

СИНТЕЗ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НИЗКОМОДУЛЬНЫХ ЦЕОЛИТОВ ИЗ МЕТАКАОЛИНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Н.Е. Гордина, В.Ю. Прокофьев, Т.Н. Борисова, А.М. Елизарова

Наталья Евгеньевна Гордина, Валерий Юрьевич Прокофьев*, Татьяна Николаевна Борисова,
Александра Михайловна Елизарова

Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский пр., 7, Иваново,
Российская Федерация, 153000

E-mail: gordina@isuct.ru, valery.prokofev@gmail.com*

Исследован процесс синтеза гранулированных низкомолекулярных цеолитов из смеси метаксаолина и твердого гидроксида натрия в зависимости от способа предварительной обработки (механохимическая активация, ультразвуковая обработка). Для механохимической активации порошковых смесей была использована вибрационная ролико-кольцевая мельница VM-4 (частота колебаний 930 мин⁻¹). Ультразвуковую обработку водных суспензий проводили в ультразвуковом диспергаторе UD-20 (частота колебаний 22 кГц). Рентгеновский анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK α -излучения. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с использованием баз данных ASTM и IZA. Размер области когерентного рассеяния и величину среднеквадратичных микродеформаций рассчитывали по уширению рефлексов. Сканирующую электронную микроскопию проводили на JSM-6460 LV. Инфракрасные спектры образцов получали на Фурье-спектрометре AVATAR 360 FT-IR. Установлено, что после механохимической активации в системе в результате выщелачивания образуются Na₂Al₂O₄ и SiO₂, а после ультразвуковой обработки был обнаружен только Na₂Al₂O₄. Термическая обработка при 650 °С смеси после механохимической активации и ультразвуковой обработки ведет к синтезу алюмосиликатов натрия кубической сингонии, но с различными параметрами кристаллической решетки. Термическая обработка смеси без обработки дает образование алюмосиликатов натрия и оксида кремния. Показано, что после гидротермальной кристаллизации в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/л синтезируется цеолит LTA, а после кристаллизации в растворе щелочи с концентрацией 6 моль/л – SOD. Максимальное количество LTA (80 %) и SOD (98 %) образуется в случае, если использовалась ультразвуковая обработка исходной смеси.

Ключевые слова: LTA, SOD, метаксаолин, механохимическая активация, ультразвуковая обработка

SYNTHESIS OF GRANULAR LOW-MODULUS ZEOLITES FROM METAKAOLIN USING MECHANOCHEMICAL ACTIVATION AND ULTRASONIC TREATMENT

N.E. Gordina, V.Yu. Prokof'ev, T.N. Borisova, A.M. Elizarova

Natalya E. Gordina, Valeriy Yu. Prokof'ev*, Tat'yana N. Borisova, Aleksandra M. Elizarova

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

E-mail: gordina@isuct.ru, valery.prokofev@gmail.com*

The process of synthesis of granular low-modulus zeolites from a mixture of metakaolin and solid sodium hydroxide depending on the method of pre-treatment (mechanochemical activation or ultrasonic treatment) has been investigated. The vibration roller-ring mill VM-4 (vibration frequency 930 min⁻¹) was used for mechanochemical activation (MCA) of the powder mixtures. Ultrasonic treatment of the aqueous suspensions was carried out in the ultrasonic disperser UD-20 (oscillation frequency 22 kHz). X-ray analysis of the samples was performed on DRON-3M diffractometer using CuK α radiation. Identification of crystalline phases was carried out using ASTM

and IZA databases. The size of the coherent scattering region and the value of the microdeformations were calculated from the broadening of the reflections. Scanning electron microscopy was performed on JSM-6460 LV. Infrared spectra of the samples were obtained on Fourier spectrometer AVATAR 360 FT-IR. It was established that $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ and SiO_2 are formed in the system after MCA as a result of leaching, and after UST, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ is formed only. It was shown that thermal treatment at 650 °C of the mixture after mechanochemical activation and ultrasonic treatment leads to the synthesis of sodium aluminosilicates of cubic syngony, but with different parameters of the crystal lattice. Thermal treatment of the mixture without treatment gives the formation of sodium aluminosilicates and silicon oxide. It was found that after hydrothermal crystallization in NaOH solution with a concentration of 2 mol l⁻¹, the LTA zeolite is synthesized. Crystallization in an alkali solution with a concentration of 6 mol l⁻¹ gives the formation of SOD. It was ascertained that the use of ultrasonic treatment of the initial mixture results in the synthesis of a maximum amount of LTA zeolite (80 %) and SOD (98 %).

Key words: LTA, SOD, metakaolin, mechanochemical activation, ultrasonic treatment

Для цитирования:

Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Борисова Т.Н., Елизарова А.М. Синтез гранулированных низко модульных цеолитов из метакаолина с использованием механохимической активации и ультразвуковой обработки. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 99–106

For citation:

Gordina N.E., Prokof'ev V.Yu., Borisova T.N., Elizarova A.M. Synthesis of granular low-modulus zeolites from metakaolin using mechanochemical activation and ultrasonic treatment. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 7. P. 99–106

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты представляют собой кристаллические вещества, в каркасе которых имеются регулярные полости определенного размера [1]. Классификация цеолитов и описание их структуры приведены на общедоступном web ресурсе International Zeolite Association (IZA) [2]. Первичной «строительной» единицей цеолитов являются тетраэдры TO_4 (где $\text{T} = \text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}$). Избыточный электрический заряд в случае Al^{3+} компенсируется подвижными катионами ($\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}$ и т.д.). Тетраэдры TO_4 в низко модульных цеолитах образуют β -ячейки, состоящие из 24 Т-атомов. Способ соединения этих ячеек определяет структуру цеолита, а значит, и тип цеолита. Так соединение β -ячеек через простые 4-членные кольца (S4R) дает структуру SOD, а соединение через двойные 4-членные кольца (D4R) образует структуру LTA [1].

Низко модульные цеолиты получили широкое распространение в процессах очистки и осушки газов, извлечения катионов тяжелых металлов из растворов и т.д. [1,3]. Для промышленного применения цеолиты должны быть получены в виде гранул. По этой причине методы синтеза цеолитов из растворов, золь и гелей [3-5], где продукт представляет собой порошок, имеют ряд проблем при их использовании. В частности, для получения гранул требуется введение связующего, например,

глины. В настоящее время подавляющее количество гранулированных низко модульных цеолитов получают гидротермальной кристаллизацией метакаолина в растворе гидроксида и алюмината натрия [5]. Недостатками этих методов является многостадийность кристаллизации и образование больших количеств отработанного раствора.

Для интенсификации твердофазных процессов успешно применяется механохимическая активация в мельницах с ударно-сдвиговым характером нагружения [7, 8]. Проведение механохимической активации позволяет либо синтезировать новые вещества непосредственно в мельнице, либо «смягчить» условия проведения последующих стадий. Так, в работах [9-13] нами были подробно изучены стадии синтеза гранулированных цеолитов LTA и SOD, где использовалась предварительная механохимическая активация твердой смеси метакаолина, гидроксида натрия и оксида алюминия. Было отмечено, что необходимым условием синтеза цеолита LTA является образование алюминатов натрия кубической сингонии на стадии механохимической активации. Именно с этой целью в исходную смесь добавлялся Al_2O_3 сверх стехиометрии реакции синтеза цеолита LTA [10, 11]. Также было отмечено, что использование предварительной механохимической активации позволяет увеличить степень кристалличности цеолитов до 95-97% [12, 13].

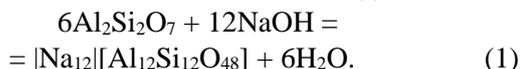
Другим перспективным методом интенсификации гетерофазного синтеза является ультразвуковая обработка суспензий [14, 15]. При наложении ультразвуковых волн в жидкости образуются полости (пузырьки), которые, коллапсируя, генерируют ударные волны. Эти волны существенно уменьшают толщину пограничного ламинарного слоя; возможно локальное повышение температуры [15]. Результатом этих явлений могут быть увеличение растворимости, а также интенсификация других гетерофазных процессов.

Ультразвуковая обработка была использована в процессах синтеза цеолитов на стадии кристаллизации [16-18]. Было показано, что ультразвук позволяет в несколько раз сократить продолжительность гидротермального синтеза и процесса старения.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование процессов синтеза низкомолекулярных цеолитов с использованием механохимической активации и ультразвуковой обработки смеси метакаолина и твердого гидроксида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза цеолита LTA были использованы следующие ингредиенты: метакаолин (МК), полученный прокаливанием при 700 °С каолина марки П-2 Просьяновского месторождения; твердый гидроксид натрия. Брутто-реакция синтеза цеолита LTA из метакаолина имеет вид:



Была приготовлена эквимольная смесь метакаолина и твердого гидроксида натрия. Исследуемые образцы отличались способом предварительной обработки.

I. Без обработки. К исходной твердой смеси добавляли воду до соотношения Т:Ж = 1:5.

II. Механохимическая активация (МХА). Сухую смесь активировали в вибрационной ролико-кольцевой мельнице VM-4 (частота колебаний 730 мин⁻¹). Время МХА составляло 5 мин. Далее к активированному порошку добавляли воду (Т:Ж = 1:5).

III. Ультразвуковая обработка (УЗО). Суспензию с соотношением Т:Ж = 1:5 обрабатывали в ультразвуковом диспергаторе UD-20 (частота 22 кГц, амплитуда на конце концентратора 8 мкм) в течение 5 мин при комнатной температуре.

Полученные суспензии упаривали до остаточной влажности 25-27 мас.%. Пасту формовали

на поршневом экструдере в гранулы диаметром 3 мм. После сушки гранулы подвергали термической обработке (ТО) при температуре 650 °С в течение 4 ч. Далее проводили гидротермальную кристаллизацию (ГТК) в одну стадию в растворе NaOH с концентрацией 2 или 6 моль/л при температуре 100 °С в течение 2 ч. После ГТК гранулы промывали водой и сушили. Условия МХА, ТО и ГТК были установлены нами в работах [9-12] и являются оптимальными.

Рентгеновский анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK α -излучения. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли с использованием баз данных ASTM и IZA. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) и величину среднеквадратичных микродеформаций (МД) рассчитывали по уширению рефлексов согласно методике [19]. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на JSM-6460 LV. Инфракрасные (ИК) спектры образцов получали на Фурье-спектрометре AVATAR 360 FT-IR.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограмма смеси без обработки после упаривания представляет собой типичный для метакаолина вид (рис. 1, кр 1). Здесь мы можем наблюдать гало, свидетельствующее о наличии рентгеноаморфной фазы, и слабый рефлекс SiO₂, который присутствует в метакаолине как примесь. ИК-спектр этого образца также характерен для метакаолина (рис. 2, кр 2). Широкая полоса поглощения в диапазоне 1300-900 см⁻¹ представляет собой семейство полос поглощения, которые отвечают внешним и внутренним асимметричным валентным колебаниям связей Si-O и Al-O(H) [1, 18]. Полосы поглощения в диапазоне 500-400 см⁻¹ соответствуют деформационным колебаниям Si(Al)-O [1, 21]. Полоса поглощения 1460 см⁻¹ приписывается внешним колебаниям OH групп, а широкая полоса в диапазоне 1800-1600 см⁻¹ – колебаниям молекулярной воды [20].

После проведения МХА на рентгенограмме образца обнаружены рефлексы Na₂Al₂O₄, SiO₂ гексагональной сингонии с различными параметрами элементарной ячейки (рис. 1, кр 2). На ИК-спектре этого образца (рис. 2, кр 2) кроме широкой полосы поглощения 1300-900 см⁻¹ (колебания связей Si(Al)-O) присутствует полоса 545 см⁻¹, которая соответствует колебаниям связей Al-O(H) [22], а также появляется широкая полоса в диапазоне 500-

420 см⁻¹, которую можно приписать деформационным колебаниям связей O–Si(Al)–O и внутренним асимметричным валентным колебаниям в тетраэдре TO₄ [21]. Полосы поглощения в диапазоне 1800-1300 см⁻¹, отвечающие колебаниям OH групп и молекулярной воды, имеют низкую интенсивность.

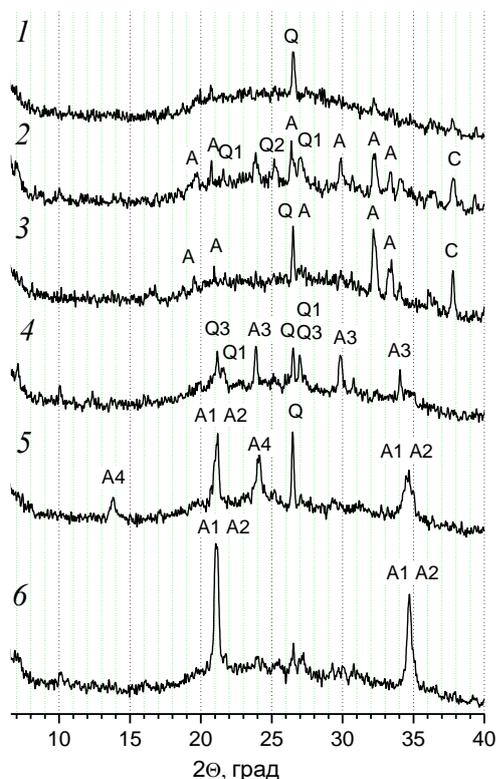
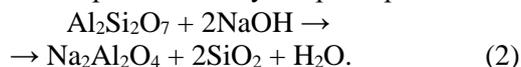


Рис. 1. Рентгенограммы смесей метакаолина и гидроксида натрия. Стадия приготовления: 1–3 – после предварительной обработки; 4–6 – после ТО при 650 °С. Способ предварительной обработки: 1, 4 – без обработки; 2, 5 – после МХА; 3, 6 – после УЗО. А – Na₂Al₂O₄ (ASTM PDF #130016; куб., a = 12,72); Q – SiO₂ (ASTM PDF #861630; гексагон., a = 4,914, c = 5,406); Q1 – SiO₂ (ASTM PDF #791911; гексагон., a = 4,812, c = 5,327); Q2 – SiO₂ (ASTM PDF #802147; гексагон., a = 5,153, c = 5,798); Q3 – SiO₂ (ASTM PDF #832470; гексагон., a = 4,837, c = 5,344); C – Al₂O₃ (ASTM PDF #742206; куб., a = 7,906); A1 – Na₆Al₄Si₄O₁₇ (ASTM PDF #100033; куб., a = 7,296); A2 – Na₈Al₄Si₄O₁₈ (ASTM PDF #762386; куб., a = 7,273); A3 – Na₆[AlSiO₄]₆ (ASTM PDF #400101; куб., a = 9,122); A4 – Na₆[AlSiO₄]₆ (ASTM PDF #420217; куб., a = 9,100)

Таким образом, можно утверждать, что в механоактивированной смеси метакаолина и гидроксида натрия происходит выщелачивание алюминия с образованием алюмината натрия. Этот процесс можно представить суммарной реакцией:



После УЗО на рентгенограмме обнаружены рефлексы алюмината натрия и оксида кремния (рис. 1, кр 3). На ИК-спектре (рис. 2, кр 3) кроме уже известных полос 1300-900 и 500-420 см⁻¹ появляется множество полос в диапазоне 800-500 см⁻¹, которые отвечают симметричным валентным колебаниям связей Si(Al)–O [13, 21]. Отметим, что у полос в диапазоне 1700-1300 см⁻¹ интенсивность возрастает.

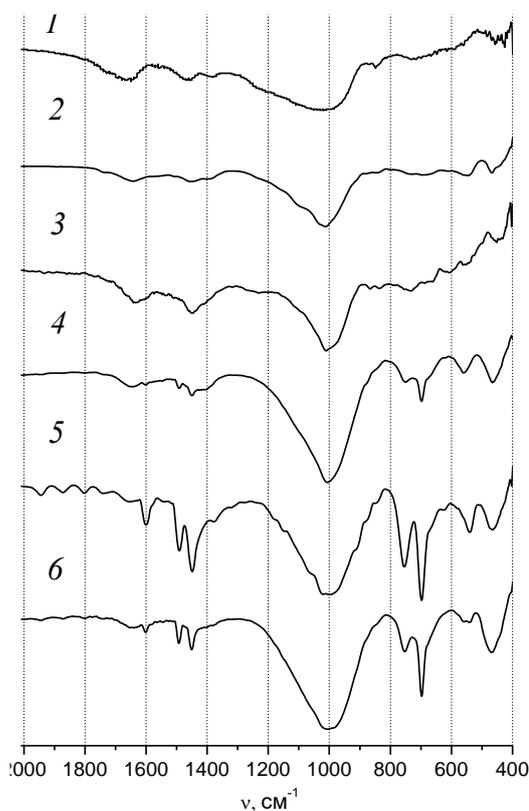


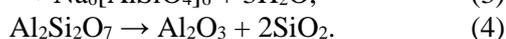
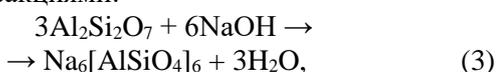
Рис. 2. ИК-спектры смесей метакаолина и гидроксида натрия. Стадия приготовления: 1–3 – после предварительной обработки; 4–6 – после ТО при 650 °С. Способ предварительной обработки: 1, 4 – без обработки; 2, 5 – после МХА; 3, 6 – после УЗО

Fig. 2. IR spectra of mixtures of metakaolin and sodium hydroxide. Preparation stage: 1–3 – after pre-treatment; 4–6 – after thermal treatment at 650 °C. Pre-treatment method: 1, 4 – without pre-treatment; 2, 5 – after MCA; 3, 6 – after UST

Таким образом, в процессе УЗО также происходит выщелачивание алюминия из метакаолина, и этот процесс может быть описан реакцией (2).

ТО гранул, приготовленных из смеси без предварительной обработки, приводит к образованию алюмосиликатов натрия (рис. 1, кр 4). На рентгенограмме этого образца обнаружены также рефлексы SiO₂ гексагональной сингонии с различными параметрами ячейки, а также присутствует гало, свидетельствующее о наличии рентгеноаморфной фазы. На ИК-спектре появляются новые полосы поглощения (рис. 2, кр 4), а именно, полоса 750 см⁻¹ – симметричные валентные колебания Si–O–Al_{IV}, полосы 698 и 560 см⁻¹ – симметричные валентные колебания Si(Al)–O, полоса 465 см⁻¹ – деформационные колебания Si–O [21, 22].

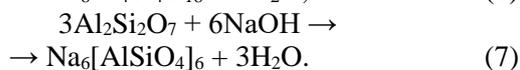
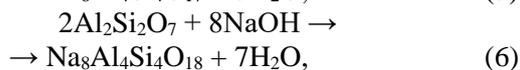
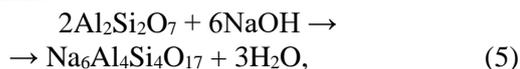
Таким образом, процесс ТО смеси без предварительной активации может быть описан суммарными реакциями:



Поскольку Al₂O₃ на рентгенограмме (рис. 1, кр 4) не обнаружен, то это может означать, что он присутствует в образце в рентгеноаморфной фазе.

ТО образца после МХА приводит к образованию трех алюмосиликатов натрия, причем все принадлежат кубической сингонии (рис. 1, кр 5). Присутствует также рефлекс SiO₂. На ИК-спектре этого образца в диапазоне 1200–400 см⁻¹ присутствуют те же полосы поглощения, что и для образца без предварительной обработки, но интенсивность полос в несколько раз выше (рис. 2, кр 5).

Следовательно, процесс ТО образца после МХА можно описать следующими суммарными уравнениями:



ТО образца после УЗО приводит к образованию двух алюминатов натрия кубической сингонии (рис. 1, кр 6). Других фаз, которые можно уверенно идентифицировать, не обнаружено. ИК спектр этого образца (рис. 2, кр 6) имеет такие же полосы поглощения, что и предыдущие образцы (рис. 2, кр 4, кр 5). Отличие состоит в различной интенсивности полос поглощения, что объясняется различным количеством образовавшихся фаз.

Процесс ТО может быть описан реакциями (VI) и (VII).

Необходимо отметить, что после ТО на рентгенограммах всех образцов (рис. 1, кр 4, кр 5, кр 6) присутствует гало. Это говорит о том, что в

процессе ТО взаимодействие метакаолина и щелочи проходит не полностью, и он остается в образцах перед стадией ГТК.

ГТК образца без предварительной обработки в 2М растворе NaOH приводит к образованию двух фаз: LTA и SOD (рис. 3, кр 1), причем содержание SOD немного больше, чем LTA (табл.). Отметим, что параметры элементарных ячеек синтезированных фаз несколько больше значений, приведенных в [2] ($a_{LTA} = 24,555 \text{ \AA}$, $a_{SOD} = 8,848 \text{ \AA}$). На ИК-спектре образца (рис. 4, 1) присутствует широкая полоса поглощения 560 см⁻¹, отвечающая валентным колебаниям в кольце D4R, которое является обязательным структурным элементом цеолита LTA [1]. Имеется также полоса поглощения в диапазоне 750–650 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям в кольце S4R (структурный элемент SOD). Полоса 470 см⁻¹ относится к валентным колебаниям в тетраэдрах TO₄ в β-ячейках [21].

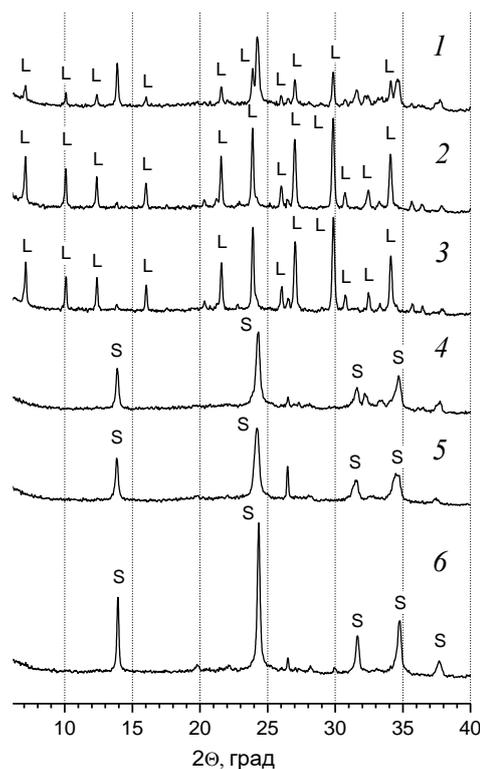
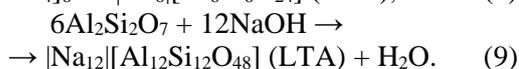
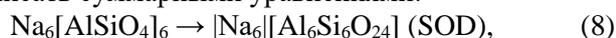


Рис. 3. Рентгенограммы смесей метакаолина и гидроксида натрия после ГТК. Концентрация раствора NaOH на стадии ГТК, моль/л: 1–3 – 2; 4–6 – 6. Способ предварительной обработки: 1, 4 – без обработки; 2, 5 – после МХА; 3, 6 – после УЗО. L – LTA (ASTM PDF #741183); S – SOD (ASTM PDF #400101)

Fig. 3. X-ray patterns of mixtures of metakaolin and sodium hydroxide after hydrothermal crystallization. Concentration of NaOH solution, mol l⁻¹: 1–3 – 2; 4–6 – 6. Pre-treatment method: 1, 4 – without pre-treatment; 2, 5 – after MCA; 3, 6 – after UST.

L – LTA (ASTM PDF #741183); S – SOD (ASTM PDF #400101)

Таким образом, в процессе ГТК протекают процессы цеолитизации алюмосиликатов натрия и метакаолина в щелочном растворе, которые можно описать суммарными уравнениями:



После ГТК образца, подвергнутого МХА, на рентгенограмме присутствуют только рефлексы цеолита LTA (рис. 3, кр 2), степень кристалличности которого составляет 75% (таблица). Согласно данным СЭМ образец состоит из частиц размером 0,2-0,5 мкм. Размер ОКР цеолита LTA составляет 373 нм (таблица). Следовательно, можно утверждать, что каждая частица состоит из одного кристаллита. ИК-спектр образца характерен для цеолита LTA (рис. 4, кр 2). Основными особенностями этого спектра является наличие полосы поглощения в диапазоне 600-500 см⁻¹ (валентные колебания D4R [1, 13]) и отсутствие полос поглощения в диапазоне 800-600 см⁻¹.

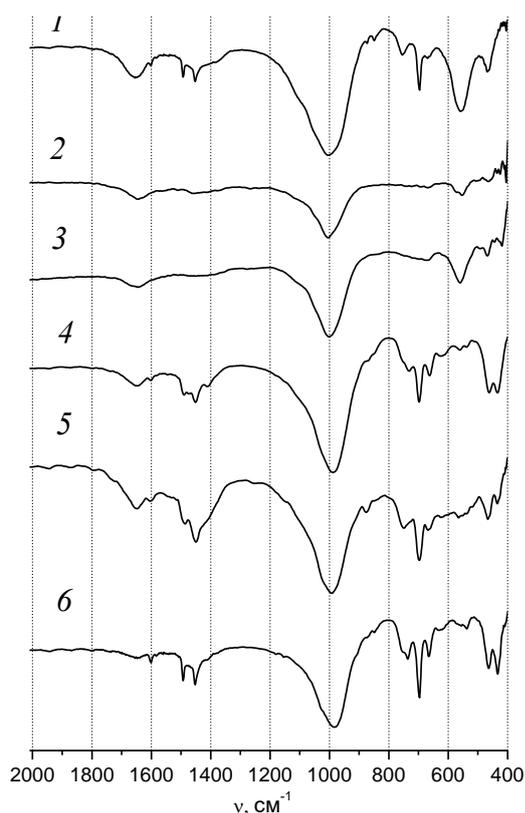
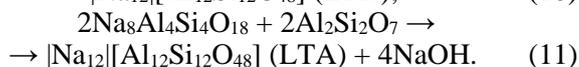
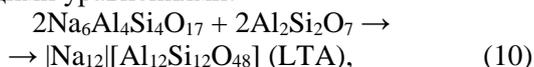


Рис. 4. ИК-спектры смесей метакаолина и гидроксида натрия после ГТК. Концентрация раствора NaOH на стадии ГТК, моль/л: 1-3 – 2; 4-6 – 6. Способ предварительной обработки: 1, 4 – без обработки; 2, 5 – после МХА; 3, 6 – после УЗО
 Fig. 4. IR spectra of mixtures of metakaolin and sodium hydroxide after hydrothermal crystallization. Concentration of NaOH solution, mol l⁻¹: 1-3 – 2; 4-6 – 6. Pre-treatment method: 1, 4 – without pre-treatment; 2, 5 – after MCA; 3, 6 – after UST

Процесс цеолитизации в 2М растворе NaOH образца, подвергнутого МХА, можно представить следующими уравнениями:



Протекает также реакция (11).

ГТК образца, обработанного ультразвуком, также приводит к образованию цеолита LTA (рис. 3, кр 3), содержание которого составляет 80%. Данные СЭМ показывают, что в образце присутствуют частицы размером от 0,3 до 2 мкм. Размер ОКР цеолита LTA составляет 238 нм (таблица). Следовательно, каждая частица представляет собой агрегат из более мелких блоков, соединенных достаточно прочными межзатомными связями. ИК-спектр образца после УЗО (рис. 4, кр 3) также имеет вид, характерный для цеолита LTA. Отличие от предыдущего образца (после МХА) заключается в увеличении интенсивности полос поглощения.

В рассматриваемом случае процесс цеолитизации может быть описан реакциями (9)–(11).

ГТК образцов в 6М растворе NaOH во всех случаях приводит к образованию SOD (рис. 3, кр 4, кр 5, кр 6). Отличия состоят в содержании фазы SOD в зависимости от способа предварительной обработки (табл.). ИК-спектры этих образцов также характерны для SOD (рис. 4, кр 4, кр 5, кр 6): имеются полосы в диапазоне 500-400 см⁻¹ (деформационные колебания тетраэдров TO₄) и полосы в диапазоне 800-650 см⁻¹ (валентные колебания S4R) [1, 12]. Данные СЭМ показывают, что образцы представляют собой агрегаты, состоящие из частиц размером 0,2-0,8 мкм. Размер ОКР фазы SOD составляет 380-440 мкм (таблица). Следовательно, частицы состоят из одного кристаллита.

Итак, как МХА, так и УЗО смеси метакаолина и гидроксида натрия позволяют получить алюминат натрия кубической сингонии. Это очень важно для последующего успешного синтеза цеолита LTA, на что указывалось в работах [10, 11]. Последующая ТО приводит к образованию алюмосиликатов натрия, которые также относятся к кубической сингонии и служат прекурсорами для синтеза LTA. Отметим, что, если не проводилась предварительная обработка, образующиеся алюминаты натрия имеют иные параметры элементарной ячейки, кроме того, из метакаолина выкристаллизуются оксида кремния. Указанные различия в фазовом составе приводят к тому, что в образце без предварительной обработки после ГТК синтезируются как цеолит LTA, так и SOD. Следовательно, для получения чистой фазы цеолита LTA необходимо, чтобы в системе присутствовали только алюмосиликаты натрия и метакаолин.

Таблица

Характеристика кристаллической фазы в зависимости от способа предварительной обработки
Table. Characterization of the crystalline phase depending on the pre-treatment method

Способ обработки суспензии метакаолина	Концентрация NaOH на стадии ГТК, моль/л	Фаза	Степень кристалличности, %	Параметр элементарной ячейки, a , Å	Размер ОКР, $D_{ОКР}$, нм	Величина МД, ϵ , %
Без обработки	2	LTA	30	24,74	—	—
		SOD	44	9,00	—	—
МХА	6	SOD	70	8,98	—	—
	2	LTA	87	24,75	373	0,056
УЗО	6	SOD	80	9,02	380	0,421
	2	LTA	91	24,72	238	0,073
	6	SOD	98	8,96	440	0,392

ГТК следует проводить при относительно низкой концентрации NaOH (около 2 моль/л). Отметим, что синтезированный цеолит LTA имеет низкую дефектность кристаллической решетки, о чем свидетельствует величина МД, которая менее 0,1% (таблица). ГТК в жестких условиях (концентрация NaOH 6 моль/л) во всех случаях ведет к образованию SOD, кристаллическая решетка которого более плотно упакована, а значит, более энергетически выгодна. Степень кристалличности продукта после ГТК зависит от способа предварительной обработки. Так, максимальное количество как LTA, так и SOD дает УЗО, а минимальное количество кристаллической фазы имеем в образце, который не подвергался никакой предварительной обработке.

ВЫВОДЫ

Установлено, что МХА смеси метакаолина и твердого гидроксида натрия ведет к выщелачиванию алюминия и образованию $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ кубической сингонии и SiO_2 . В результате УЗО в кристаллической фазе присутствуют только алюминаты натрия.

Показано, что ТО смесей после МХА и УЗО ведет к образованию алюмосиликатов натрия кубической сингонии. В случае, если образец не подвергался предварительной обработке, в системе кроме алюмосиликатов натрия присутствует SiO_2 .

После ГТК в растворе NaOH с концентрацией 2 моль/л в образцах после МХА и УЗО синтезируется практически чистая фаза цеолита LTA, в то время как в образце без предварительной обработки, кроме LTA, присутствует фаза SOD.

Установлено, что ГТК в «жестких» условиях (концентрация NaOH 6 моль/л) не зависимо от способа предварительной обработки ведет к синтезу только SOD.

Показано, что максимальное количество как LTA, так и SOD синтезируется после УЗО, а минимальное, если предварительная обработка смеси метакаолина и гидроксида натрия не проводилась.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Брек Д.** Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 781 с.
2. Международная цеолитная ассоциация <http://www.iza-structure.org/databases/>
3. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир. 1980. Т. 1. 506 с.
4. **Johnson E.B.G., Arshad S.E.** Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Appl. Clay Sci.* 2014. P. 215–221.
5. **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.
6. **Cejka J., Corma A., Zones S.** Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. New York: John Wiley & Sons. 2010. 254 p.
7. **Avvakumov E., Senna M., Kosova N.** Soft mechanochemical synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. New York: Kluwer Academic Publishers. 2002. 324 p.

REFERENCES

1. **Breck D.** Zeolite molecular sieves. Structure, chemistry and use. New York: Wiley. 1974. 781 p.
2. The International Zeolite Association (IZA) <http://www.iza-structure.org/databases/>
3. Zeolite chemistry and catalysis. Ed. by J.A. Rabo. Washington: American Chemical Society. 1976. 924 p.
4. **Johnson E.B.G., Arshad S.E.** Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Appl. Clay Sci.* 2014. P. 215–221. DOI: 10.1016/j.clay.2014.06.005.
5. **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.
6. **Cejka J., Corma A., Zones S.** Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications. New York: John Wiley & Sons. 2010. 254 p.
7. **Avvakumov E., Senna M., Kosova N.** Soft mechanochemical synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. New York: Kluwer Academic Publishers. 2002. 324 p.

8. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. Некоторые закономерности механохимических взаимодействий в оксидных порошках. *Стекло и керамика*. 2014. № 1. С. 11–16.
9. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б. Исследование механохимического синтеза цеолита NaA из метакеолина в мельницах с ударно-сдвиговым характером нагружения. *Журн. прикл. химии*. 2012. Т. 85. № 7. С. 1108–1113.
10. Yamamoto K., García S.E.B., Muramatsu A. Zeolite synthesis using mechanochemical reaction. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. 101. N 1-2. P. 90–96.
11. 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.
12. 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.
13. 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. V. 101. P. 44–51.
14. Li H., Guo Z., Liu Y. The application of power ultrasound to reaction crystallization. *Ultrason. Sonochem.* 2006. V. 13. N. 4. P. 359–363.
15. 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.
16. Askari S., Alipour Sh.M., Halladj R., Farahani M.H.D.A. Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review. *J. Porous Mater.* 2013. V. 20. N 1. P. 285–302. DOI: 10.1007/s10934-012-9598-6.
17. Askari S., Alipour Sh.M., Halladj R., Farahani M.H.D.A. Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review. *J. Porous Mater.* 2013. V. 20. N 1. P. 285–302.
18. Andaç Ö., Tatlıer M., Sirkecioğlu A., Ece I., Erdem-Şenatalar A. Effects of ultrasound on zeolite A synthesis. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. V. 79. N 1–3. P. 225–233.
19. Болдырев В.В. Экспериментальные методы в механохимии твердых неорганических веществ. Новосибирск: Наука. 1983. 64 с.
20. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Недра. 1976. 382 с.
21. Кульпина Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Хмылова О.Е., Петухова Н.В., Газахова С.И. Использование ИК спектроскопии для изучения структуры низкомодульных цеолитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 44–60.
22. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во МГУ. 1977. 248 с.
8. 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.
9. Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B. Investigation of mechanochemical synthesis of zeolite NaA made of metakaolin in the mills with shock-shear type of strain. *Rus. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 7. P. 1077–1082. DOI: 10.1134/S1070427212070142.
10. Yamamoto K., García S.E.B., Muramatsu A. Zeolite synthesis using mechanochemical reaction. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2007. 101. N 1-2. P. 90–96. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.09.034.
11. 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. DOI: 10.1007/s10853-012-6421-3.
12. 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.
13. 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. V. 101. P. 44–51. DOI: 10.1016/j.clay.2014.07.008.
14. 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.
15. 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.
16. Askari S., Alipour Sh.M., Halladj R., Farahani M.H.D.A. Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review. *J. Porous Mater.* 2013. V. 20. N 1. P. 285–302. DOI: 10.1007/s10934-012-9598-6.
17. Askari S., Alipour Sh.M., Halladj R., Farahani M.H.D.A. Effects of ultrasound on the synthesis of zeolites: a review. *J. Porous Mater.* 2013. V. 20. N 1. P. 285–302. DOI: 10.1007/s10934-012-9598-6.
18. Andaç Ö., Tatlıer M., Sirkecioğlu A., Ece I., Erdem-Şenatalar A. Effects of ultrasound on zeolite A synthesis. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. V. 79. N 1–3. P. 225–233. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.11.007.
19. Boldyrev V.V. Experimental methods in mechanochemistry of solid inorganic substances. Novosibirsk: Nauka. 1983. 64 p. (in Russian).
20. Boldyrev A.I. Infrared spectra of minerals. M.: Nedra. 1976. 382 p. (in Russian).
21. Kul'pina Yu.N., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Khmylova O.E., Petukhova N.V., Gazakhova S.I. The use of IR spectroscopy to study the structure of low-modulus zeolites. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 5. P. 44–60 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017605.5405.
22. Plusnina I.I. Infrared Spectra of Silicates. M.: Izd. MGU. 1977. 248 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 06.12.2017
 Принята к опубликованию (Accepted) 05.03.2019