«6D060600- химия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алуға арналған диссертацияның

АННОТАЦИЯСЫ

Рахым Ақмарал Бахытжанқызы

«Сулы ерітінділерден ауыр металл иондарын, бисфенол-А және пропранололды алуға арналған алюмосиликатты шикізат негізіндегі сорбенттер»

Жұмыстың жалпы сипаттамасы

Бұл жұмыс алюмосиликатты шикізат негізінде тиімді сорбенттерді, атап айтқанда цеолит пен шамот сазын, оларды беттік-белсенді заттардың (ББЗ) екі түрімен – аниондық СЛЕС және катиондық ДДАБ-мен модификациялау арқылы алуға және оларды сулы ерітінділерден ауыр металл иондарын, Бисфенол-А және пропранололды алу үшін қолдануға арналған. Алынған сорбенттердің физика-химиялық және сорбциялық сипаттамаларын зерттеу нәтижесінде олардың таңдалған ластаушы заттармен өзара әрекеттесу химиясы ұсынылды. Осы жұмыста зерттелген ең тиімді сорбенттер үшін оңтайлы жағдайлар белгіленді, сонымен қатар адсорбция процестерінің термодинамикалық және кинетикалық сипаттамалары талданды.

Жұмыстың өзектілігі

Қазіргі таңда су көздері ауыр металдар, органикалық қосылыстар, бояғыштар, мұнай қалдықтары және дәрі-дәрмектер сияқты әртүрлі ластағыштармен ластануда. Ауыр металл иондарын ағын сулардан тазартудың ең тиімді тәсілі – сорбция, сондықтан қолжетімді, тиімді әрі экологиялық қауіпсіз сорбенттерге сұраныс артуда.

Цеолиттер мен саздар сияқты табиғи алюмосиликаттар металл катиондарын жақсы сорбциялайды және бұл қасиеттерін ион алмасу, қышқылмен өңдеу немесе Si/Al қатынасын өзгерту арқылы күшейтуге болады. Алайда олар теріс зарядталған бөлшектерге әсер ете алмайды.

Осыны шешу үшін алюмосиликаттар катиондық беттік белсенді заттармен (ББЗ) өңделеді. Нәтижесінде аниондар мен органикалық ластағыштарды сіңіре алатын ББЗ-модификацияланған цеолиттер (SMZ) мен саздар (SMC) түзіледі. Бұл органо-алюмосиликаттар судағы бейорганикалық аниондар мен гидрофобты органикалық заттарды кетіруге арналған амфифильді сорбенттер ретінде қолданылады.

Бұл жұмыстың мақсаты табиғи алюмосиликат шикізаты, атап айтқанда цеолит және шамот сазы негізінде жаңа тиімді сорбенттер алу, ауыр металл иондарының, бисфенол-А (БФА) және пропранололдың (ПРО) сулы ерітінділерден адсорбция процесінің физика-химиялық заңдылықтарын белгілеу болып табылады.

Зерттеу міндеттері:

- Аниондық ББЗ – СЛЕС немесе катиондық ББЗ – ДДАБ көмегімен модификацияланған табиғи цеолит пен шамотты саз негізіндегі сорбенттер алу;

- Бастапқы цеолит пен шамоттың физика-химиялық және сорбциялық сипаттамаларына модификацияның әсерін бағалау;

- Алынған адсорбенттерді сулы ерітінділерден ауыр металдар иондарын, бисфенол-А және пропранололды алу үшін қолдану және әрбір зерттелетін ластаушы үшін сорбенттердің тиімді түрлерін анықтау;

- Адсорбциялық процестердің кинетикалық және термодинамикалық сипаттамаларын талдау, сонымен қатар адсорбент-ластаушы жүйеге әртүрлі сыртқы параметрлердің әсерін орнату;

- Адсорбент-ластаушы жүйе үшін реагенттердің әрекеттесу механизмдерін құру;

- Алынған нәтижелерді практикалық қолдану жолдарын ұсыну.

Зерттеу әдістері

Зерттеуде келесі аналитикалық әдістер қолданылды: рентгендік дифрактометрия, Раман спектроскопиясы, Фурье түрлендіру инфрақызыл (ИҚ-) спектроскопиясы, сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ), энергия дисперсиялық рентгендік спектроскопия, Брунауэр-Эмметт-Теллер (БЭТ) бетінің ауданы талдауы, атомдық абсорбциялық спектроскопия (ААС), ультракүлгін көрінетін спектроскопия және ілулі тамшымен тензиометрия.

Зерттеу объектілері

Аниондық ББЗ – СЛЕС немесе катиондық ББЗ – ДДАБ көмегімен модификацияланған цеолит және шамотты саз негізіндегі сорбенттер; құрамында әртүрлі ауыр металдардың иондары, бисфенол-А және пропранолол бар су ерітінділері.

Зерттеу пәні

Цеолит пен шамот сазына негізделген алынған сорбенттердің физика-химиялық, құрылымдық-текстуралық, сорбциялық сипаттамалары, сондай-ақ сулы ерітінділерден ауыр металл иондарының, бисфенол-А және пропранололдың адсорбция процестерінің кинетикалық және термодинамикалық заңдылықтары.

Қорғауға ұсынылатын негізгі ережелер:

1. Na^+-иондарымен өңдеу цеолиттің катион алмасу сыйымдылығын 616-дан 624 мэкв/100 г-ға, ал шамотты саздың сыйымдылығын 234-тен 286 мэкв/100 г-ға дейін арттырады, ал қышқылмен өңдеу бұл көрсеткіштерді төмендетеді (тиісінше 129 және 104 мэкв/100 г), бірақ олардың меншік беттерін арттырады (цеолит үшін 4-тен 39 м²/г-ға, саз үшін 8-ден 15 м²/г-ға дейін).

2. Аниондық ББЗ СЛЕС-пен модификациялау цеолиттің сорбциялық белсенділігін арттырады (кадмий иондары үшін 73%-дан 97%-ға дейін және стронций иондары үшін 50%-дан 92%-ға дейін), сондай-ақ шамот сазының сорбциялық белсенділігін арттырады (кадмий иондары үшін 68%-дан 97%-ға дейін және стронций иондары үшін 41%-дан 64%-ға дейін), бұл беткі қабатты функцияландыру арқылы жүзеге асады; катиондық ББЗ ДДАБ-пен модификациялау бейорганикалық аниондарды, атап айтқанда, $Cr_2O_7^{2-}$ (цеолитте 5%-дан 80%-ға дейін, сазда 7%-дан 82%-ға дейін) және MnO_4^- (цеолитте 9%-дан 75%-ға дейін, сазда 10%-дан 79%-ға дейін) тиімді

сорбциялауды қамтамасыз етеді, бұл беткі қабатта оң зарядтың түзілуі арқылы жүзеге асады.

3. Шамотты саздағы қорғасын иондарының сорбциясы негізінен ион алмасу арқылы жүреді, оған қоса аз мөлшерде кеуектердегі физикалық адсорбция қатысады; бисфенол-А мен пропранололдың ДДАБ-пен модификацияланған цеолитке сорбциясының жоғарылауы беткі зарядтың өзгеруі мен күшейтілген гидрофобтық әрекеттесулермен түсіндіріледі, бұл жағдайда БФА мен ПРО үшін адсорбция механизміне хемосорбция, электростатикалық тартылыс, және ПРО үшін физикалық адсорбция кіреді.

Зерттеудің негізгі нәтижелері

1. Зерттеу барысында цеолит пен саз негізіндегі сорбенттердің үш сериясы синтезделді, олар аниондық (СЛЕС) және катиондық (ДДАБ) ББЗ-мен модификацияланған: 1) әртүрлі концентрациядағы ББЗ-пен өңделген бастапқы сорбенттер; 2) модификация алдында 1 М NaCl ерітіндісімен алдын ала өңделген сорбенттер – бұл катион алмасу сыйымдылығын (КАС) арттырып, иондық алмасу қабілетін жақсартты; 3) 1, 3 және 6 М HCl қышқылымен активтендірілген сорбенттер – бұл меншікті беткі ауданды арттырды, бірақ КАС төмендеді. Оптималды қышқыл концентрациясы – 3 М HCl, себебі ол беткі ауданның артуы мен құрылымның сақталуы арасында жақсы тепе-теңдік қамтамасыз етті.

2. ИҚ, Раман спектроскопиясы және БЭТ-талдау нәтижелері цеолит пен саздың ББЗ-пен модификацияланғанын растайды. NaCl-мен өңдеу иондық әрекеттесулерді күшейтсе, қышқылмен активтендіру сорбциялық сыйымдылықты арттырады. Сорбент құрылымындағы өзгерістер оның гидрофобтылығына және беткі зарядына әсер етіп, ластағыштарға қатысты селективтілікті анықтайды.

3. Сорбциялық белсенділікті зерттеу нәтижесінде бастапқы цеолит пен саз Pb^{2+} иондарын алдын ала өңдеусіз тиімді түрде сіңіретіні және дерлік толық жоюды қамтамасыз ететіні анықталды. СЛЕС арқылы модификацияланған сорбенттер Cd^{2+} және Sr^{2+} катиондарын тиімді сіңіреді, ал ДДАБ көмегімен өңделген сорбенттер $Cr_2O_7^{2-}$ және MnO_4^- аниондарын тиімді жояды. БФА сорбциясы үшін ең жақсы нәтижелер 3 М HCl-пен активтендірілген және 1 ммоль/л ДДАБ-пен модификацияланған сорбенттерде байқалды. ПРО үшін ең тиімді нұсқалар – алдын ала 1 М NaCl-пен өңделіп, 0,1 ммоль/л ДДАБ-пен модификацияланған сорбенттер, сондай-ақ NaCl және 0,5 ммоль/л СЛЕС-пен өңделген шамотты саз.

4. Шамотты саздағы Pb^{2+} иондарының сорбция механизмі цеолит арналарына енген Na, K, Ca және Mg иондарымен ион алмасуға және AlO_6 октаэдрлерінің ішкі қабаттарында жүретін физикалық адсорбцияға негізделген, бұл ИҚ және Раман спектрлері арқылы расталды. Органикалық ластағыштар жағдайында сорбция ББЗ-пен модификацияланған цеолит пен БФА/ПРО молекулалары арасындағы гидрофобты және электростатикалық әрекеттесулерге байланысты. БФА мен ПРО үшін адсорбция механизмі химиялық әрекеттесу, электростатикалық тартылыс, гидрофобты әсерлер және ПРО үшін физикалық адсорбцияны қамтиды.

5. Дайындалған сорбенттер нақты ластағыштарды мақсатты түрде жою үшін қолданылуы мүмкін. Түрлі модификациялар арқылы олардың селективтілігін реттеп, ауыр металдар мен органикалық қосылыстарды жоюға арналған су тазарту жүйелерінде пайдалануға болады. Сонымен қатар, бұл сорбенттерді көп компонентті ластағыштардан тазарту кезінде кезең-кезеңімен қолдану перспективалы бағыт ретінде белгіленді.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу

Алғаш рет Шанканай кен орнындағы табиғи цеолит пен шамотты саз негізіндегі сорбенттер аниондық (СЛЕС) және катиондық (ДДАБ) беттік-белсенді заттармен модификацияланды. Қышқылмен және NaCl-пен алдын ала өңдеудің олардың қасиеттеріне әсері зерттеліп, шамотты сазда Pb^{2+} иондарын сорбциялаудың оңтайлы шарттары мен ион алмасу механизмі анықталды. Адсорбция механизмін бағалау әдісі әзірленіп, цеолит-ДДАБ-БФА және цеолит-ДДАБ-ПРО жүйелеріне қолданылды. Сонымен қатар, алғаш рет ББЗ, алюмосиликаттар және ластағыштар арасындағы әрекеттесулер сипатталып, электростатикалық, гидрофобты және донор–акцепторлық модельдер ұсынылды.

Диссертациялық жұмыстың теориялық маңыздылығы цеолит пен шамотты саз негізіндегі ББЗ-пен модификацияланған сорбенттерде ауыр металл иондары, БФА және ПРО адсорбциясының кинетикалық және термодинамикалық параметрлерін анықтаудан; алюмосиликат–ББЗ және сорбент–сорбтив арасындағы әрекеттесу механизмдерін сипаттаудан; сондай-ақ адсорбциялық үдерістердегі физикалық адсорбция мен ион алмасудың үлесін бағалау әдісін әзірлеуден тұрады.

Зерттеудің практикалық маңыздылығы – ауыр металл катиондарын 99%-ға дейін және аниондық ластағыштарды тиімді жоя алатын, ББЗ-пен модификацияланған цеолит пен саз сорбенттерін әзірлеуде. Олар су тазарту саласында перспективалы материал ретінде қарастырылады. Ғылымды дамыту бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға (жобаларға) сәйкестігі

Диссертация Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің (AP08957166 және AP09260116) ғылыми жобалары шеңберінде орындалды. Сондай-ақ, зерттеулердің жекелеген нәтижелері Лулео Технологиялық Университетінің (Lulea University of Technology, Лулео қ., Швеция), Бабеш-Боляй Университетінің (Babes-Bolyai University, Клуж-Напока қ., Румыния) және Бар-Илан Университетінің (Bar-Ilan University, Рамат-Ган қ., Израиль) ғылыми зертханаларында алынды.

Зерттеу авторының жеке үлесі зерттеу тақырыбы бойынша әдебиеттерге талдау жүргізу, беттік белсенді заттармен модификацияланған алюмосиликатты адсорбенттерді синтездеу, алынған адсорбенттермен ауыр металл иондарының, БФА және ПРО адсорбциясы бойынша эксперименттер әзірлеу және жүргізу, сондай-ақ алынған нәтижелерді өңдеу болып табылады.

Докторанттың әрбір басылымды дайындауға қосқан үлесін сипаттау

1. G. Seilkhanova, A. Rakhym, A. Csavdari Модификацияланған қазақстандық табиғи цеолиттердің MnO_4^- иондарын сулы ерітінділерден сіңіру үшін сорбент ретінде алдын ала бағалануы // *Studia UBB Chemia, LXIII, 4, 2018, 181–192* бет [https://doi.org/10.24193/subbchem.2018.4.15] – Тұжырымдама жасау, зерттеу, жазу (бастапқы қолжазба).

2. Рахым А.Б., Сейлханова Г.А., Чавдари А.Шанканай кен орнының органо-цеолитімен бихромат және перманганат аниондарын адсорбциялау // *ҚазҰУ Хабаршысы. Экологиялық сериясы.* №4 (57). 2018. – 58–68 бет. – Тұжырымдама жасау, зерттеу, жазу (бастапқы қолжазба).

3. Тельхожаева М.С., Сейлханова Г.А., Рахым А.Б., Имангалиева А.Н., Акбаева Д.Н.Модификацияланған цеолитпен сулы ерітінділерден қорғасын және кадмий иондарын сіңіру // *ҚазҰУ Хабаршысы. Химиялық серия.* №4 (91). 2018. – 16–22 бет. [https://doi.org/10.15328/cb980] – Формалды талдау, жазу – редакциялау.

4. A.B. Rakhym, U.Zh. Bekturganova, G.A. Seilkhanova, A. Csavdari Сулы ерітінділерден қорғасын және кадмий иондарын бөлу үшін шамот балшығынан жасалған сорбент // *International Journal of Biology and Chemistry.* №2 (12). 2019. – 129–134 бет. [https://doi.org/10.26577/ijbch-2019-i2-17] – Тұжырымдама жасау, әдістеме, формалды талдау, зерттеу, жазу – түпнұсқа қолжазба.

5. Мендигалиева Г.Е., Рахым А.Б., Сейлханова Г.А. Pb^{2+} және Cd^{2+} иондарын сулы ерітінділерден тазартуға арналған полиэтиленгликольмен модификацияланған цеолит негізіндегі композиттік материал // *Қазақ-Британ техникалық университетінің Хабаршысы.* №4 (16). 2019. – 63–71 бет.– Әдістеме, зерттеу, формалды талдау, жазу (редакциялау).

6. A.B. Rakhym, G.A. Seilkhanova, T.S. Kurmanbayeva Табиғи цеолит пен шамот балшығымен су ерітінділерінен қорғасын (II) иондарын адсорбциялау // *Materials Today: Proceedings. – 2020.* [https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.672] – Тұжырымдама жасау, әдістеме, формалды талдау, зерттеу, жазу – түпнұсқа қолжазба.

7. Rakhym A.B., Seilkhanova G.A., Mastai Y. Табиғи цеолитті дидодецилдиметиламмоний бромидімен модификациялау Бисфенол-А мен Пропранолол Гидрохлоридінің адсорбциясына әсерін физика-химиялық бағалау // *Microporous and Mesoporous Materials. – 2021. – Т. 318. – Б. 111020* [https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111020] – Тұжырымдама жасау, әдістеме, формалды талдау, зерттеу, жазу – түпнұсқа қолжазба, визуализация.

8. Халықаралық конференциялардың тезистері – зерттеу, валидация, мәліметтерді өңдеу, әдістеме, жазу – түпнұсқа жобасы.

Диссертацияның көлемі және құрылымы

Диссертация кіріспеден, үш бөлімнен, қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен және екі қосымшадан тұрады. Жұмыс 170 бетте берілген, 52 сурет, 30 кесте және 289 библиографиялық анықтамадан тұрады.