

## Влияние механической активации на свойства синтетических Si – Al – P цеолитов

А. Ю. Бузимов, С. Н. Кульков, W. Eckl, S. Pappert

Изучено влияние механической обработки на морфологию, удельную поверхность и фазовый состав синтетических цеолитов SAPO-34 и SCT-323. Показано что, площадь удельной поверхности зависит от времени механической обработки в шаровых мельницах. Установлено, что с увеличением времени механической активации, происходит уменьшение удельной поверхности, агломерация частиц порошка и повышение содержания аморфной фазы.

**Ключевые слова:** цеолит, силикоалюмофосфат, механическая обработка, площадь удельной поверхности, структура, свойства.

### Введение

Цеолиты, обладающие уникальными ионообменными, адсорбционными свойствами, активно применяют в различных областях — технических, биомедицинских и др. [1, 2]. Силикоалюмофосфаты (SAPO) представляют собой важный класс молекулярных сит, которые играют значительную роль в химической промышленности и широко используют в катализе, химическом разделении газов с помощью мембран [3,4]. Среди силикоалюмофосфатов SAPO-34 имеет особое значение, поскольку наряду с молекулярно-ситовыми свойствами SAPO-34 проявляют кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства, а также обладают высокой каталитической активностью [5].

Площадь удельной поверхности является важным параметром для цеолитов, характеризующим адсорбционные свойства. Получение необходимой величины удельной поверхности материалов зависит не только от их химического и минералогического состава, но и от физико-механических свойств и реологических параметров [6]. Известно, что механическая активация в шаровых мельницах сопровождается изменениями морфологии, площади удельной поверхности и фазового состава цеолитов [7]. Тем не менее, опубликованных работ по механической активации цеолитов явно недостаточно, хотя такие данные принципиально важны для практического применения цеолитов. Более того, если для

SAPO-34 подобные данные имеются, то для синтетического цеолита SCT-323 их практически нет. SCT-323 — аналог SAPO-34, отличается высоким содержанием фосфора и исходной удельной поверхностью.

На рис. 1 представлена типичная кривая зависимости изменения удельной поверхности от времени механической обработки материала [8]. Процесс механической активации имеет на три зоны: 1 — зона измельчения, в которой происходит увеличение удельной поверхности пропорционально времени механической обработки; 2 — зона агрегации порошков, являющаяся переходной зоной между измельчением и зоной агломерации 3, где происходит

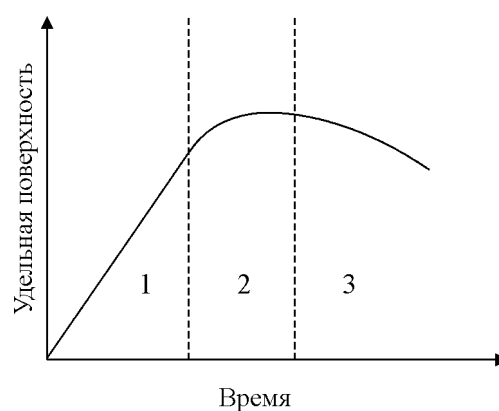


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности от времени механической обработки материалов [8].

уменьшение площади удельной поверхности с ростом времени механической обработки [9].

Цель настоящей работы — изучение влияния механической активации на площадь удельной поверхности, морфологическое строение и фазовый состав порошковых SAPO-34 и SCT-323.

### Материалы и методики эксперимента

В качестве объектов для исследования были выбраны коммерческие порошковые синтетические цеолиты SAPO-34 и SCT-323, являющиеся аналогами природного цеолита шабазит.

Порошки подвергали механической обработке в барабанной мельнице с мелющими телами из высокоплотной алюмооксидной керамики, диаметром 20 мм. Скорость вращения барабана составляла 150 об/мин, что обеспечивало ударно-сдвиговой режим воздействия мелющих тел на порошок [10]. Соотношение массы мелющих тел к массе порошков выдерживали 10:1. Продолжительность механической обработки в барабанной мельнице варьировали от 1 до 96 ч. Для сравнения результатов значений удельной поверхности порошков

полученных при обработке в барабанной мельнице, механическую активацию порошков осуществляли на планетарной мельнице АГО-2. Действующая нагрузка составляла 30g, в качестве мелющих тел использовали керамические шары диаметром 6 мм, время обработки изменяли от 1 до 5 мин.

Удельную поверхность определяли на приборе СОРБИ №4.1, четырёхточечным методом Брунауэра – Эммета – Тейлора (БЭТ) [11].

Анализ фазового состава исходных и подвергнутых механической обработке порошков проводили на дифрактометре типа ДРОН с  $\text{CuK}_\alpha$ -излучением в диапазоне углов  $2\theta$  от 5 до  $80^\circ$  с шагом  $0,05^\circ$  и временем экспозиции 2,5 с. Расшифровку дифрактограмм проводили по разработанной программе аналогично [12].

Морфологию порошков исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515. Измерение размера частиц осуществляли методом случайных секущих [13].

Отжиг порошков до и после механической активации проводили на воздухе в высокотемпературной электрической печи при температурах

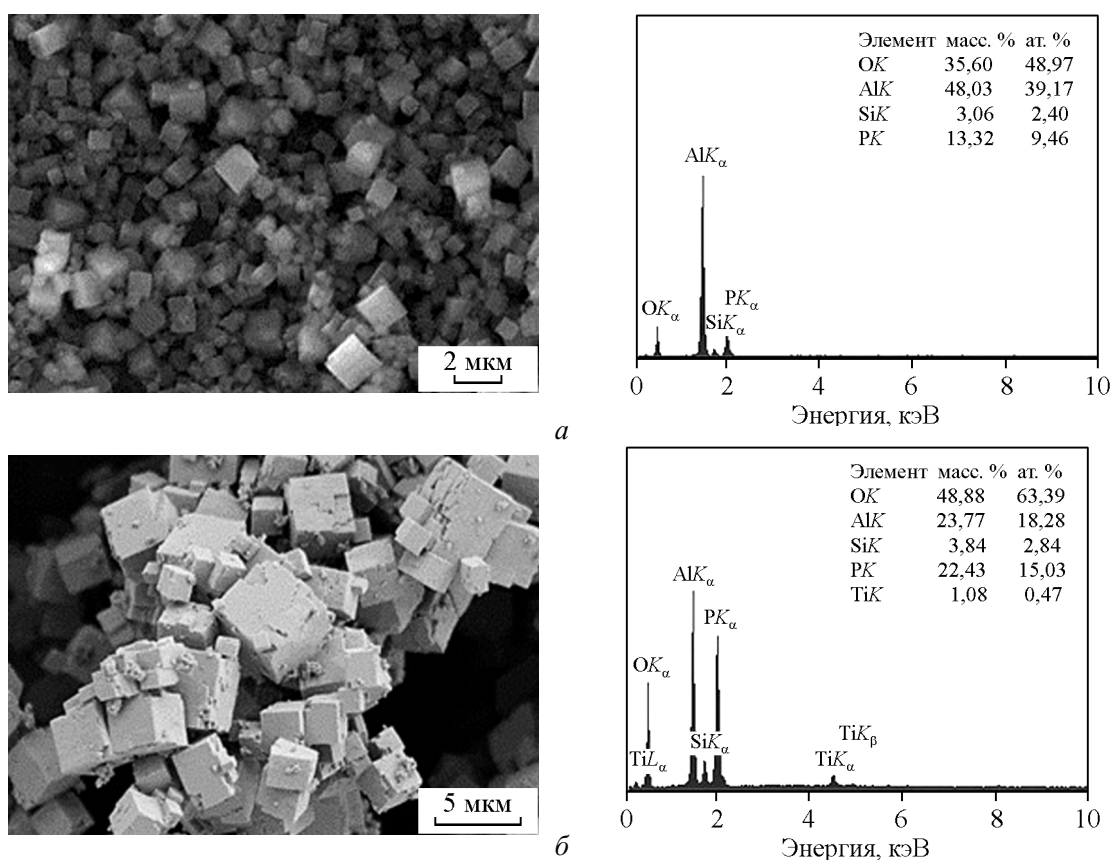


Рис. 2. РЭМ-изображения и элементный анализ порошков: а – SAPO-34; б – SCT-323.

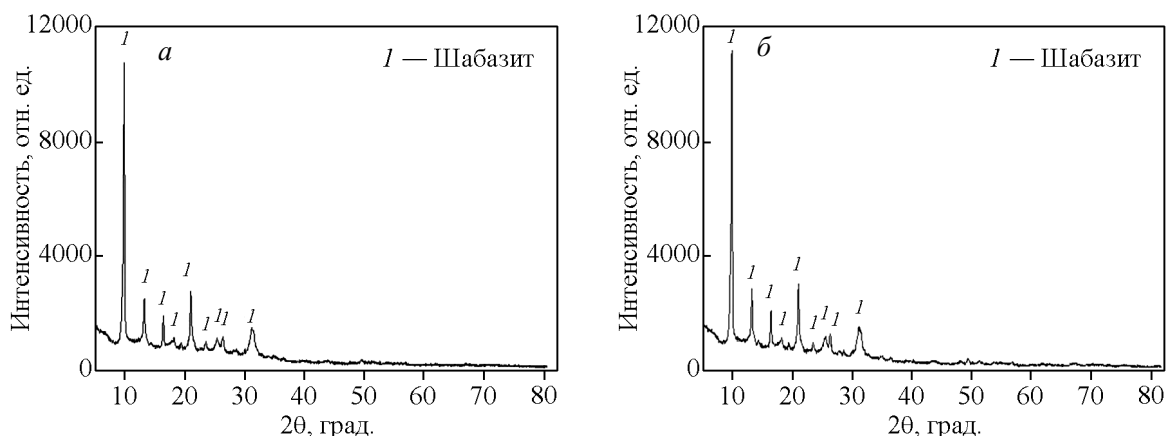


Рис. 3. Дифрактограммы исходных порошков: а – SAPO-34; б – SCT-323.

100 – 1000 °С. Продолжительность изотермической выдержки составляла 1 ч.

### Результаты и обсуждение

#### Исходный порошок

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения частиц порошков цеолитов и элементный анализ, а на рис. 3 — дифрактограммы SAPO-34 и SCT-323. Порошки SAPO-34 и SCT-323 представлены кубическими частицами правильной формы, плотно прилегающими друг к другу, средний размер которых для SAPO-34 составил 1,7 мкм с дисперсией частиц  $\sigma = 0,8$ , для SCT-323 — 1,5 мкм с дисперсией частиц по размерам  $\sigma = 0,6$ . Результаты рентгеноспектрального анализа показали, что порошок цеолита SAPO-34 в исходном состоянии состоит из Al, O, Si, P. Цеолит SCT-323 отличается от SAPO-34 содержанием титана и сравнительно высоким содержанием фосфора.

Рентгенограммы (рис. 3) идентифицировали как силикоалюмофосфат (№ PDF-2: 00-047-0630) с ромбоэдрической сингонией.

#### Механическая активация

Удельная поверхность исходного порошка SAPO-34 составила  $561 \pm 13,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , SCT-323 —  $573 \pm 13 \text{ м}^2/\text{г}$ . На рис. 4, представлено изменение площади удельной поверхности в процессе механической обработки в барабанной мельнице, построенная в двойных логарифмических координатах. При механической обработке порошков в барабанной мельнице в течение первых 12 ч происходит незначительное уменьшение удельной поверхности. После 12 ч обработки удельная поверхность снижается для SAPO-34 — до  $363 \pm 6 \text{ м}^2/\text{г}$ , для SCT-323 — до  $358 \pm 8 \text{ м}^2/\text{г}$ . Дальнейшая механическая активация приводит к резкому уменьшению удельной поверхности порошков. После 96 ч обработки удельная поверхность для SAPO-34 уменьшилась до  $131 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$ , для SCT-323 — до  $103 \pm 1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ .

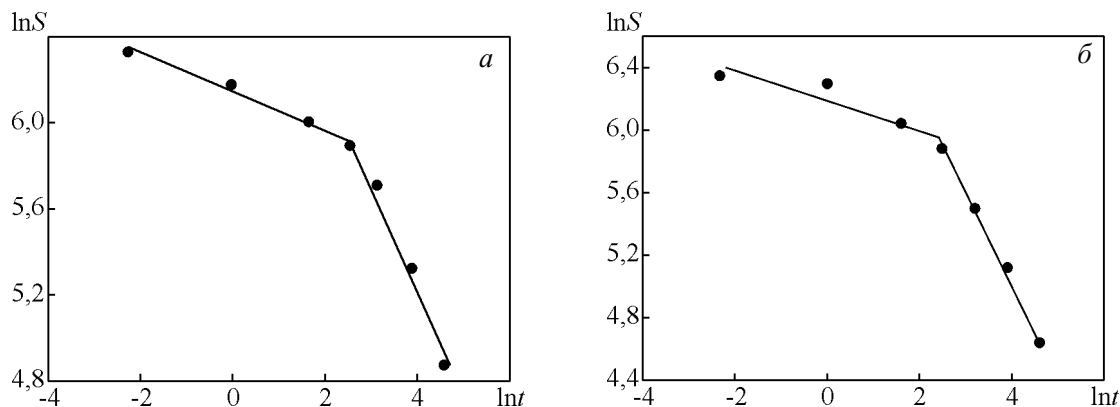


Рис. 4. Зависимость величины удельной поверхности цеолитов от времени механической обработки, в двойных логарифмических координатах: а – SAPO-34; б – SCT-323.

Таблица 1

Удельная поверхность и средний размер частиц цеолитов после механической активации в планетарной мельнице

Свойства	Время механической обработки, мин				
	0	1	3	5	
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	SAPO-34	561 ± 13,5	241 ± 3,6	146,74 ± 2,6	83,63 ± 2
	SCT-323	572 ± 13	278 ± 7	127 ± 2,34	51,34 ± 1.6
Размер частиц в предположении сферической формы, нм	SAPO-34	5,3	12	20	35
	SCT-323	5,2	10	23	58
Размер частиц, мкм; дисперсия частиц по размерам	SAPO-34	1,7; 0,8	1,4; 0,7	1,2; 0,5	0,9; 0,5
	SCT-323	1,5; 0,6	1,2; 0,5	1; 0,5	0,7; 0,4

Полученные экспериментальные кривые соответствуют зоне агломерации на рис. 1 вследствие малого размера частиц SAPO-34 и SCT-323.

При обработке в планетарной мельнице аналогичное изменение удельной поверхности происходит в течение нескольких минут — уже после 5 минут обработки удельная поверхность для SAPO-34 умень-

шается до 83 ± 2 м<sup>2</sup>/г, для SCT-323 — до 51 ± 1,6 м<sup>2</sup>/г (табл. 1).

Механическая обработка в планетарной мельнице приводит к уменьшению среднего размера частиц для SAPO-34 от 1,7 до 0,9 мкм, для SCT-323 — от 1,5 до 0,7 мкм, при этом большинство частиц потеряли свою первоначальную форму с правильной

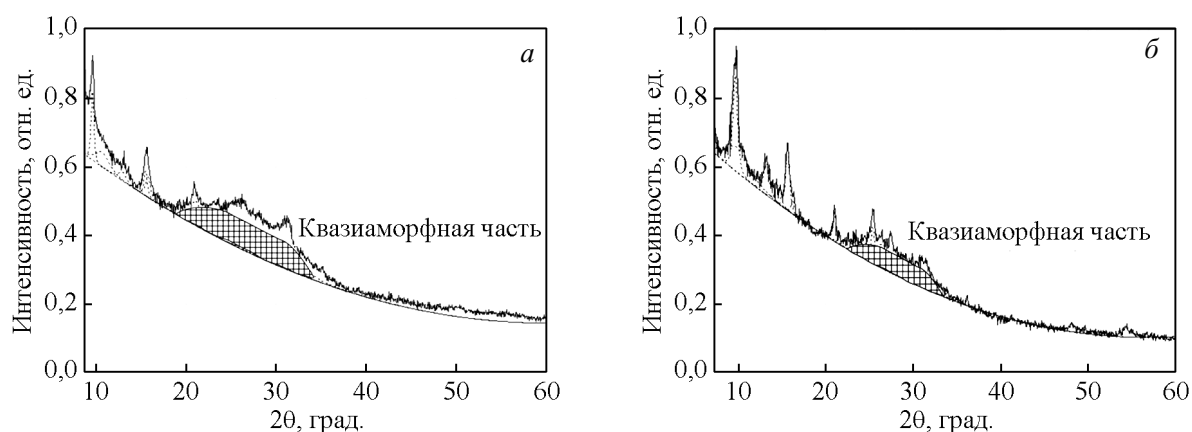


Рис. 5. Дифрактограммы цеолитов после механической обработки 96 часов: а – SAPO-34; б – SCT-323.

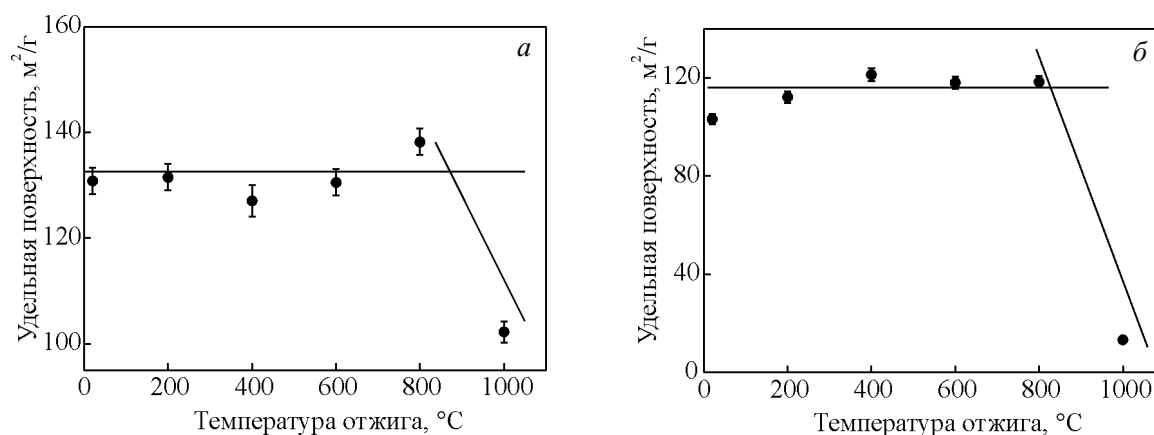


Рис. 6. Зависимость величины удельной поверхности от температуры отжига порошка цеолитов после механической обработки 96 ч: а – SAPO-34; б – SCT-323.

огранкой и преобразовались в частицы с формой близкой к сферической. Такое различие между размерами может быть обусловлено либо агрегацией, когда каждая микрочастица состоит из множества наночастиц либо свойствами цеолитов, структура которых и обеспечивает большую удельную поверхность. Однозначный ответ на этот вопрос требует дополнительных исследований.

Механическая обработка приводит к изменению не только удельной поверхности и размера частиц, но и к перераспределению интенсивностей рефлексов фазы шабазита и их уменьшению, причем наблюдается повышение уровня фона, отмеченное на рис. 5 заштрихованной областью. Количество аморфной фазы, рассчитанное по дифракционным картинам в порошках цеолитов изменилось для SAPO-34 с 83 % до 90 %, для SCT-323 с 85% до 93%.

#### **Отжиг порошков после механической обработки**

На рис. 6 представлены данные по изменению удельной поверхности после отжига механически обработанных порошков в течение 96 ч. Видно, что при отжиге до 800 °С удельная поверхность практически не изменяется, а затем резко уменьшается для SAPO-34 до  $102 \pm 1,8 \text{ м}^2/\text{г}$ , для SCT-323 до  $13,4 \text{ м}^2/\text{г}$ . Это, по-видимому, связано с припеканием частиц порошка друг к другу.

#### **Выводы**

Механическая активация порошков цеолитов соответствует зоне агрегации на зависимости удельной поверхности от времени механической активации. При этом, удельная поверхность снижается незначительно до 12 ч в барабанной мельнице и 1 мин в планетарной мельнице, после чего происходит резкое ее уменьшение.

С увеличением времени механической обработки происходит рост количества рентгенаморфной фазы цеолитов на 8 – 10 %.

Размер кристаллитов, площадь удельной поверхности механически активированных цеолитов не изменяются до 800 °С, после чего начинается снижение данных параметров.

*Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИФПМ СО РАН, проект 23.2.3 и Программы повышения конкурентоспособности НИТГУ.*

#### **Литература**

1. Дабиза О.Н., Хатькова А.Н., Дербенева Т.В. Использование механохимической переработки цеолитсодер-

жащих пород для получения высокоэффективных сорбентов. Сорбционные и хроматографические процессы, 2012, т. 12, № 6, с. 860 – 866.

2. Голохваст К.С., Паничев А.М., Чекрыжов И.Ю., Кусайкин М.И. Способ измельчения природного цеолита для производства биологически активных добавок. Химико-фармацевтический журнал, 2010, т. 44, № 2, с. 37 – 40.
3. Hajfarajollah H., Askari S., Halladj R. Effects of micro and nano-sized SAPO-34 and SAPO-5 catalysts on the conversion of methanol to light olefins. Reaction kinetics, mechanisms and catalysis, 2014, v. 111, no. 2, p. 723 – 736.
4. Peyman E., Shohreh F., Siamak A.T. Effect of synthesis parameters on phase purity, crystallinity and particle size of SAPO-34. Iranian journal of chemistry and chemical engineering, 2011, v. 30, no. 4, p. 29 – 36.
5. Zhang L., Bates J., Chen D., Nie H., Huang Y. Investigations of formation of molecular sieve SAPO-34. Journal of physical chemistry C, 2011, v. 115, no. 45, p. 22309 – 22319.
6. G6mze L.A., G6mze L.N., Kulkov N.S., Shabalin L.I., Gotman I., Pedraza F., Lecomte G.L., Mayorova T., Kurovics E., Hamza A. Methods and equipment for the investigation of rheological properties of complex materials like convectional brick clays and ceramic reinforced composites. 6p6t6d6nyag — Journal of silicate based and composite materials, 2015, v. 67, no. 4, p. 143 – 149.
7. Nikashina V.A., Streletskii A.N., Meshkova I.N., Kolbanev I.V., Grinev V.G., Serova I.B. Effect of mechanical activation on the properties of natural zeolites. Inorganic materials, 2011, v. 47, no. 12, p. 1341 – 1346.
8. Juh6asz Z.A., Opoczky L. Mechanical activation of minerals by grinding, pulverizing and morphology of particles. London: Ellis Horwood Ltd. Publisher, 1990, 234 p.
9. G6mze L.A. Mechanochemical phenomena during fine comminution of clay minerals for ceramic bricks and roof-tiles. Materials science forum, 2010, v. 659, p. 19 – 24.
10. Кульков С.Н. Структура, фазовый состав и механические свойства наносистем на основе ZrO<sub>2</sub>. Физическая мезомеханика, 2007, т. 10, № 3, с. 81 – 94.
11. Dedova E.S., Klevtsova E.V., Kulkov S.N. Zirconia — based nanopowders synthesized by the chemical precipitation method. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2013, v. 47, p. 1 – 6.
12. Kulkov S.N., Dedova E.S., Pedraza F. The influence of temperature on the properties of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. 6p6t6d6nyag — Journal of silicate based and composite materials, 2014, v. 66, no. 2, p. 35 – 37.
13. Kalatur E., Buyakova S., Kulkov S., Narikovich A. Porosity and mechanical properties of zirconium ceramics. AIP Conference Proceedings, 2014, v. 1623, p. 225 – 228.

#### **References**

1. Dabizha O.N., Khatkova A.N., Dербенева T.V. Ispol'zovanie mekhanokhimicheskoi pererabotki zeolitosoderzhashchikh porod dlya polucheniya vysokotemperaturnykh sorbentov [Mechanochemical processing for a zeolite-containing rocks highly effective sorbents using].

- Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssessy — Sorption and chromatographic processes*, 2012, vol. 12, no. 6, pp. 860 – 866.
- Golokhvast K.S., Panichev A.M., Chekryzhov I.Yu., Kusaikin M.I. Sposob izmelcheniya prirodnogo zeolita dlya proizvodstva biologicheskii aktivnykh dobavok [A method of comminuting natural zeolite for the production of biologically active additives]. *Khimiko-farmaceuticheskii zhurnal — Pharmaceutical Chemistry Journal*, 2010, vol. 44, no. 2, pp. 85 – 88.
  - Hajfarajollah H., Askari S., Halladj R. Effects of micro and nano-sized SAPO-34 and SAPO-5 catalysts on the conversion of methanol to light olefins. Reaction kinetics, mechanisms and catalysis, 2014, vol. 111, no. 2, pp. 723 – 736.
  - Peyman E., Shohreh F., Siamak A.T. Effect of synthesis parameters on phase purity, crystallinity and particle size of SAPO-34. *Iranian journal of chemistry and chemical engineering*, 2011, vol. 30, no. 4, pp. 29 – 36.
  - Zhang L., Bates J., Chen D., Nie H., Huang Y. Investigations of formation of molecular sieve SAPO-34. *Journal of physical chemistry C*, 2011, vol. 115, no. 45, pp. 22309 – 22319.
  - Gömze L.A., Gömze L.N., Kulkov N.S., Shabalin L.I., Gotman I., Pedraza F., Lecomte G.L., Mayorova T., Kurovics E., Hamza A. Methods and equipment for the investigation of rheological properties of complex materials like convectional brick clays and ceramic reinforced composites. *Építőanyag — Journal of silicate based and composite materials*, 2015, vol. 67, no. 4, pp. 143 – 149.
  - Nikashina V.A., Streletskii A.N., Meshkova I.N., Kolbanev I.V., Grinev V.G., Serova I.B. Effect of mechanical activation on the properties of natural zeolites. *Inorganic materials*, 2011, vol. 47, no.12, 1341 – 1346.
  - Juhász Z.A., Opoczky L. Mechanical activation of minerals by grinding, pulverizing and morphology of particles. London: Ellis Horwood Ltd. Publisher, 1990, 234 p.
  - Gömze L.A. Mechanochemical phenomena during fine comminution of clay minerals for ceramic bricks and roof-tiles. *Materials science forum*, 2010, vol. 659, pp. 19 – 24.
  - Kulkov S.N. Struktura, fazovyi sostav i mekhanicheskie svoistva nanosistem na osnove ZrO<sub>2</sub> [Structure, phase composition and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-based nanosystems]. *Fizicheskaya mezomekhanika — Physical Mesomechanics*, 2007, vol. 10, no. 3, pp. 81 – 94.
  - Dedova E.S., Klevtsova E.V., Kulkov S.N. Zirconia - based nanopowders synthesized by the chemical precipitation method. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2013, vol. 47, pp. 1 – 6.
  - Kulkov S.N., Dedova E.S., Pedraza F. The influence of temperature on the properties of ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. *Építőanyag — Journal of silicate based and composite materials*, 2014, vol. 66, no. 2, pp. 35 – 37.
  - Kalatur E., Buyakova S., Kulkov S., Narikovich A. Porosity and mechanical properties of zirconium ceramics. AIP Conference Proceedings, 2014, vol. 1623, pp. 225 – 228.

*Статья поступила в редакцию 17.05.2016 г.*

**Бузимов Александр Юрьевич** — ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (634055, Россия, г. Томск, просп. Академический 2/4), научный сотрудник; ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет, Физико-технический факультет (634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, дом 36), магистрант. E-mail: buzimov92@gmail.com.

**Кульков Сергей Николаевич** — ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (634055, Россия, г. Томск, просп. Академический 2/4), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией; ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет, Физико-технический факультет (634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, дом 36), заведующий кафедрой; специалист в области материаловедения металлических и керамических композитов со структурными превращениями. E-mail: kulkov@ispm.su.

**Eckl Wilhelm** — Институт химической технологии Общества Фраунгофера (76327, Германия, Пфинцталь, улица Джозефа-фон- Фраунгофера 7), дипломированный физик, заведующий отдела – Энергетические системы; специалист в области исследования и разработки материалов, способных выдерживать высокие температуры. E-mail: wilhelm.eckl@ict.fraunhofer.de.

**Pappert Sandra** — Институт химической технологии Общества Фраунгофера (76327, Германия, Пфинцталь, улица Джозефа-фон-Фраунгофера 7), инженер, научный сотрудник; специалист в области исследования свойств цеолитных материалов. E-mail: [sandra.pappert@ict.fraunhofer.de](mailto:sandra.pappert@ict.fraunhofer.de).

---

## **Influence of mechanical activation on properties of synthetic Si – Al – P zeolite**

**A. Y. Buzimov, S. N. Kulkov, W. Eckl, S. Pappert**

In this paper studied the influence of mechanical activation on morphology, specific surface area, and phase composition of synthetic zeolites SAPO-34 and SCT-323. It has been shown that specific surface area depend on mechanical treatment in the ball mills. It has been established that with the increasing of time of mechanical activation there is a decrease of specific surface area, agglomeration of powder particles and increase the amount of amorphous phase.

**Keywords:** zeolite, silicoaluminophosphate, mechanical treatment, specific surface area, structure, properties of zeolite.

---

**Buzimov Aleksandr** — Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (634055, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4), researcher; National Research Tomsk State University (634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36), faculty of Physics and Engineering, master student. E-mail: [buzimov92@gmail.com](mailto:buzimov92@gmail.com).

**Kulkov Sergei** — Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (634055, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4), Dr.Sci., professor; head of laboratory; National Research Tomsk State University (634050, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36), faculty of Physics and Engineering, head of Department; specialist in the field of materials science of metal and ceramic composites with structural transformations. E-mail: [kulkov@ispms.ru](mailto:kulkov@ispms.ru).

**Wilhelm Eckl** — Fraunhofer Institute for Chemical Technology ICT (76327, Germany, Pfinztal, Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7), Dipl.-Phys., head of Energetic Systems, specialist in the field the investigation and development of materials capable of withstanding high temperatures. E-mail: [wilhelm.eckl@ict.fraunhofer.de](mailto:wilhelm.eckl@ict.fraunhofer.de).

**Sandra Pappert** — Fraunhofer Institute for Chemical Technology ICT (76327, Germany, Pfinztal, Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7), Dipl.-Ing., researcher, specialist in the field the investigation of the properties of zeolite materials. E-mail: [sandra.pappert@ict.fraunhofer.de](mailto:sandra.pappert@ict.fraunhofer.de).