

**Заведующий кафедрой химии Джизакского политехнического института, доктор философских наук,  
доцент Шухрат Махрамович Хакбердиев**

**Пардаев Отабек Тухтамышович , Абдурахманов Эльдор Баратович ,  
Нормаматов Абдужабор Маматраимович**

1 а.Институт химической и неорганической химии УзРФАУ, базовый докторант +998975356281

2 б.Институт химической и неорганической химии УзРФАУ, доктор химических наук  
+998974018510

3с Заведующий лабораторией Ташкентского химико-технологического института.  
+998990733536

E-mail: [abdujabbornormamatov@gmail.com](mailto:abdujabbornormamatov@gmail.com)

<https://orcid.org/0009-0003-1681-4404>

---

## **СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ Na-A И Na-X, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО КАОЛИНА, И ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

**АННОТАЦИЯ:** Гранулированные микропористые синтетические цеолиты Na-A и Na-X получены методом гидротермального синтеза. Образец цеолита с молярным соотношением Si/Al 1:1,01 синтезировали при 95°C в течение 15 часов с использованием 2М раствора NaOH. Полученный синтетический цеолит охарактеризован методом FTIR-спектроскопии, а также представлен сравнительный анализ с другими параметрами научных исследований. В статье также изучены и обсуждены источники оптимальных условий гидротермального синтеза цеолита NaA из каолина АКФ-78.

**Ключевые слова:** цеолит, каолин, кристалл, наноструктура, метакаолин, спектроскопия.

**ANNOTATION:** Granular microporous synthetic zeolites Na-A and Na-X were obtained by hydrothermal synthesis. A zeolite sample with a molar ratio of Si/Al 1:1.01 was synthesized at 95°C for 15 hours using 2M NaOH solution. The resulting synthetic zeolite was characterized by FTIR spectroscopy, and a comparative analysis with other parameters of scientific research is presented. The article also studies and discusses the sources of optimal conditions for the hydrothermal synthesis of zeolite NaA from kaolin AKF-78.

**Keywords:** zeolite, kaolin, crystal, nanostructure, metakaolin, spectroscopy.

**Входить.** В настоящее время гранулированные синтетические титановые цеолиты ЛТА (А) и ФАУ (Х) широко используются в различных формах катионного обмена, сушки и очистки сернистых соединений, соединений и углекислых газовых и жидких сред различного состава, например природного газа. и низкомолекулярные олефины [1-4]. Указанные цеолиты используются также для адсорбции при образовании смесей углеводородов. [4-6].

Следовательно, нельзя отрицать существование коммерчески, технологически и научно важных цеолитов. В 2016 году мировой рынок цеолитов оценивался в 29,79 млрд долларов США [5] со среднегодовым темпом роста 2,49%. Синтетические цеолиты производятся в промышленных масштабах, так что окалина имеет форму кристаллов размером 1-5 мкм. Применение в адсорбции и катализе, где они образуют более крупные гранулы. Синтез гранулированных цеолитов А и Х ведется в двух направлениях.

Первый – приготовление гранул, содержащих 80–82 мас. % порошкообразного цеолита и 20–18 мас. % связующих [1, 3, 4, 7]. При формовании цеолитов в качестве связующего используют

только природные глины. Синтез проводится в две стадии: 1 - получение высокодисперсного порошка цеолита, 2 - его гранулирование материала с помощью связующего. Варианты этого метода достаточно хорошо разработаны и освоены в промышленности для синтетических цеолитов.

Синтез цеолитов, бентонита, обожженного смектита; модернит, галлуазит, многослойные и вулканические породы и даже промышленные отходы образовались в результате обширных сложных процессов [11].

Основа второго направления представлена в работе [8], единственный представитель которой сообщил о возможности получения цеолитов в виде гранул – взаимный рост кристаллов. В частности, цеолиты Na-A и Na-X обычно получают из материалов на основе оксидов кремния и алюминия методом аморфного алюмосиликат-гидрогеля. Цеолиты Na-A и Na-X, как и другие синтетические цеолиты, имеют преимущества перед природными цеолитами благодаря однородности размера частиц и высокой кристалличности. Еще одним преимуществом является то, что путем изменения условий синтеза можно получить цеолит с особыми структурными свойствами и химическим составом [9]. Учитывая экологические и экономические проблемы, были разработаны различные методы синтеза цеолитов с использованием дешевого сырья, такого как глинистые минералы (каолин), шлак и глина, зола-унос и отходы шахт. Среди них каолин с желаемым соотношением Si/Al пригоден для синтеза цеолитов Na-A и Na-X.

Ангренский каолин — белый гидратированный аморфный алюмосиликатный кристаллический минерал, мягкий порошок, состоящий из мелких частиц. Ангренский каолин применяется при производстве фарфора, кирпича, электрофарфора, кафеля, керамики. Аыеуе и др. оптимизировали параметры синтеза цеолитов Na-A и Na-X и обработали эфиопский каолин 1-4 М раствором NaOH. При рентгеновской дифракции (XRD) мы видим, что пики цеолита Na-A возникают при 2,5 М NaOH. Они идеально соответствовали пикам стандартных цеолитов Na-A и Na-X. Оптимальная кристаллизация была получена при обработке 3 М NaOH, но 3,5 и 4 М NaOH не улучшали дополнительно кристалличность конечного цеолита.

Оптимальные параметры достигались при концентрации 3 М NaOH, гелеобразовании при 50°C в течение 1 часа, период кристаллизации - 3 часа. В этих условиях мольное соотношение Si/Al составляло 1, а высокая кристалличность синтезированных цеолитов Na-A и Na-X составляла ~90 % [10].

**Объект и методы исследования.** Образец Ангренского каолина, использованный при синтезе высокоэффективных гранул, сначала сушили в печи при температуре 120°C в течение 5 часов. В качестве щелочного активатора использовали гидроксид натрия (NaOH), для ионной очистки от избыточных примесей ( $Fe^{3+}$ ) в сыром ангреньском каолине использовали кислоту  $H_2C_2O_4$ , для улучшения мольного соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  использовали g- $Al_2O_3$  и ангренский каолин марки АКФ-78. Для приготовления всех водных растворов использовали дистиллированную воду.

При синтезе цеолитов Na-A и Na-X образец ангренского каолина АКФ-78 измельчали в мельнице HERZOG-100P и препарировали до размера 100 нм. 10 г размолотой пробы обрабатывали 0,5 М раствором оксалата  $H_2C_2O_4$  при 110°C на магнитной мешалке (Stable Temp Cole Palmer) и фильтровали после охлаждения до комнатной температуры на 1°C. Отфильтрованную пробу сушили при температуре 50°C в течение 3 часов [11].

Процесс превращения Ангренского каолина в метакаолин осуществляется путем нагревания в интервале температур 600-850°C. Используемый в процессе синтеза метакаолин нагревали с 0,5

М раствором щавелевой кислоты при температуре 600°C в течение 5 часов и термически сушили [12-17].

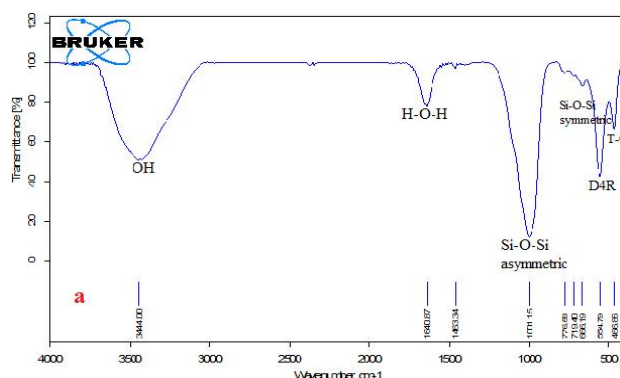
Полученную смесь метакаолин/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в соотношении 2,1/1,1 смешивали с 2М раствором NaOH (Stable Temp Cole Palmer) на магнитной мешалке при 60°C в течение 20 часов.

Полученную смесь помещали в тефлоновый контейнер емкостью 100 мл и выдерживали при температуре 95°C в течение 15 часов. Образец синтеза трижды промывали горячей (85 °C) дистиллированной водой (рН=7) и сушили в сушильном шкафу при температуре 65 °C в течение 10 часов с целью удаления излишка щелочи из состава.

Полученные результаты и обсуждение. Таким образом, синтезированное вещество анализировали с помощью ИК-спектрометра поглощения и пропускания (Bruker ALPHA II FT-IR). (Рис. 1. а) FTIR-спектр образца синтезированных цеолитов Na-A и Na-X имеет резкую полосу в диапазоне 465,86 – 468,86 см<sup>-1</sup>, близкую к колебанию Al-O или Si -O. Симметричное колебание Si-O-Si зарегистрировано в диапазоне 718,40 - 720,40 см<sup>-1</sup>, и можно наблюдать, что оно имеет меньшую интенсивность по сравнению с асимметричным колебанием полосы связи Si-O-Si. Он также показывает острые пики с высокой интенсивностью в диапазоне 1000,0 - 1003,15 см<sup>-1</sup>, мы можем наблюдать сильную вибрацию высокой интенсивности, асимметричную валентную вибрацию Si-O-Si. Это может быть связано с тем, что вероятность симметричного колебания связи Si-O-Si меньше по сравнению с растяжением и изгибом асимметричного колебания. Другая резкая линия появилась между 465,86 - 468,86 см<sup>-1</sup>, которая представляет собой двойное 4-кольцо, которое является вторичной строительной единицей в структуре LTA (A) и FAU (X), и связано с присутствием цеолита разного катионного типа (D4R)

Кроме того, также можно видеть, что образец синтезированных цеолитов Na-A и Na-X имеет две ИК-полосы, характерные для воды гидратации цеолита.

Связывание молекул воды в цеолитах зависит от открытой структуры структуры. Широкополосное колебание, наблюдаемое в диапазоне 3443,0-3445,0 см<sup>-1</sup>, указывает на то, что оно характерно для водорода (-OH), связанного с ионами кислорода каркаса. Также видно, что полученный спектрометр



**Рисунок 1. а)** FTIR-спектр цеолитов Na-A и Na-X, синтезированных на основе AKF-78.

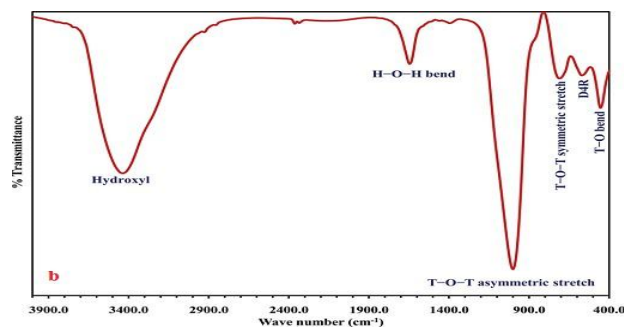
имеет интенсивную линию с характеристиками молекулы воды в колебательном режиме в диапазоне 1638,0 – 1642,0 см<sup>-1</sup>. Цеолиты Na-A и Na-X прочно и глубоко связаны с катионами, а атом водорода в некоторой степени связан с ионами кислорода каркаса. Характер молекул воды с катионом цеолита или ионами кислорода в каркасной гидратной воде свидетельствует о

гидрофобной природе цеолитов Na-A и Na-X и высоком процентном содержании гидратной воды. Интенсивность этой структурно-чувствительной линии указывает на значительное изменение аморфной массы.

Кристалл приготовленного геля показывает, что цеолиты типа Na-A и Na-X претерпели значительную массовую конверсию. Таким образом, синтезированные цеолиты Na-A и Na-X можно идентифицировать по колебаниям спектра FTIR со схожей структурой. образуются единицы и одинаковые химические части.

Панкадж Шарма и его ученики гидротермально синтезировали частицы цеолита Na-A и Na-X размером от 70 до 150 нм без каких-либо органических добавок. FTIR-спектр полученного образца цеолитов Na-A и Na-X представлен на (рис. 1б). FTIR-спектр синтезированных цеолитов Na-A и Na-

X также показывает острый пик с высокой интенсивностью колебаний в диапазоне 1000,2 – 1000,4  $\text{см}^{-1}$ . Эту сильную вибрацию относят к асимметричному валентному колебанию T–O–T (T=Al или Si).



б) FTIR-спектр образцов цеолитов Na-A и Na-X, полученных Pankaj Sharma et al.

Мы можем наблюдать резкое колебание полосы Si-O 464,0  $\text{см}^{-1}$ . Симметричная вибрация Si-O-Si была зарегистрирована при 710  $\text{см}^{-1}$ . Мы видим, что симметричное растяжение T-O-T имеет меньшую интенсивность по сравнению с асимметричным растяжением связи T-O-T. Другая резкая полоса при 569,8  $\text{см}^{-1}$  обусловлена наличием двойного 4-кольца (D4R). Типы LTA (A) и FAU (X) демонстрируют структуру доминирующей вторичной строительной единицы в цеолите.

**Краткое содержание.** При анализе цеолитов Na-A и Na-X, полученных гидротермальным синтезом, на ИК-Фурье-спектрометре Bruker ALPHA II видно, что они содержат синтетические цеолиты Na-A и Na-X ( $\text{Na}_{12}\text{A}_{11}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ ). Также методом спектрометрического анализа было установлено, что полученный образец имеет практически те же параметры по сравнению с несколькими другими синтетическими образцами. Образец цеолитов Na-A и Na-X - Si-O или Al-O в интервалах 465,86 - 468,86  $\text{см}^{-1}$  в ИК-диапазонах, симметричный Si-O-Si в интервалах 718,40 - 720,40  $\text{см}^{-1}$ , 1000, Асимметричный Si-O-Si в диапазоне 0 – 1003,15  $\text{см}^{-1}$ , и двойные 4-кольца в диапазоне 465,86 – 468,86  $\text{см}^{-1}$ , которые являются вторичной структурной единицей в структуре LTA(A) и FAU. (X) типа (D4R), показало, что широкополосное колебание в интервалах 3443,0 - 3445,0  $\text{см}^{-1}$  характерно для водорода (OH). Доказано также, что полученный спектрометр представляет собой интенсивную линию с характерным для молекулы воды колебанием 1640,87  $\text{см}^{-1}$ . Колебания в этих ИК-диапазонах практически такие же, как и колебательные диапазоны цеолита Na-A, полученного в качестве образца.

Видно, что образец, полученный гидротермальным синтезом из обогащенного каолина марки АКФ-78 «Ангрен», полностью соответствует свойствам цеолитов Na-A и Na-X.

### Рекомендации

1. Жданов С.П., Хвощев С.С., Смулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. М.: Химия, 1981.
2. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984.
3. Патрикеев В.А. Синтез и свойства гранулированных адсорбентов и шариковых катализаторов крекинга на основе цеолитов типа фожазит: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 2000.
4. Мовсумзаде Э.М., Павлов М.Л., Успенский Б.Г., Костина Н.Д. Природные и синтетические цеолиты, их получение и применение. Уфа: Реактив, 2000.
5. Pat. 6106593 (USA). МКИ B01D 53/047 (20060101). Purification of air / G.T. Christopher, T.F. William, J.L. Maureen, M.N. Hassan, R.Ch. James, 2000.
6. Pat. 6406519 (USA). МКИ F17C 11/00 (20060101). Gas cabinet assembly comprising sorbent-based gas storage and delivery system / M. McManus, V. James, 2002.
7. Мовсумзаде Э.М., Елисеева И.С., Павлов М.Л. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1998. № 2. С. 23.
8. Мирский Я.В., Дорогочинский А.З. // ДАН СССР. 1966. Т. 170. № 3. С. 644.
9. Market Research Report, Zeolite Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product, By Application (Catalysts, Detergent Builders), By Region (North America, Europe, Asia Pacific, CSA, MEA), And Segment Forecasts, 2012–2022, [url:https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/zeolites-market](https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/zeolites-market) (2018).
10. D. Novembre & D. Gimeno. Synthesis and characterization of Na-X, Na-A and Na-P zeolites and hydroxysodalite from metakaolinite. Article in Clay Minerals September 2011 DOI: <https://doi.org/10.1180/claymin.2011.046.3.339>
11. N. Fattahi, K. Triantafyllidis, R. Luque, A. Ramazani, Zeolite-based catalysts: a valuable approach toward ester bond formation, Catalysts 9 (2019) 758, <https://doi.org/10.3390/catal-9090758>.
12. B.B. Mohammed, A. Hsini, Y. Abdellaoui, H. Abou Oualid, M. Laabd, M. El Ouardi, A. Ait Addi, K. Yamni, N. Tijani, Fe-ZSM-5 zeolite for efficient removal of basic Fuchsin dye from aqueous solutions: synthesis, characterization and adsorption process optimization using BBD-RSM modeling, J Environ Chem Eng 8 (2020) 104419, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104419>.
13. C.H. Lee, S.K. Kam, M.G. Lee, Removal characteristics of Sr ion by Na-A zeolite synthesized using coal fly ash generated from a thermal power plant, J. Environ. Sci. Int. 26 (2017) 363–371, <https://doi.org/10.5322/JESI.2017.26.3.363>.
14. T. Qian, J. Li, Synthesis of Na-A zeolite from coal gangue with the in-situ crystallization technique, Adv. Powder Technol. 26 (2015) 98–104, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.08.010>.
15. Christie, B. Thompson, B. Brathwaite, Mineral commodity report 20-clays, N.Z.Min 27(2000) 26. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:15112397>.
16. R. A. Hernández Hernández, F. Legorreta García, L. E. Hernández Cruz, A. Martínez Luévanos Iron removal from a kaolinitic clay by leaching to obtain high whiteness index. al 2013 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 45 012002