UDK: 553.614

SINTETIK SEOLITLAR OLISH USULINI TAKOMILLASHTIRISH

Aripova Madina
Samarqand Davlat Veterinariya Meditsinasi, chorvachilik va biotexnologiyalar Universiteti o‘qituvchisi
https://orcid.org/0009-0007-5574-7899
E-mail: madina3429149@gmail.com
Tel: (99)2448959
Aminov Zayir
Samarqand Davlat Veterinariya Meditsinasi, chorvachilik va biotexnologiyalar Universiteti k.f.n. dotsent
https://orcid.org/0009-0008-5170-547X
E-mail: aminovzair48@gmail.com
Tel: (97)6144554
Qodirov Orif
Mirzo Ulug‘bek nomidagi O‘zbekiston Milliy Univeristeti, farm.f.n
https://orcid.org/0009-0007-6337-958X
E-mail: oqsh@bk.ru

Annotatsiya. Mazkur ishda respublikamizda mavjud xom ashyo bazalari – granit va dala shpati namunalari, xususan, Samarqand viloyati Langar va Oxaliksoy hududlarida joylashgan konlardan olingan noruda materiallari asosida sintetik seolit sintez qilish imkoniyati ko‘rsatib o‘tildi. Dala shpati va granitlar asosida sintetik quyi modulli seolitlar sintezi uchun optimal sharoiti aniqlandi, bunda T = 80-90°C haroratda 6 soat davomida A tipdagi seolit sintez bo‘lganligi aniqlandi. T = 95-100°C haroratda 12 soat davomida X tipdagi seolit sintez qilindi.

Kalit so‘zlar: seolit-NaX, gidrotermal sintez, granit, dala shpati, optimal sharoit, katalizator, polimer, sorbent.

Аннотация. В данной работе показана возможность синтеза синтетического цеолита на основе сырьевой базы, имеющейся в нашей республике – образцов гранита и полевого шпата, в частности, нерудных материалов, полученных из месторождений, расположенных в Лангарском и Агаликсайском районах Самаркандской области. Определены оптимальные условия синтеза синтетических низкомодульных цеолитов на основе полевых шпатов и гранитов, при которых цеолит типа А синтезировался в течение 6 часов при температуре Т = 80-90°С. Синтез цеолита типа Х проводили при температуре Т = 95-100°С в течение 12 часов.

Ключевые слова: цеолит-NaX, гидротермальный синтез, гранит, полевой шпат, оптимальные условия, катализатор, полимер, сорбент.

ISSN 3030-3907

Abstract. This paper shows the possibility of synthesizing synthetic zeolite based on the raw material base available in our republic – granite and feldspar samples, in particular, non-metallic materials obtained from deposits located in the Langar and Okhaliksay districts of the Samarkand region. Optimum conditions for the synthesis of synthetic low-modulus zeolites based on feldspars and granites were determined, under which type A zeolite was synthesized within 6 hours at a temperature of T = 80-90 °C. Type X zeolite was synthesized at a temperature of T = 95-100 °C for 12 hours.

Key words: zeolite-NaX, hydrothermal synthesis, granite, feldspar, optimal conditions, catalyst, polymer, sorbent.

Kirish.

Ma’lumki, qatlamli silikatlar va seolitlar yangi innovatsion materiallar, xususan, tibbiy materiallar (dori tashuvchilar, enterosorbentlar, qo‘llash uchun materiallar) [1, 2], katalizator-tashuvchilar, sanoat va oqava suvlarni tozalash uchun sorbentlar [3], polimer nanokompozitlar uchun to‘ldiruvchilar [3, 4] kabi yangi innovatsion materiallarni yaratish uchun katta imkoniyatlarga ega.

O‘zbekistonda seolitlarnig tabiiy manbalari yetarli bo‘lmasdan, asosan tarqoq holda boshqa minerallar bilan birga uchraydi. Shu bilan birga respublikamiz neft-gaz sanoatida adsorbentlar, qurituvchilar sifatida qo‘llaniladigan seolitlarning umumiy hajmi yiliga bir necha yuz ming tonnani tashkil etib, hozirgi kunda bu ehtiyoj faqat import mahsulotlar hisobiga qondirilmoqda.

Tabiiy xom ashyo o‘rniga sintetik materiallardan foydalanish import o‘rnini bosish muammolarini hal qilish uchun yangi innovatsion materiallar va texnologiyalarni ishlab chiqish usullaridan biridir. Yo‘naltirilgan gidrotermik sintez ma'lum tuzilishga, morfologiyaga va ma'lum faza va kimyoviy tarkibga ega aluminosilikatlarni olish imkonini beradi. Sintez sharoitlarining bunday birikmalarning kristallanish tabiatiga ta'sirini maqsadli va tizimli o‘rganish va optimal texnologiyani ishlab chiqish zarurati mavjud.

Seolitlarning gidrotermik kristallanishiga bag‘ishlangan ko‘plab ishlarga qaramay, bir qator sintetik seolitlar hali ham keng qo‘llanilmaydi [5, 6]. Bu ko‘p jihatdan ularni sintez qilishning murakkabligi va ko‘p bosqichli texnologiyasi bilan bog‘liq. Ishda qo‘yilgan muammolar uchun eng qiziq bo‘lgan bir qator seolitlarning kristallanish jarayoniga gidrotermik sintez sharoitlarining ta’siri, ularni tayyorlash usullarini optimallashtirish uchun qo‘shimcha ma’lumotlar olish zarurati tug‘iladi.

Ushbu ilmiy ish qatlamli va ramka tuzilishga ega bo‘lgan, aniq kimyoviy tarkibi, tuzilishi hamda morfologiyasi bilan ajralib turuvchi g‘ovakli aluminosilikatlarning maqsadli sintezining fizik-kimyoviy asoslarini ishlab

ISSN 3030-3907

chiqishga yo‘naltirilgan. Shuningdek, ushbu materiallar asosida tibbiyot, ekologiya va kataliz sohalaridagi dolzarb muammolarni hal etishga xizmat qiluvchi yangi moddalarning yaratilish tamoyillarini ishlab chiqish ham tadqiqotning asosiy maqsadlaridan biridir.

Tajribaviy qism.

Seolit sintez usulini takomillashtirish. NaX tipidagi quyi modulli, barqaror nanozarrachali va klasterli seolit matritsalarni olish usulini optimallashtirish maqsadida kristallanish jarayonida Rho va Pau hosil bo‘lish kinetikasi o‘rganildi. Seolitlarni sintez qilish gidrotermal usulda issiqlik taqsimoti avtoklav hajmi bo‘yicha nazorat qilinadigan va sintez paytida aralashtirgichi mavjud reaktorlar yordamida amalga oshirildi.

Reagentlar nisbati: $1{,}8Na_2O{:}Al_2O_3{:}10SiO_2{:}100H_2O$ bo‘lgan boshlang‘ich gelni tayyorlash [7] ko‘rsatilgan usul bo‘yicha amalga oshirildi. Premex reaktor tizimi yordamida po‘lat avtoklavlarda gidrotermal sharoitda gellardan seolitlarning kristallanishiga gel eskirishi, harorat va issiqlik berish davomiyligi va aralashtirish tezligi ta'siri o‘rganildi.

Gelning eskirishi, harorati va davomiyligi, aralashtirish tezligining seolitning fazaviy tarkibiga ta'siri bo‘yicha tadqiqot o‘tkazildi, olingan tajriba ma'lumotlari 1-3-jadvallarda ko‘rsatilgan.

1-jadval.

Dastlabki gelning eskirishiga bosim ta'siri

Gel eskirishi, sutka	Harorat, ^0C	Bosim, atm.	Aralashtirish tezligi, ayl/min	Sintez davomiyligi, sutka	Olingan maxsulot
0	130	1,9	900	1	Leu
1	130	1,9	900	1	Leu
0	110	1,4	900	1	Rho+qo‘shimchalar
1	110	1,4	900	1	Rho

Sintez 80^0C dan 150^0C harorat oralig‘ida va 0,9 dan 4,0 atm. bo‘lgan bosimda, 0 dan 1100 aylan/min tezlikda doimiy aralashtirish bilan amalga oshirildi. Sintez vaqti 6 dan 132 soatgacha o‘rganildi. Isitish tezligi +/-0,1°C aniqlik bilan minutiga 2°C.

ISSN 3030-3907

2 – jadval.

Haroratning ta'siri va boshlang‘ich gelning gidrotermal sintez vaqti

Harorat, ^{0}C	Eskirish, sutka	Bosim, atm.	Aralashtirish tezligi, ayl/minut	Sintez davomiyligi, sutka	Olingan maxsulot
80	1	1,4	900	1	Rho + qo‘shimchalar
100	1	1,4	900	1	Rho
120	1	1,9	900	1	Leu
130	1	2,0	900	1	Leu
130	1	1,4	900	1	Rho
130	1	1,4	900	2	Rho
120	1	1,4	900	3	Leu
120	1	1,4	900	4	Leu

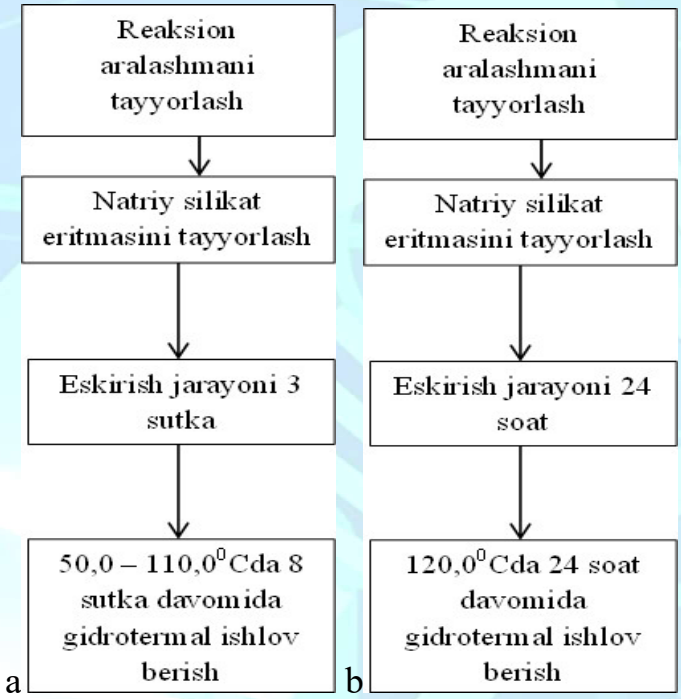
3-jadval.

Aralashtirish tezligining ta’siri

Harorat, ^{0}C	Eskirish, sutka	Bosim, atm	Aralashtirish tezligi, ayl/minut	Sintez davomiyligi, sutka	Olingan maxsulot
110	1	1,4	400	1	Rho
110	1	1,4	900	1	Rho
130	1	1,9	400	1	Rho+Leu
130	1	1,9	900	1	Leu

Ishlab chiqilgan texnika sintez vaqtini sezilarli darajada qisqartirishga imkon berdi, tayyorlash usullarini batafsil taqqoslash sxemasi 1-rasmda ko‘rsatilgan.

ISSN 3030-3907



1-rasm. Rho sintezi usullari solishtirish sxemasi

Taklif etilgan usulda Rho seolitida sintez vaqtini 7 kunga qisqartirish imkonini berdi, seolitni 8 kun o‘rniga 24 soatda olish mumkin.

Sintez 80°C dan 150°C gacha bo‘lgan harorat oralig‘ida va 0,8 dan 2 atm gacha bo‘lgan bosimda, 0 aylanish/min dan 1100 aylanish/min tezlikda doimiy aralashtirish bilan amalga oshirildi. Sintez vaqti 6 soatdan 132 soatgacha olib borilgan. Isitish tezligi +/- 0,1°C aniqlik bilan minutiga 2°C.

Premex Avalon reaktor tizimida Pau seolit kristallanishining vaqti va haroratining ta'siri bo‘yicha tajribalarning birinchi seriyasi. Eksperiment natijalari 4-5-jadvallarda keltirilgan. Eksperimental ma'lumotlar shuni ko‘rsatdiki, o‘zgartirilgan Pau seolitini tayyorlash protsedurasida gel qarishini oldini olish mumkin.

4-jadval.

1000 aylanish/minut aralashtirish tezligida boshlang‘ich gelni gidrotermik ishlov berishda kristallanish harorati va vaqtining mahsulotlarning fazaviy tarkibiga ta'siri

Harorat, ^{0}C	Bosim, atm	Sintez vaqti, soat						
		6	10	12	36	60	84	132
80	0,8	Af	Af	Af	Af	Af	Paul	Paul
100	1,3	Af	Af	Af	Paul	Paul	Paul	Paul
120	15	Af	Af	Paul	Paul	Paul	Paul	Paul
150	20	Paul+Bt	Paul	Paul	Paul	Paul	Paul	Paul

Af - amorf faza, Paul - paulingit strukturali seolit, Bt - betta seolit

ISSN 3030-3907

4-jadvaldagi malumotlar shuni ko‘rsatadiki, avtoklavning butun hajmi bo‘ylab issiqlik taqsimoti boshqariladigan kimyoviy reaktorlardan foydalanish va sintez paytida aralashtirish imkoniyati sintez vaqtini 22 kundan 10 soatgacha sezilarli darajada qisqartirishi mumkin. Shu bilan birga, sintez harorati 80ºC dan 150ºC gacha ko‘tarilishi va bosimning 0,08 MPa dan 2 MPa gacha oshishi sintez vaqtini 84 soatdan 10 soatgacha kamaytirishga imkon beradi. Haroratni saqlab turganda sintez vaqtining yanada qisqarishi kristallanish mahsulotlarida Pau seolitidan tashqari Beta seolitning tarkibida turli qo‘shimchalar fazasining paydo bo‘lishiga olib keladi. Shunday qilib, 150ºC da, 1000 aylanish/minut tezlikda aralashtirish bilan 12 soat ichida Pau tuzilishiga ega bir fazali mahsulot olinishi aniqlandi. Xuddi shu sintez sharoitida, lekin aralashtirmasdan, Pau va Beta aralashmasi olinadi. 180ºC da, Pau tuzilishiga ega bir fazali mahsulot kristallanadi.

5-jadvalda kristallanish mahsulotlarining fazaviy tarkibiga ± 5ºC oralig‘ida harorat aniqligi o‘zgarishi ta'siri ko‘rsatilgan.

5-jadval.

Dastlabki gellarning issiqlik bilan ishlov berish rejimining kristallanish mahsulotlarining fazaviy tarkibiga ta'siri

Harorat, ^{0}C	Sintez vaqti, soat	
	12	15
150±5	Af	Af
180±5	Af	Bt

Af - amorf faza, Bt - beta seolit

4 va 5-jadvallarda keltirilgan natijalarni taqqoslash issiqlik bilan ishlov berish jarayonida haroratning o‘zgarishi seolitlarning kristallanishiga sezilarli ta'sir ko‘rsatishi mumkinligini ko‘rsatadi. Shunday qilib, 4-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, 150ºC va 180ºC haroratlarda ±0,1ºC harorat aniqligi bilan issiqlik bilan ishlov berish paytida, Pau tuzilishli seolitni 12 soat ichida dastlabki gelni issiqlik bilan ishlov berish orqali olish mumkin. ±5ºC oralig‘ida harorat o‘zgarishi sharoitida bir xil tarkib Pau kristallanmaydi.

6-jadvalda aralashtirish tezligining kristallanish mahsulotlarining fazaviy tarkibiga ta'sirini o‘rganish natijalari keltirilgan. Bundan kelib chiqadiki, aralashtirish tezligi tanlangan kompozitsiyalar gellaridan seolitlarning kristallanishiga ta'sir qiladi va uni tartibga solish sintez jarayonini faollashtirishga imkon beradi.

ISSN 3030-3907

6-jadval.

Aralashtirish tezligining kristallanish mahsulotlarining fazaviy tarkibiga ta'siri

Harorat, ^{0}C	Sintez vaqti, soat	Aralashtirish tezligi, ayl/minut			
		0	50	500	1000
120	10	Af	Af	Af	Af
	12	Paul+Bt	Paul+Bt	Paul	Paul
150	10	Paul+Bt	Paul+Bt	Paul+Bt	Paul
	12	Paul	Paul	Paul	Paul

Af - amorf faza, Paul - paulingit strukturali seolit, Bt - beta seolit

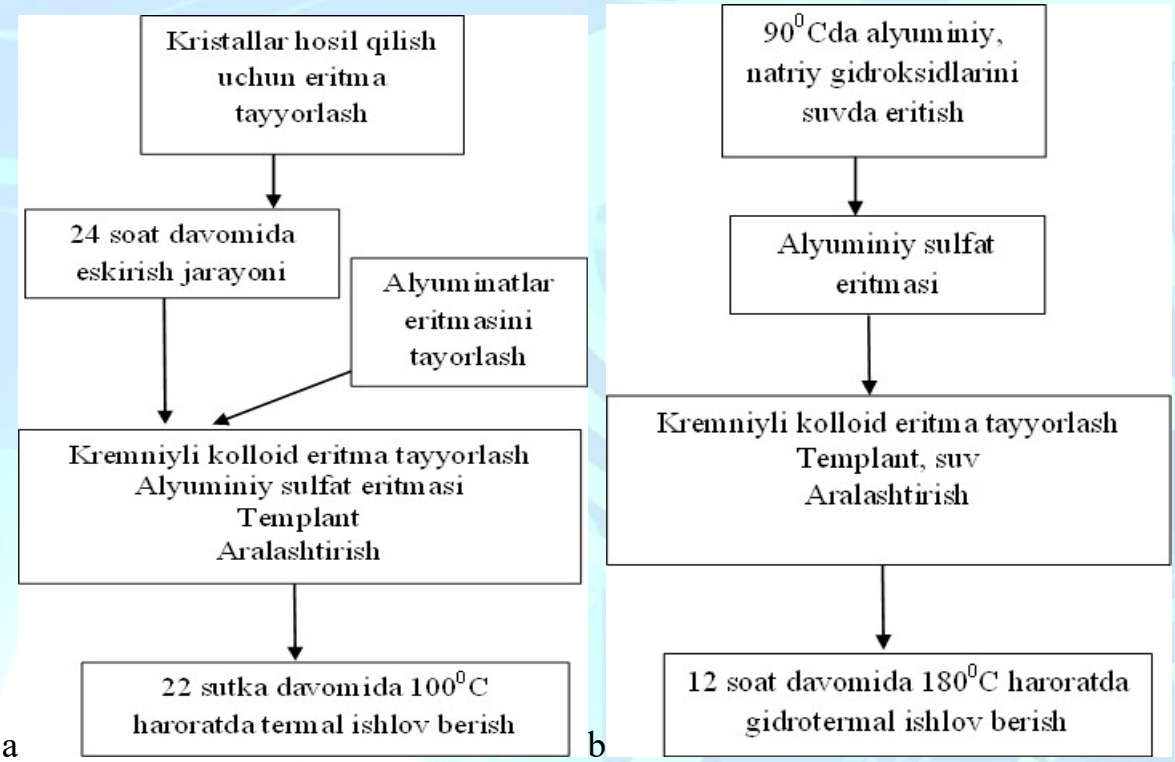
Paul seolitini olishning ma'lum usulini optimallashtirish mumkin, asosiy olish usullarini batafsil taqqoslash 2-rasmda ko‘rsatilgan.

Ma'lum bo‘lgan sintez usuli ko‘p bosqichli, uzoq va qimmat. Shaklning chap tomonida paulingitning analogini olish usulining diagrammasi, o‘ngda mualliflar tomonidan taklif qilingan usul.

Ushbu natijaga avtoklav bo‘ylab issiqlik taqsimoti boshqariladigan kimyoviy reaktorlardan foydalanish va sintez paytida aralashtirish imkoniyati orqali erishildi. Reaksiya harorati jarayon vaqtida termopara bilan nazorat qilinadi.

Reaksiya harorati stabilligi Huber CC-304B termostati yordamida ta’minlangan. Issiqlikning reaksion muxit bo‘yicha bir tekis taqsimlanishi ikkita isitish bloki bilan ta'minlandi. Ushbu qurilma ko‘ylagi orqali yog‘ aylanishi bilan isitiladigan po‘lat avtoklavlardan iborat. Avtoklav bosimi Swagelok raqamli bosim sensorlari tomonidan nazorat qilinadi. Reaktor tizimi magnit muftali aralashtirgich va IKA aralashtirgichi va elektron tezlikni regulyatori bilan jihozlangan. Hastelloy C276 nikel qotishmasidan tayyorlangan avtoklavning hajmi 60 ml ni tashkil etdi.

ISSN 3030-3907



2-rasm. Pau sintezi usullari solishtirish sxemasi

Seolit 20 soat ichida 135ºC haroratda olingan. Olishning ma'lum usulidan farqli o‘laroq gelni tayyorlash bosqichida xlorid kislotadan foydalanib, tavsiya etilgan usulda [7] da keltirilgan usul bo‘yicha seolit kislota ishlatmasdan sintez qilindi. Natijada dastlabki aralashma tarkibini optimallashtirishga muvaffaq bo‘lindi, sintez qilingan seolit sifati pasaymasdan Beta seolit ishlab chiqarishni soddalashtirish usuli taklif qilindi.

Olingan natijalar va ularning muhokamasi. Olib borilgan tajribalar natijalariga asosan bir fazali seolitlarni olish gidrotermal sintezning optimal parametrlari ishlab chiqildi, sanoat ishlab chiqarish xarajatlari kamaytiradi. Olingan maxsulotdagi kationlarning umumiy miqdori alangali fotometriya usulida aniqlandi va natijalar 7-jadvalda keltirilgan.

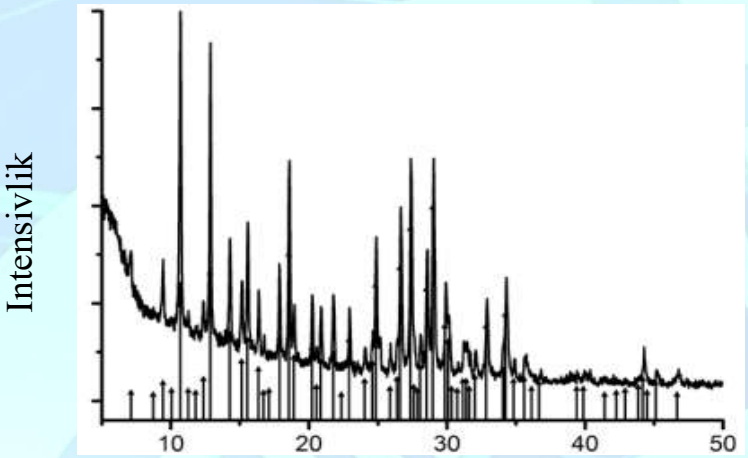
7-jadval.

Seolitlarning kimyoviy tahlili

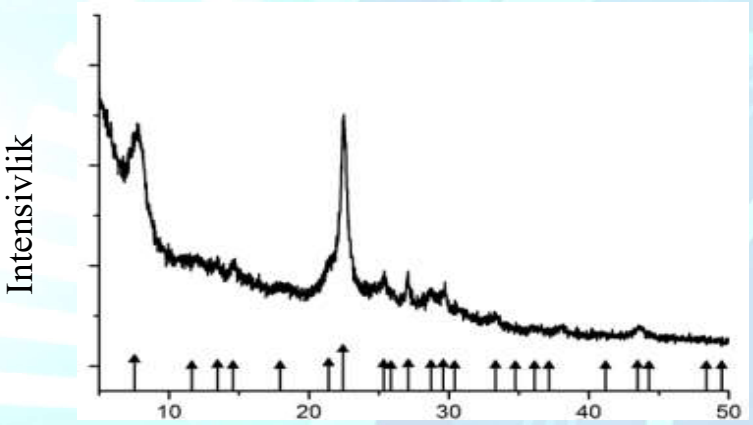
Namuna	Kimyoviy tarkib, massa %					
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Cs_2O	SiO_2/Al_2O_3
Beta	77,2	5,8	1,9	0,27	-	13,3
Pau	64,26	11,88	4,16	0,52	-	5,4
Rho	56,81	12,10	5,61	-	0,42	4,7

7-jadvaldagi ma’lumotlarga asosan Rho, Pau, Beta seolitlar kristallari kimyoviy formulalariga mos tarkiblar olinadi. Barcha namunalar rentgen nurlari diffraktsiya tahlili bilan o‘rganildi va natijalar 3-5-rasmlarda keltirilgan.

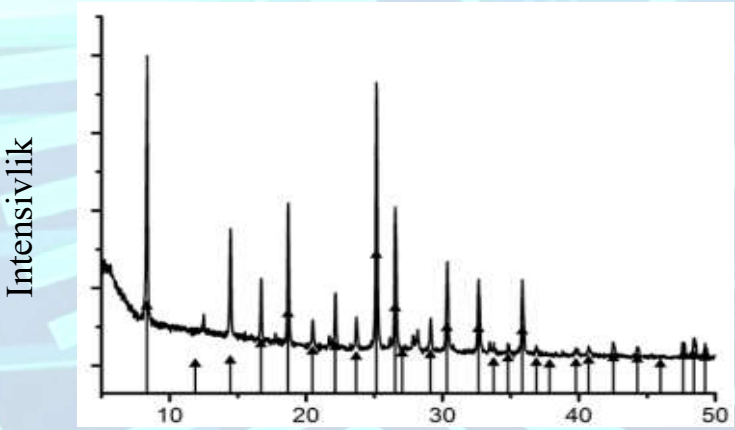
ISSN 3030-3907



3-rasm. Sintez qilingan Pau seoliti difraktogrammasi, standart Pau seolit diagrammasi uchburchak shtrix.



4- Sintez qilingan Beta seoliti difraktogrammasi, standart Beta seolit diagrammasi uchburchak shtrix.



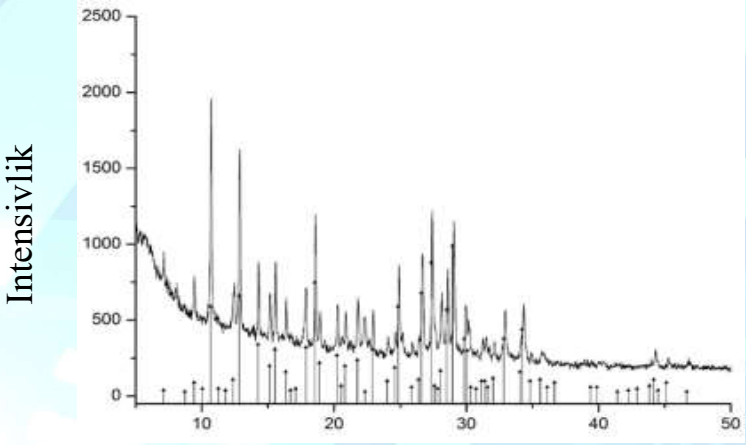
5- Sintez qilingan Rho seoliti difraktogrammasi, uchburchak shtrix diagramma standart Rho seolit.

3-5-rasmlardan kelib chiqadiki, Rho, Pau, Beta tuzilmalari bo‘lgan bir fazali namunalar olingan, bu xarakterli aks ettirish cho‘qqilarining holatidan dalolat beradi. Diffraktogramma cho‘qqilarining joylashuvi va intensivligi sintez qilingan seolit namunalarining yuqori faza tozaligi va kristalliligiga ega ekanligini ko‘rsatadi.

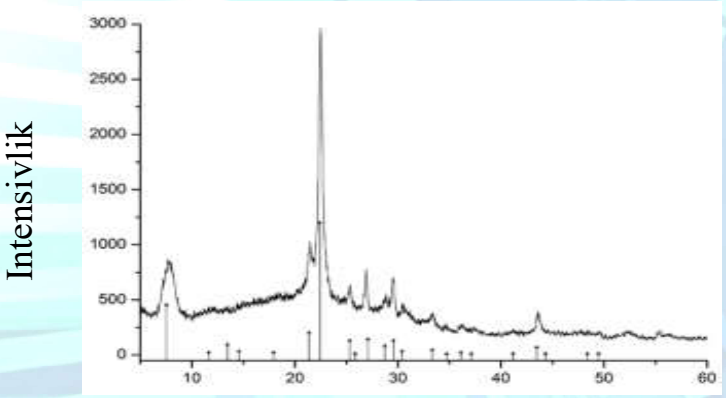
ISSN 3030-3907

Seolitlarning dekationizasiyalangan shakllarining rentgen fazali tahlili 6-8-rasmlarda ko‘rsatilgan.

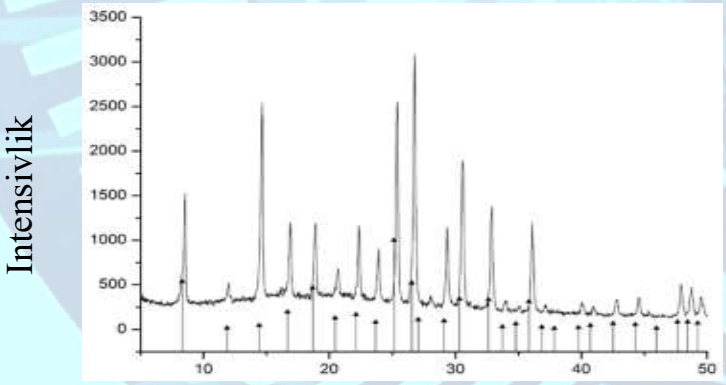
Rho, Pau, Beta seolitlari namunalarining dekationizatsiyadan oldin va keyin diffraktogrammalarini taqqoslash shuni ko‘rsatadiki, seolitlar sezilarli darajada dekationizasiyalangan taqdirda ham o‘zining kristall tuzilishini o‘zgartirmagan.



6-rasm. Sintez qilingan HPau seoliti difraktogrammasi, uchburchak shtrix diagramma standart Pau seolit.



7-rasm. Sintez qilingan HBeta seoliti difraktogrammasi, uchburchak shtrix diagramma standart Beta seolit.



8-rasm. Sintez qilingan HRho seoliti difraktogrammasi, uchburchak shtrix diagramma standart Rho seolit.

Dekationizasiyalangan namunalardagi ishqoriy kationlarning umumiy miqdori alangali fotometriya yordamida aniqlandi.

ISSN 3030-3907

8-jadval.

Seolitlarning dekationizasiyalangan shakllari kimyoviy tahlili

Namuna	Kimyoviy tarkib, massa %					
	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	Cs_2O	SiO_2/Al_2O_3
HBeta	71,38	8,84	0,3	0,21	-	8,1
HPau	66,13	13,74	0,1	-	0,87	4,8
HRho	78,84	9,26	0,05	0,42	-	8,5

7-8-jadval ma'lumotlarini tahlil qilganda, dekationizatsiya natijasida natriy va kaliy barcha seolitlarning tuzilishidan deyarli butunlay, seziy ionlari 90% ga chiqarilganligi aniqlandi. SiO_2/Al_2O_3 nisbati biroz pasaydi, ammo bu seolit ramkasining kuchli buzilishiga olib kelmadi, buni rentgen nurlari diffraksiyasi ma'lumotlari tasdiqlaydi.

Xulosalar

Respublikamizda mavjud xom ashyo bazalari – granit va dala shpati namunalari, ayniqsa Samarqand viloyati Langar va Oxaliksoy hududlarida joylashgan konlardan olingan noruda materiallari asosida sintetik seolit sintez qilish imkoniyati ko‘rsatib o‘tildi. Dala shpati va granitlar asosida sintetik quyi modulli seolitlar sintezi uchun optimal sharoiti aniqlandi, T = 80-90°C haroratda 6 soat davomida A tipdagi seolit sintez bo‘ladi, T = 95-100°C haroratda 12 soat davomida X tipdagi seolit sintez qilinadi, 130-140°C haroratda 16 soat davomida quritiladi.

Taklif etilgan usul bo‘yicha seolit namunalari sintez qilindi va barcha fizik-kimyoviy, hamda ekspluotatsion xususiyatlari o‘rganildi. Natijalar import seolit bilan birga olib borilganligi uchun solishtirma o‘xshashliklar ko‘rsatildi.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Kulikov L.A. and ect. Effect of Template Structure on the Seolite ZSM-12 Crystallization Process Characteristics // Petroleum Chemistry, 2019. 59, № Suppl. 1, c. C60-65.

2. Рахимов Р.С., Бадритдинова Ф.М., Кодиров О.Ш. Рентгенофазное исследование минералогического состава полевого шпата для получения цеолита на его основе //Universum: технические науки. – 2023. – №. 6-3 (111). – С. 53-56.

3. Цаплин Д.Е., Макеева Д.А., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Синтез цеолитов ZSM-12 с применением новых темплатов на основе солей этаноламинов. Журнал прикладной химии, 2018. Т91, № 12, с. 1729-1734.

4. Fischer R.X. Microporous and other Framework Materials with Seolite-Type Structures // Springer: Berlin.- 2006.-V. 14D. P.

ISSN 3030-3907

5. Арипова М.Х. и др. Получение синтетических цеолитов на основе местного сырья // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн. 2023. 11(113). URL:https://7universum.com/ru/nature/archive/item/16095.
6. Shamanaev I.V. and ect. Ni phosphide catalysts on Al_2O_3-seolite prepared by phosphidation for methyl palmitate hydroconversion // Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2024 г., том 100, № 1, с. 215-230.
7. Junliang Sun and ect. The ITQ-37 mesoporous chiral zeolite // Nature, 2009 Apr 30;458(7242):1154-7. doi: 10.1038/nature07957

ISSN 3030-3907