KAOLIN ASOSIDA KA SEOLITI SINTEZI VA FIZIK-KIMYOVIY ANALIZ TAHLILI

Muxammadjonov Mirjalol Muzaffarjon o‘g‘li
Namangan davlat texnika universiteti Tayanch doktorant
E-mail: mm.muxammadjonov@gmail.com
Raxmatkariyeva Firuza Gayratovna
O‘zRFAUmuniy va noorganik kimyo instituti metallurgik jarayonlar va texnogen xomashyo, laboratoriyasi bosh ilmiy xodim, kimyo fanlari doktori (DSc),
E-mail: rakhfiruza@gmail.com

Annotatsiya. Mazkur tadqiqotda Angren kaolini asosiy xomashyo sifatida tanlab olindi. KA seoliti sintez jarayoni bir necha bosqichlarda kaolinga termik ishlov berib, metakaolin holatiga keltirish va ma’lum molyar nisbatdagi KCl tuzi aralashtirilib aralashma teflon qoplamali avtoklavga joylashtirib gidrotermal ishlov berildi. Sintez qilingan KA seolitida rentgen difraksion (XRD) hamda skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) yordamida o‘tkazilgan tahlillar uning kristall tuzilmasi yaxshi shakllanganligi va tartibli ekanligini tasdiqladi.

Kalit so‘zlar: Kaolin, g‘ovak materiallar, seolit, gidrotermik usul, kristall, diffraktsiya cho‘qqi.

Аннотация. В данном исследовании в качестве основного сырья был выбран ангренский каолин. Процесс синтеза цеолита КА осуществлялся в несколько этапов: каолин подвергался термической обработке с переводом в состояние метакаолина, после чего смешивался с солью KCl в определённом молярном соотношении. Полученную смесь помещали в тефлон-покрытый автоклав и подвергали гидротермальной обработке. Результаты анализов, проведённых с использованием рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (SEM), подтвердили, что синтезированный цеолит КА обладает хорошо сформированной и упорядоченной кристаллической структурой.

Ключевые слова: каолин, пористые материалы, цеолит, гидротермальный метод, кристалл, дифракционный пик.

Annotation. In this study, Angren kaolin was selected as the primary raw material. The synthesis of KA zeolite was carried out in several stages: kaolin was subjected to thermal treatment to convert it into metakaolin, followed by mixing with KCl salt at a specified molar ratio. The resulting mixture was placed in a Teflon-lined autoclave and subjected to hydrothermal treatment. Analyses performed using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) confirmed that the

ISSN 3030-3907

synthesized KA zeolite possesses a well-formed and highly ordered crystalline structure.

Key words: kaolin, porous materials, zeolite, hydrothermal method, crystal, diffraction peak.

KIRISH

Seolitlar — bu kristall tuzilishga ega bo‘lgan aluminosilikat moddalar bo‘lib, uch o‘lchamli fazoviy panjarasi yirik bo‘shliqlar va kanallardan tashkil topgan. Kanallar va bo‘shliqlar umumiy hajmning qariyb 50 foizini egallab, ularning diametri odatda 0,26–0,8 nm diapazonda bo‘ladi. Mazkur bo‘shliqlar turli miqdordagi suv molekulalari bilan to‘lgan holatda bo‘ladi [1]. Ushbu o‘ziga xos struktura tufayli seolitlar ion almashinish, adsorbsion va katalitik xususiyatlarga ega. Seolitlar katalizator, gazlarni ajratish vositasi hamda ion almashinish jarayonlarida keng qo‘llanilib kelinmoqda. Neft-kimyo sanoatida seolitlar izomerizatsiya, kreking va uglevodorodlar sintezi kabi sanoat tarmoqlarida katalizator bo‘lib xizmat qiladi [2]. Kaolin mineralining Si/Al nisbati 1 ga teng bo‘lgan markasi, seolit A sintezi uchun eng istiqbolli xomashyo sifatida ko‘rilmoqda [3-4]. Kaolin metakaolinga aylantirilgach, reaktiv aluminosilikat manbai sifatida xizmat qiladi. Shu sababli, mahalliy xomashyo — Angren konidan olingan AKF-78 markali kaolinning gidrotermal sharoitda qayta ishlanishi nafaqat iqtisodiy jihatdan foydali, balki import o‘rnini bosuvchi texnologiyalarni ishlab chiqishda ham muhim ahamiyatga ega bo‘ladi. Mazkur tadqiqotda Angren kaolinidan gidrotermal usulda KA (LTA-tipi) seolit sintez qilish, olingan mahsulotning struktura, morfologiyasini zamonaviy fizik-kimyoviy tahlil usullari yordamida chuqur o‘rganish maqsad qilingan. Ushbu tadqiqot seolit sintezi bo‘yicha mavjud ilmiy natijalarga hissa qo‘shib, arzon, ekologik xavfsiz va yuqori sifatli mahsulot olish bo‘yicha tavsiyalar ishlab chiqishga xizmat qiladi.

TADQIQOT METODOLOGIYASI Tadqiqot ishida LTA turdagi seolit sintezida asosiy alyumosilikat manbai sifatida — Angren kaolini tanlab olindi. U tabiiy ravishda yuqori miqdorda alyuminiy va kremniy oksidlarini o‘z ichiga oladi. Ushbu xomashyo ekologik va iqtisodiy jihatdan arzon hamda qulay xomashyo manbai hisoblanadi. Dastlab, kaolin namunasi yuqori darajadagi mexanik aktivlikka erishishi uchun sharli tegirmonda maydalanadi. Namuna keyinchalik tozalash bosqichiga tayyorlanadi. Bu bosqichda sintez jarayoniga halal beradigan temir birikmalari tozalanadi.

Kaolinni tozalashda organik kislotalardan biri — oksalat kislotasi ($H_2C_2O_4$) tanlandi, chunki u temir ionlarini samarali komplekslash xususiyatiga ega. Maydalangan kaolin 0,5 M li oksalat kislotasi eritmasi bilan 100 °C haroratda

ISSN 3030-3907

ishlov berildi [5-6]. Eritma bilan ishlov jarayonida oksalat kislotasi bosqichma-bosqich ionlarga dissotsiatsiyalanadi:

1. Birinchi dissotsiatsiya bosqichi:

$$H_2C_2O_4 \rightarrow H^+ + HC_2O_4^-$$

2. Ikkinchi dissotsiatsiya bosqichi:

$$HC_2O_4^- \rightarrow H^+ + C_2O_4^{2-}$$

Hosil bo‘lgan $HC_2O_4^-$ va $C_2O_4^{2-}$ ionlari temir oksidlarini komplekslash va ularni suvli fazaga o‘tkazish orqali samarali ravishda eritadi. Reaksiya quyidagi ko‘rinishda kechadi:

$$Fe_2O_3 + H^+ + 5HC_2O_4^- \rightarrow 2Fe(C_2O_4)_2^{2-} + 3H_2O + 2CO_2$$

Jarayondan so‘ng namunalar xona haroratigacha sovitildi, filtrlab olindi va 100 °C da qayta quritildi. Angren kaolinining dastlabki kimyoviy tarkibi (1-jadval), tozalangan namunadagi asosiy oksidlar tarkibi (2-jadval) keltirilgan.

1- jadval

Angren kaolinining kimyoviy tarkibi

Modda	Al_2O_3	CaO	Fe_3O_4	K_2O	MgO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO	Boshqa moddalar
%	31.2	1.24	0.8	0.283	0.723	4.69	0.07	48.9	0.45	11.674

Termik ishlov va metakaolin hosil qilish. Kaolin minerali termik aktivatsiyaga uchratilib, uning kristall panjarasidan OH^- guruhlarining chiqib ketishi natijasida metakaolin hosil qilinadi. Bu jarayon 500–800 °C harorat oralig‘ida 6 soat davomida mufel pechida olib borildi.

2- jadval

Tozalangan kaolin tarkibi

Modda	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	Fe_3O_4	Boshqa moddalar
%	37.4	5.5	55.6	0.1	1.4

800 °C dan yuqori haroratlarda kaolinning strukturasida navbatdagi bosqich γ-Al_2O_3 ga o‘xshash tuzilishga ega bo‘lgan amorf shpinel fazasi paydo bo‘ladi. 1050 °C atrofida esa shpinel faza mullit va kristobalitga aylanishi kuzatiladi, shuning uchun optimal sintez uchun 700 °C harorat tanlandi [7-8].

$$2\ Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{550\text{-}650\ ^oC} 2\ Al_2Si_2O_7 + 4\ H_2O$$

$$2\ Al_2Si_2O_7 \xrightarrow{925\text{-}950\ ^oC} Si_3Al_4O_{12} + SiO_2$$

ISSN 3030-3907

$$3\ Si_3Al_4O_{12} \xrightarrow{1050\ ^oC} 2\ Si_2Al_6O_{13} + 5\ SiO_2$$

Gel tayyorlash va gidrotermal sintez. Olingan metakaolin 1:1 molyar nisbatda KCl tuzi bilan aralashtirildi va 2 M NaOH eritmasi bilan 60 °C da 24 soat davomida magnit aralashtirgichda aralashtirildi. Hosil bo‘lgan gel avtoklavga joylashtirildi va 100 °C haroratda 28 soat davomida gidrotermal sharoitda sintez qilindi. Undan so‘ng mahsulot 3–4 marta distillangan suv bilan yuvildi, ortiqcha ishqor to‘liq chiqarib tashlandi. Namuna 60 °C da 4 soat davomida quritildi. Yakuniy bosqichda seolitning adsorbsion sig‘imini oshirish maqsadida mahsulot 700 °C da 6 soat davomida qayta kalsinatsiya qilindi (1-rasm).

$$2Al_2Si_2O_5(OH)_4 \xrightarrow{500\text{-}600\ ^\circ C} 2Al_2Si_2O_7 + 4H_2O$$

$$6Al_2Si_2O_7 + 12NaOH + 27H_2O = Na_{12}[AlO_2]_{12}[SiO_2]_{12} + 27H_2O$$



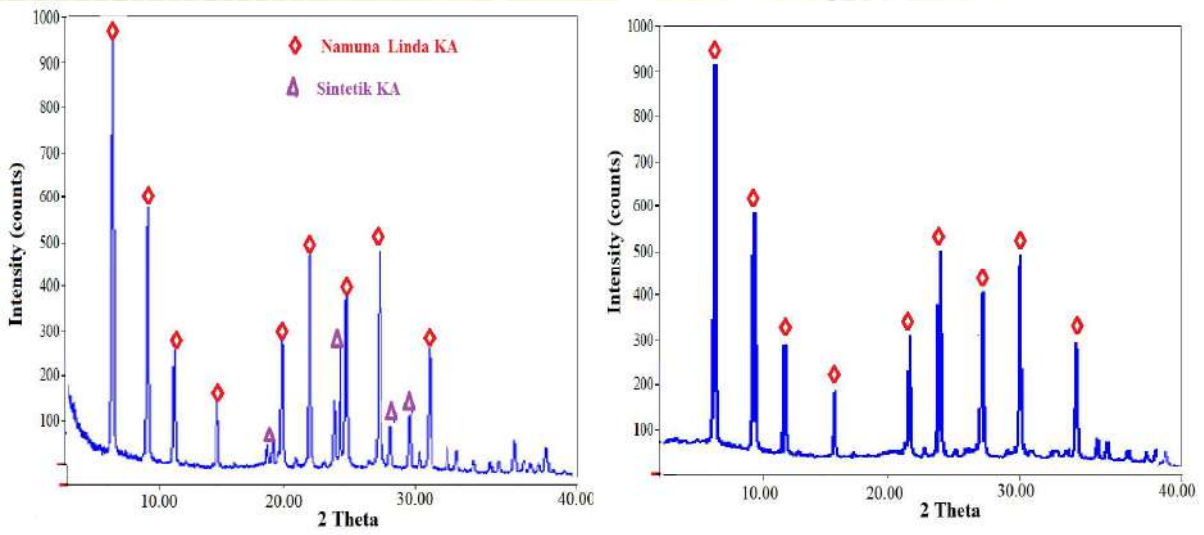
1-rasm. Gidrotermal usulda olingan K-A seoliti sintez sxemasi.

MUHOKAMA VA NATIJALAR Angren kaolini asosida gidrotermal sintez yo‘li bilan olingan KA turdagi seolit namunasi hamda taqqoslash uchun LTA turdagi zeolit namunasi o‘rganildi. Sintez jarayoni kaolinni metakaolingacha kalsinatsiya qilish, so‘ngra gidrotermal sharoitlarda kristallanish bosqichlarida olib borildi. Gidrotermal sintez jarayonida pH qiymati, harorat (90–100 °C diapazonda) va vaqt parametrlari qat’iy nazorat qilinganligi seolitda kristall strukturaning shakllanishi va yakuniy mahsulot chiqish unumining yuqori bo‘lishida muhim omil bo‘ldi. Olingan namunalar rentgen-fazaviy tahlil (XRD) usuli yordamida tahlil qilindi. Rentgen difraksion tadqiqotlar SHIMADZU XRD-6100 difraktometri yordamida amalga oshirildi. O‘lchashlar Cu-Kα nurlanish manbai (λ = 1.5406 Å), 40 kV kuchlanish va 30 mA tok sharoitida olib borildi. Olingan difraksion ma’lumotlar International Centre for Diffraction Data (ICDD) va boshqa global kristall tuzilma ma’lumotlar bazalari bilan solishtirildi. Ushbu

ISSN 3030-3907

tahlil natijasida KA seolitning kimyoviy formulasi $Al_{10}H_{72}K_{4.63}Na_6O_{91.32}Si_{25.38}$ ekanligi aniqlandi.

Elementar tarkibni baholash maqsadida energiya dispersiv rentgen spektroskopiyasi (EDS) qo‘llanildi. KA seoliti tarkibida O – 51.2 %, Si – 25 %, Al – 10 %, K – 6.3 %, Na – 4.8 %, va H – 2.5 % miqdorda elementlar mavjud ekanligini ko‘rsatdi. Kristallanish darajasi va amorflik miqdori XRD difraktogrammalarining integral maydoni asosida hisoblab chiqildi. Bunda KA seolitning kristallanish darajasi 70.91 % amorflik darajasi esa 29.09 %, ni tashkil etdi. Bu natija sintez jarayonida hosil bo‘lgan fazalar aralashmasi va amorf komponentlarning mavjudligi bilan izohlanadi (2-rasm). Morfologik tadqiqotlar uchun optik va elektron mikroskopiya usullaridan foydalanilganda KA seolit kristallari odatda anizotrop shaklga ega bo‘lib, turli yo‘nalishlarda o‘suvchi kristallitlardan tashkil topganligi ko‘rindi.



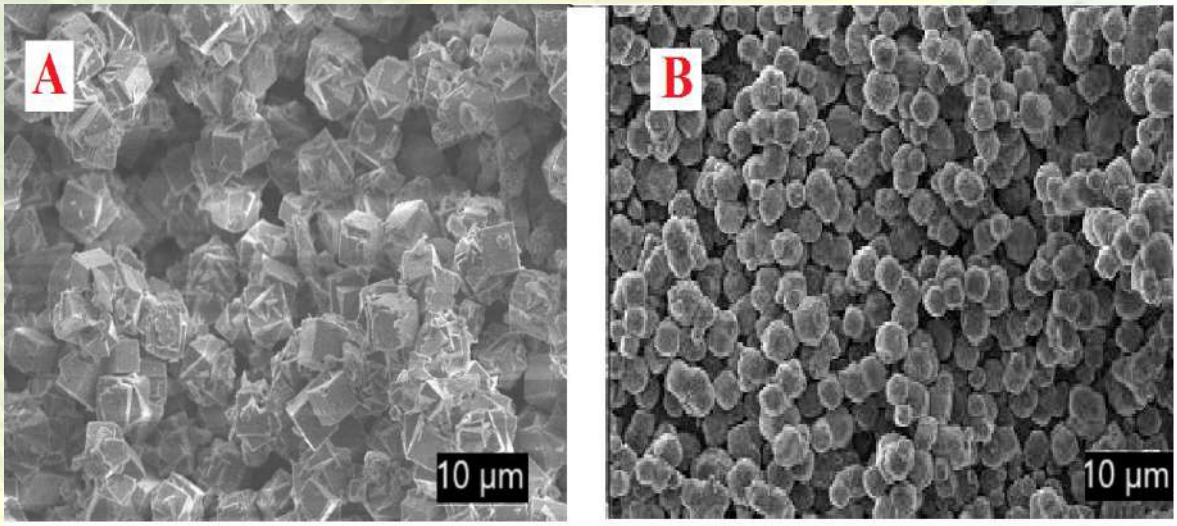
2-rasm. Sintez qilingan KA va LTA seolit kristallarining XRD tasviri.

Seolitning kristall o‘lchami va ularning fazoviy yo‘nalganligi katalitik hamda adsorbsion xossalarni belgilovchi asosiy parametr hisoblanadi. Shu boisdan sintez qilingan seolitlarning g‘ovak tuzilmasi va kanallarining yo‘nalganligini optimallashtirish uning katalitik va adsorbsion samaradorlikni oshirishiga xizmat qiladi.

Skanerlovchi elektron mikroskopiya (SEM) usuli yordamida sintez qilingan KA seolitining sirt morfologiyasi va mikrostrukturaviy xususiyatlari chuqur o‘rganildi. 3a-rasmda keltirilgan SEM tasvirida olingan kristallar yuqori darajada bir xil kub shakldagi morfologiyaga ega ekanligi yaqqol namoyon bo‘ladi. Bu esa gidrotermal sintez jarayonida kristallanishning to‘liq va muvaffaqiyatli kechganini ko‘rsatadi. Kuzatilgan kristall shakllari LTA tipidagi seolitlar uchun xos bo‘lib, sintez parametrlari harorat, ishqoriy muhit va kristallanish vaqti — optimal tanlanganini bildiradi. Kristallar qirralarining aniq va keskin bo‘lishi ularning bitta

ISSN 3030-3907

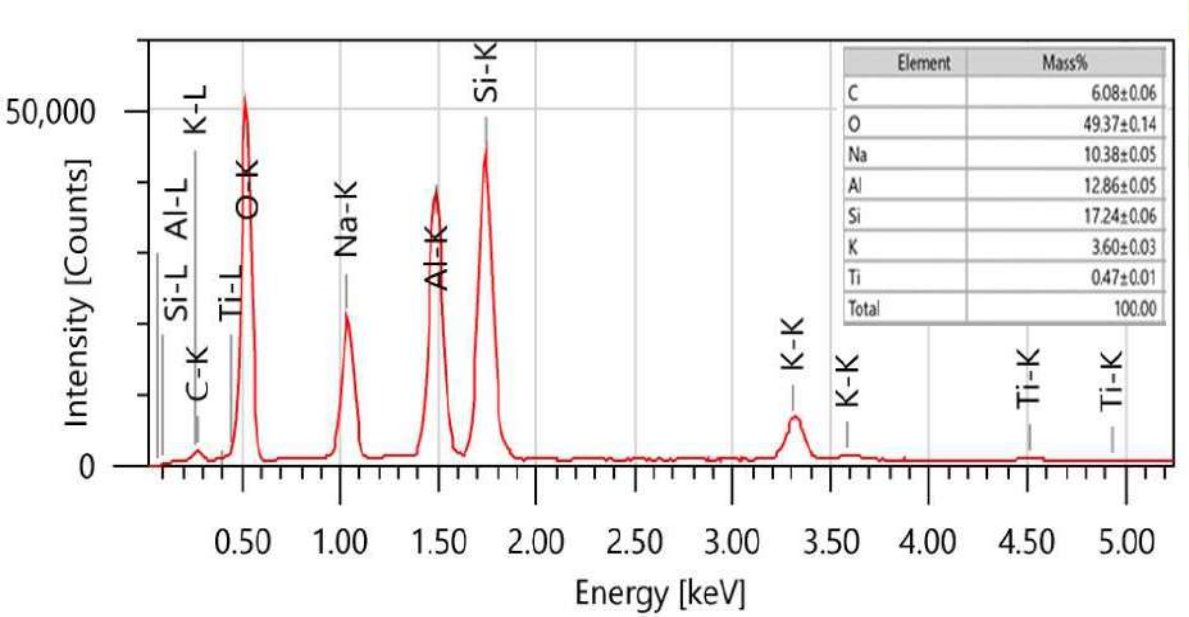
kristall fazasi ustun ekanini ko‘rsatadi. Seolitning SEM tahlilida amorf fazalar yoki ikkilamchi qo‘shimcha aralashmalar deyarli yo‘qligi sintez qilingan materialning yuqori kristallik darajasini tasdiqlaydi. Yuqori kristallik seolitning adsorbsiya, kataliz va ion-almashinish kabi amaliy sohalarda qo‘llash samaradorligini oshiradi. Yuqori kristallik xususiyati g‘ovaklar tartibi va fazoviy barqarorlik bilan chambarchas bog‘liqdir.



3-rasm. Sintez qilingan KA (A) va Linda KA seolitlarining skanerlovchi elektron mikroskopiya tasviri.

SEM tasvirlari asosidagi natijalar bo‘yicha kristallar deyarli bir xil taqsimotga ega ekanligi, kristallarning o‘rtacha diametri taxminan 2 mkm deb baholandi. Kichik o‘lcham taqsimoti seolitning yadrolanish jarayonidan dalolat beradi va yakuniy mahsulotning fizik-kimyoviy xossalari barqarorligini ta’minlaydi. Shu bilan birga, bunday bir xil zarracha o‘lchami materialning zich joylashuvini va massaning tashilish tezligini yaxshilaydi, bu esa adsorbsiya va kataliz jarayonlari uchun muhimdir [9].

ISSN 3030-3907



4-rasm. Sintetik KA seolitining elementar tarkibi.

Sintez qilingan KA seolitining kimyoviy tarkibi SEM-EDS usuli yordamida aniqlanib, natijalar 4-rasmda keltirilgan. Miqdoriy tahlil quyidagi elementar tarkibni ko‘rsatdi (massa % hisobida): O — 49,37%, Na — 10,38%, Al — 12,86%, Si — 17,24%, K — 3,60%, Ti — 0,47%. Kislorodning yuqori miqdori materialning asosiy alyumosilikat karkas (SiO_4 va AlO_4 tetraedr) birliklari, natriy miqdori esa LTA seolit strukturasi uchun zarur bo‘lgan zaryadni muvozanatlashtiruvchi kationlardan tuzilganligini tasdiqlaydi. Elementar tahlil ma’lumotlariga ko‘ra Si/Al molyar nisbati taxminan 1,24 ga teng bo‘lib, bu LTA tipidagi seolitlar uchun nazariy qiymatga yaqin hisoblanadi.

XULOSA VA TAKLIFLAR Olingan mahsulotlarning kristall tuzilmasini (XRD) tahlil, morfologiyasi va kimyoviy tahlilini spektroskopik hamda skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) va EDS yordamida tahlil o‘tkazilib tegishli xulosalar olindi. SEM va EDS tahlillari natijalari sintez qilingan KA seolitining yuqori tuzilma yaxlitligi, kimyoviy bir xilligi va fazaviy tozaligini tasdiqlaydi. Gidrotermal sintez usulining yuqori samaradorligini mazkur ma’lumotlar tasdiqlaydi. Bu usul orqali olingan seolitlar gaz ajratish, katalitik reaksiyalar va oqava suvlarni tozalash kabi sanoat jarayonlarida qo‘llash mumkin bo‘ladi. Mazkur tadqiqot sintezida KA seoliti arzon, samarali va sanoat miqyosida qo‘llashga yaroqli usulda olingan. Sintez jarayoni parametrlarini to‘g‘ri tanlash amorf alyumosilikat qo‘shimchalarini hosil bo‘lishini kamaytiradi va kristall mahsulotning tozaligi hamda umumiy sifatini sezilarli oshiradi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR.

1. M. Ghasemi, A. M. Rashidi, H. Fazlollahi, S. Mohammadi, "Synthesis of Zeolite 4A from Natural Kaolin for Adsorption of Heavy Metals," Microporous and

ISSN 3030-3907

Mesoporous Materials 295 (2020) 109953.
2. I. H. Farag, "Simulation of Synthetic Zeolites-S4A and 5A Manufacturing for Green Processing," Eng. Sci. Technol. 2 (2012) 188-195.
3. V. C. Eluwa, E. O. Ofoegbu, "Hydrothermal Synthesis of Zeolite A from Aloji Kaolin: Characterization and Performance Evaluation," Journal of Materials Science Research and Reviews 18 (2024) 55-65.
4. W. R. Lim, "Na-A Zeolite Synthesis from Kaolinite by Two-Step Hydrothermal Method," Ceramics International 47 (2021) 19836-19844.
5. A. Abubakar, "Hydrothermal Synthesis and Characterization of Zeolite A from Kaolinitic Clay," Nanochemistry Research 8 (2023) 89-101.
6. N. Gougazeh, M. Buhl, "Synthesis and Characterization of Zeolite A by Hydrothermal Transformation of Natural Jordanian Kaolin," Clay Minerals 55 (2020) 150-162.
7. P. Wang, J. Liu, R. Zhang, "Hydrothermal Synthesis of Zeolite 4A from Low-Grade Kaolin and its Adsorptive Properties," Applied Clay Science 170 (2019) 40-47.
8. M. C. Hernandez, L. M. Contreras, "Effect of NaOH Concentration on Hydrothermal Synthesis of Zeolite A from Kaolin," Journal of the European Ceramic Society 42 (2022) 3570-3578.
9. K. J. Singh, "Conversion of Kaolin to Zeolite A: Kinetics and Phase Transformation Studies," 280 (2022) 125802.

ISSN 3030-3907