

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ КАК СПОСОБ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ
СИНТЕЗА НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ****Н.Е. Гордина**

В работе проведены систематизация и обобщение имеющихся литературных данных в области применения механохимической активации исходных смесей, используемых для синтеза цеолитов. Показано, что синтез цеолитов относится к так называемому «нековалентному синтезу», а, следовательно, является зависимым от условий ведения процесса. В связи с этим были проанализированы следующие факторы, определяющие итог синтеза (на примере получения цеолита NaA): тип исходного сырья, время активации, соотношение исходных компонентов, температура на стадии термической обработки, влияние pH раствора на стадии гидротермальной кристаллизации. В работе наглядно показано, что использование в качестве исходного сырья гидратированных соединений приводит к образованию фельдшпатоидов с плотноупакованной структурой – содалита, нефелина. Состав продуктов взаимодействия каолинита со щелочными ингредиентами зависит от их основности, уменьшение щелочности сырья способствует увеличению силикатного модуля синтезируемых образцов. При синтезе цеолита необходимо введение вещества, которое должно служить структурообразующим агентом, для синтеза низкомолекулярных цеолитов эту роль выполняют содалитовые ячейки и алюминаты натрия кубической и тетрагональной сингонии. Проведение механохимически индуцированного процесса требует совмещения с последующей стадией термообработки. На этой стадии происходит набор прочности гранул за счет формирования керамических связей между частицами, а также происходит построение каркаса цеолитов. Таким образом, показано, что механохимическая активация позволяет значительно упростить традиционные методы синтеза цеолитов из гелей, в значительной степени зависимые от условий проведения процессов. Установлено, что сокращаются как время процесса за счет уменьшения числа стадий, ускорения зародышеобразования, так и расход компонентов, а также обеспечивается снижение чувствительности к условиям синтеза. Кроме того, механохимическая активация позволяет получить прямым синтезом гранулированный цеолит и катион-замещенные формы цеолита.

Ключевые слова: гранулированный цеолит, механохимическая активация



Наталья Евгеньевна Гордина – к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических веществ Ивановского государственного химико-технологического университета. Автор более 140 трудов научного и учебно-методического характера.

Область научных интересов: основы приготовления катализаторов и сорбентов, синтез функциональных оксидных материалов.

E-mail: gordina@isuct.ru

Natalya E. Gordina - PhD, Associate Professor, Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia.

Area of scientific interests: the bases for the preparation of catalysts and sorbents, synthesis of functional oxide materials.

E-mail: gordina@isuct.ru

MECHANOCHEMICAL ACTIVATION AS METHOD OF INTENSIFYING SYNTHESIS PROCESSES OF LOW-MODULUS ZEOLITES

N.E. Gordina

The systematization and generalization of the available literature data in the field of application of mechanochemical activation of the initial mixtures used for the synthesis of zeolites have been carried out in this paper. It was shown that the zeolites synthesis refers to the so-called "non-covalent synthesis", and therefore, it depends on the process conditions. On an example of obtaining NaA zeolite, it was analyzed the factors determining the synthesis result, namely, the raw material type, the activation time, the initial components ratio, the temperature at the thermal treatment stage, the effect of the solution pH on the hydrothermal crystallization stage. In the work it was clearly demonstrated that the use of hydrated compounds as raw material results in the formation of feldspathoids with close-packed structure (sodalite, nepheline). The composition of the interaction products of kaolinite with alkaline ingredients depends on its basicity. A decrease in the alkalinity of the raw material promotes an increase in the silicate module of the synthesized samples. For the zeolite synthesis, it is necessary to introduce a substance which should serve as a structure-directing agent. In the process of low-modulus zeolites synthesis, sodalite cells and sodium aluminates of cubic and tetragonal systems perform this function. Conducting a mechanochemically induced process requires alignment with the subsequent stage of the thermal treatment. At this stage, the increase in the strength of the pellets as a result of the formation of ceramic bonds between the particles occurs, as well as building the zeolites framework takes place. Thus, it was shown that mechanochemical activation makes it possible to simplify considerably the traditional methods for the synthesis of zeolites from gels, which largely depend on the conditions of the processes. It was demonstrated that the process time is shortened by reducing the number of stages and accelerating the nucleation, and also the components consumption decreases. This provides a reduction in sensitivity to the conditions of synthesis. In addition, the mechanochemical activation allows to create the granulated zeolite and the cation-exchanged zeolite forms by direct synthesis.

Keywords: granulated zeolite, mechanochemical activation

Для цитирования:

Гордина Н.Е. Механохимическая активация как способ интенсификации процессов синтеза низкомодульных цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 7. С. 4–22

For citation:

Gordina N.E. Mechanochemical activation as method of intensifying synthesis processes of low-modulus zeolites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 7. P. 4–22

Одной из важнейших задач химической технологии, в том числе и при производстве цеолитов, является обеспечение высокой реакционной способности реагирующих веществ в ходе синтеза. Именно от выбора методики реализации данного фактора во многом зависит эффективность процесса не только синтеза, но и дальнейшего применения полученных материалов. Применительно к цеолитам известно, что качественные характеристики готовой продукции на их основе находятся в прямой зависимости от изменения площади поверхности цеолита и его структуры, а, следовательно, во многом зависят от способа получения цеолита [1-3].

Для лучшего понимания данных закономерностей кратко остановимся на особенностях кристаллической структуры алюмосиликатов данного типа. Первичная структура цеолитов образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров TO_4 , где Т – тетраэдрический атом (кремний или алюминий) [1]. Основным мотивом их вторичной структуры можно выбрать усеченный кубом октаэдр – содалитовую ячейку (малую β -полость) с внутренним диаметром 0,66 нм, имеющую четырехчленные (свободный диаметр менее 0,1 нм) и шестичленные кольца (около 0,22 нм) из Т-атомов. Именно образованные из данных элементов цеолиты обладают четкой кристаллической структурой со строгой повторяемостью элементов каркаса,

пронизанного тончайшими полостями и каналами, и придающими ему свойства молекулярного сита. Эти пустоты заполнены ионами щелочных или щелочноземельных металлов (элементов I и II групп периодической системы, в частности, натрия, калия, магния, кальция, стронция и бария) и молекулами воды, имеющими значительную свободу движения, что и обуславливает у цеолитов развитые ионообменные способности, наделяет их свойствами адсорбента и донора, возможностью впитывать и отдавать влагу, пролонгировать действие веществ, которыми они насыщены [1, 2].

Ряд авторов в своих работах [4-6] отмечают, что поверхностные явления, во многом обуславливающие каталитическую и сорбционную активность каркасных алюмосиликатов, имеют место только при избытке свободной энергии в пограничном слое или при наличии поверхностной энергии, которая уменьшается пропорционально площади поверхности цеолита.

Кроме того, в работе [7] приведен анализ существующих методов синтеза цеолитных структур. Показано, что все они требуют значительных энергетических и материальных затрат. Основными приемами повышения реакционной способности могут быть смешение компонентов или перевод исходных веществ в растворы с последующим их осаждением и высокотемпературное прокаливание, которое является типичной стадией приготовления катализаторов и сорбентов. При этом расходуются значительные количества энергии и, как правило, образуются сточные воды и вредные газовые выбросы, очистка которых обуславливает повышение стоимости готового продукта.

Таким образом, на данный момент актуальным является поиск новых подходов к направленному синтезу цеолитов, а также новых методов повышения реакционной способности твердых тел, лишенных упомянутых выше недостатков. Один из таких способов – метод механохимической активации (МХА) твердого вещества (иногда МХА также называют трибохимической), эффективность которого подтверждается многочисленными примерами в области материаловедения [8-19].

Термодинамика и кинетика механизма агрегирования молекулярного сита подробно изложена в работах М.Е. Davis [20, 21]. Автор на наглядных примерах показывает основные различия в процессе синтеза молекулярных сит по сравнению с традиционными ковалентными синтезами, отмечая при этом, что определяющим фактором синтеза цеолитов является кинетический, т.к.

вклады энтальпии и энтропии в свободную энергию кристаллизации близки по величине, и что ни один из факторов не доминирует в общей энергии Гиббса [22, 23]. Из этого следует, что кинетика зародышеобразования, очевидно, будет лимитирующей стадией в процессе агломерации, следовательно, энергия стабилизации может повлиять на кинетику, а значит, и применение методов механохимической активации будет значительно определять результат синтеза.

G. Maiano предложена классификация механохимически индуцированных процессов с участием цеолитных материалов по структурным преобразованиям и расчетной потребности энергии [7]:

- аморфизация, синтез и перекристаллизация – высокие энергетические затраты, связанные с образованием и/или разрушением связей каркаса Si–O–T;

- уменьшение размера частиц, агломерация и активация – энергетические затраты среднего уровня, связанные с уменьшением размера частиц или образованием дополнительных активных центров (локальная активация связей в каркасе Si–O–T);

- ионный обмен, осаждение металлов и пассивация поверхности – низкие затраты энергии с использованием синергетической химии между высокоактивными формами;

- механокатализ – затраты энергии от низкого до среднего уровня, в котором каталитическая реакция проходит синхронно с механической активацией.

Несмотря на существование большого количества теоретических моделей, связанных с МХА, например, модели магма–плазма, образования микроавтоклава, вращения атомных кластеров, материального разрыва, легирования и многих других [9], механистических исследований, связанных с цеолитами, явно недостаточно. Попробуем обобщить и систематизировать данные, позволяющие выяснить основные процессы образования цеолитов с применением МХА в сравнении с традиционными синтезами из растворов, гелей, золь, уделив особое внимание стадии температурной обработки полученных соединений, завершающей процесс образования кристаллической решетки требуемой формы.

А. А. Кубасовым [2] предложена классификация способов получения цеолитов в промышленном масштабе, где выделены две основные группы – это получение цеолитов в виде:

- кристаллических порошков высокой чистоты или таблеток из реакционноспособных алюмосиликатных гелей или гидрогелей (гидротермальный синтез);

- порошков высокой чистоты или в виде таблеток, не содержащих связующего из глинистых минералов, в частности, каолина.

Следуя принципам, заложенным в данную классификацию, рассмотрим влияние МХА на синтез цеолитов при использовании различных классов соединений, таких как химически чистые твердые кислоты и основания, соли, а также природные алюмосиликаты, каолиниты, не забывая при этом отметить влияние на синтез наличия или отсутствия в них конституционной воды (гидратированные и не гидратированные соединения).

Для смягчения условий синтеза, в том числе и механохимического синтеза (МХС), авторами [18] предлагается вместо безводных оксидов использовать твердые кислоты, основания, соли. Упомянутые соединения обладают повышенной химической активностью за счет большей разницы между электроотрицательностью и кислотно-основными свойствами. Кроме того, выделяющаяся при их взаимодействии свободная вода изменяет маршрут реакции и облегчает диффузию реагентов. В ряде источников [8, 24] проведение МХС в указанных условиях получило название «мягкой» механохимии (soft mechanochemistry).

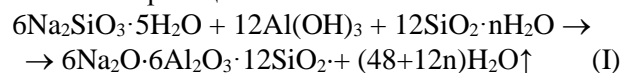
В контексте синтеза цеолита, ранние работы представляют МХА в качестве инструмента для подготовки и активации смесей прекурсоров (т.е. синтеза гелей) перед их гидротермальной обработкой [25-32]. Такая активация приводит к более быстрой кристаллизации в процессе синтеза ВЕТА- и ZSM-5 цеолитов [25, 26], и в этом случае требуется пониженное количество органического структурообразующего агента (SDA). Дальнейшие исследования синтеза цеолитов ZSM-5 [27] и Y [28] показали, что положительное влияние МХА должно быть доработано для повышения производительности путем оптимального сокращения времени индукции. Механическая предварительная обработка и последующее старение гидрогеля без прекурсоров в процессе получения цеолита X дает увеличение дисперсности зародышей, что приводит к получению более однородных и мелких кристаллов [29]. В работе [30] для синтеза цеолита DD3R в качестве прекурсора использовали Sigma-1 (композиция 1-адамантиамин : диоксид кремния : алюминий : гидроксид натрия : вода с молярным отношением компонентов 20:60:2:3:2400 [31]) или сам цеолит DD3R, которые подвергали предварительной МХА в шаровой планетарной мельнице. Показано, что частицы цеолита DD3R, полученного с использованием различных прекурсоров, имеют разную морфологию. В первую очередь, это

форма частиц. Кроме того, степень кристалличности при использовании Sigma-1 на 10 % выше. Подобный гибридный подход с использованием механохимически активированного цеолита позволил получить наноразмерный цеолит A [32].

В своих работах R.E. Morris и S.L. James [33] отмечают, что прямые механохимические синтезы цеолитов являются более привлекательными, чем активации смесей прекурсоров, так как они значительно снижают использование органического SDA или затравки и сводят к минимуму количество времени и расход энергии. Возможность синтеза многочисленных цеолитов (ZSM-5, ZSM-39, содалит, морденит, ВЕТА и фожазит) через механохимические реакции была продемонстрирована в работе [34]. Там же отмечено, что механохимическая обработка смесей прекурсоров также значительно облегчает включение гетероатомов, таких как Fe, Ga, В, в каркас цеолита MFI.

Как уже было отмечено выше, успех синтеза цеолита заданной структуры не имеет энергетических ограничений, а главным образом будет определяться кинетическими факторами, в частности, условиями синтеза [20, 21]. Следовательно, гипотетически, МХС цеолитов или их прекурсоров в мельницах-активаторах возможен.

В работе [35] показано, что при обработке исходной стехиометрической смеси $\{Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O - Al(OH)_3 - SiO_2 \cdot nH_2O\}$ для приготовления цеолита типа NaA по реакции:



в вибромельнице уже на начальных стадиях диспергирования наблюдается появление новых рефлексов, идентифицированных как содалит. Последующее прокалывание активированного образца приводит к исчезновению рефлексов исходных компонентов и появлению новых. Данные рефлексы принадлежат системе, включающей цеолит NaA и содалит (рис. 1а).

В работе [35] была исследована кинетика механохимического синтеза цеолита типа NaA с использованием смеси $\{Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O - Al(OH)_3 - SiO_2 \cdot nH_2O\}$, где было показано, что оптимальное время активации составляет ~20 мин, дальнейшее измельчение не приводит к росту количества цеолита. Формирование структуры цеолита завершается уже при температурах до 450 °С.

В связи с тем, что приведенный метод синтеза очень чувствителен к режиму синтеза, а полученный образец содержит большое количество содалита, ухудшающего качество продукта, авторами [35] в дальнейшем была предпринята попытка использования в качестве исходного сырья

Параметры кристаллической решетки
Table 1. Parameters of the crystal lattice

№ п/п	Вещество	Химическая формула	Сингония	a*, Å	b*, Å	c*, Å
1	Алюминат натрия	Na ₂ Al ₂ O ₄ (Na ₂ O·Al ₂ O ₃)	Кубическая	12,70±0,01	–	–
2	Алюминат натрия	Na ₂ Al ₂ O ₄ (Na ₂ O·Al ₂ O ₃)	Тетрагональная	12,40±0,01	–	13,40±0,01
3	Алюминат натрия	NaAlO ₂ (Na ₂ O·Al ₂ O ₃)	Орторомбическая	5,40±0,01	5,20±0,01	7,10±0,01
4	Оксид алюминия	Al ₂ O ₃	Гексагональная	4,80±0,01	–	13,00±0,01
5	Цеолит NaA	Na ₁₂ Al ₁₂ Si ₁₂ O ₄₈ (6Na ₂ O·6Al ₂ O ₃ ·12SiO ₂)	Кубическая	12,30±0,01	–	–
6	Нефелин	NaAlSiO ₄ (Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂)	Гексагональная	10,00±0,01	–	8,40±0,01
7	Содалит	Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₅ (4Na ₂ O·3Al ₂ O ₃ ·6SiO ₂)	Кубическая	8,90±0,01	–	–
8	Кварц	SiO ₂	Гексагональная	4,90±0,01	–	5,40±0,01

Примечание: * Значения взяты из базы данных ASTM
 Note: * Values were taken from ASTM database

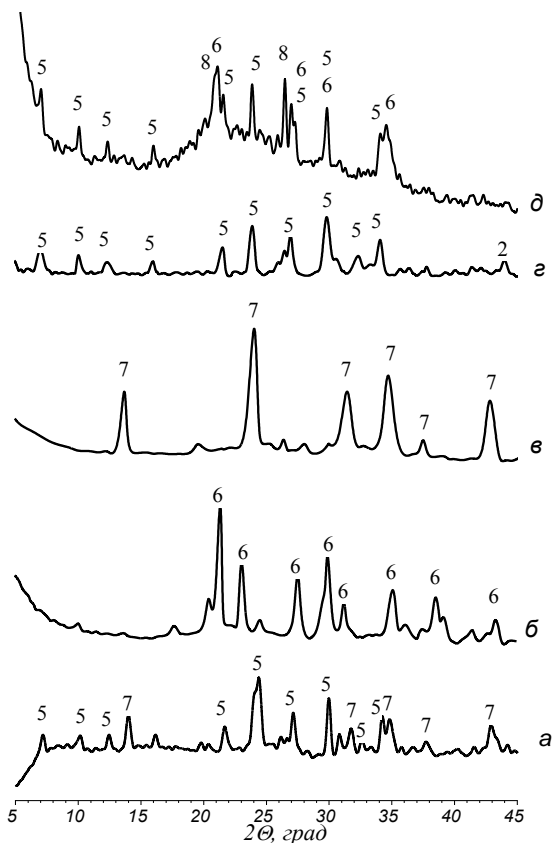
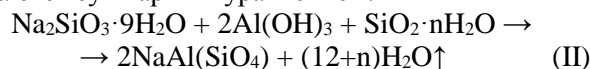


Рис. 1. Дифрактограммы смесей после 5 мин МХА и термической обработки (цифры у пиков соответствуют веществам в табл. 1): а – {Na₂SiO₃·5H₂O – Al(OH)₃ – SiO₂·nH₂O}, б – {6Al₂Si₂(OH)₄ + 12NaOH}; в – {6(Al₂Si₂O₇) + 12NaOH}; г – {6(Al₂Si₂O₇) + 6(Na₂Al₂O₄)}; д – {6(Al₂Si₂O₇) + 6(Na₂Al₂O₄)} после термоактивации при T=450 °C, без предварительной МХА

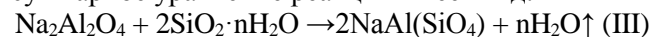
Fig. 1. XRD patterns of mixtures after 5 min of mechanochemical activation and thermal treatment (the numbers on the peaks correspond to the substances in Table 1). а – {Na₂SiO₃·5H₂O – Al(OH)₃ – SiO₂·nH₂O}, б – {6Al₂Si₂(OH)₄ + 12NaOH}; в – {6(Al₂Si₂O₇) + 12NaOH}; г – {6(Al₂Si₂O₇) + 6(Na₂Al₂O₄)}; д – {6(Al₂Si₂O₇) + 6(Na₂Al₂O₄)} after thermal treatment, but without mechanochemical activation

смесей {NaOH – Al(OH)₃ – SiO₂·nH₂O}. Как и в предыдущем случае уже при температуре до 350 °C структура цеолита типа NaA частично просматривается, и последующий рост температуры (до 600 °C) завершает процесс термического синтеза данного соединения [35, 36]. При этом термический синтез в данном случае завершается при более высоких температурах, чем при использовании для синтеза смеси {Na₂SiO₃·5H₂O – Al(OH)₃ – SiO₂·nH₂O}. Оптимальная температура прокаливания составляет 500 °C.

В работе [37] приведен подробный анализ использования различных источников кремния и алюминия для синтеза цеолитных структур. Показано, что МХА смеси девятиводного силиката натрия {Na₂SiO₃·9H₂O – Al(OH)₃ – SiO₂·nH₂O} не приводит к образованию кристаллических фаз, однако последующая термообработка при 500 °C способствует окристаллизации образца в нефелин NaAl(SiO₄), который как сорбент интереса не представляет. Химические процессы, протекающие в этой системе, описываются суммарным уравнением:



К аналогичному результату приводит, и использование смеси {Na₂Al₂O₄ – 2SiO₂·nH₂O}, а суммарное уравнение реакции имеет вид:



Таким образом, можно заключить, что синтез цеолитов с использованием методов МХА из оксидных систем либо не возможен, либо сопряжен с трудностями дальнейшего промышленного использования, т.к. образцы синтезируются в виде кристаллических порошков.

В этой связи, что отмечалось также и А.А. Кубасовым [2], в качестве исходного компонента наиболее рационально использовать каолинит, отлично поддающийся формованию. Преимущество

этого минерала в том, что его структура формируется на основе сочетаний кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородных октаэдров, а это, безусловно, облегчит формирование необходимой цеолитной структуры.

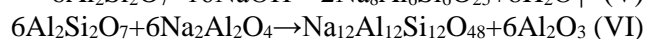
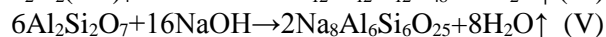
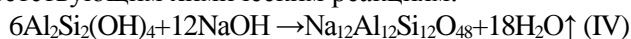
В 1974 г Д. Брек [38] пишет в своих трудах о том, что первые попытки модификации глинистых минералов путем преобразования их в цеолиты были зарегистрированы еще в 1935 г. Такие исследования по-прежнему актуальны, особенно когда речь идет об использовании цеолитов в промышленных целях [39-45]. Множество работ посвящено синтезу цеолитов NaA из каолина [46-48]. И данная тематика не потеряла своей актуальности и поныне. Так, в новом тысячелетии для синтеза цеолитов предложены перовскит [49], иллит [50], клиноптилолит [51] и другое сырье, являющееся источником кремния и алюминия.

Синтез низкокремнеземистых цеолитов из каолина обычно двухстадиен: термическая преактивация каолина до получения дегидроксилированного рентгеноаморфного продукта, называемого метакаолином и гидротермальная реакция метакаолина с водной щелочью и алюминатом натрия. Детальное изучение влияния температуры метакаолинизации на образование цеолита NaA было проведено в [52]. Фазовый состав будет определяться концентрацией и температурой на стадии кристаллизации [42, 46-48].

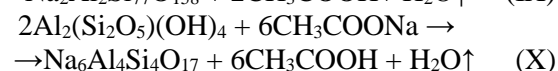
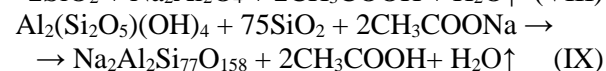
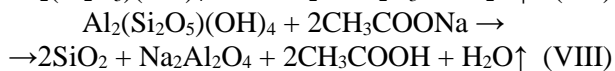
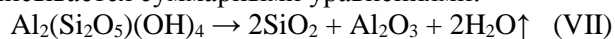
Однако наличие небольших количеств воды (например, кристаллизационной или адсорбированной) может играть ключевую роль в кристаллизации NaX цеолита [53]. Это подтверждается данными ЯМР по преобразованию каолинита в NaA [54], где координация алюминия снизилась с октаэдрической на пента- и тетраэдрическую. Реорганизация структурных катионов также свидетельствует о формировании цеолита NaA. Аморфный промежуточный продукт уже содержит некоторое количество микропор за счет введения SDA в измельченную композицию прекурсора [34]. Во всех работах доказывается, что МХА облегчает многостадийный гидротермальный синтез, сначала избегая растворения прекурсора, а затем за счет ускорения нуклеации и полимеризации в процессе кристаллизации и роста. Этот эффект становится все более актуальным при внедрении гетероатомов, таких как Ti, и может быть достигнут с помощью механохимии с использованием таких прекурсоров, как диоксид титана (анатаз) [55].

В работах [37, 56] авторами приведены сравнительные данные по использованию для синтеза цеолита NaA гидратированного сырья – као-

лина и дегидратированного – метакаолина, по соответствующим химическим реакциям:



Рентгенограммы образцов на различных стадиях синтеза приведены на рис. 1, откуда следует, что использование гидратированного сырья приводит к образованию нефелина (рис. 1б), имеющего то же соотношение Al, Si и Na, что и в цеолите (табл. 1), тогда как метакаолин ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) в стехиометрической смеси с твердым NaOH дает в качестве конечного продукта содалит (рис. 1в). Кристаллическая решетка содалита, как и у цеолитов, образована Т-атомами, но не имеет полостей. Исследование стехиометрических сочетаний каолина и/или метакаолина с другими соединениями натрия, изученные авторами [56] показали, что после МХА и термической обработки (ТО) образуются фельдшпатоиды различной структуры. Так, замена гидроксида натрия на ацетат натрия способствует получению системы с достаточно сложным составом. В образце, кроме оксидов Al и Si обнаружены алюмосиликаты $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ и $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{77}\text{O}_{158}$, последний из которых по структуре близок к высококремнеземистому цеолиту ZSM-12. Однако, их количество в системе не достаточно, чтобы образец представлял интерес, как сорбент. Процесс описывается суммарными уравнениями:



Обобщение всех имеющихся данных позволяет сделать следующие промежуточные выводы:

- использование в качестве исходного сырья гидратированных ингредиентов после МХА и ТО приводит к образованию фельдшпатоидов с плотноупакованной структурой;

- состав продуктов взаимодействия каолинита с щелочными ингредиентами зависит от их основности, уменьшение щелочности сырья способствует увеличению силикатного модуля синтезируемых образцов;

- использование в качестве сырья безводного метакаолина после МХА и ТО дает соединения с кубической решеткой, образованной Т-атомами;

- при синтезе необходимо введение вещества, которое должно служить SDA для синтеза цеолита, выполняя роль темплата (стерический фактор);

- проведение механохимически индуцированного процесса требует совмещения с последующей стадией термообработки, как завершающей процесс построения кристаллической структуры.

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что некоторые алюминаты натрия имеют параметры решетки, близкие к параметрам решетки NaA цеолита, делаем вывод, что алюминаты могут выступать в качестве SDA при синтезе цеолита. Использование алюминатов натрия в других методах синтеза цеолитов приведено в работах [57-62]. Действительно, МХС с последующей ТО смеси метакеолина и алюмината натрия позволяют синтезировать цеолит требуемой структуры (рис. 1 г).

Использование алюмината натрия в готовом виде связано с рядом трудностей. В первую очередь, это быстрая гидратация на воздухе, а гидратированный алюминат приводит к образованию содалита. В работе [63] было показано, что алюминат натрия может быть синтезирован непосредственно в мельнице. Поэтому в смесь для синтеза NaA цеолита, состоящую из $Al_2Si_2O_7$ и NaOH, был введен оксид алюминия сверх стехиометрии. Обоснование следующее. Для получения 1 моль NaA цеолита требуется 6 моль Al_2O_3 , который вводится с метакеолином. Тогда избыток $\gamma-Al_2O_3$ составит 50 мол.%, или 3 моль. МХА и ТО смеси 6 моль $Al_2Si_2O_7$, 12 моль NaOH и 3 моль $\gamma-Al_2O_3$ позволили синтезировать целевой продукт. Отметим, что при использовании вместо $\gamma-Al_2O_3$ гидроксида алюминия конечным продуктом синтеза является содалит, т.к. при взаимодействии NaOH и $Al(OH)_3$ образуется гидроалюминат натрия. Этот факт подтверждает сделанные выше выводы относительно использования гидратированных сырьевых ингредиентов. Таким образом, дальнейшие исследования проводили для смеси $\{6(Al_2Si_2O_7) + 12NaOH + 3(\gamma-Al_2O_3)\}$ [19, 64].

Отдельно, как отмечается авторами [64], можно утверждать, что МХА является необходимым этапом при синтезе цеолита NaA. Доказательством тому служит тот факт, что на рентгенограмме образца, полученного из метакеолина и алюмината натрия при соблюдении всех условий синтеза, что и для ранее рассмотренных образцов, но не подвергнутого предварительной МХА (рис. 1 д), отчетливо наблюдаются как рефлексы цеолита NaA, введенного в систему в качестве затравки, так и значительное количество примесей в виде нефелина и кварца. Сильное гало в области $15-40^\circ$ угла 2θ свидетельствует об аморфизации образца. На рис. 2 представлены данные изменения содержания кристаллической фазы NaA цеолита от вре-

мени МХА смеси в вибрационной мельнице. Содержание кристаллической фазы NaA цеолита сначала повышается с увеличением времени МХА. Максимальное содержание целевого продукта наблюдается при времени МХА в вибрационной мельнице 5-7 мин. Дальнейшее увеличение времени МХА приводит к существенному снижению содержания NaA цеолита, в то время как параметр а увеличивается.

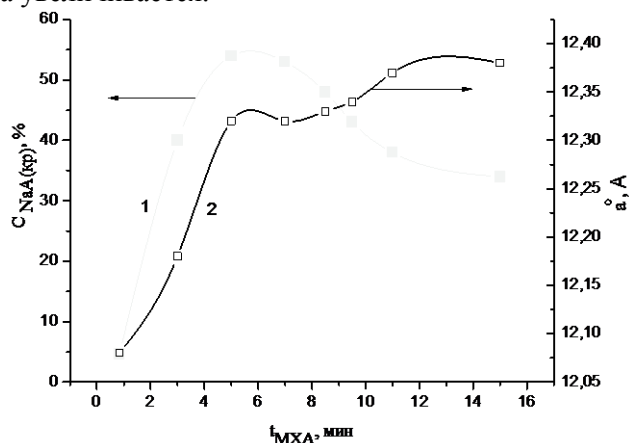


Рис. 2. Зависимость содержания кристаллической фазы и параметра а кристаллической структуры цеолита NaA от времени МХА смеси в вибрационной мельнице
Fig. 2. Dependences of the crystalline phase content and the parameter of the crystal structure for NaA zeolite on the mechanochemical activation time of mixture in a vibratory mill

Небольшое количество образовавшегося цеолита NaA на ранних стадиях МХА объясняется неполным твердофазным взаимодействием. Это подтверждает значение параметра а, которое меньше значения, приведенного в базе данных ASTM. В этом случае формирование кристаллической структуры цеолита NaA не завершено.

При значительном времени МХА (более 7 мин) кристаллическая структура синтезируемого цеолита деформируется и разрушается под действием механического импульса, который подводится в вибрационной мельнице. Эти явления приводят к уменьшению содержания кристаллической фазы NaA цеолита и увеличению размера его элементарной ячейки.

В работах [37, 64, 65] приведены обобщенные данные о влиянии времени МХА на структуру получаемых образцов. Показано, что после МХА в течение 5 мин в образце присутствуют алюминаты натрия кубической и тетрагональной сингоний (рис. 3 а). Рефлексы цеолита NaA на дифрактограмме дает цеолит, введенный в систему в качестве затравки. После 15 мин МХА на XRD исчезают рефлексы кубического алюмината натрия и

появляются рефлексы алюмината натрия орторомбической сингонии (рис. 3 б). После ТО этих образцов содержание цеолита NaA в смеси после 5 мин МХА выше (рис. 3 в, г). После 15 мин МХА и ТО в системе появляются характеристические рефлексы содалита, что, на наш взгляд, связано с присутствием в этой системе орторомбического алюмината натрия, пространственная структура которого существенно отличается от цеолита NaA (табл. 1).

Отличия в ходе синтеза в зависимости от времени МХА подтверждаются другими методами. В частности, ИК-спектроскопией. Для цеолитов Д. Брек [38] выделил два типа колебаний. Первый тип связан с колебаниями внутри тетраэдров ТО4. Колебания внешних связей между тетраэдрами относятся ко второму типу. Эти связи чувствительны к топологии каркаса. Внутренние асимметричные (ВАК – 1250...950 см⁻¹), симметричные (ВСК – 720...650 см⁻¹) и деформационные (ВДК – 500...420 см⁻¹) колебания связей Т–О соответствуют первому типу колебаний. Антисимметричные (ВнАК – 1150...1050 см⁻¹) и симметричные (ВнСК – 820...750 см⁻¹) колебания внешних связей и колебания сдвоенных колец (ВнДРК – 650...500 см⁻¹) соответствуют второму типу колебаний. ВДК приписывают колебаниям Т–О связей в β-ячейки. ВСК и ВнСК характеризуют простые четырехчленные кольца (S4Rs), а ВнДРК – двойные четырехчленные кольца (D4Rs).

Основываясь на данных ИК-спектроскопии авторы в работах [64, 65] показывают (рис. 3), что связи, характерные для цеолита, образуются уже на стадии МХА, а последующая ТО способствует пространственному упорядочиванию Т-атомов и «сборке» цеолита. Отметим, что после 15 мин МХА и ТО полосы поглощения имеют меньшую интенсивность и «размыты».

На топологических СЭМ изображениях смесей с различным временем МХА каких-либо существенных отличий не обнаружено (рис. 4 а). Более информативны изображения на фазовом контрасте (рис. 4 б). Так, после 5 мин МХА частицы имеют значительно более четкую окантовку. Это связано главным образом с образованием новых фаз. Увеличение времени МХА приводит к размытию границ частиц, что обусловлено как аморфизацией твердой фазы, так и динамическим перемешиванием под действием механической нагрузки.

На XRD после МХА появляются характеристические рефлексы алюминатов натрия, которые образуются по реакции:

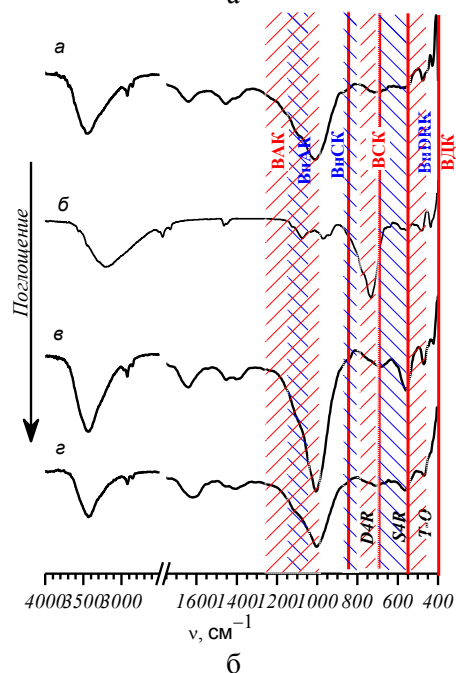
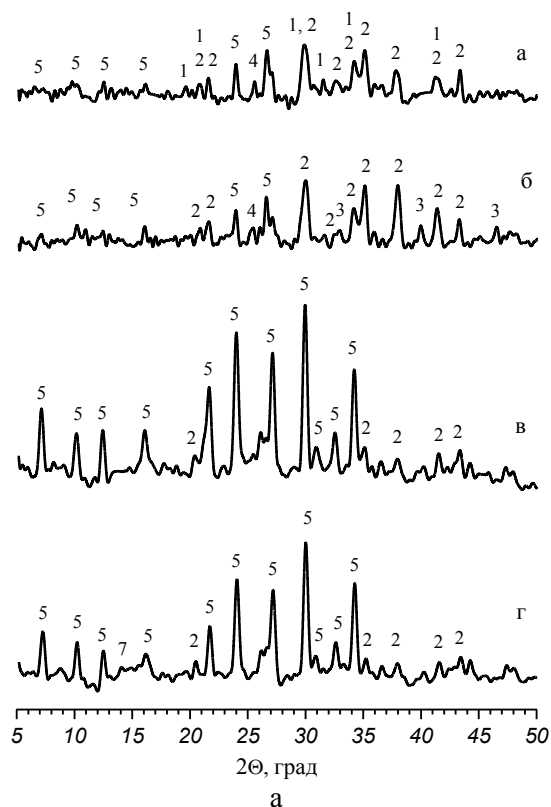
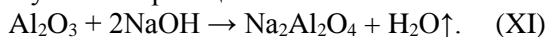


Рис. 3. Дифрактограммы и ИК спектры поглощения смеси $\{6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 12\text{NaOH} + 3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\}$: а – после 5 мин МХА; б – после 15 мин МХА; в – после 5 мин МХА и ТО; г – после 15 мин МХА и ТО. Цифры у пиков соответствуют веществам в табл. 1

Fig. 3. XRD patterns and IR spectra of mixture $\{6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 12\text{NaOH} + 3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\}$. а – after 5 min of mechanochemical activation; б – after 15 min of mechanochemical activation; в – after 5 min of mechanochemical activation and thermal treatment; г – after 15 min of mechanochemical activation and thermal treatment. The numbers on the peaks correspond to the substances in Table 1

При небольшом времени МХА в смеси присутствуют алюминаты натрия кубической и тетрагональной сингоний (рис. 3, табл. 1). Очень важно, что параметры кристаллической решетки этих алюминатов близки параметрам решетки цеолита NaA. Увеличение времени МХА приводит к образованию орторомбического алюмината натрия, который обладает кристаллической решеткой с меньшими параметрами. Данные ИК-спектроскопии (рис. 3) и АСМ (рис. 4) подтверждают, что при МХА в течение 5 мин твердая фаза имеет достаточно высокую степень кристалличности. МХА в течение 15 мин переводит систему в аморфизированное состояние.

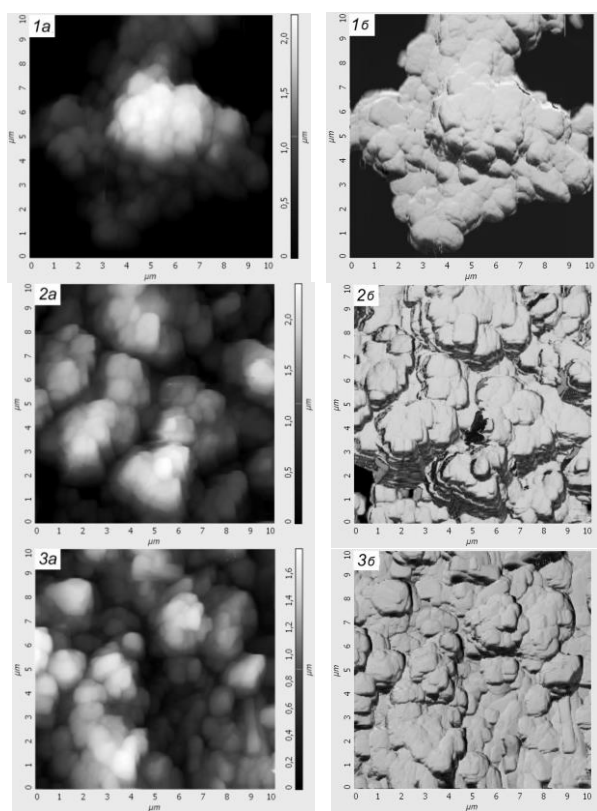


Рис. 4. АСМ (атомно-силовая микроскопия) изображения смесей $\{6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 12\text{NaOH} + 3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\}$: 1 – исходная смесь; 2 – после 5 мин МХА; 3 – после 15 мин МХА; а – топологические изображения; б – изображения на фазовом контрасте
 Fig. 4. AFM images of mixers $\{6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 12\text{NaOH} + 3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\}$. 1 – Initial mixture, 2 – after 5 min of mechanochemical activation, 3 – after 15 min of mechanochemical activation.
 а – Topological images, б – images on the phase contrast

Обобщив все эти данные, можно утверждать, что МХА источников алюминия и кремния в вибрационной мельнице способствует образованию алюминатов натрия кубической, тетрагональной сингонии и содалитовых ячеек (рис. 5 б), являющихся прекурсорами для синтеза цеолита NaA на

последующих стадиях ТО и гидротермальной кристаллизации (ГТК). В вибрационной ролико-кольцевой мельнице мелющие тела воздействуют на материал посредством удара, совмещенного со сдвигом. Такой характер механического воздействия обеспечивает плотный контакт между частицами твердой фазы. Это приводит к взаимодействию между кристаллами алюмината натрия и содалитовыми ячейками, тогда как отсутствие МХА приводит к образованию аморфного соединения с включениями нефелина и кварца.

Формирование структуры цеолита происходит из содалитовых ячеек, которые соединяются между собой через вторичные структурные единицы. Способ соединения содалитовых ячеек определяет тип получаемого цеолита. В цеолите NaA содалитовые ячейки соединены между собой через двойные 4-членные кольца (D4R). В результате получаются полости, образованные S8R.

Уже отмечено, что на стадии ТО происходит формирование конечного продукта синтеза, хотя содержание кристаллической фазы после ТО не превышает 50%. Продукт, который получается после ТО, зависит от того, с каким алюминатом натрия было взаимодействие содалитовой ячейки (рис. 5).

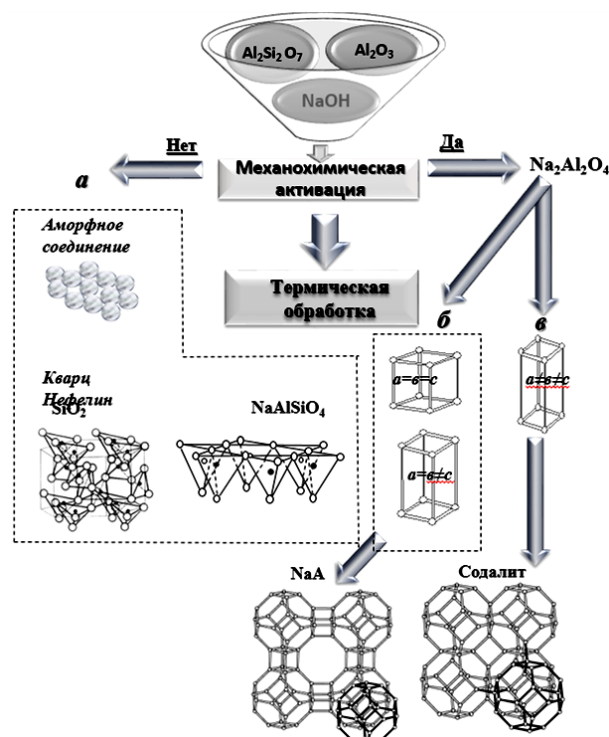


Рис. 5. Схема синтеза низко модульных цеолитов с использованием механохимической активации и без использования механохимической активации

Fig. 5. Synthesis scheme of low-modulus zeolites with the use of mechanochemical activation and without the use of mechanochemical activation

Рассмотрим случай взаимодействия содалитовой ячейки с алюминатом натрия, который имеет кубическую или тетрагональную кристаллическую структуру (рис. 5 б). Параметры элементарной ячейки цеолита NaA и указанных выше алюминатов натрия близки (табл. 1). Поэтому существуют пространственные предпосылки к образованию структуры цеолита NaA. Следовательно, алюминаты натрия кубической или тетрагональной сингоний могут выступать в роли SDA для «сборки» цеолита NaA. В процессе ТО при повышении температуры увеличивается подвижность Т-атомов. Это приводит к соединению содалитовых ячеек через D4Rs. Результатом этого процесса является образование структуры цеолита NaA. Эти структуры являются зародышами для дальнейшего роста кристаллов NaA на стадии ГТК.

Однако, при взаимодействии NaAlO_2 , обладающего орторомбической решеткой (табл. 1, рис. 5 в), кристаллы которого практически в 2 раза меньше, чем у цеолита NaA, не создается никаких пространственных предпосылок для формирования структуры цеолита NaA, в этом случае соединение содалитовых ячеек через D4R невозможно. Энергетически более выгодным является процесс непосредственного соединения содалитовых ячеек после ТО через простые 4-членные кольца (S4R). Результатом этого процесса является образование содалита.

Авторами [37, 64, 65] рассматривались вопросы влияния времени МХА на синтез цеолитов, показано, что алюминаты натрия с кубической и тетрагональной решеткой образуются при небольшом (до 7 мин) времени МХА в вибрационной мельнице. Дальнейшее измельчение смеси ведет к появлению орторомбического алюмината натрия. Это объясняет максимальный выход цеолита NaA при времени 5...7 мин МХА в вибрационной мельнице (рис. 2) и появление в образце содалита после продолжительной обработки смеси в мельнице.

Итак, авторы в работах [19, 64, 65] приходят к выводу, что алюминаты натрия играют роль структурообразующего агента при синтезе цеолитов, их присутствие необходимо для формирования каркаса цеолита. Выше уже отмечалось, что алюминаты натрия могут быть синтезированы непосредственно в мельнице в процессе МХА реакционной смеси. В связи с этим в работе [63] исследовалось влияние избытка $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению со стехиометрией реакции синтеза цеолита NaA, добавляемого в исходную смесь для проведения МХА, на выход конечного продукта.

Рентгенограммы образцов с различным содержанием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 6. В отсутствие оксида алюминия после МХА и ТО в об-

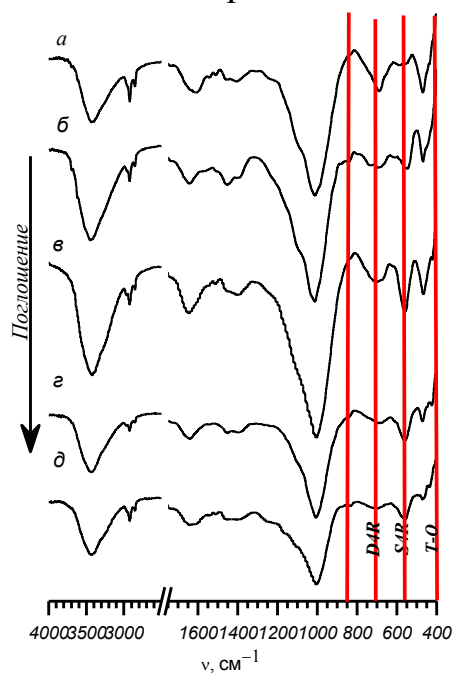
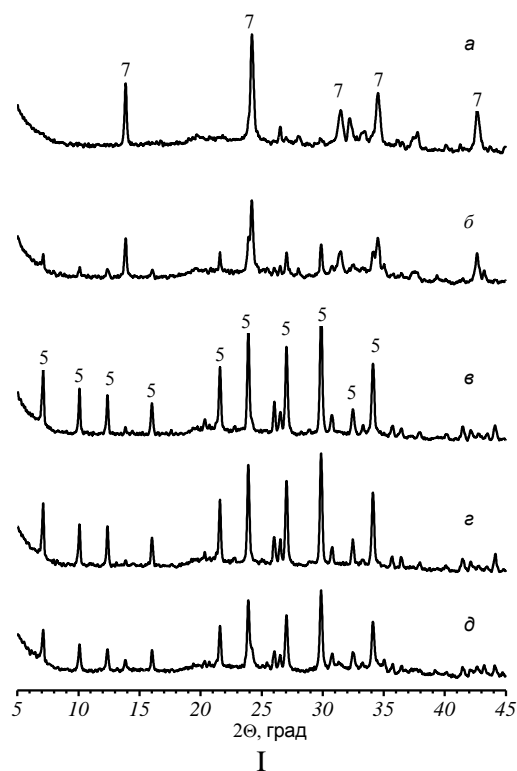


Рис. 6. Дифрактограммы и ИК спектры поглощения смеси $\{6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 12\text{NaOH} + 3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\}$ после МХА и ТО 600 °С: избыток $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0 (а), 17 (б), 33 (в), 50 (г), 100 (д) мол.% соответственно (цифры у пиков соответствуют веществам в табл. 1, обозначение образцов соответствует табл. 2) Fig. 6. XRD patterns and IR spectra of mixture $\{6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 12\text{NaOH} + 3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\}$ after mechanochemical activation and thermal treatment at 600 °C. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ excess over the stoichiometry 0 (a), 17 (б), 33 (в), 50 (г), 100 (д) mol.%, respectively (The numbers on the peaks correspond to the substances in Table 1; the designation of the samples corresponds to Table 2)

разце обнаружена только фаза содалита. Содержание этой фазы менее 70 мас.% (табл. 2). Образование фазы NaA наблюдается при избытке $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 30...50 мол.%, а ее содержание составляет около 70 мас.%. Отметим, что размер ОКР превышает 800 нм, и кристаллы имеют низкую (0,01...0,02 %) дефектность (табл. 2). Если количество $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ менее 30 мол.%, то в образце присутствуют как содалит, так и NaA. Преобладающей фазой является содалит. Большой избыток $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (около 100 мол.%) также дает смесь NaA и содалита, но в этом случае NaA фаза преобладает. В то же время в диапазоне 18...40 град 2 θ при избытке оксида алюминия более 50 мол.% наблюдается гало, что говорит о присутствии рентгеноаморфной

фазы, а именно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Значения параметра кристаллической решетки как у NaA, так и у содалита близки к значениям базы данных ASTM.

ИК спектры образцов с различным содержанием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ представлены на рис. 6, они полностью подтверждают данные, полученные в ходе рентгенофазового анализа.

Таким образом, оптимальный избыток $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ для синтеза NaA составляет 30...50 мол.%. Содалит образуется в стехиометрической смеси для реакции (V) после МХА и ТО. Отклонение содержания $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от оптимального интервала дает образование фаз NaA и содалита одновременно.

Таблица 2

Характеристика микроструктуры кристаллической решетки цеолитов NaA и содалита (SOD) после МХА и ТО при 600 °С (обозначения образцов соответствует рис. 6)

Table 2. Characteriation of the microstructure of the crystal lattice of LTA and SOD zeolites after mechanochemical activation and thermal treatment at 600 °C (the designations of the samples correspond to Fig. 6)

№ п/п	Избыток $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, мол.%	Фаза	Количество кристаллической фазы, мас.%	Параметр кристаллической решетки, а, Å	Размер ОКР1, нм	Величина МД2, %
а	0	SOD	68	9,02±0,01	—	—
б	17	NaA	19	12,37±0,01	—	—
		SOD	81	9,02±0,01	—	—
в	33	NaA	65	12,36±0,01	847	0,02±0,01
г	50	NaA	59	12,36±0,01	843	0,01±0,01
д	100	NaA	35	12,36±0,01	644	0,02±0,01
		SOD	18	9,04±0,01	—	—

Примечание: 1ОКР – область когерентного рассеяния, нм, 2МД – микродеформации, %

Note: 1OKP – area of coherent scattering, nm, 2MD – micro deformations, %

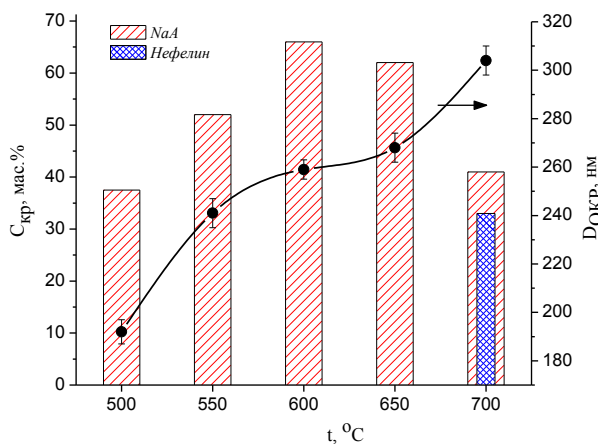


Рис. 7. Зависимость количества кристаллической фазы и размера ОКР (область когерентного рассеяния) цеолита NaA после ТО при различных температурах (избыток $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ над стехиометрией реакции (VI) 33 мол.%)

Fig. 7. Dependence of the crystalline phase amount and the dimension of coherent scattering region NaA on the thermal treatment temperature ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ excess over the stoichiometry of the reaction (VI) is 33 mol.%)

Цеолит образуется после прокаливания при различных температурах в гранулах, сформованных из механоактивированной смеси, что детектируется по данным рентгенофазового анализа (рис. 7).

Определение количества образовавшегося при ТО цеолита NaA показало, что максимальное содержание целевой фазы (около 65 мас.%) наблюдается после прокаливания при температуре 600 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к достаточно быстрому уменьшению содержания фазы цеолита, что связано с его рекристаллизацией при более высоких температурах в более плотноупакованную структуру нефелина.

Протекание твердофазного взаимодействия подтверждается данными СЭМ. После ТО при 600 °С в системе присутствует большое количество частиц с размером 0,2...0,3 мкм (рис. 8 а). Многие частицы имеют достаточно хорошую огранку, а их форма близка к кубической. Одни частицы представляют собой отдельные кристаллы, а другая их часть объединена в агломераты с размером до 1 мкм, состоящие из беспорядочно сросшихся частиц. Отдельные частицы и их агломераты агрегированы в частицы размером до 20 мкм. Цеолит NaA имеет кубический кристаллический каркас, поэтому можно предположить, что частицы кубической формы – это цеолит.

После термической обработки при 700 °С частицы размером более 1 мкм становятся преобладающими в системе (рис. 8 б). Существенно снижается количество частиц, которые имеют кубическую форму. Эти частицы представляют собой как отдельные кристаллы, так и агломераты. Также возрастает размер агрегатов, оценить точный размер которых по данным СЭМ представляется затруднительным. Отличия по сравнению с образцом, прокаленным при 600 °С, связаны как с укрупнением частиц в результате спекания в монолитную структуру, так и с рекристаллизацией части цеолита в нефелин, который имеет гексагональную кристаллическую решетку.

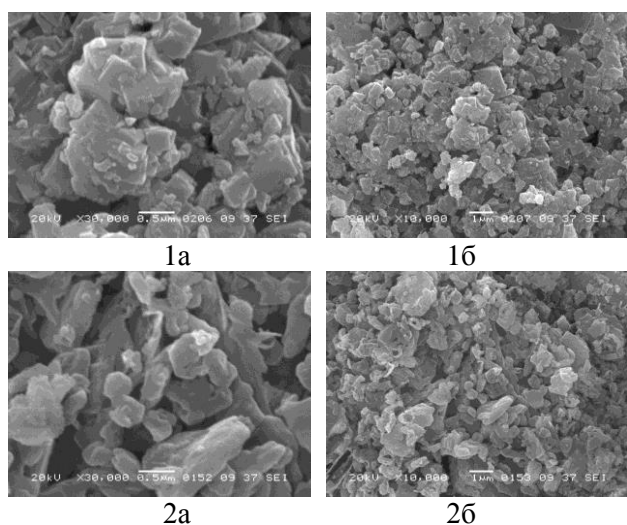


Рис. 8. СЭМ-изображения смесей цеолита, синтезированного после 5 мин МХА и ТО при 600 (а) и 700 °С (б) соответственно (избыток $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ над стехиометрией реакции (VI) 33 мол.%).

Размер линии масштабирования: 1 – 0,5 мкм; 2 – 1 мкм
Fig. 8. SEM images of mixture for zeolite synthesis after 5 min of mechanochemical activation and treatment temperature at 600 (a) and 700 (b) °C, respectively ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ excess over the stoichiometry of the reaction (VI) is 33 mol.%). Scale bar: 1 – 0,5 μm , 2 – 1 μm

Расчет размера ОКР по данным рентгеновской дифракции показал (рис. 7), что с увеличением температуры ТО размер кристаллитов цеолита возрастает. Наблюдаемый характер изменения размера ОКР от температуры ожидаем и закономерен. Необходимо отметить, что после прока-

ливания при 600 °С размер ОКР цеолитов составляет около 250 нм. Эти данные хорошо согласуются с размером отдельных кристаллов, который был определен по данным СЭМ (рис. 8 а). После прокаливания при 700 °С размер кристаллитов цеолита по данным XRD составляет около 300 нм (рис. 8). Данные СЭМ дают значение около 1000 нм (рис. 8 б). Сопоставляя эти результаты, можно сделать вывод, что после ТО смеси при 700 °С кристаллы цеолита состоят из нескольких микроблоков. Этот факт объясняется тем, что микроблоки соединены не слабыми электростатическими или Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями, а сильными короткодействующими силами притяжения.

Эти данные подтверждают, что в течение ТО процесс зародышеобразования является лимитирующей стадией всего процесса, в то время как рост кристаллов протекает с относительно высокой скоростью [66].

Несмотря на тот факт, что использование механохимической активации позволяет окончательно синтезировать цеолит NaA уже на стадии термической обработки, содержание кристаллической фазы в нем не превышает 50% (рис. 6). Увеличение степени кристалличности гранулированного цеолита NaA до 90...95 мас.% может быть достигнуто проведением гидротермальной кристаллизации (ГТК) в растворе NaOH. Использование МХА дает возможность проводить кристаллизацию в одну стадию [67]. Априори понятно, что концентрация NaOH раствора будет оказывать влияние на ход кристаллизации [68].

Особенности гидротермальной кристаллизации цеолитов были исследованы в работах [66-70]. Данные табл. 3 показывают, что с увеличением концентрации кристаллизационного раствора наблюдается четкая закономерность: содержание фазы NaA уменьшается, в то время как содержание фазы содалита увеличивается. Эта тенденция прослеживается для всех образцов, имеющих различный избыток оксида алюминия. Максимальное содержание NaA или содалита наблюдается в образцах с избытком $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 33 мол.%. Подробные исследования стадии гидротермальной кристаллизации были проведены в работе [70] именно для него.

Таблица 3

Характеристика микроструктуры кристаллов цеолитов NaA и содалита (время МХА – 5 мин, T = 600 °С)
Table 3. Characterization of the microstructure of the crystal lattice of LTA and SOD zeolites (mechanochemical activation time – 5 min, treatment temperature – 600 °C)

Образцы	Концентрация раствора NaOH, моль/л	Фаза	Количество кристаллической фазы, мас.%	Параметр кристаллической решетки, а, Å	Размер ОКР, нм	Величина МД, %
а	2	NaA	95	12,36	760	0,07
б	4	NaA	76	12,38	495	0,14
в	6	NaA SOD	66 12	12,36 9,04	496 –	0,12 –
г	8	SOD	92	8,96	453	0,21

Максимальное содержание цеолита (около 95 мас. %) достигается при концентрации кристаллизационного раствора NaOH 2 моль/л (рис. 9, табл. 3). Повышение концентрации раствора ведет сначала к уменьшению содержания кристаллической фазы цеолита, а затем к появлению фазы содалита. После ГТК в растворе с концентрацией NaOH 8 моль/л на рентгенограмме образца присутствуют только рефлексы содалита (рис. 9 г). На всех ИК спектрах образцов (рис. 9) имеются полосы поглощения в диапазоне $500...420\text{ см}^{-1}$, характерные для деформационных колебаний связей Т–О в β -ячейке, а также полосы поглощения в области $600...500\text{ см}^{-1}$, отвечающие симметричным и асимметричным валентным колебаниям двойных колец D4R (рис. 9 а-в). Через эти кольца β -ячейки соединяются в каркасе цеолита. Образцы, кристаллизованные в растворах с концентрацией 6 и 8 моль/л (рис. 9 в, г), на ИК спектрах имеют полосы поглощения в диапазоне $800...600\text{ см}^{-1}$. Эти полосы соответствуют валентным колебаниям простых колец S4R, которые характерны для структуры содалита. Отметим, что после кристаллизации в растворе с концентрацией NaOH 8 моль/л полосы в диапазоне $600...500\text{ см}^{-1}$ (D4Rs) отсутствуют (рис. 9 г).

На СЭМ-изображениях образцов видно, что после ТО при 600°C и ГТК в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/л многие частицы имеют правильную огранку и форму, близкую к кубической (рис. 10 а). Размер преобладающего количества кристаллов составляет $0,6...0,8\text{ мкм}$. Также в образце присутствуют частицы с размером $0,1...0,3$ и более 1 мкм . Кристаллы агломерированы в сростки с незакономерным расположением частиц. В свою очередь, сростки образуют агрегаты с размером от 5 до 20 мкм. Кристаллы, имеющие четко выраженную огранку, принадлежат цеолиту. Мелкие частицы неправильной формы с размером $0,1...0,2\text{ мкм}$ – это не прореагировавшие ингредиенты исходной смеси (вероятно, оксид алюминия или алюминат натрия).

Данные микроскопии согласуются с данными рентгеновского анализа. Расчет размера ОКР по уширениям рентгеновских пиков дает средний размер кристаллитов около 760 нм (табл. 3 а). Отмечен низкий уровень дефектности кристаллов (величина МД не более $0,1\%$). Кристаллизация образцов в растворах с более высокой концентрацией NaOH (4 и 6 моль/л) ведет к уменьшению размера ОКР в 1,5 раза, а величина микродеформаций возрастает до $0,12...0,14\%$ (табл. 3 б, в). Выше было отмечено, что после кристаллизации в растворе с концентрацией 8 моль/л образец содержит содалит.

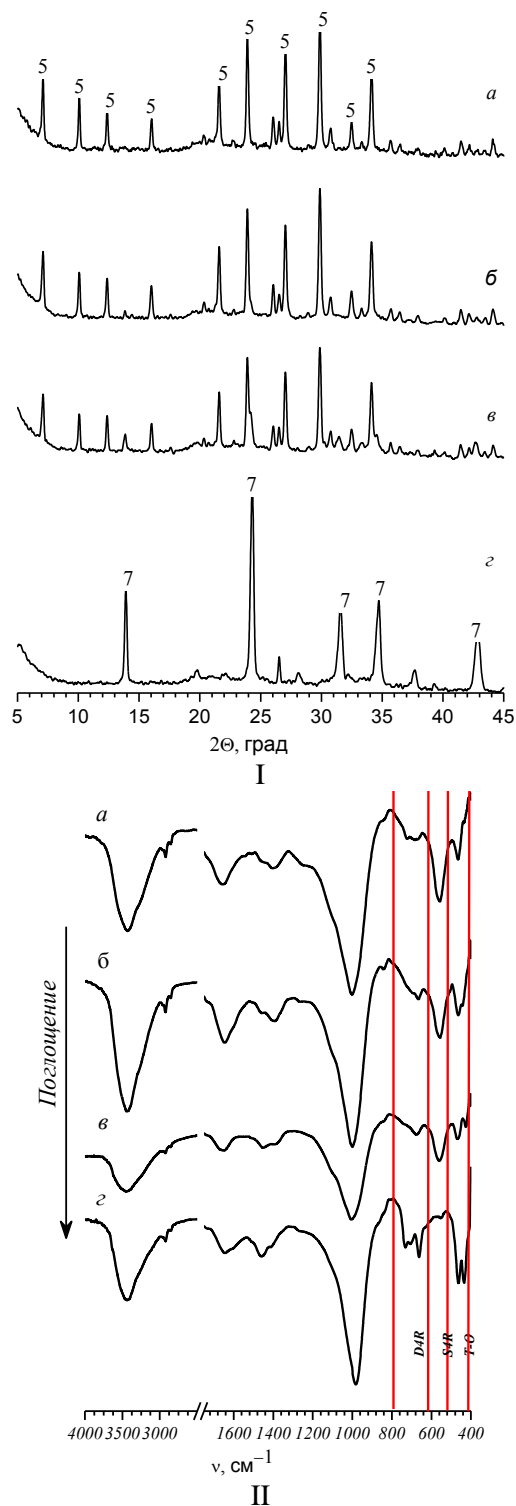


Рис. 9. Дифрактограммы (I) и ИК спектры поглощения (II) смеси $\{6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 12\text{NaOH} + 3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\}$ после 5 мин МХА и ТО при 600°C . Концентрация кристаллизационного раствора NaOH, моль/л: а – 2, б – 4, в – 6 и г – 8 соответственно (цифры у пиков соответствуют веществам в табл. 1, обозначение образцов соответствует табл. 3)

Fig. 9. XRD patterns (I) and IR spectra (II) of mixture $\{6(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) + 12\text{NaOH} + 3(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3)\}$ after 5 min of mechanochemical activation and treatment temperature at 600°C . Concentration of crystallization NaOH solution 2 (a), 4 (б), 6 (в) and 8 (г) mol/L, respectively (samples labels correspond to the Table 3)

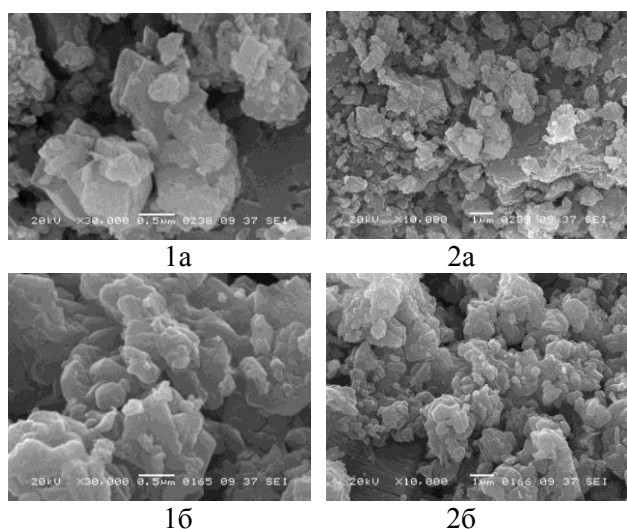


Рис. 10. СЭМ-изображения смеси после 5 мин МХА и ТО при 600 °С. Концентрация кристаллизационного раствора NaOH, моль/л: а – 2, б – 8 соответственно. Размер линии масштабирования: 1 – 0,5 мкм; 2 – 1 мкм

Fig. 10. SEM images of mixture for zeolite synthesis after 5 min of mechanochemical activation and treatment temperature at 600 °С. and hydrothermal crystallization at 2 (a) and 8 (b) mol/L, respectively. Scale bar: 1 – 0,5 μm, 2 – 1 μm

На изображениях этого образца присутствуют кристаллы с размером 0,3...0,7 мкм (рис. 10 б). Эти кристаллы имеют форму пластин неправильной формы. Пластинки агломерированы в плотные сростки с размером около 2 мкм. Агломераты объединены в агрегаты с размером 60...100 мкм. Рентгеновский анализ дает значения размеров кристаллитов около 450 нм (табл. 3 г) и не противоречит данным микроскопии. Необходимо отметить, что кристаллы содалита имеют высокие значения дефектности (величина МД более 0,2%) и параметра кристаллической решетки (около 8,96 Å, идеализированное значение 8,87 Å).

Рост размера кристаллов цеолита и увеличение содержания кристаллической фазы на последующей стадии ГТК вполне закономерны. Ход последующей самосборки каркаса на стадии ГТК определяется условиями процесса. При низких (до 4 моль/л) концентрациях NaOH образование зародышей новой фазы практически не происходит, а увеличение содержания фазы цеолита обеспечивается за счет роста уже существующих после ТО кристаллов. Более высокие концентрации кристаллизационного раствора инициируют появление новых зародышей. В результате цеолит имеет размеры кристаллов в 1,5 раза меньше, а дефектность в 1,5...2 раза выше, чем при ГТК в растворе с низкой концентрацией 2 моль/л (табл. 3).

После проведения ГТК в «жестких» условиях (концентрация раствора 6 и более моль/л) в

образце обнаружена фаза содалита (рис. 9). После ТО в образце уже присутствуют кристаллы цеолита. Значит, высокая концентрация катионов Na^+ в водном кристаллизационном растворе приводит к разрушению D4Rs, вместо которых образуются S4Rs. Предположение о рекристаллизации цеолита в содалит косвенно подтверждают данные рентгенофазового анализа. Размеры ОКР цеолита и содалита совпадают (табл. 3 б-г) [71].

Немаловажным достоинством МХА, по мнению ряда авторов [34, 70, 71], является перспектива прямого синтеза катионзамещенных форм цеолитов. В работе [70] предложено получать К, Са или другие формы цеолитов путем катионного обмена из Na-содержащей формы. Для этих целей обычно используют растворы, содержащие соответствующий катион [38]. Обмен возможен благодаря тому, что именно стадия ГТК при использовании МХА является завершающей в процессе кристаллизации образцов [70, 71]. На примере получения К и Са содержащих форм цеолита NaA в работе [70] при кристаллизации в растворах KOH или CaCl_2 , показано, что степень замещения катионов составляла от 50 до 60 мас.%. Авторы [71] приводят данные, доказывающие, что использование предварительной МХА исходного сырья при синтезе цеолитов, дальнейшее прокаливание и ГТК в растворе KOH позволяют получить калиевую форму цеолита типа А прямым синтезом, минуя синтез натриевой формы с последующим катионным обменом, сократив количество технологических операций.

Выше в работе уже отмечалось, что для применения цеолитов в промышленных масштабах, необходимо получать их в гранулированном виде [2]. Использование традиционных методов синтеза цеолитов из растворов требует для формирования введения связующего, например, глины, что закономерно приводит к уменьшению реакционной способности получаемых образцов. Этот факт и то, как показано в данной работе, что в качестве сырья наиболее рационально использовать природные алюмосиликаты, предварительная МХА которых обеспечивает образование цеолитов [35-37, 56, 64, 65, 66-70], позволяют выделить еще один положительный момент внедрения методов МХА – получение продукта изначально в гранулированном виде. Приятным бонусом во всем этом, подробно изложенным в работе [72], является то, что МХА к тому же значительно расширяет диапазон изменения реологических свойств формовочных паст в сравнении с чистым диспергированием, позволяя получать сложнопрофильные образцы.

В заключение подведем итоги влияния предсинтезовой обработки исходных смесей путем механохимической активации на синтез цеолитов.

При синтезе цеолитов не стоит забывать, что в связи с особенностями термодинамики и кинетики данного класса соединений, а именно с тем, что определяющим фактором при синтезе является кинетический, обуславливающий то, что процесс синтеза очень чувствителен к условиям ведения процессов, надо четко соблюдать технологию.

В работе наглядно показано, что "все хорошо в меру" – длительная механохимическая активация имеет негативные последствия для синтеза цеолитов, приводя под действием механического импульса, подводимого в измельчающем устройстве, к деформированию и разрушению кристаллической структуры образцов, к уменьшению содержания кристаллической фазы цеолита, и увеличению размера его элементарной ячейки.

Для синтеза цеолитов обязательно наличие структурообразующих агентов, роль которых при синтезе низкомолекулярных цеолитов с использованием МХА выполняют алюминаты с различной пространственной структурой. Именно тип решетки данных соединений определяет структуру будущих цеолитов.

Кроме того, использование химически индуцированных напряжений (или структурной релаксации), приводит к увеличению площади контакта и положительно сказывается на последующей термической обработке, позволяя завершить процесс формирования кристаллической структуры образцов, способствуя пространственному упорядочиванию Т-атомов и «сборке» цеолита.

Установлено, что применение МХА позволяет уменьшить чувствительность процесса синтеза цеолита к условиям его проведения. Так, в качестве завершающей стадии при синтезе цеолитов, как и в традиционных синтезах, будет являться ГТК, однако МХА позволяет провести данный процесс одностадийно, с наименьшими материальными затратами, обеспечив при этом степень кристаллизации более 95%.

Достоинством МХА является возможность прямого синтеза катион-замещенных форм цеолитов, минуя синтез натриевой формы с последующим катионным обменом, что позволяет существенно сократить количество технологических операций.

Стоит отметить немаловажную особенность применения источников кремния и алюминия природного происхождения в качестве исходного сырья для цеолитов в совокупности с МХА, а именно то, что в итоге получается не просто продукт с высоким содержанием кристаллической фазы, а гранулированный продукт, что значительно расширяет перспективы его дальнейшего промышленного использования.

Таким образом, МХА позволяет значительно упростить традиционные методы синтеза цеолитов из гелей, позволяя сократить как время процесса (за счет уменьшения числа стадий, ускорения зародышеобразования), так и расход компонентов и получить продукт в гранулированном виде.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т. 1. Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир. 1980. 506 с.
2. Kubasov A.A., Kitaev L.E., Yushchenko V.V., Tikhii Y.V. The effect of small quantities of water and ammonia on adsorption complexes in a zeolite Y. *MSU Vestnik*. 2005. V. 46. N 4. P. 236-242.
3. Tan Yan-Xi, Wang F., Zhang J. Design and synthesis of multifunctional metal-organic zeolites. *Chem. Soc. Rev.* 2018. P. 2130-2144.
4. Perez-Ramirez J., Christensen C.H., Egeblad K., Christensen C.H., Groen J.C. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chem Soc Rev.* 2008. V. 37. N 11. P. 2530-2542.
5. Babel S., Kurniawan T. Low cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J Hazardous Mater.* 2003. V. 97. N 1-3. P. 219-243.
6. Grelal A., Lach M., Bajda T., Mikula J., Hebda M. Characterization of the products obtained from alkaline conversion of tuff and metakaolin. *J. Thermal Anal. Calor.* 2018. P. 1-10.

REFERENCES

1. Rabo J.A. Zeolite chemistry and catalysis. Washington: American Chemical Society. 1976. 615 p.
2. Kubasov A.A., Kitaev L.E., Yushchenko V.V., Tikhii Y.V. The effect of small quantities of water and ammonia on adsorption complexes in a zeolite Y. *MSU Vestnik*. 2005. V. 46. N 4. P. 236-242.
3. Tan Yan-Xi, Wang F., Zhang J. Design and synthesis of multifunctional metal-organic zeolites. *Chem. Soc. Rev.* 2018. P. 2130-2144. DOI: 10.1039/C7CS00782E.
4. Perez-Ramirez J., Christensen C.H., Egeblad K., Christensen C.H., Groen J.C. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chem Soc Rev.* 2008. V. 37. N 11. P. 2530-2542. DOI: 10.1039/B809030K.
5. Babel S., Kurniawan T. Low cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazardous Mater.* 2003. V. 97. N 1-3. P. 219-243. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00263-7.
6. Grelal A., Lach M., Bajda T., Mikula J., Hebda M. Characterization of the products obtained from alkaline conversion of tuff and metakaolin. *J. Thermal Anal. Calor.* 2018. P. 1-10. DOI: 10.1007/s10973-018-6970-z.

7. **Majano G., Borchardt L., Mitchell S., Pérez-Ramírez J., Valtchev V.** Rediscovering zeolite mechanochemistry – A pathway beyond current synthesis and modification boundaries. *Micropor Mesopor Mater.* 2014. N 194. P. 106–114. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.04.006.
8. **Mataalkah F., Xu L., Wu W., Soroushian P.** Mechanochemical synthesis of one-part alkali aluminosilicate hydraulic cement. *Materials and Structures.* 2017. V. 50. N 1. P. 97.
9. **Baláz P.** Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 413 p.
10. **Leonardi M., Villacampa M., Menéndez J. C.** Multicomponent mechanochemical synthesis. *Chem. Sci.* 2018. V. 9. P. 2042–2064.
11. **Fuentes A.** Preface to the special section on mechanochemical synthesis. *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. N 20. P. 11785–11788.
12. **Kostova N.G., Spojakina A.A., Dutková E.(Godočíková), Baláz P.** Mechanochemical approach for preparation of Mo-containing -zeolite. *J. Phys. Chem. Solids.* 2017. V. 68. N 56. P. 1169–1172.
13. **Zhao X., Gao X., Zhang X., Hao Z.** Solventless synthesis of AEL-type aluminophosphate molecular sieve from mechanochemically pretreated low-templated reactants. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. V. 242. P. 160–165.
14. **Молчанов В.В., Буянов Р.А.** Научные основы применения методов механохимии для приготовления катализаторов. *Кинетика и катализ.* 2001. Т. 42. № 3. С. 406–415.
15. **Болдырев В.В.** Механохимия и механическая активация твердых веществ. *Усп. химии.* 2006. Т. 75. № 3. С. 203–216.
16. **Buyanov R.A., Molchanov V.V., Boldyrev V.V.** Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity. *Catalysis Today.* 2009. V. 144. N 3–4. P. 212–218.
17. **Zhang Q., Saito F.** A review on mechanochemical syntheses of functional materials. *Adv Powder Tech.* 2012. V. 23. N 5. P. 523–531.
18. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.** Процессы измельчения и механохимической активации в технологии оксидной керамики (обзор). *Стекло и керамика.* 2012. № 2. С. 29–34.
19. **Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.** Некоторые закономерности механохимических взаимодействий в оксидных порошках. *Стекло и керамика.* 2014. № 1. С. 11–16.
20. **Davis M.E.** Strategies for zeolite synthesis by design. *Studies Surf. Sci. Catal.* 1995. V. 97. P. 35–44
21. **Anthony J.L., Davis M.E.** Assembly of Zeolites and Crystalline Molecular Sieves. In book: Self-Organized Nanoscale Materials. Eds. by M. Adachi and D.J. Lockwood. New York: Springer Science. 2006. P. 159–185.
22. **Piccione P.M., Yang S.Y., Navrotsky A., Davis M.E.** Thermodynamics of puresilica molecular sieve synthesis. *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. N 14. P. 3629–3638.
23. **Piccione P.M., Yang S.Y., Navrotsky A., Davis M.E.** Thermodynamics of pure-silica molecular sieve synthesis (erratum). *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. N 20. P. 5312–5312.
24. **Аввакумов Е.Г., Пушнякова В.А.** Механохимический синтез сложных оксидов. *Хим технол.* 2002. № 5. С. 6–17.
25. Pat. 2012072527 WO Mechanochemical production of zeolite. 2012.
26. Pat. 0187522 EP Zeolite beta preparation. 1985.
27. Pat. 205674 DD Verfahren zur Herstellung Hochkielsaeurehaltiger Zeolithe IV. 1984.
7. **Majano G., Borchardt L., Mitchell S., Pérez-Ramírez J., Valtchev V.** Rediscovering zeolite mechanochemistry – A pathway beyond current synthesis and modification boundaries. *Micropor Mesopor Mater.* 2014. N 194. P. 106–114. DOI: 10.1016/j.micromeso.2014.04.006.
8. **Mataalkah F., L.Xu, W.Wu, Soroushian P.** Mechanochemical synthesis of one-part alkali aluminosilicate hydraulic cement. *Materials and Structures.* 2017. V. 50. N 1. P. 97. DOI: 10.1617/s11527-016-0968-4.
9. **Baláz P.** Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2008. 413 p.
10. **Leonardi M., Villacampa M., Menéndez J.C.** Multicomponent mechanochemical synthesis. *Chem. Sci.* 2018. V. 9. P. 2042–2064 DOI: 10.1039/C7SC05370C.
11. **Fuentes A.** Preface to the special section on mechanochemical synthesis. *J. Mater. Sci.* 2017. V. 52. N 20. P. 11785–11788. DOI: 10.1007/s10853-017-1363-4.
12. **Kostova N.G., Spojakina A.A., Dutková E.(Godočíková), Baláz P.** Mechanochemical approach for preparation of Mo-containing -zeolite. *J. Phys. Chem. Solids.* 2017. V. 68. N 56. P. 1169–1172. DOI: 10.1016/j.jpss.2007.02.024.
13. **Zhao X., Gao X., Zhang X., Hao Z.** Solventless synthesis of AEL-type aluminophosphate molecular sieve from mechanochemically pretreated low-templated reactants. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2017. V. 242. P. 160–165. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.01.028.
14. **Molchanov V.V., Buyanov R.A.** Scientific bases of application of mechanochemistry methods for catalysts preparing. *Kinetika i Kataliz.* 2001. V. 42. N 3. P. 406–415 (in Russian).
15. **Boldyrev V.V.** Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russ Chem Rev.* 2006. V. 75. N 3. P. 177–189. DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205.
16. **Buyanov R.A., Molchanov V.V., Boldyrev V.V.** Mechanochemical activation as a tool of increasing catalytic activity. *Catalysis Today.* 2009. V. 144. N 3–4. P. 212–218. DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205.
17. **Zhang Q., Saito F.** A review on mechanochemical syntheses of functional materials. *Adv Powder Tech.* 2012. V. 23. N 5. P. 523–531. DOI: 10.1016/j.appt.2012.05.002.
18. **Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E.** Comminution and mechanochemical activation in oxide ceramics technology (review). *Glass Ceram.* 2012. V. 69. N 1-2. P. 65–70. DOI: 10.1007/s10717-012-9416-2.
19. **Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E.** Natural mechanisms of mechanochemical interactions in oxide powders. *Glass Ceram.* 2014. V. 71, N 1–2. P. 10–14. DOI: 10.1007/s10717-014-9605-2.
20. **Davis M.E.** Strategies for zeolite synthesis by design. *Studies Surf Sci Catal.* 1995. V. 97. P. 35–44. DOI: 10.1016/S0167-2991(06)81870-7.
21. **Anthony J.L., Davis M.E.** Assembly of Zeolites and Crystalline Molecular Sieves. In M Adachi and DJ Lockwood (Eds) Self-Organized Nanoscale Materials. New York: Springer Science. 2006. P. 159–185. DOI: 10.1007/0-387-27976-8_4.
22. **Piccione P.M., Yang S.Y., Navrotsky A., Davis M.E.** Thermodynamics of puresilica molecular sieve synthesis. *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. N 14. P. 3629–3638. DOI: 10.1021/jp014427j.
23. **Piccione P.M., Yang S.Y., Navrotsky A., Davis M.E.** Thermodynamics of pure-silica molecular sieve synthesis (erratum). *J. Phys. Chem. B.* 2002. V.106. N 20. P. 5312–5312. DOI: 10.1021/jp020967k.
24. **Avvakumov E.G., Pushnyakova V.A.** Mechanochemical synthesis of complex oxides. *Khim. Tekhnol.* 2002. N 5. P. 6–17 (in Russian).
25. Pat. 2012072527 WO Mechanochemical production of zeolite. 2012.

28. **Valtchev V., Mintova S., Dimov V., Toneva A., Radev D.** Tribochemical activation of seeds for rapid crystallization of zeolite Y. *Zeolites*. 1995. V.15. N 3. P. 193–197.
29. **Yousefi E., Falamaki C.** Intensive mechanical pre-treatment of hydrogel in zeolite synthesis: X zeolite synthesis system case study. *Chem. Eng. J.* 2013. N 221. P. 247–253.
30. **Zheng F., Jing W., Gu X., Xu N., Dong J.** Rapid synthesis of pure DD3R zeolite using ball-milled Sigma-1 seeds under static conditions. *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. N 18. P. 6286–6292.
31. **Stewart A., Johnson D.W., Shannon M.D.** Synthesis and Characterisation of Crystalline Aluminosilicate Sigma-1. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988. N 37. P. 57–64.
32. **Wakihara T., Ichikawa R., Tatami J., Endo A., Yoshida K., Sasaki Yu., Komeya K., Meguro T.** Bead-Milling and Postmilling Recrystallization: An Organic Template-free Methodology for the Production of Nano-zeolites. *Cryst. Growth. Des.* 2011. V. 11. N 4. P. 955–958.
33. **Morris R.E., James S.L.** Solventless Synthesis of Zeolites. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. N 8. P. 2163–2165.
34. **Ren L., Wu Q., Yang Ch., Zhu L., Li C., Zhang P., Zhang H., Meng X., Xiao F-Sh.** Solvent-Free Synthesis of Zeolites from Solid Raw Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. N 37. P. 15173–15176.
35. **Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П.** Синтез цеолита NaA с использованием методов механохимии. *Журн прикл химии*. 2003. Т. 76. № 4. С. 685–686.
36. Пат. 2317945 РФ. Способ получения гранулированного цеолита типа А. Оpubл. 27.02.2008.
37. **Прокофьев В.Ю., Жидкова А.Б., Гордина Н.Е.** Рентгенографическое исследование твердофазного синтеза алюмосиликатов натрия со структурой цеолитов. *Изв вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 12. С. 127–131.
38. **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 781 с.
39. **Li R., Ren X., Ma H., Wang B.** A Quasi-Solid-Phase Approach to Activate Natural Minerals for Zeolite Synthesis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 4. P. 3233–3242.
40. **Feng Y.Ch., Meng Y., Li F.X., Ping Zh., Xue J.W.** Synthesis of mesoporous LTA zeolites with large BET areas. *J. Porous. Mater.* 2013. N 20. P. 465–471.
41. **Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Ilyin A.P.** Extrusion molding of sorbents based on synthesized zeolite. *Glas. Ceram.* 2005. V. 62. N 9–10. P. 282–286.
42. **Pavlov M.L., Travkina O.S., Basimova R.A., Pavlova I.N., Kutepov B.I.** Binder-free syntheses of high-performance zeolites A and X from kaolin. *Petrol. Chem.* 2009. V. 49. N 1. P.36–41.
43. **Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И.** Гранулированные цеолиты без связующих веществ – синтез и свойства. *Катализ в пром-ти*. 2011. № 4. С. 43-51.
44. **Iida T., Sato M., Numako C., Nakahira A., Kohara S., Okubo T., Wakihara T.** Preparation and Characterization of Silicalite-1 Zeolites with High Manganese Content from Mechanochemically Pretreated Reactants. *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. N 11. P. 6215–6222.
45. **Workneha S., Shukla A.** Synthesis of sodalite octahydrate zeolite–clay composite membrane and its use in separation of SDS. *J. Membr. Sci.* 2008. V. 309. N 1–2. P. 189–195.
46. **Thungngern P., Amnaphiang P., Asawaworarit P., Eiadua A.** Influence of Temperature and Alkaline Activation for Synthesis Zeolite A from Natural Kaolin. *Key Eng. Materials.* 2017. V. 751. P. 410–416.
26. Pat. 0187522 EP Zeolite beta preparation. 1985.
27. Pat. 205674 DD Verfahren zur Herstellung Hochkielsaeurehaltiger Zeolithe IV. 1984.
28. **Valtchev V., Mintova S., Dimov V., Toneva A., Radev D.** Tribochemical activation of seeds for rapid crystallization of zeolite Y. *Zeolites*. 1995. V.15. N 3. P. 193–197. DOI: 10.1016/0144-2449(94)00058-Z.
29. **Yousefi E., Falamaki C.** Intensive mechanical pre-treatment of hydrogel in zeolite synthesis: X zeolite synthesis system case study. *Chem. Eng. J.* 2013. N 221. P. 247–253. DOI: 10.1016/j.cej.2013.01.084.
30. **Zheng F., Jing W., Gu X., Xu N., Dong J.** Rapid synthesis of pure DD3R zeolite using ball-milled Sigma-1 seeds under static conditions. *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. N 18. P. 6286–6292. DOI: 10.1007/s10853-013-7428-0.
31. **Stewart A., Johnson D.W., Shannon M.D.** Synthesis and Characterisation of Crystalline Aluminosilicate Sigma-1. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988. N 37. P. 57–64. DOI: 10.1016/S0167-2991(09)60582-6.
32. **Wakihara T., Ichikawa R., Tatami J., Endo A., Yoshida K., Sasaki Yu., Komeya K., Meguro T.** Bead-Milling and Postmilling Recrystallization: An Organic Template-free Methodology for the Production of Nano-zeolites. *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. N 4. P. 955–958. DOI: 10.1021/cg2001656.
33. **Morris R.E., James S.L.** Solventless Synthesis of Zeolites. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. N 8. P. 2163–2165. DOI: 10.1002/anie.201209002.
34. **Ren L., Wu Q., Yang Ch., Zhu L., Li C., Zhang P., Zhang H., Meng X., Xiao F-Sh.** Solvent-Free Synthesis of Zeolites from Solid Raw Materials. *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. N 37. P. 15173–15176. DOI: 10.1021/ja3044954.
35. **Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Ilyin A.P.** Synthesis of NaA zeolite by mechanochemical methods. *Rus. J. Appl. Chem.* 2003. V. 76. N 4. P. 661–662. DOI: 10.1023/A:1025772111644.
36. Pat. 2317945 RU. Method of preparing granulated A-type zeolite. 2008.
37. **Prokof'ev V.Yu., Zhidkova A.B., Gordina N.E.** X-ray study of solid phase synthesis of sodium aluminium silicate with structure of zeolite. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 12. P. 127–131.
38. **Breck D.** Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use. New York: Wiley. 1974.
39. **Li R., Ren X., Ma H., Wang B.** A Quasi-Solid-Phase Approach to Activate Natural Minerals for Zeolite Synthesis. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 4. P. 3233–3242. DOI: 10.1021/acsschemeng.6b03031.
40. **Feng Y.Ch., Meng Y., Li F.X., Ping Zh., Xue J.W.** Synthesis of mesoporous LTA zeolites with large BET areas. *J. Porous. Mater.* 2013. N 20. P. 465–471. DOI: 10.1007/s10934-012-9617-7.
41. **Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Ilyin A.P.** Extrusion molding of sorbents based on synthesized zeolite. *Glas. Ceram.* 2005. V. 62. N 9–10. P. 282–286. DOI: 10.1007/s10717-005-0092-3.
42. **Pavlov M.L., Travkina O.S., Basimova R.A., Pavlova I.N., Kutepov B.I.** Binder-free syntheses of high-performance zeolites A and X from kaolin. *Petrol. Chem.* 2009. V. 49. N 1. P. 36–41. DOI: 10.1134/S0965544109010071.
43. **Pavlov M.L., Travkina O.S., Kutepov B.I.** Grained binder-free zeolites: synthesis and properties. *Catal. Ind.* 2012. V. 4. N 1. P. 11–18. DOI: 10.1134/S2070050412010096.
44. **Iida T., Sato M., Numako C., Nakahira A., Kohara S., Okubo T., Wakihara T.** Preparation and Characterization of Silicalite-1 Zeolites with High Manganese Content from Mechanochemically Pretreated Reactants. *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. N 11. P. 6215–6222. DOI: 10.1039/C4TA06246A.

47. 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.
48. Ríos C.A., Williams C.D., Fullen M.A. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. N 3–4. P. 446–454.
49. Jiang J., Feng L., Gu X., Qian Y., Gu Y., Duanmu C. Synthesis of zeolite A from palygorskite via acid activation. *Appl. Clay Sci.* 2012. N 55. P. 108–113.
50. Kamalia M., Vaezifara S., Kolahduzana H., Malekpour A., Abdi M.R. Synthesis of nanozeolite A from natural clinoptilolite and aluminum sulfate; optimization of the method. *Powder Technol.* 2009. V. 189. N 1. P. 52–56.
51. Mezni M., Hamzaoui A., Hamdi N., Srasra E. Synthesis of zeolites from the lowgrade Tunisian natural illite by two different methods. *Appl. Clay Sci.* 2011. V. 52. N 3. P. 209–218.
52. Chandrasekhar S. Influence of metakaolinization temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin. *Clay Miner.* 1996. N 31. P. 253–261.
53. Kim W., Jeon H., Shin H., Rim J., Kim S. Dry and Wet Grinding Effect on Kaolinite and Its Zeolite Formation in NaOH Solution. *Geosyst Eng.* 2004. V. 7. N 1. P. 27–32.
54. Klevtsov D.P., Krivoruchko O.P., Mastikhin V.M., Zolotovskii B.P., Buyanov R.A. Influence of mechanochemical activation and thermal treatment of kaolinite on cation distribution of Al(III) and formation of Na–A zeolite. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1988. V. 36. N 2. P. 319–324.
55. Yamamoto K., Garcia S.E.B., Muramatsu A. Zeolite synthesis using mechanochemical reaction. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. V. 101. N 1–2. P. 90–96.
56. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б. Синтез гранулированных цеолитов со структурой NaA из каолина. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 81–84.
57. Vattipalli V., Mughis A., Weiguo P., Hu Wei Fan. Broadening the scope for the fluoride-free synthesis of siliceous zeolites. *Angewandte Chemie*. 2018. P. 3669–3673.
58. Corma A., Li C., Moliner M. Building zeolites from pre-crystallized units: nanoscale architecture. *Angew. Chem. Internat. Ed.* 2018. DOI: 10.1002/anie.201711422.
59. Пат. 2283278 РФ. Способ получения гранулированного цеолитного адсорбента структуры А и Х высокой фазовой чистоты. Оpubл. 10.09.2006. Бюл. № 25.
60. Пат. 2283279 РФ. Способ получения гранулированных синтетических цеолитов. Оpubл. 10.09.2006. Бюл. № 25.
61. Пат. 2283281 РФ. Способ получения гранулированного цеолита типа А высокой фазовой чистоты. Оpubл. 10.09.2006. Бюл. № 25.
62. Пат. 2336229 РФ. Способ получения микросферического цеолита типа А высокой фазовой чистоты. Оpubл. 20.10.2008. Бюл. № 29.
63. Лещев Н.В., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Исследование процесса механохимического синтеза алюминатов натрия в мельнице с ударно-сдвиговым характером нагружения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 81–83.
64. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B., Efremov A.M. Mechanochemical synthesis of granulated LTA zeolite from metakaolin. *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. N 14. P. 5385–5392.
45. Workneha S., Shukla A. Synthesis of sodalite octahydrate zeolite–clay composite membrane and its use in separation of SDS. *J. Membr. Sci.* 2008. V. 309. N 1–2. P. 189–195. DOI: 10.1016/j.memsci.2007.10.033.
46. Thungngern P., Amnaphiang P., Asaworarit P., Eiad-ua A. Influence of Temperature and Alkaline Activation for Synthesis Zeolite A from Natural Kaolin. *Key Eng. Material*. 2017. V. 751. P. 410–416. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.751.410.
47. 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.
48. Ríos C.A., Williams C.D., Fullen M.A. Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Appl. Clay Sci.* 2009. V. 42. N 3–4. P. 446–454. DOI: 10.1016/j.clay.2008.05.006.
49. Jiang J., Feng L., Gu X., Qian Y., Gu Y., Duanmu C. Synthesis of zeolite A from palygorskite via acid activation. *Appl. Clay Sci.* 2012. N 55. P. 108–113. DOI: 10.1016/j.clay.2011.10.014.
50. Kamalia M., Vaezifara S., Kolahduzana H., Malekpour A., Abdi M.R. Synthesis of nanozeolite A from natural clinoptilolite and aluminum sulfate; optimization of the method. *Powder Technol.* 2009. V. 189. N 1. P. 52–56. DOI: 10.1016/j.powtec.2008.05.015.
51. Mezni M., Hamzaoui A., Hamdi N., Srasra E. Synthesis of zeolites from the lowgrade Tunisian natural illite by two different methods. *Appl. Clay Sci.* 2011. V. 52. N 3. P. 209–218. DOI: 10.1016/j.clay.2011.02.017.
52. Chandrasekhar S. Influence of metakaolinization temperature on the formation of zeolite 4A from kaolin. *Clay Miner.* 1996. N 31. P. 253–261.
53. Kim W., Jeon H., Shin H., Rim J., Kim S. Dry and Wet Grinding Effect on Kaolinite and Its Zeolite Formation in NaOH Solution. *Geosyst. Eng.* 2004. V. 7. N 1. P. 27–32. DOI: 10.1080/12269328.2004.10541216.
54. Klevtsov D.P., Krivoruchko O.P., Mastikhin V.M., Zolotovskii B.P., Buyanov R.A. Influence of mechanochemical activation and thermal treatment of kaolinite on cation distribution of Al(III) and formation of Na–A zeolite. *React. Kinet. Catal. Lett.* 1988. V. 36. N 2. P. 319–324. DOI: 10.1007/BF02063825.
55. Yamamoto K., Garcia S.E.B., Muramatsu A. Zeolite synthesis using mechanochemical reaction. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. V. 101. N 1–2. P. 90–96. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.09.034.
56. Prokofiev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B. Synthesis of granulated zeolites with structure NaA from kaolin. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 12. P. 81–84.
57. Vattipalli V., Mughis A., Weiguo P., Hu Wei Fan. Broadening the scope for the fluoride-free synthesis of siliceous zeolites. *Angew. Chem.* 2018. P. 3669–3673. DOI: 10.1002/ange.201712684.
58. Corma A., Li C., Moliner M. Building zeolites from pre-crystallized units: nanoscale architecture. *Angew. Chem. Internat. Ed.* 2018. DOI: 10.1002/anie.201711422.
59. Пат. 2283278 RU. Method of preparing granulated zeolite adsorbent with high phase-purity structure A and X. 2006.
60. Пат. 2283279 RU. Method of preparing granulated synthetic zeolite. 2006.
61. Пат. 2283281 RU. Method of preparing high phase-purity granulated A-type zeolite. 2006.
62. Пат. 2336229 RU. Method of obtaining microspherical zeolite of A type with high phase-purity. 2008.
63. Leshchev N.V., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. Investigation of process of mechanochemical synthesis of sodium aluminate in mill with an impact-shear behavior of loading. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2010. V. 53. N 11. P. 81–83.

65. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Кочетков С.П. Использование механохимической активации и ультразвуковой обработки для синтеза цеолита LTA. *Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева)*. 2016. Т. LX. № 2. С. 39–47.
66. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Efremov A.M. Synthesis of type A zeolite from mechanoactivated metakaolin mixtures. *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. N 18. P. 6276–6285.
67. Пат. 2446101 РФ. Способ получения синтетического гранулированного цеолита типа А. Оpubл. 27.03.2012. Бюл. № 9.
68. Клюнтина А.Б., Гордина Н.Б., Прокофьев В.Ю. Влияние условий гидротермальной кристаллизации на синтез и свойства цеолита типа LTA. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 73–77.
69. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Исследование стадий термической обработки и гидротермальной кристаллизации при получении гранулированного цеолита NaA из механоактивированного метакеолина. *Журн. прикл. химии*. 2013. Т. 86. № 3. С. 360–366.
70. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. Preparation of granulated LTA and SOD zeolites from mechanically activated mixtures of metakaolin and sodium hydroxide. *Appl. Clay Sci.* 2014. N 101. P. 44–51.
71. Пат. 2498939 РФ. Способ получения гранулированного синтетического цеолита типа А. Оpubл. 20.11.2013. Бюл. № 32.
72. Святенко Н., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Использование механохимической активации для регулирования реологических свойств формовочных масс для экструзии катализаторов и сорбентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 1. С. 102–107. DOI: 10.6060/tcct.2017601.5493.
64. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B., Efremov A.M. Mechanochemical synthesis of granulated LTA zeolite from metakaolin. *J. Mater. Sci.* 2012. 47. N 14. P. 5385–5392. DOI: 10.1007/s10853-012-6421-3.
65. Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Kochetkov S.P. The use of mechanochemical activation and ultrasonic treatment for the synthesis of LTA zeolite. *Ros. Khim. Zhurn. (J. Ros. Khim. obim. D.I. Mendeleev)*. 2016. V. LX. N 2. P. 39–47 (in Russian).
66. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Efremov A.M. Synthesis of type A zeolite from mechanoactivated metakaolin mixtures. *J. Mater. Sci.* 2013. V. 48. N 18. P. 6276–6285. DOI: 10.1007/s10853-013-7425-3.
67. Пат. 2446101 RU. Method of producing synthetic granular type A zeolite. 2012.
68. Klyuntina A.B., Gordina N.E., Prokofiev B.Yu. Influence of conditions of hydrothermal crystallization on synthesis and properties of LTA type zeolite. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 3. P. 73–77. (in Russian).
69. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. A study of thermal treatment and hydrothermal crystallization stages in production of granulated NaA zeolite from mechanically activated metakaolin. *Rus. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 3. P. 332–338. DOI: 10.1134/S1070427213030075.
70. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. Preparation of granulated LTA and SOD zeolites from mechanically activated mixtures of metakaolin and sodium hydroxide. *Appl. Clay Sci.* 2014. N 101. P. 44–51. DOI: 10.1016/j.clay.2014.07.008.
71. Пат. 2498939 RU. Method of producing synthetic granular type A zeolite. 2013.
72. Svyatenko N., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. The use of mechanochemical activation to control the rheological properties of moulding pastes for catalysts and sorbents extrusion. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 1. P. 102–107. (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017601.5493.

Поступила в редакцию 13.02.2018

Принята к опубликованию 07.06.2018

Received 13.02.2018

Accepted 07.06.2018