QO‘QON DAVLAT PEDAGOGIKA INSTITUTI ILMIY XABARLARI
(2026-yil 10-son)
TABIIY FANLAR
NATURAL SCIENCES
https://doi.org/10.70728/a.series.tab.v08.i10.065

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА НАТРИЕВОМ ЦЕОЛИТЕ, СИНТЕЗИРОВАННОМ ИЗ АНГРЕНСКОГО КАОЛИНА

Турабов Баходир Аликул угли
Ассистент, Андижанский государственный технический институт,
Республика Узбекистан, г. Андижан
bahodir01011992.@gmail.com
Абдурахмонов Элдор Баратович
д-р хим. наук,
Термезский государственный педагогический институт
Республика Узбекистан, г. Термез
eldor011085@gmail.com

Аннотация. Цель работы - установить термодинамические закономерности адсорбции паров воды на натриевом цеолите, полученном гидротермальным синтезом из очищенного ангренского каолина, и оценить его пригодность в качестве осушителя. Каолин очищали последовательной обработкой растворами серной (2 %) и щавелевой (10 %) кислот и гидроксида натрия (3 %), переводили в метакаолин и кристаллизовали совместно с жидким стеклом при 160 °C. Морфологию и элементный состав продукта определяли методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии; изотерму, дифференциальные теплоты и время установления. Мольное отношение Si/Al в продукте равно 1,25, Na/Al - 0,90. Начальная дифференциальная теплота адсорбции воды составляет 117 кДж/моль и ступенчато снижается до теплоты конденсации (43,5 кДж/моль) при 5,6 ммоль/г; в интервале 2,0–2,9 ммоль/г теплота постоянна (68-70 кДж/моль). Изотерма описана трёхчленным уравнением теории объёмного заполнения микропор со средним отклонением 7 %.

Annotatsiya. Ushbu tadqiqotning maqsadi tozalangan Angren kaolinidan gidrotermal sintez orqali olingan natriy zeolitda suv bug‘ining adsorbsiyasining termodinamik xususiyatlarini aniqlash va uning adsorbsiya xususiyatini baholash edi. Kaolin metakaolinga aylantirilgan sulfat (2%), oksalat (10%) va natriy gidroksid (3%) eritmalari bilan ketma-ket ishlov berish orqali tozalandi va 160°C da suyuq shisha bilan birga kristallandi. Mahsulotning morfologiyasi va elementar tarkibi skanerlash elektron mikroskopi va energiya dispersiyasi spektroskopiyasi yordamida aniqlandi. Mahsulotdagi Si/Al molyar nisbati 1,25 ni, Na/Al molyar nisbati esa 0,90 ni tashkil etdi. Suv adsorbsiyasining boshlang‘ich differentsial issiqligi 117 kJ/mol ni tashkil qiladi va 5,6 mmol/g da kondensatsiya issiqligiga

(43,5 kJ/mol) bosqichma-bosqich kamayadi; 2,0–2,9 mmol/g oralig‘ida issiqlik doimiy (68–70 kJ/mol). Izoterm o‘rtacha og‘ish 7% bo‘lgan mikrog'ovaklarning hajm bilan to‘ldirilishi nazariyasining uch muddatli tenglamasi bilan tavsiflanadi.

Abstract. The aim of the work is to establish the thermodynamic regularities of water vapour adsorption on a sodium zeolite obtained by hydrothermal synthesis from purified Angren kaolin and to assess its suitability as a desiccant. The kaolin was purified by successive treatment with sulphuric acid (2 %), oxalic acid (10 %) and sodium hydroxide solutions, converted to metakaolin and crystallised with liquid glass at 160 °C. The morphology and elemental composition of the product were determined by scanning electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy; the isotherm, differential heats and equilibration time were measured. The Si/Al molar ratio of the product is 1.25 and Na/Al is 0.90. The initial differential heat of water adsorption is 117 kJ/mol; it decreases stepwise to the heat of condensation (43.5 kJ/mol) at 5.6 mmol/g, with a plateau of 68–70 kJ/mol between 2.0 and 2.9 mmol/g. The isotherm is described by a three-term equation of the theory of volume filling of micropores with a mean deviation of 7 %.

Ключевые слова: ангренский каолин, метакаолин, натриевый цеолит, адсорбция воды, дифференциальная теплота адсорбции, энтропия адсорбции, теория объёмного заполнения микропор.

Kalit so‘zlar: Angren kaolini, metakaolin, natriy seolit, suv adsorbsiyasi, adsorbsiyaning differentsial issiqligi, adsorbsiya entropiyasi, mikrog‘ovaklarni hajmli to‘ldirish nazariyasi.

Keywords: Angren kaolin, metakaolin, sodium zeolite, water adsorption, differential heat of adsorption, adsorption entropy, theory of volume filling of micropores.

Введение.Цеолитовые адсорбенты, применяемые на нефтеперерабатывающих и газохимических предприятиях Узбекистана для осушки и очистки технологических потоков, в основном импортируются. Между тем в республике имеются значительные запасы каолина – сырья, из которого после термической активации до метакаолина получают цеолиты с низким отношением Si/Al. Обзоры последних лет показывают, что переход от реактивов к природным алюмосиликатам и техногенным отходам позволяет заметно снизить стоимость синтеза, однако требует тщательной очистки сырья и контроля качества получаемого продукта [1]. Именно поэтому для каждого месторождения характеристики синтезированного материала приходится устанавливать экспериментально.

Для осушителя главным показателем служит не только ёмкость по воде, но и то, насколько прочно вода удерживается при малых парциальных давлениях. Низкокремнистые цеолиты с высокой плотностью катионов обладают наибольшим сродством к воде [2], причём среди однозарядных катионов наиболее благоприятную для адсорбции воды картину даёт Na^+. Изотерма адсорбции сама по себе не раскрывает, какие центры и в какой последовательности заполняются. Эту информацию даёт адсорбционная микрокалориметрия: зависимость

дифференциальной теплоты от величины адсорбции в сочетании с изотермой позволяет рассчитать энтропию и проследить состояние адсорбата по мере заполнения пор [3]. Ранее автором была разработана методика получения цеолитного сорбента из ангренского каолина [4], однако термодинамика взаимодействия полученного материала с водой оставалась неизученной.

Цель работы – установить термодинамические закономерности адсорбции паров воды на натриевом цеолите, синтезированном из ангренского каолина. Для этого решались следующие **задачи**: охарактеризовать морфологию и элементный состав продукта; измерить изотерму, дифференциальные теплоты и время установления равновесия при 303 К; описать изотерму уравнениями теории объёмного заполнения микропор (ТОЗМ) и рассчитать дифференциальную энтропию; сопоставить полученные характеристики с известными данными для промышленных натриевых цеолитов.

Материалы и методы

Сырьё и его подготовка. В качестве источника алюминия и кремния использован каолин Ангренского месторождения, химический состав которого приведён в таблице 1. Высокое содержание примесных оксидов делает очистку обязательной, так как железо, кальций и магний способствуют образованию побочных фаз при кристаллизации [5; 6]. Каолин последовательно обрабатывали 2 %-ным раствором H_2SO_4 и 10 %-ным раствором щавелевой кислоты, затем 3 %-ным раствором NaOH.

Таблица 1

Химический состав ангренского каолина до и после очистки, мас. %

Образец	SiO2	Al2O3	Na2O	Fe3O4	CaO	MgO	Прочие*
Исходный каолин	48,90	35,10	4,69	0,80	1,24	0,72	8,55
Очищенный каолин	54,60	38,40	5,50	0,10	–	–	1,40

* Для исходного каолина – сумма K_2O (0,28), TiO_2 (0,61), P_2O_5 (0,07) и неидентифицированных компонентов (7,59).

В результате очистки содержание оксида железа снизилось в 8 раз, а суммарная доля SiO_2 и Al_2O_3 возросла с 84,0 до 93,0 мас. %. Мольное отношение SiO_2/Al_2O_3 в очищенном каолине составляет 2,41. Очищенный каолин прокаливали при 550–650 °C до получения рентгеноаморфного метакаолина, обладающего высокой реакционной способностью в щелочной среде.

Синтез. Метакаолин и жидкое стекло смешивали в массовом соотношении 5:16, добавляли раствор NaOH и гомогенизировали до образования однородного геля с мольным отношением SiO_2/Al_2O_3 = 3. Гель помещали в политетрафторэтиленовый вкладыш герметичного автоклава и кристаллизовали при 160 °C в течение 48ч в условиях автогенного давления при вращении автоклава. Реакцию останавливали охлаждением автоклава в ледяной бане в течение 1ч. Продукт отмывали горячей водой с центрифугированием до нейтральной реакции промывных вод и сушили при 80 °C в

течение 16 ч. Для перевода в гомоионную Na-форму образец выдерживали в растворе $NaNO_3$ при 50 °C в течение 5ч, после чего повторно отмывали и сушили в тех же условиях. Выход сухого продукта за один синтез составлял 5-8г.

Методы исследования. Морфологию образца изучали на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO MA10 после напыления слоя золота толщиной около 5 нм; элементный состав определяли методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Фазовый состав устанавливали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6100.

Изотерму описывали многочленным уравнением ТОЗМ [7], в котором каждый член отвечает группе адсорбционных центров определённой энергии:

$a = \Sigma\, a_{0i} \cdot \exp[-(A/E_i)^{n-\{i}\}], \quad A = RT \cdot \ln(P_s/P)$, (1)

где a - величина адсорбции, ммоль/г; a_{0i} - предельная адсорбция в i-й подобласти, ммоль/г; E_i - характеристическая энергия, кДж/моль; n_i - показатель степени; A - дифференциальная мольная работа адсорбции, кДж/моль. Дифференциальную мольную энтропию адсорбции ΔS_d (стандартное состояние - жидкая вода) рассчитывали по уравнению Гиббса - Гельмгольца:

$\Delta S_d = (\Delta H - \Delta G)/T = [-(Q_d - \lambda) + A]/T$, (2)

где Q_d - дифференциальная теплота адсорбции, кДж/моль; T - температура, К.

Результаты и обсуждение

Морфология и состав. На микрофотографии (рис. 1) видны однородные частицы размером порядка 1-2 мкм, объединённые в агрегаты до 15-20 мкм; крупных посторонних включений не обнаружено. Результаты ЭДС-анализа (табл. 2) показывают, что продукт состоит из O, Si, Al и Na; других элементов в количествах выше предела обнаружения нет, что подтверждает эффективность предварительной очистки каолина. Мольное отношение Si/Al = 1,25 характерно для низкокремнистых цеолитов [8], а отношение Na/Al = 0,90 показывает, что заряд алюмокремнекислородного каркаса компенсирован преимущественно катионами натрия.

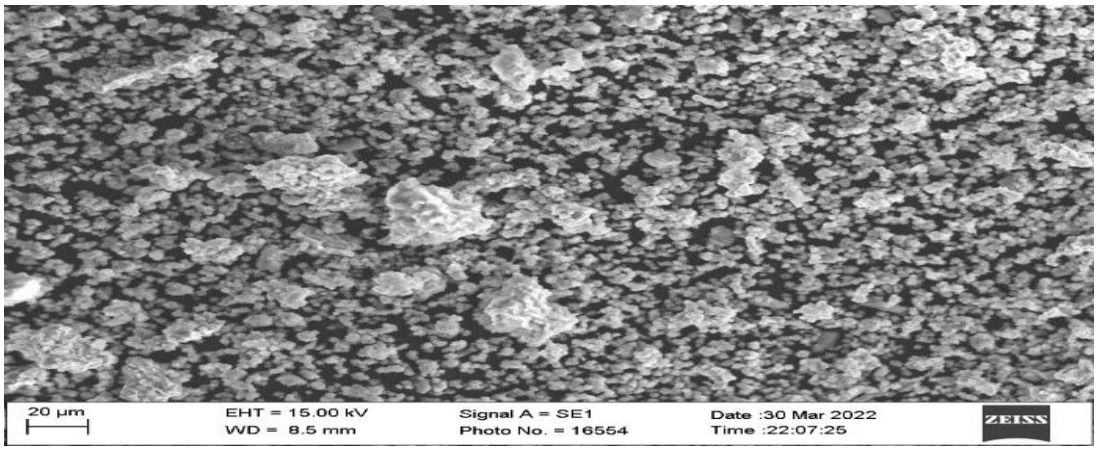


Рисунок 1. Микрофотография синтезированного образца (СЭМ, Zeiss EVO MA10)

Таблица 2

Элементный состав синтезированного образца по данным ЭДС

Показатель	O	Si	Al	Na
Содержание, мас. %	46,8 ± 0,6	22,6 ± 0,4	17,3 ± 0,4	13,2 ± 0,3
Мольные отношения	–	Si/Al = 1,25	–	Na/Al = 0,90

Изотерма адсорбции. Изотерма адсорбции воды в полулогарифмических координатах показывает, что поглощение начинается при чрезвычайно низких относительных давлениях: 0,48 ммоль/г сорбируется при $\ln(P/P_s) = -9{,}82$, а 1,06 ммоль/г - при $P/P_s \approx 4\cdot10^{-4}$. Около 40 % конечной ёмкости заполняется при $P/P_s = 0{,}058$. Далее адсорбция растёт медленно, а после 3,9 ммоль/г кривая резко поднимается; при $P/P_s = 0{,}86$ величина адсорбции достигает 5,90 ммоль/г. Такой вид изотермы, близкий к I типу по классификации IUPAC с подъёмом в области высоких давлений, типичен для гидрофильных микропористых сорбентов.

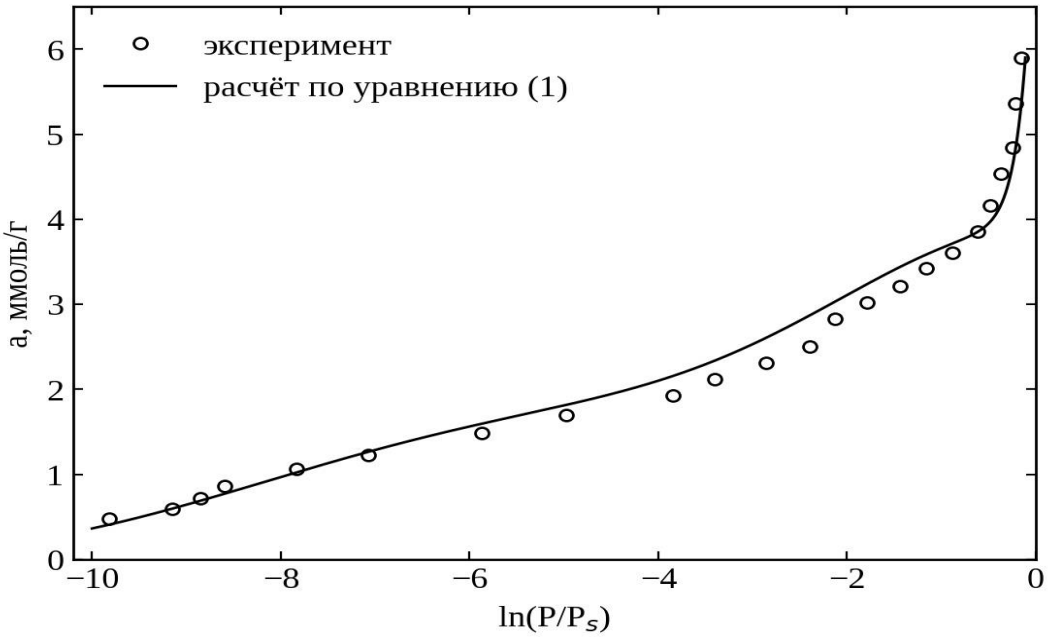


Рисунок 2. Изотерма адсорбции паров воды при 303 К: точки – эксперимент, линия – расчёт по уравнению.

Изотерма удовлетворительно описывается трёхчленным уравнением ТОЗМ с параметрами, приведёнными в таблице 3; среднее относительное отклонение расчётных значений от экспериментальных составляет 7,2 %; наибольшие отклонения приходятся на первую точку изотермы и на интервал $0{,}05 < P/P_s < 0{,}10$. Первый член с высокой характеристической энергией отвечает заполнению наиболее активных центров, второй - основному объёму микропор. Третий член с малой энергией вносит заметный вклад лишь при $A < 1$ кДж/моль и описывает заполнение оставшегося объёма, в том числе межкристаллитных пустот, у давления насыщения.

Таблица 3

Параметры уравнения (1) для адсорбции воды при 303 К

Член уравнения, i	a0i, ммоль/г	Ei, кДж/моль	ni
1	1,910	22,19	4

2	1,980	7,14	2
3	4,447	0,35	1

Дифференциальные теплоты адсорбции. Зависимость Q_d от величины адсорбции носит ступенчатый характер, что указывает на энергетическую неоднородность адсорбционных центров. Можно выделить пять участков. На первом (до 0,8 ммоль/г) теплота снижается со 117 до 90 кДж/моль: молекулы воды занимают наиболее доступные катионы Na^+ и образуют с ними прочные ион-дипольные комплексы. На втором участке (0,8–1,6 ммоль/г) теплота колеблется в пределах 80–95 кДж/моль с локальными максимумами при 0,96 и 1,36 ммоль/г; такое поведение отражает последовательное вовлечение катионов с различным координационным окружением. Третий участок (2,0–2,9 ммоль/г) представляет собой плато при 68–70 кДж/моль, т.е. на этой стадии адсорбция идёт на энергетически эквивалентных центрах, а теплота на 25–26 кДж/моль превышает теплоту конденсации.

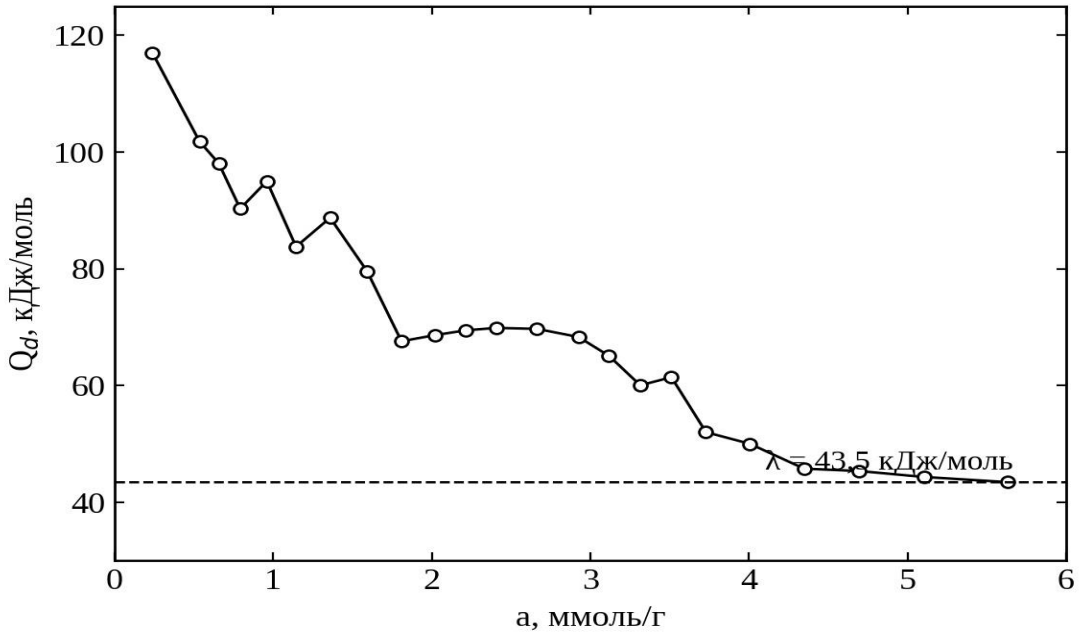


Рисунок 3. Дифференциальные теплоты адсорбции паров воды при 303 К (штриховая линия – теплота конденсации)

Интегрированием кривой Q_d в интервале 0–5,63 ммоль/г получена интегральная теплота адсорбции 386 Дж/г, чему соответствует средняя мольная теплота 68,5 кДж/моль. Начальная теплота и её снижение до теплоты конденсации близки к значениям, полученным тем же калориметрическим методом для цеолита NaA (от ~110 до 43,5 кДж/моль) [8]. Это согласуется с близостью мольного отношения Si/Al синтезированного материала к единице: в обоих случаях энергетика адсорбции определяется высокой плотностью катионов натрия.

Кинетика установления равновесия. Время установления теплового равновесия максимально для первых доз и по мере заполнения сокращается приблизительно в 100 раз. Зависимость немонотонна: локальные максимумы времени наблюдаются при 1,7 и 3,9 ммоль/г, а резкое (почти двукратное) сокращение между 1,7 и 1,9 ммоль/г совпадает с переходом от второго участка теплоты к плато. На плато (2,0–2,9 ммоль/г) время установления равновесия практически постоянно. Таким

образом, на начальных стадиях скорость процесса лимитируется медленным перераспределением молекул между неравноценными центрами, а вблизи насыщения равновесие устанавливается быстро.

Заключение

1. Из ангренского каолина, очищенного последовательной кислотно-щелочной обработкой (снижение содержания оксида железа с 0,80 до 0,10 мас. %), гидротермальным синтезом получен натриевый цеолитный сорбент с мольными отношениями Si/Al = 1,25 и Na/Al = 0,90, не содержащий примесных элементов выше предела обнаружения ЭДС.

2. Сорбент поглощает 1,06 ммоль/г воды при $P/P_s \approx 4\cdot10^{-4}$ и 5,90 ммоль/г при P/P_s = 0,86; изотерма описывается трёхчленным уравнением ТОЗМ со средним отклонением 7,2 %.

3. Дифференциальная теплота адсорбции ступенчато снижается со 117 кДж/моль до теплоты конденсации (43,5 кДж/моль); выделено пять участков заполнения, включая плато 68–70 кДж/моль в интервале 2,0–2,9 ммоль/г. Интегральная теплота адсорбции равна 386 Дж/г.

Совокупность полученных характеристик сопоставима с данными для цеолита NaA и обосновывает возможность применения сорбента на основе местного каолина для глубокой осушки природного газа и нефтепродуктов, что позволит сократить импорт промышленных цеолитов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Loughlin K.F. Water isotherm models for 4A (NaA) zeolite // Adsorption. – 2009. – Vol. 15. – P. 337–353. – DOI: 10.1007/s10450-009-9189-2.

2. Rakhmatkarieva F., Davlatova O., Kokhkharov M., Xudoyberganov M., Ergashev O., Abdurakhmonov E., Abdulkhaev T. Mechanism of H_2O vapor adsorption in A type zeolites: a model based on adsorption calorimetry // E3S Web of Conferences. - 2023. - Vol. 434. - Art. 03032. DOI: 10.1051/e3sconf/202343403032.

3. Дубинин М.М., Рахматкариев Г.У., Исирикян А.А. Энергетика адсорбции углеводородов на силикалите // Известия АН СССР. Серия химическая. – 1989. – № 10. – С. 2333–2335.

4. El Bojaddayni I., Küçük M.E., El Ouardi Y., Jilal I., El Barkany S., Moradi K., Repo E., Laatikainen K., Ouammou A. A review on synthesis of zeolites from natural clay resources and waste ash: Recent approaches and progress // Minerals Engineering. - 2023. - Vol. 198. - Art. 108086. DOI: 10.1016/j.mineng.2023.108086.

5. Moradi H., Azizpour H., Hadizadeh Saroghi H., Esmaeili A., Rezamandi N. Prediction of water adsorption isotherm on 13X zeolite in different temperatures and investigating the effect of non-framework cations using dynamic simulation // Applied Surface Science Advances. - 2023. - Vol. 18. - Art. 100522. DOI: 10.1016/j.apsadv.2023.100522.

6. Ng E.-P., Mintova S. Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity // Microporous and Mesoporous Materials. - 2008. - Vol. 114, № 1–3. – P. 1–26. – DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.12.022.

7. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution // Pure and Applied Chemistry. - 2015. – Vol. 87, № 9–10. – P. 1051–1069. – DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

8. Turabov B.A. Mahalliy alyuminiy va kremniy oksidli xom ashyolardan L tip seolit sintezi va uning adsorbsiyasi // Qo‘qon DPI. Ilmiy xabarlar. - 2026. - Vol. 8, № 5. - P. 1450-1455.