АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)

6D074000 - Наноматериалы и нанотехнологии

Сейтжанова Макпал Азизовна

Синтез и применение мембранных технологий для опреснения морской воды

Общие характеристики исследования

Мембраны на основе графена – обширная и перспективная область нанотехнологий для опреснения. Эта важная область нанотехнологии непрерывно развивается и с каждым годом приобретает все большее практическое значение.

Диссертационная работа посвящена разработке методики синтеза графеновых мембран из рисовой шелухи и его применения для опреснения морской воды.

Первая глава посвящена литературному обзору основных и альтернативных методов опреснения морской воды. Рассмотрены современные достижения в опреснительной промышленности, мировой опыт и тенденции развития мембранных технологий. Представлен обзор литератур по стоимости опреснения воды, экологические риски, воздействие на здоровье и развитие процесса опреснения воды.

Во второй главе диссертации представлены использованные методы синтеза и аналитические методики. В работе использованы методы: предварительная карбонизация рисовой шелухи, десиликация карбонизанной рисовой шелухи с NaOH, активация карбонизанной рисовой шелухи с KOH и эксфоляция. Использовались современные методы анализа: сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия в сочетании с детектором энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX), масс-спектроскопия, элементный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния на образцах, термогравиметрический анализ и инфракрасная спектроскопия.

В третьей главе приведены результаты по синтезу графеновых слоев из рисовой шелухи и исследованию физико-химических характеристик полученных материалов.

В четвертой главе приведены результаты по изготовлению графеновых мембран методом вакуумной фильтрации и иммерсионным осаждением. А

также представлены опреснительные эффективности полученных графеновых мембран.

Результаты исследования представлены в виде одной статьи в журнале, имеющем импакт-фактор согласно информационной базе данных Scopus, трех статей в журналах, рекомендованных ККСОН, 11 тезисов на международных конференциях и симпозиумах, а также одного инновационного патента РК на полезную модель.

Актуальность темы исследования

Мембраны и мембранные технологии используются для производства питьевой воды из моря, для очистки промышленных стоков и извлечения ценных компонентов, для концентрирования, очистки или фракционирования макромолекулярных смесей в пищевой и фармацевтической промышленности, а также для разделения газов и паров. Они также являются ключевыми компонентами в системах преобразования энергии, а также в искусственных органах и устройствах доставки лекарств. Мембраны, используемые в различных областях применения, сильно различаются по своей структуре и функциям, а также по способу их эксплуатации, поэтому трудно получить достаточно полный и полный обзор всей области мембран и процессов на основе мембран.

В последние годы концепция нанотехнологий вошла также в область производства мембран. Действительно, добавив нанофункциональные материалы к обычным мембранным материалам, стало возможным модифицировать и оптимизировать характеристики мембран. В частности, в последние годы были предложены различные попытки использовать свойства графена также в мембранной технологии.

По оценкам Азиатского банка развития, средний объем питьевой воды, поставляемой населению, снижается со скоростью 3-5% в год из-за продолжающегося ухудшения состояния существующей инфраструктуры. Одним из наиболее многообещающих подходов для решения проблемы нехватки воды является метод опреснения, который может обеспечить высококачественной воды, не нанося вреда естественным пресноводным экосистемам. Морская вода составляет 97,5% всей воды на планете. До настоящего времени опреснение морской воды осуществлялось в основном с помощью многоступенчатой дистилляции и обратного осмоса. Эти типы опреснительных установок потребляют большое количество тепловой и электрической энергии, в результате чего в значительной степени выделяются парниковые газы. Опреснение морской воды в больших масштабах, более 50% от всего объема, обеспечивается системами обратного осмоса, благодаря

технической эффективности. Однако эта технология требует больших капитальных затрат, что затрудняет ее широкомасштабное использование.

В связи с этим актуальность темы исследования докторской диссертации по разработке способа получения новых графеновых мембран из рисовой шелухи и изучении их физико-химических и опреснительных свойств, несомненно актуальна.

Объекты исследования

Рисовая шелуха, карбонизованная рисовая шелуха, графеновые слои, мембраны на основе графен.

Предмет научного исследования

Получение графеновых материалов путем предварительной карбонизации с последующей химической активацией рисовой шелухи, для использования в процессе опреснении морской воды.

Цель диссертационной работы

Целью данной работы является получение графеновых материалов из рисовой шелухи путем термохимической активации с последующим изготовлением нанопористых мембран для опреснения морской воды.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

1. Получение графеновых материалов из рисовой шелухи. Разработка оптимальных условий карбонизации и активации, подбор состава для получения нанопористых графенов из рисовой шелухи;

2. Изучение физико-химических свойств, полученных графеновых материалов;

3. Изготовление опреснительных мембран из графеновых материалов;

4. Определение эффективности графеновых мембран при сорбции различных солей из воды.

Научная новизна диссертации

Впервые были получены следующие результаты:

- Предложен новый более простой и экологически безопасный метод получения графеновых материалов из рисовой шелухи путем карбонизации и химической активации. Получены и исследованы графеновые материалы.

- Максимальная удельная площадь поверхности графеновых материалов, определенная методом БЭТ составила 2818 $м^2/г$. Изучение поверхностных и сорбционных свойств материалов, полученных в различных условиях с использованием современных методов, позволило выявить закономерности синтеза графеновых материалов в зависимости от температуры (850°C) и времени (2 ч) карбонизации и химической активации с КОН (1/4 и 1/5).

- Физико-химические исследования синтезированных графеновых мембран на основе рисовой шелухи показали возможность получения новых нанопористых мембран для опреснения морской воды.

Научная и практическая значимость исследования

Результаты, представленные в данной работе, развивают представление о мембранах на основе наноматериалов – графенов. Графеновые материалы, полученные из рисовой шелухи, могут быть использованы в качестве сорбентов и фильтров очистных сооружений, для изготовления электродов суперконденсаторов.

Получение графеновых материалов для мембран очень преимущественно для решения проблем опреснения. Графеновые мембраны, изготовленные методом вакуумной фильтрации способны опреснять морскую воду до 99% и могут адсорбировать тяжелых ионов в воде.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Карбонизация рисовой шелухи и активирующего агента при соотношении 1:5 (г/г) приводит к получению 4-5-слойной структуры графена. Обнаружено, что такое соотношение активации 1:5 является оптимальным и обеспечивает более высокое содержание графена, чем иных соотношениях рисовой шелухи и активирующего агента.

2. Графеновые материалы, синтезированные из рисовой шелухи, является высокопористым со средним размером пор <100 нм, содержит 80-90% углерода и имеет удельную поверхность 2500-3000 $м^2$/г.

3. Результаты FTIR показали, что функционализация графена серной кислотой в течение 24 часов приводит к введению сульфоновых групп в состав мембраны.

4. Графеновые мембраны, полученные из рисовой шелухи методом вакуумной фильтрации, опресняют морскую воду до 99%.

Методы исследования

При выполнении исследований по теме диссертационной работы применялись следующие методы синтеза и исследования: методы предварительной карбонизации и активации, десиликация, эксфолиация, метод дифракции рентгеновских лучей, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, атомно-абсорбционная пламенно-эмиссионная спектрофотометрия.

Источниковедческую базу и материалы исследования составляют 112 источника литературы по нанотехнологиям и синтезам мембран на основе оксидов графена, методам синтеза нанопористых углеродных материалов, возможным механизмам активации и карбонизации.

Основные итоги диссертационного исследования опубликованы в 16 научных работах, в том числе:

- в 1 статье, опубликованной в международном научном журнале, входящим в базу данных Скопус (Scopus);

- в 3 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования и науки Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- в 11 тезисах докладов на зарубежных и республиканских международных конференциях, и симпозиумах;

- в 1 инновационном патенте РК на полезную модель.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, а также списка использованных источников из 112 наименований. Работа изложена на 85 страницах, содержит 49 рисунков, 14 таблиц и 5 формул.

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие выводы:

1. Получены графеновые материалы из рисовой шелухи. Обнаружено, что карбонизация/активация рисовой шелухи приводит к образованию смеси графеновых слоев и аморфного углерода. При оптимальном соотношении рисовой шелухи и активирующего реагента (1:5) относительное количество графенового компонента увеличивается. Результаты рамановской спектроскопии свидетельствуют о том, что в образцах Gr(1/5) и Gr(1/4) отношение I_G/I_{2D} близко к 1,56 ± 0,10, что соответствует 4-5 слойному состоянию графеновой пленки.

2. Установлено, что полученный графеновый материал является высокопористым со средним размером пор <100 нм, содержит 80-90% углерода и имеет удельную поверхность 2500-3000 $м^2/г$.

3. Методами вакуумной фильтрации и иммерсионного осаждения получены графеновые мембраны, нанесенные на ацетатцеллюлозную мембрану. Установлено, что мембраны, полученные методом вакуумной фильтрации, имеют более микропористую и нанопористую структуру с плотным верхним слоем и водопроницаемостью 4, 5 и 30 мл/мин по сравнению с мембранами, полученными методом иммерсионного осаждения.

4. Опреснительные свойства графеновых мембран испытаны в отношении солей NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaSO_4$ и $MgSO_4$. Выявлено, что после фильтрации растворов солей через графеновые мембраны их концентрация снижается до 99,5% (NaCl), 99,8% (KCl), 99,5% ($MgCl_2$),77,6% ($CaSO_4$) и 99,3% ($MgSO_4$).

Оценка полноты решений поставленных задач

Задачи, поставленные в работе, полностью решены. Графеновые материалы получены из рисовой шелухи и использованы в качестве мембран для опреснения морской воды. Полученные результаты являются надежными и обоснованными, поскольку все измерения проводились на калиброванных приборах с использованием стандартных методов.

Часть исследования проведена в Неаполитанском университете имени Федерико II в Неаполе (Италия) в группе проф. Марко Трифуогги и под руководством проф. Роберто Ди Капуа: выполнение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в сочетании с детектором энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDAX), масс-спектроскопия, элементный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния на образцах. Вторая часть исследования проводилась в лабораториях Института исследований горения под постоянным наблюдением доктора Микелы Алфе и доктора Валентина Гаргиуло: очистка и функционализация (для включения сульфогрупп) образцов, исследование прототипов мембран для опреснения воды проводились с помощью инструментальных аналитических методов, таких как EDAX-SEM, ICP-MS, элементный анализ, термогравиметрический анализ (TGA) и инфракрасная спектроскопия (FTIR).

Оценка технико-экономической эффективности, предложенной в решении диссертационной работы

Полученные в рамках данной диссертационной работы результаты, могут быть предложены для получения графеновых мембран, синтезированных на основе рисовой шелухи. Преимуществом предложенного метода синтеза графенов является относительная доступность исходного реагента – рисовой шелухи. Графеновые материалы на основе рисовой шелухи могут быть также использованы в качестве сорбентов и фильтров очистных сооружений, для изготовления электродов суперконденсаторов.

Оценка научного уровня выполненной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области

В настоящее время большинство исследователей для опреснения морской воды используют коммерческий графен, который с коммерческой точки зрения является одним из самых дорогих материалов (стоимость 1 г оксида графена составляет 160 долларов США). Данная работа может открыть перспективы производства отечественных материалов на основе графена из рисовой шелухи в качестве доступных, дешевых и эффективных, сорбентов для очистки сточных вод. Полученные результаты представляют практический интерес для получения новых улучшенных наноматериалов для очистки и обессоливания воды.

Кроме того, научный уровень представленной диссертации соответствует международным стандартам исследований, проводимых в выбранной области. Об этом свидетельствует достаточно хороший уровень публикаций, представление и обсуждение результатов работы на международных симпозиумах и конференциях.