристаллизации и формированию наноразмерных частиц, что проявляется в уширении дифракционных максимумов на дифрактограммах.

На втором этапе синтез титаносиликатных материалов был воспроизведен с использованием микроволновой реакционной системы MWD-610 (MILLAB) в Центре наноматериаловедения ФИЦ КНЦ РАН (г. Апатиты) с целью уточнения и оптимизации параметров процесса.

Основное внимание уделялось варьированию времени обработки и состава реакционной смеси, а также оценке их влияния на фазообразование и степень кристалличности продуктов. В качестве источника титана во всех синтезах использовалась соль СТА ($\omega(\text{Ti}) = 11.48\%$). Исходные данные для синтеза - мольное отношение оксидов в системе, температура, давление, и время обработки, а также полученные результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Условия синтеза и фазовый состав продуктов (по данным РФА)

Table 3. Synthesis conditions and phase composition of the products (based on XRD data)

№ синтеза	Мольное отношение основных оксидов в системе $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$	Количество воды в системе, мл	Температура, °С	Давление, бар	Время обработки, мин	Результат
2	1 : 2 : 5 : 130	30	210	15	15	тенардит
7	1 : 1,2 : 6 : 130	30	210	15	15	титанат натрия
10	1 : 2 : 5 : 130	30	210	15	30	тенардит
15	1 : 1,2 : 6 : 130	30	210	15	30	тенардит
17	1 : 3,2 : 6 : 200	50	210	15	40	иванюкит
18	1 : 2,6 : 5 : 200	50	210	15	40	иванюкит
19	1 : 2 : 10 : 200	50	210	15	40	титанат натрия
20	1 : 1,2 : 6 : 600	50	210	15	40	титанат натрия

Следует отметить, что при использовании СТА как источника титана фазообразование определяется не только оксидным соотношением компонентов, но и присутствием в реакционной среде ионов SO_4^{2-} и NH_4^+ . При этом, несмотря на формально оптимальное оксидное соотношение основных компонентов системы, фазообразование протекает в присутствии постороннего солевого фона, что приводит к формированию побочных фаз, в частности сульфата натрия. В связи с этим представляется целесообразным проведение предварительной обработки СТА.

Заключение

В настоящее время в химии и материаловедении возрастает интерес к разработке энергоэффективных и экологически безопасных технологий синтеза функциональных материалов, что обуславливает активное внедрение методов интенсификации химических процессов, в частности микроволнового излучения. Микроволновая активация, широко применяемая как в органическом, так и в неорганическом синтезе, обеспечивает ускорение химических реакций, снижение энергозатрат, упрощение технологических схем и возможность совмещения стадий процесса.

В работе показана принципиальная возможность получения титаносиликатных материалов (ситинакита и иванюкита) методом микроволнового гидротермального синтеза с использованием сульфата титанила аммония, полученного из минерального сырья Кольского п-ова. Установлено, что микроволновое воздействие существенно интенсифицирует процессы фазообразования: формирование ситинакита достигается при 210 °С в течение 5–20 мин., что свидетельствует о сокращении времени кристаллизации с десятков часов до минут по сравнению с традиционным нагревом. Показано, что фазовый состав продуктов определяется температурно-временными параметрами и составом реакционной системы. При этом использование СТА как источника титана влияет на механизм фазообразования за счет присутствия ионов SO_4^{2-} и NH_4^+ , что может приводить к образованию побочных фаз, в частности сульфата натрия. Установлено, что высокая скорость нуклеации в условиях микроволнового нагрева способствует формированию наноразмерных кристаллитов.

Благодарности

Работа выполнена в рамках темы НИР № FMEZ – 2025-0051.

Литература

1. Ванецев А. С., Третьяков Ю. Д. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов // *Успехи химии*. 2007. Т. 76, № 5. С. 435–452.
2. Щукина Е. С., Герасимова Л. Г., Маслова М. В. Синтез комплексной соли титана (IV) – эффективного дубителя кож и меха // *Фундаментальные исследования*. 2018. № 11. С. 18–23.
3. Kalashnikova G. O., Gryaznova D. V., Baranchikov A. E., Britvin S. N., Yakovenchuk V. N., Samburov G. O., Veselova V. O., Pylypina O. V., Pakhomovsky Ya. V., Bazai A. V., Glazunova M. Ya., Shirokaya A. A., Kozerzhets I. V., Nikolaev A. I., Ivanov V. K. Microwave-assisted synthesis of titanosilicates using a precursor produced from titanium ore concentrate // *ChemEngineering*. 2023. V. 7, No. 6. P. 118. <https://doi.org/10.3390/chemengineering7060118>.
4. Panikorovskii T. L., Kalashnikova G. O., Nikolaev A. I., Perovskiy I. A., Bazai A. V., Yakovenchuk V. N., Bocharov V. N., Kabanova N. A., Krivovichev S. V. Ion-exchange-induced transformation and mechanism of cooperative crystal chemical adaptation in sitinakite: theoretical and experimental study // *Minerals*. 2022. V. 12, No. 2. P. 248. <https://doi.org/10.3390/min12020248>.
5. Panikorovsky T. L., Yakovenchuk V. N., Yanicheva N. Yu. et al. Crystal chemistry of ivanyukite-group minerals, $A_xH_xTi_nO_n(SiO_4)_m$ ($A = Na, K, Cu$), ($n = 6-9$, $x = 0-2$): crystal structures, ion-exchange, chemical evolution // *Mineralogical Magazine*. 2021. V. 85, No. 4. P. 607–619. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.51>.
6. Rocha J., Anderson M. W. Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral–tetrahedral framework oxides // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2000. No. 5. P. 801–818. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(200005\)2000:5<801::AID-EJIC801>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(200005)2000:5<801::AID-EJIC801>3.0.CO;2-9).