

ISSN 2091-5527

№ 2/2026

Ўзбекистон

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Ўзбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

УДК 661.183.6:666.3

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ CaA5 И NaX НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Кодиров О.Ш., Каттаев Н.Т., Нурманов С.Э., Бахридинона Л.А.

Национальный университет Узбекистана. e-mail: ntkattaev@gmail.com

Аннотация. Разработана технология синтеза цеолитов CaA5 (LTA) и NaX (FAU) на основе местного минерального сырья Республики Узбекистан (гранит, полевой шпат, бентонит, вторичный Al_2O_3). Гидротермальный синтез обеспечивает формирование фазово-чистых кристаллических структур с параметрами решётки 12,22 и 24,92 Å. Установлена нанокристаллическая морфология (50–150 нм) и иерархическая организация структуры с межзерновой пористостью около 12 %. Показана пригодность местного сырья в качестве источника кремния и алюминия для синтеза цеолитов типов А и X. Полученные результаты подтверждают возможность получения цеолитных материалов с контролируемой структурой на основе местных ресурсов.

Ключевые слова: цеолиты, NaX, CaA5, гидротермальный синтез, местное сырьё, алюмосиликаты, кристаллическая структура, морфология

1. Введение. Природный газ является одним из основных энергетических и химических ресурсов, определяющих развитие нефтегазохимической промышленности [1]. В Республике Узбекистан природный газ характеризуется высоким содержанием метана (89–94 %), что обеспечивает его высокую теплотворную способность и широкие возможности использования в энергетике и нефтехимии [2]. Одновременно присутствие примесей, таких как диоксид углерода (2–3 %), сероводород (от десятков до сотен ppm) и водяной пар, требует обязательной подготовки газа перед транспортировкой и переработкой [3].

Наличие CO_2 и H_2S приводит к снижению теплотворной способности газа, увеличению коррозионной активности среды и ухудшению эксплуатационных характеристик оборудования. Водяной пар способствует образованию гидратов и может вызывать нарушения в работе технологических систем. В связи с этим процессы осушки и очистки природного газа являются неотъемлемой частью современных газоперерабатывающих технологий.

Одним из наиболее эффективных классов материалов для решения данных задач являются цеолиты – кристаллические алюмосиликаты с регулярной микропористой структурой [4]. Благодаря строго определённым размерам пор и развитой системе каналов цеолиты способны осуществлять селективное разделение молекул, что делает их востребованными в процессах осушки, удаления кислых газов и разделения углеводородов [5].

Несмотря на наличие в Узбекистане значительных запасов минерального сырья, включая граниты, полевые шпаты и бентониты, промышленное производство цеолитов в стране

отсутствует. Это обуславливает зависимость от импортных адсорбентов и увеличивает стоимость процессов подготовки природного газа. В то же время использование местных ресурсов и вторичных материалов, таких как отработанный глинозём, открывает перспективы создания экономически эффективной технологии синтеза цеолитов [6–8].

Целью настоящей работы является разработка технологии синтеза цеолитов типов CaA5 (LTA) и NaX (FAU) на основе местного минерального сырья Республики Узбекистан и исследование их структурных, морфологических и физико-химических свойств для оценки возможности применения в процессах подготовки природного газа.

2. Материалы и методы. В качестве исходного сырья для синтеза цеолитов использовались местные минеральные ресурсы Республики Узбекистан: гранит месторождения «Лангар», полевой шпат Самаркандского региона, бентонит месторождения «Азкомар» и вторичный оксид алюминия (Al_2O_3), полученный после использования в нефтехимических процессах. Химический и минералогический состав сырья определяли методами рентгено-флуоресцентного анализа (XRF) и рентгеновской дифракции (XRD).

Подготовка сырья включала измельчение и классификацию, а также кислотную модификацию бентонита. Для этого материал диспергировали в воде (гидромодуль 1:10), обрабатывали раствором соляной кислоты, затем промывали до нейтрального значения pH, фильтровали и высушивали. Вторичный оксид алюминия подвергали прокаливанию при температуре 960 °С с последующим измельчением.

Синтез цеолитов типов CaA5 (LTA) и NaX (FAU) осуществлялся гидротермальным методом через стадию образования алюмосиликатного геля. Кристаллизацию проводили в автоклавах с тефлоновым вкладышем при температуре 80–90 °С в течение 6 ч (цеолит А) и 95–100 °С в течение 12 ч (цеолит Х). После синтеза продукт отделяли фильтрацией, промывали, смешивали со связующим (бентонит), формовали, сушили при 130–140 °С и прокачивали для стабилизации структуры.

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры определяли методом рентгенофазового анализа (XRD) на дифрактометре типа Rigaku MiniFlex (Япония) с излучением Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Морфологию и размеры частиц исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с использованием микроскопа JEOL (Япония).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Химический и минералогический состав исходного сырья

Химический и минералогический состав исходного сырья является определяющим фактором, влияющим на механизм формирования цеолитных структур, кинетику кристаллизации и фазовую чистоту конечного продукта. Проведённый анализ лангарского гранита показал, что он относится к высококремнезёмным алюмосиликатным материалам с содержанием SiO₂ на уровне 71–74 % и Al₂O₃ – 11–13 %. Такое соотношение компонентов является близким к оптимальному для синтеза цеолитов типов А и Х, в которых отношение Si/Al играет ключевую роль в формировании каркасной структуры.

Таблица 1
Химический состав гранита (%)

Компонент	Белый	Жёлтый	Красный
SiO ₂	73,8	71,5	72,8
Al ₂ O ₃	11,6	12,6	12,8
Na ₂ O	5,11	5,81	6,71
K ₂ O	7,35	5,36	5,94

Высокое содержание кремнезёма обеспечивает формирование пространственного каркаса цеолита, тогда как присутствие алюминия определяет заряд каркаса и необходимость его компенсации катионами щелочных металлов. При этом наличие оксидов натрия и калия (Na₂O, K₂O) играет дополнительную роль в формировании щелочной среды синтеза и может способствовать активации алюмосиликатной матрицы.

Минералогический анализ показал, что гранит состоит преимущественно из кварца,

полевого шпата и альбита, содержание которых варьируется в пределах 23–38 %.

Таблица 2

Минералогический состав гранита

Минерал	Содержание (%)
Кварц	32–38
Полевой шпат	23–30
Альбит	24–32
Мусковит	4–9
Хлорит	0,5–2

Кварц выступает основным источником кремния, однако его высокая термодинамическая устойчивость требует активации в щелочной среде для вовлечения в процесс синтеза. В отличие от кварца, полевой шпат и альбит обладают более высокой реакционной способностью и играют ключевую роль в формировании алюмосиликатного геля, являющегося предшественником цеолитной структуры.

Присутствие вторичных минералов, таких как мусковит и хлорит, оказывает неоднозначное влияние на процесс синтеза. С одной стороны, они могут служить дополнительным источником алюминия, с другой – их слоистая структура и низкая реакционная способность могут замедлять процесс кристаллизации и способствовать образованию дефектов структуры. Особенно это характерно для образцов с повышенным содержанием мусковита (до 9,2 %), что наблюдается в красном граните.

Сравнительный анализ различных типов гранита позволяет выделить белый гранит как наиболее предпочтительное сырьё. Он характеризуется:

максимальным содержанием кварца (до 38,1 %),

высоким содержанием альбита (до 28,7 %), минимальной долей примесей (мусковит ~4,6 %, хлорит ~0,5 %).

Такое сочетание параметров обеспечивает более однородный химический состав и снижает вероятность образования побочных фаз в процессе синтеза.

Дополнительным фактором, влияющим на эффективность синтеза, является использование полевого шпата Самаркандского региона, характеризующегося отношением Si/Al \approx 4,96. Данное значение указывает на возможность варьирования состава реакционной системы и получения цеолитов с различным модулем, что расширяет технологические возможности процесса.

Таким образом, проведённый анализ показывает, что местное минеральное сырьё обладает необходимым химическим и фазовым

составом для синтеза цеолитов типов А и X. При этом наибольшую технологическую ценность представляет сырьё с минимальным содержанием примесей и повышенной реакционной способностью алюмосиликатных фаз, что обеспечивает формирование фазово-чистых цеолитных структур.

3.2. Формирование кристаллической структуры и фазовая идентификация цеолитов

Формирование цеолитных структур при гидротермальном синтезе определяется составом реакционной системы и условиями

кристаллизации. В исследуемой системе образование цеолитов CaA5 (LTA) и NaX (FAU) протекает через стадию аморфного алюмосиликатного геля с последующей его кристаллизацией в упорядоченный каркас.

Рентгенофазовый анализ показал формирование фазово-чистых цеолитных структур без примесей вторичных фаз (рис.1). Это указывает на корректно подобранные условия синтеза и направленный характер кристаллизации.

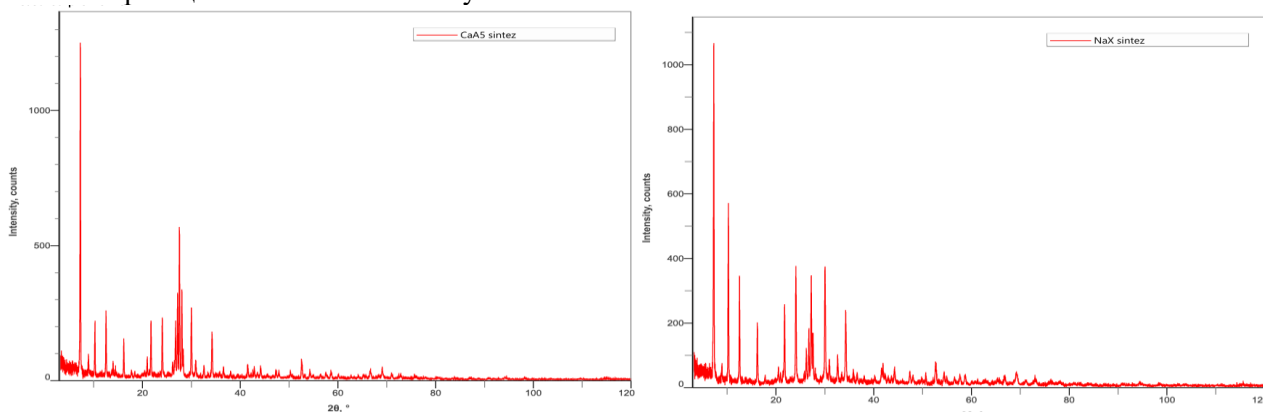


Рис. 1. Рентгеновские диффрактограммы синтезированных цеолитов CaA5 (а) и NaX (б).

Для цеолита CaA5 характерны интенсивные рефлексы в области малых углов ($2\theta \approx 7,27^\circ, 10,26^\circ, 12,52^\circ$), соответствующие структуре LTA. Данная структура формируется на основе двойных четырёхчленных колец (D4R) и характеризуется относительно узкими порами ($\sim 4\text{Å}$). Цеолит NaX демонстрирует типичный набор дифракционных максимумов структуры FAU, включая наиболее интенсивный пик при $2\theta \approx 7,27^\circ$ и последующие рефлексы при $10,25^\circ, 12,52^\circ$ и $16,16^\circ$. Структура FAU построена из двойных шестичленных колец (D6R) и характеризуется более крупными каналами ($\sim 7,4\text{Å}$).

Таблица 3

Основные структурные параметры цеолитов

Цеолит	Структура	Параметр решётки a (Å)	Размер кристаллитов
CaA5	LTA	$12,22 \pm 0,05$	50–85 нм
NaX	FAU	$24,92 \pm 0,05$	40–90 нм

Расчитанные параметры элементарной ячейки (12,22 и 24,92 Å) соответствуют литературным данным для структур LTA и FAU, что подтверждает формирование заданной топологии каркаса и соответствует литературным данным для структур LTA и FAU [4, 9]. Узкие и симметричные дифракционные пики свидетельствуют о высокой степени кристалличности, а расчёты по уравнению Шеррера показывают, что размеры кристаллитов находятся в нанодиапазоне (40–90 нм).

Нанокристаллический характер структуры имеет принципиальное значение, поскольку уменьшение размеров кристаллитов приводит к сокращению диффузионных путей и повышению скорости массопереноса. Различие в топологии каркаса (LTA и FAU) определяет различие в размерах пор и, соответственно, функциональные свойства материалов.

Таким образом, синтезированные цеолиты характеризуются фазовой чистотой, высокой кристалличностью и контролируемой кристаллохимической структурой, что создаёт основу для их дальнейшего применения.

3.3. Морфология и размерно-структурные характеристики цеолитов

Морфологические характеристики синтезированных цеолитов являются ключевым фактором, определяющим их транспортные и адсорбционные свойства. Анализ СЭМ-изображений показал, что материал обладает выраженной иерархической организацией, включающей несколько уровней структурирования: первичные нанокристаллы, их агрегацию в микрокластеры и формирование более крупных агрегатов.

Количественная обработка изображений с использованием методов цифровой морфометрии позволила установить основные параметры распределения размеров частиц.

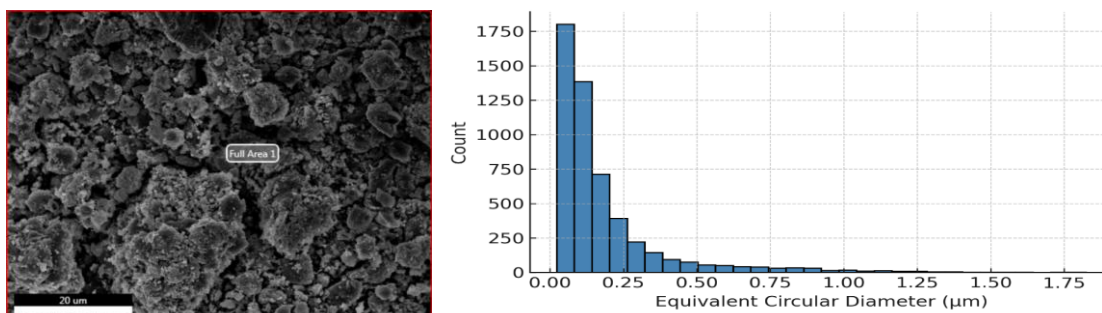


Рис.2. СЭМ-изображение (а) и гистограмма распределения размеров частиц (б) цеолита NaX.

Таблица 4

Параметры распределения размеров частиц

Параметр	Значение
Средний размер	0,092–0,179 мкм
Медианный размер	0,058–0,113 мкм
Диапазон (p10–p90)	0,032–0,390 мкм
Максимальный размер	до 2,0 мкм

Полученные данные свидетельствуют о том, что основная масса частиц находится в субмикронном диапазоне, при этом медианные значения существенно ниже средних. Это указывает на асимметричный характер распределения и наличие небольшого количества более крупных агрегатов, формирующих «хвост» распределения. Подобная структура типична для гидротермально синтезированных цеолитов и отражает стадию агрегации первичных кристаллитов.

Особое значение имеет межзерновая пористость, величина которой составляет около 11,5–12,8 %. Данная пористость формируется за счёт неплотной упаковки агрегатов и наличия межчастичных пустот, выполняющих роль транспортных каналов. В отличие от внутрикристаллической микропористости, обусловленной структурой цеолита, межзерновая пористость обеспечивает ускоренный перенос молекул к активным центрам, что является типичной особенностью гидротермально синтезированных цеолитов [5,10].

Таким образом, морфология синтезированных цеолитов характеризуется сочетанием нанокристаллической структуры и развитой иерархической организации. Такое структурное строение является благоприятным с точки зрения процессов массопереноса и может способствовать повышению эффективности применения данных материалов в процессах подготовки природного газа.

3.4. Химический состав и природа активных центров. Химический состав синтезированных цеолитов определяет их кристаллохимические особенности и формирование активных центров. По данным энергодисперсионного анализа отношение Si/Al

для цеолита NaX составляет около 1,01, что соответствует цеолитам структурного типа FAU и свидетельствует о высокой степени замещения кремния алюминием в каркасе.

Такое соотношение обуславливает значительную плотность отрицательного заряда алюмосиликатного каркаса, компенсируемого катионами натрия. С учётом атомных долей (Si ≈ 15,75 ат.%, Al ≈ 15,63 ат.%, Na ≈ 9,00 ат.%) можно говорить о высокой концентрации компенсирующих катионов и, соответственно, активных центров. Это формирует выраженное электростатическое поле в порах и определяет характер взаимодействия материала с молекулами.

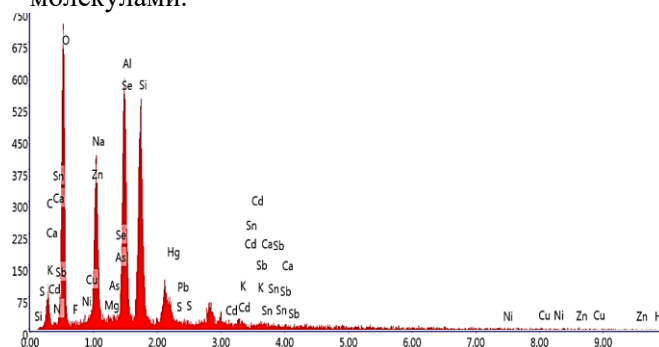


Рис.3. Энергодисперсионный рентгеновский спектр (EDS) цеолита NaX

Низкое значение отношения Si/Al (~1) характерно для цеолитов типа X и связано с высокой долей алюминия в каркасе, что приводит к увеличению катионообменной ёмкости и усилению гидрофильных свойств. Полярный характер поверхности обусловлен наличием катионов Na⁺ и кислородных атомов каркаса, что способствует взаимодействию с полярными молекулами.

Отмеченные отклонения количественных значений отдельных элементов (в частности Na и O) связаны с особенностями метода EDS и не влияют на качественную интерпретацию состава.

Таким образом, полученные данные подтверждают формирование цеолита NaX с низким модулем Si/Al, высокой плотностью активных центров и выраженной полярностью внутренней поверхности, что определяет его физико-химические свойства.

Касимова М.Н., Негматова К.С. Опытнo-производственные испытания созданных композиционных материалов при крашении текстильных хлопчатобумажных материалов в производственных условиях ...	107
Жуманов Ю.К., Эминов А.М., Кадирова З.Р., Эминов А.А. Перспективы применение отработанного катализатора НИАП-1205 в составе керамического пигмента	110
Азимова М.Х., Асамадинова У.Б., Элмурадов Аббосжон Х., Юлдашов Д.Я. Роль и значение алюмосиликатных и органо-минеральных наполнителей в составе эластомерных композиций	115
Кодиров О.Ш., Каттаев Н.Т., Нурманов С.Э., Бахридинова Л.А. Синтез, структурные и физико-химические свойства цеолитов CaA5 и NaX на основе местного сырья для очистки природного газа	117
Джумакулов Т., Жумаев М.Н., Максудходжаева М.С. Переработка отработанных техногенных моторных масел	121
Тошпулатова Г.Р., Сайдуллаева К.А., Негматова М.И. Окисление молибденита (MoS ₂) азотной кислотой в присутствии серной кислоты	123
Ramazanov S.O., Arifova M.X. Yangi xomashyolar asosida klinker va portlandsement tarkiblarini tanlash	126
Ходжаева Д.Н., Рузиева Б.Ю., Негматов С.С., Абед Н.С. Исследование и определение огнестойких свойств композиционных древесно-пластиковых и древесноволокнистых плитных материалов с использованием минеральных антипиренов	130
Ortiqov Sh.Sh., Sharipov M.S., Radjabov O.I. Tabiiy tarkibli kompozitsion yog'och yelimlarning fizik-kimyoviy va texnologik xossalari	133
Хомитова Г.З., Амонова М.М. Сапропелни механик фаоллаштиришнинг сорбцион хусусиятларига таъсири ва уни оқова сувларни тозалашдаги ўрни	136
Buryanov A., Lukyanova N., Talipov N. Effective filling mixtures based on synthetic anhydrite	138
Раззоқов Х.Қ., Амонов М.Р., Тўхтаев С.А. Сапропель асосидаги сорбентлар билан металлургия саноат оқова сувларини тозалаш	141
5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов	
Исмаилова Н.А., Сидиков А.С. Использование органических соединений в качестве добавок к эмали ЭП-750 для защиты металлических конструкций, сооружений и оборудования бурильных установок	145
Sadullayeva G.B., Ibragimova M.R., Xudoyberdiyeva D.A., Pirimova M.A., Jo'rayev A.Sh. Mis atsetating izonikotinamid bilan yangi koordinatsion birikmasining sintezi va fizik-kimyoviy tahlili	147
Norqobilov A.E., Adilov R.I., Ayxodjayev B.B., Yo'ldoshev S.B. Kulrang past molekulari polietilen ranglanishining infraqizil spektroskopiya asosida tahlili va bentonit adsorbsiyasining roli	150
Ochilov Sh.E., Yusufov M.S., Bobonazarova S.H., Bo'riyeva D.M., Abdushukurov A.K., Matchanov A.D. 2-xlor-N-(3-xlor fenil)atsetamidning 5-ftoruratsil bilan reaksiyasini olib borish va olingan mahsulotning biologikfaolligini saraton hujayralarida o'rganish	153
Норхуджаев Ф.Р., Мухамедов А.А., Маматкулов Р.Ш. Использование ковочного тепла для термической обработки доэвтектонидных сталей	157
Ахмадалиев Ш.Ш. Толали композитлардан ташкил топган элементларни пресслаш	160
Очилов Э.А., Хамдамова Ч.Х., Сайфиева П.О., Бекпулатов Х.О., Камолов Т.О. Комплексный анализ элементного и фазового состава неорганических компонентов энергетических углей и золошлаковых отходов теплоэнергетики	161
Po'latova M.N., Xushvaqto'v S.Y., Bekchanov D.J., Muxamediev M.G. Amino va karboksil guruh tutgan ion almashinuvchi material sintezi	164
Касимова М.Н., Негматова К.С., Икрамова М.Э., Бабаджанова М.А., Лапасова Ф.А. Исследование свойств красящих композиций на основе солей поливалентных металлов, применяемых в процессе крашения шерстяных волокон	168
Нурназарова Г.У., Тухтаев Ф.С., Негматова К.С., Эшпулатова Н.Ш., Рахматуллаева С.О. Исследование молекулярных и структурных характеристик композиционных сорбентов методом ИК-спектроскопии	169