

**ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СМЕСИ НА ОСНОВЕ МЕТАКАОЛИНА ДЛЯ СИНТЕЗА ЦЕОЛИТА LTA. ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ****А.П. Храмцова, В.Ю. Прокофьев, Н.Е. Гордина, Д.С. Чередникова, Е.М. Константинова**

Александра Петровна Храмцова, Валерий Юрьевич Прокофьев, Наталья Евгеньевна Гордина\*,  
Дарья Сергеевна Чередникова, Екатерина Михайловна Константинова

Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский просп., 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: pv@isuct.ru, gordina@isuct.ru\*

*Исследовано влияние ультразвуковой обработки на кинетику твердофазного взаимодействия метакАОлина и гидроксида натрия. Согласно данным рентгенофазового анализа для образца без предварительной обработки до достижения 500 °С на рентгенограмме наблюдаются исключительно рефлексы, отвечающие цеолиту LTA. При увеличении температуры до 700 °С отмечается появление новой фазы – алюмосиликата натрия ( $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ ). При достижении температуры 800 °С помимо рефлексов цеолита на дифрактограмме обнаружены характеристические рефлексы алюмосиликата натрия ( $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ ) и нефелина, полученные в результате рекристаллизации части цеолита. Также процесс сопровождается разложением метакАОлина в оксид кремния и муллит. При достижении 900 °С рефлексов, отвечающих цеолиту, обнаружено не было. Опираясь на данные рентгенофазового анализа, было установлено, что ультразвуковая обработка не оказывает влияния на фазовый состав образцов. На основании этих данных был определен температурный диапазон (500-800 °С), в котором происходит рекристаллизация цеолита в алюмосиликаты. По данным термического анализа, опираясь на данные потерь массы в конкретном интервале, были установлены точные температурные диапазоны для каждой скорости нагрева образцов без предварительной обработки и образца после ультразвуковой обработки. В качестве метода изоконверсионного анализа был выбран метод Озава-Флинн-Уолла. Было установлено, что после ультразвуковой обработки кажущаяся энергия активации монотонно возрастает во всем диапазоне степеней превращения, что позволяет сгладить изменение переходного режима (до 200 кДж/моль) на кинетический. Без ультразвуковой обработки при достижении степени превращения 0,5-0,6 кажущаяся энергия активации выходит приблизительно на один уровень (350 кДж/моль). После ультразвуковой обработки кажущаяся энергия активации возрастает с 350 до 450 кДж/моль при достижении степени превращения выше 0,9.*

**Ключевые слова:** цеолит, изоконверсионный анализ, термический анализ, ультразвук

**THERMAL BEHAVIOR OF MIXTURE BASED ON METAKAOLIN FOR LTA ZEOLITE SYNTHESIS. EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT****A.P. Khramtsova, V. Yu. Prokof'ev, N.E. Gordina, D.S. Cherednikova, E.M. Konstantinova**

Aleksandra P. Khramtsova, Valery Yu. Prokof'ev, Natalya E. Gordina\*, Darya S. Cherednikova, Ekaterina M. Konstantinova

Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: pv@isuct.ru, gordina@isuct.ru\*

*A study of the influence of ultrasonic treatment on the kinetics of solid-phase interaction of metakaolin with the sodium hydroxide was performed. Reflections corresponding to the zeolite LTA were observed on X-ray patterns according to phase analysis before calcination at 500 °C for the sample without pre-treatment. The appearance of a new phase of sodium aluminosilicate*

*(Na<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>17</sub>) was observed with increasing temperature to 700 °C. The reflections of sodium aluminosilicate (Na<sub>8</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>18</sub>) and nepheline were detected on the X-ray pattern when the temperature calcination 800 °C besides to the characteristic reflections of the zeolite. Aluminosilicates were obtained by recrystallization of the zeolite particles. Also the process was accompanied by metakaolin decomposition in silica and mullite. Reflections corresponding to the zeolite was not discovered at 900 °C. According to the X-ray analysis, it was found that ultrasonic treatment has no effect on the phase composition of the samples. Based on these data, it was determined the temperature range (500-800 °C). There was recrystallization of zeolite in aluminosilicates for this temperature range. According to the thermal analysis, especially the data of mass loss in a given temperature interval, the exact temperature ranges were established for each heating rate of the samples without pre-treatment and the samples after ultrasonic treatment. The Ozawa-Flynn-Wall method was selected as an isoconversional analysis. The monotonous growth of apparent activation energy was found in all range of conversion degrees after ultrasonic treatment. This allows smoothing the change in the transitional regime (up to 200 kJ/mol) to kinetic one. The apparent activation energy for the sample without ultrasonic treatment gone approximately at one level (350 kJ/mol) upon reaching the conversion degree of 0.5-0.6. The apparent activation energy increases after ultrasonic treatment from 350 to 450 kJ/mol upon reaching the conversion degree above 0.9.*

**Key words:** zeolite, isoconversion analysis, thermal analysis, ultrasound

**Для цитирования:**

Храмцова А.П., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Чередникова Д.С., Константинова Е.М. Термическое поведение смеси на основе метакеолина для синтеза цеолита LTA. Влияние ультразвуковой обработки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 2. С. 65–71

**For citation:**

Khramtsova A.P., Prokof'ev V. Yu., Gordina N.E., Cherednikova D.S., Konstantinova E.M. Thermal behavior of mixture based on metakaolin for LTA zeolite synthesis. Effect of ultrasonic treatment. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 2. P. 65–71

**ВВЕДЕНИЕ**

Цеолиты – это алюмосиликаты, в каркасе которых присутствуют регулярные полости [1]. Структура цеолитов достаточно хорошо изучена и широко представлена в литературе.

В качестве традиционного метода синтеза цеолитов применяется гидротермальная кристаллизация в щелочной среде из золь и гелей [2]. Для синтеза цеолита LTA также широко используют каолиновое сырье, в котором отношение Si:Al близко к 1 [3]. Каолин дегидратируют до получения метакеолина [4], который подвергают гидротермальной кристаллизации в растворах гидроксида и алюмината натрия. Такие синтезы характеризуются большой временной продолжительностью и многостадийностью с различными условиями проведения каждой из них [2].

Для интенсификации гетерофазных процессов синтеза используется ультразвуковая обработка, которая в последнее время вызывает большой интерес у исследователей за счет существенного ускорения процессов массообмена. В работах [5-8] было показано, что ультразвуковая обработка позволяет существенно сократить время процесса

кристаллизации цеолитов различных типов из растворов, гелей и золь, стадии старения реакционной смеси, а также увеличить степень кристалличности цеолитов.

Необходимой стадией в синтезе гранулированных цеолитов является стадия термической обработки, которая способствует сохранению формы гранул цеолита, а также приданию им прочности [9, 10]. Однако отдельное внимание должно быть уделено температурным условиям синтеза, при которых происходит образование алюмосиликатов, из которых впоследствии синтезируется цеолит [11, 12]. Наравне с синтезом цеолитов в определенных температурных интервалах возможен синтез нежелательных структур, таких как нефелин и муллит [13].

Одним из методов исследования кинетики термических процессов в твердой фазе является неизотермический анализ. Существуют различные методы неизотермического анализа, подробно рассмотренные в литературе [14, 15].

Для неоднородных твердофазных реакций скорость реакции на основании термогравиметрических данных выражается уравнением [16]:

$$dx/dt = \beta dx/dT = k_0 f(x) \exp(-E/RT), \quad (1)$$

где  $x$  – степень превращения,  $k_0$  – предэкспонента,

$E$  – энергия активации,  $f(x)$  – функция дифференциального преобразования,  $\beta$  – скорость нагрева.

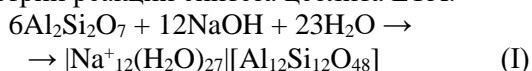
Все изоконверсионные методы анализа различаются по способу обработки данных на дифференциальные и интегральные [17].

Главный недостаток дифференциальных методов в том, что они требуют качественных данных DTG анализа, которые не всегда возможно получить. Этот недостаток компенсируют интегральные методы, которые основаны на определении температуры, соответствующей определенному, произвольно выбранному значению степени превращения, что облегчает работу с некачественными данными [18].

Целью настоящей работы является изучение кинетики термических процессов при взаимодействии метакаолина с гидроксидом натрия, а также установление влияния ультразвуковой обработки на кинетику термических гетерофазных процессов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе был использован метакаолин, полученный прокаливанием каолина марки П-2 при 700 °С, и твердый гидроксид натрия. Соотношение метакаолина и гидроксида натрия в исходной смеси  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7\cdot\text{NaOH} = 6:12$ , что соответствует стехиометрии реакции синтеза цеолита LTA:



Ультразвуковую обработку (УЗО) проводили в суспензии с соотношением Т:Ж = 1:10 в течение 10 мин. Частота колебаний составляла 22 кГц, а амплитуда на конце концентратора 8 мкм. После УЗО готовили пасту с влажностью ~20 мас. %, формовали гранулы диаметром ~3 мм, которые подвергались сушке при 110 °С. Выбор оптимальных условий синтеза обоснован в работе [11].

Синхронный термический анализ (СТА) проводили на приборе STA 449 F3 Netzsch в атмосфере воздуха при скоростях нагрева 5, 10 и 15 °С/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение).

В данной работе был использован один из интегральных изоконверсионных методов Озава-Флинн-Уолла (OFW), основанный на связывании нескольких кривых для различных скоростей нагрева образцов при постоянных условиях [19, 20].

При обработке данных СТА кривая потерь массы (TG) была пересчитана в степень превращения реакции  $x$ . Для интегральных измерений:

$$x_j = [m(\tau_s) - m(\tau_j)] / [m(\tau_s) - m(\tau_f)], \quad (\text{2})$$

где  $m(\tau_j)$  – сигнал в момент времени  $\tau_j$ ;  $m(\tau_s)$ ,  $m(\tau_f)$  –

сигналы в начальный и конечный моменты времени, соответственно.

После применения аппроксимации, подробно представленной в работах [19, 20], используя поправку Дойля [21], получаем уравнение:

$$\ln \beta_j = \ln(k_0 E/R) - \ln(-\ln(1 - x_k)) - 5,3305 + 1,052 E/R T_j, \quad (\text{3})$$

Величины  $T_j$  представляют собой температуры, при которых  $x_k$  достигается при скорости нагрева  $\beta_j$ , а наклон прямых прямо пропорционален энергии активации.

Из уравнения (3) видно, что для ряда измерений при скоростях нагрева  $\beta_1 - \beta_j$  для фиксированных значений степени превращения  $x = x_k$  график функции  $\ln \beta = f(1/T)$  дает в результате прямую линию с наклоном  $B = -1,052 E/R$ .

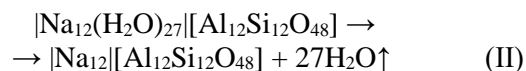
Предэкспонента для метода OFW рассчитывается из уравнения:

$$\ln\{k_0 f(x)\} = z, \quad (\text{4})$$

где  $x$  – степень превращения,  $z$  – прямая, тангенс угла наклона которой  $b = E x/R$ , а отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат, равен  $\ln\{k_0 f(x)\}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

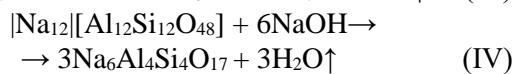
Согласно данным РФА (рис 1, Ia), после упаривания и сушки при 110 °С на рентгенограмме наблюдаются рефлексы, отвечающие цеолиту LTA, который образуется по реакции I при упаривании в гидротермальных условиях. На дифрактограммах присутствует гало, что свидетельствует о наличии рентгенаморфной фазы, которая состоит из непрореагировавших метакаолина и гидроксида натрия. На DSC кривых (рис. 2, I) до 200 °С отмечаются эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы в количестве 2,52% (табл. 1), которые соответствуют потере адсорбционной влаги. После нагрева до 500 °С качественных изменений не наблюдается (рис. 1, Ib), однако на TG кривых отмечаются потери массы. Эти потери обусловлены удалением кристаллизационной влаги из структуры цеолита:



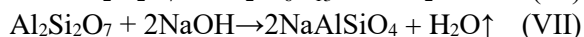
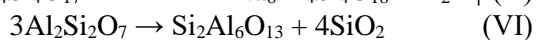
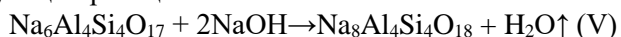
При увеличении температуры прокаливания до 700 °С на рентгенограмме отмечается появление новой фазы – алюмосиликата натрия  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{17}$  (рис. 1, Ib). Необходимо заметить, что гало на рентгенограмме сохраняется. Это свидетельствует о том, что метакаолин и гидроксид натрия полностью не прореагировали.

Согласно данным термического анализа установлено начало синтеза новых фаз, что под-

тверждается потерями массы в данном температурном интервале (рис. 2, I). Можно предположить, что данный процесс протекает согласно реакциям:



При температуре 900 °С рефлексы цеолита на дифрактограмме не наблюдаются, однако отмечается наличие рефлексов, отвечающих  $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$  и  $\text{NaAlSiO}_4$  (рис. 1, Д). Также стоит отметить присутствие слабых рефлексов, отвечающих кварцу ( $\text{SiO}_2$ ) и мулиту ( $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ ). На основании этого можно сделать вывод о протекании в системе следующих реакций:



После УЗО присутствия новых фаз в сравнении с предыдущим образцом выявлено не было (рис. 1, II), однако стоит отметить, что интенсивность рефлексов образца без предварительной обработки заметно ниже образца после УЗО. До 200 °С также происходит удаление адсорбционной влаги, после нагрева до 500 °С процесс удаления кристаллизационной воды также сопровождается потерями массы, что подтверждается отсутствием характеристических рефлексов. При увеличении температуры до 700 °С на дифрактограмме отмечается присутствие рефлексов  $\text{Na}_6\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{17}$ , что указывает на начало разрушения структуры цеолита. При температуре 800 °С были обнаружены характеристические рефлексы  $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{18}$ , а остаточный метакаолин разлагается до оксида кремния и муллита, также отмечается присутствие нефелина. При температуре 900 °С характеристических рефлексов цеолита обнаружено не было.

Поскольку процесс сильно растянут во времени, и при этом происходит наложение описанных выше процессов дегидратации и синтеза, то данные DSC не являются достаточно надежными. Поэтому для точного определения интервалов протекания реакции проводилось сглаживание части кривой DTG. Как показано на рис. 2, по характерным изменениям DTG кривой видно, что процесс разрушения структуры цеолита по реакции (II) начинается примерно при 500 °С, что подтверждено РФА данными (рис. 1). Примерно при 800 °С кривая DTG выходит на один уровень, что указывает на окончание интересующего нас процесса. Интервалы, использованные для расчета, представлены в табл. 2 для каждой скорости нагрева.

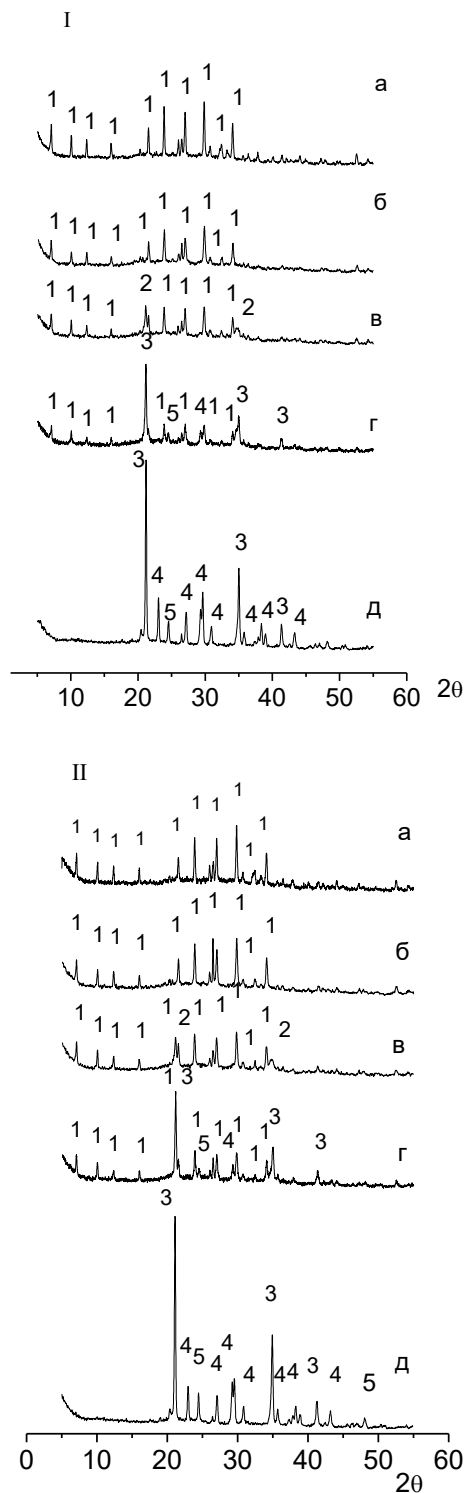


Рис. 1. Рентгенограммы образца без (I) и после (II) обработки УЗО. Температура термической обработки (°С): а - 110, б - 500, в - 700, г - 800 и д - 900.  $2\theta$  – угол дифракции (град). 1 –  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ , 2 –  $\text{Na}_6\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{17}$ , 3 –  $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ , 4 –  $\text{NaAlSiO}_4$ , 5 –  $\text{SiO}_2$ , 6 –  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$

Fig. 1. XRD patterns of the sample before ultrasonic treatment (I) and the sample after ultrasonic treatment (II). The temperature of the heat treatment (°C): а - 110, б - 500, в - 700, г - 800 and д - 900.  $2\theta$  – diffraction angle (deg). 1 –  $\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ , 2 –  $\text{Na}_6\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{17}$ , 3 –  $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ , 4 –  $\text{NaAlSiO}_4$ , 5 –  $\text{SiO}_2$ , 6 –  $\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$

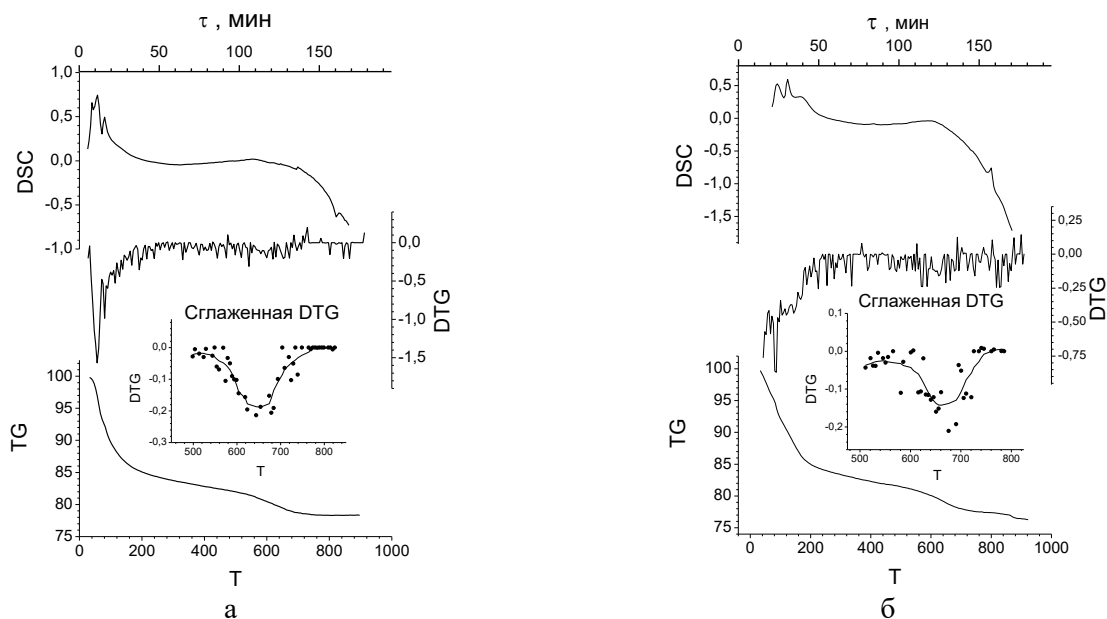


Рис. 2. Данные термического анализа без (а) и после (б) УЗО. Скорость нагрева 5 °С/мин

Fig. 2. TG, DSC and DTG curves for the sample before ultrasonic treatment (a) and the sample after ultrasonic treatment (б). The heating rate was 5 °C/min

Таблица 1

Характеристика термической дегидратации (скорость нагрева 5 °С/мин)

Table 1. Characteristics of the thermal decomposition (the heating rate was 5 °C/min)

Образец	Температурный интервал, °С	Потери массы, %
Без УЗО	61-120	-2,52
	120-500	-0,96
	500-750	-2,13
УЗО	59-109	-1,55
	109-510	-2,35
	510-770	-1,24

Таблица 2

Температурные интервалы для расчета кинетики процесса синтеза

Table 2. Temperature intervals to calculate the kinetics of the process

Способ обработки	Скорость нагрева, °С/мин	Температурный интервал, °С
Без УЗО	5	490-820
	10	520-850
	15	570-800
УЗО	5	505-790
	10	525-820
	15	580-760

Таблица 3

Значения предэкспоненциального множителя и кажущейся энергии активации до (1) и после УЗО (2)

Table 3. The values of pre-exponential factor and activation energy for the sample before ultrasonic treatment (1) and the sample after ultrasonic treatment (2)

Степень превращения	ln k <sub>0</sub> , с <sup>-1</sup>		E, кДж/моль	
	Без УЗО	УЗО	Без УЗО	УЗО
0,02	30,4109	31,8927	114,902	122,525
0,05	31,4292	32,8523	123,205	130,141
0,1	37,8062	36,8677	155,848	149,508
0,2	51,8197	38,2979	229,181	161,386
0,3	84,3249	39,6869	397,368	171,318
0,4	83,9346	42,7257	361,418	195,281
0,5	83,4223	50,0114	417,383	229,715
0,6	55,47	40,6908	277,716	187,589
0,7	72,0996	52,7839	380,073	255,258
0,8	59,1427	75,1643	315,517	390,974
0,95	67,4289	103,095	370,734	492,968
0,98	45,8559	-	315,263	-

Для кинетического изоконверсионного анализа был использован метод OFW. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации представлены в табл. 3. Был также произведен расчет значений предэкспонентного множителя по уравнению (4) (табл. 3).

Согласно данным табл. 3, значения кажущейся энергии активации изменяются по мере протекания реакций, что говорит об изменении механизма процесса. Так, после УЗО значения  $E$  остаются практически неизменными до степени превращения 0,4, находясь в диапазоне 120-200 кДж/моль). Согласно положениям работы [13] [22, 23], это свидетельствует о протекании реакции в диффузионной области. Затем кажущаяся энергия активации увеличивается до 400-450 кДж/моль, что связано с изменением механизма реакции на кинетический, чему способствует увеличение температуры при неізотермическом анализе. Без УЗО значение  $E$  быстро возрастает до 350-400 кДж/моль, после чего остается приблизительно на одном уровне.

УЗО смесей позволяет уменьшить значения кажущейся энергии активации, что подтверждает тезис об интенсификации твердофазных процессов ультразвуком. Этот эффект объясняется образованием агломератов, в которых частицы имеют более плотный контакт, о чем подробнее изложено в более ранних работах [7] [11]. Это и позволяет облегчить взаимодействие в твердой фазе.

#### ВЫВОДЫ

Методами рентгенофазового и синхронного термического анализов было исследовано тер-

мическое поведение смесей метакаолина и гидроксида натрия.

Было обнаружено, что при температуре до 500 °С на дифрактограмме присутствуют только характеристические рефлексы цеолита. Было установлено, что при достижении 700 °С помимо цеолита присутствует  $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ . При увеличении температуры до 800 °С на дифрактограмме обнаружены рефлексы  $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{18}$ . Также при этой температуре зафиксированы рефлексы, идентифицированные как рефлексы нефелина, оксида кремния и муллита. При 900 °С цеолит рекристаллизуется в алюмосиликаты, а метакаолин – в кварц и муллит.

Была исследована неізотермическая кинетика термических процессов до и после ультразвукового воздействия для температурного диапазона 500-800 °С. Выбор данного температурного диапазона в работе обоснован полным разрушением структуры цеолита, сопровождающимся потерями массы в этих температурных диапазонах. Были рассчитаны значения предэкспоненциального множителя и определены значения кажущейся энергии активации. Было установлено, что без УЗО при достижении степени превращения около 0,5-0,6 кажущаяся энергия активации достигает 350 кДж/моль и выходит на один уровень. УЗО приводит к монотонному возрастанию энергии активации во всем температурном диапазоне процесса. В целом при применении УЗО кажущаяся энергия возрастает с 350 до 450 кДж/моль.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00163 А.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H.** Atlas of Zeolite Framework Types. Amsterdam: Elsevier. 2007. 358 p.
2. **Cundy C.S., Cox P.A.** The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005. V. 82. P. 1-78. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.02.016.
3. **Miao Q., Zhou Z., Yang J., Lu J., Yan S., Wang J.** Synthesis of NaA zeolite from kaolin source. *Front. Chem. Eng. China.* 2009. V. 3. N 1. P. 8-11. DOI: 10.1007/s11705-009-0094-8.
4. **Zemenová P., Kloužková A., Kohoutková M., Král R.** Investigation of the first and second dehydroxylation of kaolinite. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 116. N 2. P. 633-639. DOI: 10.1007/s10973-014-3748-9.
5. **Askari S., Alipour Sh.M., Halladj R., Farahani M.H.D.A.** Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review. *Porous Mater.* 2013. V. 20 N 1. P. 285-302. DOI: 10.1007/s10934-012-9598-6.
6. **Andaç Ö., Tatlier M., Sirkecioğlu A., Ece I., Erdem-Şenatalar A.** Effects of ultrasound on zeolite A synthesis. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005. V. 79. N 1-3. P. 225-233. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.11.007.

#### REFERENCES

1. **Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H.** Atlas of Zeolite Framework Types. Amsterdam: Elsevier. 2007. 358 p.
2. **Cundy C.S., Cox P.A.** The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005. V. 82. P. 1-78. DOI: 10.1016/j.micromeso.2005.02.016.
3. **Miao Q., Zhou Z., Yang J., Lu J., Yan S., Wang J.** Synthesis of NaA zeolite from kaolin source. *Front. Chem. Eng. China.* 2009. V. 3. N 1. P. 8-11. DOI: 10.1007/s11705-009-0094-8.
4. **Zemenová P., Kloužková A., Kohoutková M., Král R.** Investigation of the first and second dehydroxylation of kaolinite. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 116. N 2. P. 633-639. DOI: 10.1007/s10973-014-3748-9.
5. **Askari S., Alipour Sh.M., Halladj R., Farahani M.H.D.A.** Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review. *Porous Mater.* 2013. V. 20 N 1. P. 285-302. DOI: 10.1007/s10934-012-9598-6.
6. **Andaç Ö., Tatlier M., Sirkecioğlu A., Ece I., Erdem-Şenatalar A.** Effects of ultrasound on zeolite A synthesis. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2005. V. 79. N 1-3. P. 225-233. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.11.007.

7. **Vaičiukynienė D., Kantautas A., Vaitkevičius V., Jakevičius L., Rudžionis Ž., Paškevičius M.** Effects of ultrasonic treatment on zeolite NaA synthesized from by-product silica. *Ultrason. Sonochem.* 2015. V. 27. P. 515-521. DOI: 10.1016/j.ultrsonch.2015.06.001.
8. **Li H., Li H., Guo Z., Liu Y.** The application of power ultrasound to reaction crystallization. *Ultrason. Sonochem.* 2006. V. 13. N 4. P. 359-363. DOI: 10.1016/j.ultrsonch.2006.01.002.
9. **Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Хмылова О.Е., Солонинкина С.Г., Кульпина Ю.Н.** Синтез гранулированных низкомодульных цеолитов из метакеолина с использованием ультразвуковой обработки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 11. С. 70-76.
10. **Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Кульпина Ю.Н., Петухова Н.В., Газахова С.И., Хмылова О.Е.** Использование ультразвуковой обработки на ранних стадиях синтеза цеолита LTA из метакеолина. *Стекло и керамика.* 2016. № 9. С. 23-27.
11. **Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Kul'pina Yu.N., Petukhova N.V., Gazakhova S.I., Khmylova O.E.** Effect of ultrasound on the synthesis of low-modulus zeolites from a metakaolin. *Ultrason. Sonochem.* 2016. N 33. P. 210-219. DOI: 10.1016/j.ultrsonch.2016.05.008.
12. **Pekdemir A.D., Sarıkaya Y., Önal M.** Thermal transformation kinetics of a kaolinitic clay. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 123. P. 767-772. DOI: 10.1007/s10973-015-4866-8.
13. **Radulovic A., Dondur V., Vulic P., Miladinovic Z., Ciric-Marjanovic G., Dimitrijevic R.** Routes of synthesis of nepheline-type polymorphs: An influence of Na-LTA bulk composition on its thermal transformations. *Phys. Chem. Solids.* 2013. V. 74. P. 1212-1220. DOI: 10.1016/J.jpics.2013.03.019.
14. **Post E., Blumm J., Hagemann L., Henderson J.B.** TA for Ceramic Materials. Germany. München: NETZSCH-Gerätebau GmbH. 2001. 284 p.
15. **Hu R.-Z., Shi Q.-Zh.** Thermal Analysis Kinetics. Beijing: Science Press. 2001. 268 p.
16. **Ozawa T.** Thermal analysis – review and prospect. *Thermochim. Acta.* 2000. V. 355. N 1-2. P. 35-42. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00435-4.
17. **Budrugaec P., Homentcovschi D., Segal E.** Critical considerations on the isoconversional methods. III. On the evaluation of the activation energy from non-isothermal data. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001. V. 66. N 2. P. 557-565. DOI: 10.1023/A:1013129304353.
18. **Budrugaec P., Segal E.** On the nonlinear isoconversional procedures to evaluate the activation energy of nonisothermal reactions in solids. *Int. J. Chem. Kinet.* 2004. V. 36. N 2. P. 87-93. DOI: 10.1002/kin.10158.
19. **Ozawa T.** A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965. V. 38. P. 1881-1886. DOI: 10.1246/bcsj.38.1881.
20. **Flynn J.H., Wall L.A.** A Quick, Direct Method For The Determination Of Activation Energy From Thermogravimetric Data. *Polymer Sci. B: Polymer Lett.* 1966. N 4. P. 323-328. DOI: 10.1002/pol.1966.110040504.
21. **Doyle C.D.** Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Appl. Polymer Sci.* 1961. N 5. P. 285-292. DOI: 10.1002/app.1961.070051506.
22. **Haixiang Ch., Naian L., Weitao Zh.** Critical study on the identification of reaction mechanism by the shape of TG/DTG curves. *Solid State Sci.* 2010. V. 12. P. 455-460. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.12.007.
23. **Бутягин П.Ю.** Химическая физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ. 2006. 272 с.
7. **Vaičiukynienė D., Kantautas A., Vaitkevičius V., Jakevičius L., Rudžionis Ž., Paškevičius M.** Effects of ultrasonic treatment on zeolite NaA synthesized from by-product silica. *Ultrason. Sonochem.* 2015. V. 27. P. 515-521. DOI: 10.1016/j.ultrsonch.2015.06.001.
8. **Li H., Li H., Guo Z., Liu Y.** The application of power ultrasound to reaction crystallization. *Ultrason. Sonochem.* 2006. V. 13. N 4. P. 359-363. DOI: 10.1016/j.ultrsonch.2006.01.002.
9. **Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Khmylova O.E., Soloninkina S.G., Kul'pina Yu.N.** Synthesis of the granulated low-modulus zeolites from a metakaolin using ultrasonic treatment. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 11. P. 70-76 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165911.5463.
10. **Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Kul'pina Yu.N., Petukhova N.V., Gazakhova S.I., Khmylova O.E.** Use of ultrasonic processing at early stages of LTA zeolite synthesis from metakaolin. *Glass Ceram.* 2016. V. 73. N 9. P. 334-337. DOI: 10.1007/s10717-017-9884-5.
11. **Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Kul'pina Yu.N., Petukhova N.V., Gazakhova S.I., Khmylova O.E.** Effect of ultrasound on the synthesis of low-modulus zeolites from a metakaolin. *Ultrason. Sonochem.* 2016. N 33. P. 210-219. DOI: 10.1016/j.ultrsonch.2016.05.008.
12. **Pekdemir A.D., Sarıkaya Y., Önal M.** Thermal transformation kinetics of a kaolinitic clay. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. V. 123. P. 767-772. DOI: 10.1007/s10973-015-4866-8.
13. **Radulovic A., Dondur V., Vulic P., Miladinovic Z., Ciric-Marjanovic G., Dimitrijevic R.** Routes of synthesis of nepheline-type polymorphs: An influence of Na-LTA bulk composition on its thermal transformations. *Phys. Chem. Solids.* 2013. V. 74. P. 1212-1220. DOI: 10.1016/J.jpics.2013.03.019.
14. **Post E., Blumm J., Hagemann L., Henderson J.B.** TA for Ceramic Materials. Germany. München: NETZSCH-Gerätebau GmbH. 2001. 284 p.
15. **Hu R.-Z., Shi Q.-Zh.** Thermal Analysis Kinetics. Beijing: Science Press. 2001. 268 p.
16. **Ozawa T.** Thermal analysis – review and prospect. *Thermochim. Acta.* 2000. V. 355. N 1-2. P. 35-42. DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00435-4.
17. **Budrugaec P., Homentcovschi D., Segal E.** Critical considerations on the isoconversional methods. III. On the evaluation of the activation energy from non-isothermal data. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001. V. 66. N 2. P. 557-565. DOI: 10.1023/A:1013129304353.
18. **Budrugaec P., Segal E.** On the nonlinear isoconversional procedures to evaluate the activation energy of nonisothermal reactions in solids. *Int. J. Chem. Kinet.* 2004. V. 36. N 2. P. 87-93. DOI: 10.1002/kin.10158.
19. **Ozawa T.** A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965. V. 38. P. 1881-1886. DOI: 10.1246/bcsj.38.1881.
20. **Flynn J.H., Wall L.A.** A Quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Polymer Sci. B: Polymer Lett.* 1966. N 4. P. 323-328. DOI: 10.1002/pol.1966.110040504.
21. **Doyle C.D.** Kinetic analysis of thermogravimetric data. *Appl. Polymer Sci.* 1961. N 5. P. 285-292. DOI: 10.1002/app.1961.070051506.
22. **Haixiang Ch., Naian L., Weitao Zh.** Critical study on the identification of reaction mechanism by the shape of TG/DTG curves. *Solid State Sci.* 2010. V. 12. P. 455-460. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.12.007.
23. **Butyagin P.Yu.** Chemical Physics of Solid State. М.: MSU. 2006. 272 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 04.10.2017  
 Принята к опубликованию (Accepted) 20.11.2018