«8D07113 – Химиядағы наноматериалдар мен нанотехнологиялар» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін диссертациялық жұмысқа

АҢДАТПА

СУЛЕЙМЕНОВА МАДИНА ЕРЖАНКЫЗЫ

Суды ластаушы заттардан тазарту үшін өндірістік қалдықтардан синтетикалық цеолиттер мен нанокомпозиттер алу әдісін әзірлеу

Тақырыптың өзектілігі. Қазіргі кезеңде судың ластануы – экологиялық қауіптердің ең өзекті мәселелерінің бірі болып табылады. Әсіресе өндірістік қызмет нәтижесінде пайда болатын қатты және сұйық қалдықтардың құрамындағы токсикалық және тұрақты ластаушы заттар (ауыр металдар, бояғыштар, фенолдар, нафталиндер және т.б.) су экожүйелерінің биологиялық әртүрлілігіне және адам денсаулығына теріс әсерін тигізеді. Осыған байланысты су көздерін тиімді және экологиялық қауіпсіз әдістермен тазарту мәселесі ғылыми және тәжірибелік маңызға ие болып отыр.

Синтетикалық цеолиттер мен нанокомпозиттер суды ластаушы органикалық және бейорганикалық заттарды адсорбциялау қасиеттерінің жоғары болуымен сипатталады, сондықтан олар заманауи суды тазарту технологияларында кеңінен қолданылады. Дегенмен, синтетикалық адсорбенттерді дәстүрлі шикізаттардан алу процесі энергия мен материалдық ресурстарды көп жұмсайды, соның салдарынан өндіріс құны жоғары болады. Сондықтан өндірістік қалдықтарды шикізат ретінде пайдалану арқылы синтетикалық цеолиттер мен нанокомпозиттер алу экологиялық тұрғыдан тиімді және экономикалық перспективасы зор бағыт болып табылады.

Өндірістік қалдықтарды қайта өңдеу арқылы адсорбенттер алу технологияларын жетілдіру суды ластаушы заттарды тиімді тазалауға, сонымен қатар қалдықтарды басқарудағы экологиялық мәселелерді шешуге мүмкіндік береді. Қазақстанның индустриялық аймақтарындағы қалдықтардың көлемінің өсуі мен су ресурстарының шектеулілігі жағдайында, аталмыш зерттеу экологиялық қауіпсіз суды тазарту технологияларын дамытуға бағытталған ғылыми ізденістердің маңыздылығын айқындайды.**Жұмыстың мақсаты** гидротермиялық синтез арқылы ауылшаруашылық және жылу электр орталығы қалдықтарын кеуекті нанокомпозиттерге айналдыру әдісін әзірлеу және судан сынапты тазартуда қолдану.

Зерттеу міндеттері. Қойылған мақсатқа жету үшін келесі міндеттер шешілді:

– жергілікті агроөнеркәсіптік қалдықтардың кемінде екі үлгісінен кремний диоксидін алу және оның сипаттамаларын (микроқұрылымдық, морфологиялық, элементтік, термиялық талдау) анықтау;

– ауылшаруашылық және жылу электр орталығы қалдықтарын нано-кеуекті цеолиттерге айналдырудың гидротермиялық реакция жағдайларын

оңтайландыру (реагенттердің арақатынасы, кристалдану және ұстау уақыты, күлге айналу температурасы және т. б.);
– нанокомпозиттерді алу үшін металл нанобөлшектерін немесе металл сіңдіру, цеолиттерді функционализациялау және судағы ластаушы заттарды тазалау үшін ауылшаруашылық және жылу электр орталығы қалдықтарынан алынған цеолиттердің бетін модификациялау (күміс нитраты, натрий додецилсульфаты (НДС) немесе алкилсульфон қышқылы);
– судан сынап иондарын тазалау үшін синтезделген бастапқы цеолиттер мен нанокомпозиттердің кинетикасы мен тепе-теңдік адсорбциясын эксперименттік зерттеу.

Зерттеу әдістері. Диссертация тақырыбы бойынша зерттеулер жүргізу үшін заманауи талдау әдістерінің аспаптары пайдаланылды: ИҚ спектр «Nicolet 6700» моделімен (Thermo Scientific, АҚШ), X-ray дифрактометрлік талдау SmartLab рентген дифрактометрінде (Ригаку корпорациясы, АҚШ), Сканерлеуші электрондық микроскопия Quanta 3D 200i Dualsystem FEI (АҚШ), Брунауэр-Эммет-Теллер (БЭТ) әдісі Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, Ұлыбритания) және тәжірибе деректерін өңдеудің статистикалық әдістері.

Зерттеу нысандары – күріш қауызы, кремний диоксиді, синтетикалық цеолит, сонымен қатар олардың құрамына күміс нанобөлшектері және натрий додецилсульфаты ластаушы заттарға қарсы қосылған нанокомпозиттердің тәжірибелік үлгілері.

Зерттеу пәні – модифицирленген нанокомпозит синтезі.

Қорғауға шығарылатын негізгі тұжырымдар:

– Күріш қауызын химиялық өңдеу нәтижесінде бөлшек өлшемі 50–100 нм болатын наноқұрылымды кремний диоксиді алынды. Алынған SiO_2 үлгілерінің кеуек көлемі 0,8 $см^3/г$ дейін артты, ал орташа кеуек диаметрі 18,4 нм-ге дейін жетті**,** бұл көрсеткіштер материалда наноқұрылымды кеуекті құрылымның қалыптасуымен түсіндіріледі.
– Күріш қауызы мен көмір ұшпа күлінен синтезделген цеолиттердің меншікті бет аудандары тиісінше 62,5 $м^2/г$ және 112 $м^2/г$, ал кеуектерінің орташа диаметрлері 0,95 нм және 17 нм құрады. Кеуектік параметрлердің аздап тарылуы немесе кеңеюі бастапқы шикізаттың химиялық құрамына, Si/Al қатынасына және көмір ұшпа күл құрамындағы минералдық қоспалардың әсеріне байланысты екені талдау нәтижелерімен түсіндіріледі.
– Ионалмасу және қалпына келтіру реакциялары арқылы күріш қауызынан және көмір ұшпа күлінен алынған синтетикалық цеолиттерге массалық үлесі 2% және бөлшек өлшемі 20–25 нм болатын күміс нанобөлшектері (AgNPs) отырғызылды. AgNPs түзілуі және олар цеолиттің кеуекті микроқұрылымында тұрақты бекітілуі материалдың тиімді модификацияланғанымен түсіндіріледі**.**
– Өндірістік қалдықтардан алынған синтетикалық цеолиттер мен нанокомпозиттер ластанған су құрамындағы сынапты адсорбциялау тиімділігі зерттелді. Таза цеолит 24 сағатта сынаптың 27,3% жойса, нанокомпозит сәйкесінше 76,8% тазалау нәтижесін көрсетті. Нанокомпозит ластағыштарды тазалауда әлдеқайда тиімді сорбент екені түсіндіріледі.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. Күріш қауызынан алынған аморфты кремний диоксиді шамамен 50-100 нм өлшемге ие наноматериал болып табылады. Зерттеу нәтижесінде оның кеуектілік көлемі 0,5–0,8 $см^3/г$ аралығында ұлғайып, орташа кеуек диаметрі 26,4 нм-ден 18,4 нм-ге дейін азайғаны анықталды. Бұл өзгерістер материалдың адсорбциялық қабілетін едәуір арттыратынын көрсетеді.
2. SiO_2 негізіндегі материалдың цеолитке айналуы кезінде құрылым аморфты мезокеуекті күйден кристалдық микрокеуекті құрылымға ауысады, соның нәтижесінде меншікті бет ауданы 150 $м^2/г$-ден 62,5 $м^2/г$-ге дейін төмендеп, кеуек диаметрі 18,4 нм-ден 0,95 нм-ге дейін азаяды. Бұл өзгерістер цеолиттің қалыптасқанын және оның кеуекті құрылымының қайта ұйымдасқанын дәлелдейді. Көмір ұшпа күлінен алынған цеолиттердің меншікті бет ауданының 20-дан 112 $м^2/г$-қа дейін ұлғаюы және орташа кеуек диаметрінің 15-тен 17 нм-ге дейін артуы гидротермиялық синтез нәтижесінде реттелген кеуекті цеолит құрылымының қалыптасуымен және жаңа кеуек арналарының түзілуімен түсіндіріледі.
3. Ионалмасу және қалпына келтіру реакциялары арқылы күріш қауызынан және көмір ұшпа күлінен алынған синтетикалық цеолиттерге массалық үлесі 2% және бөлшек өлшемі 20–25 нм болатын күміс нанобөлшектері (AgNPs) сәтті енгізілді. AgNPs түзілуі және олардың цеолиттің кеуекті микроқұрылымында тұрақты бекітілуі материалдың тиімді модификацияланғанын көрсетеді. Бұл модификация цеолиттің бастапқы құрылымын бұзбай жүзеге асқаны SEM, TEM және XRD талдау нәтижелерімен расталды.
4. Адсорбциялық сынақтар нәтижелері көрсеткендей, модификацияланбаған күріш қауызынан алынған таза цеолит сынап (Hg^{2+}) иондарының 27,3%, ал көмір ұшпа күлінің таза цеолиті 43,8% тазаруын қамтамасыз етсе, нанокомпозит тиісінше 76,8% және 90,1% тиімділік көрсетті. Ленгмюр моделіне сәйкес сынап иондарын адсорбциялау сыйымдылығы күріш қауызынан алынған таза цеолитте 136,98 мг/г болса, ал көмір ұшпа күлінің таза цеолитінде 7,65 мг/г көрсетті. Ал тиісінше күріш қауызынан алынған нанокомпозитте 285,71 мг/г-ға дейін тазаласа, көмір ұшпа күлінің нанокомпозиті 21,94 мг/г-ға артқаны анықталды. Бұл күміс нанобөлшектерінің енгізілуі цеолиттің адсорбциялық қабілетін екі есеге дейін арттырғанын дәлелдеді.

Алынған нәтижелердің ғылыми жаңалығы.

- Суды ластаушы заттарды тиімді жою мақсатында кремнезем мен алюмосиликаттарға бай өндірістік және ауылшаруашылық қалдықтарды (күріш қауызының күлі, көмір ұшпа күлі және т.б.) бастапқы шикізат ретінде пайдалану арқылы синтетикалық цеолиттер мен нанокомпозиттер алудың ғылыми негізделген әдісі алғаш рет әзірленді.
- Алғаш рет күріш қауызының күлі мен көмір ұшпа күлінен алынған цеолиттер негізінде адсорбциялық қасиеттерді мақсатты түрде реттеуге болатыны (кеуектік құрылымды, бет ауданды және функционалдық орталықтарды өзгерту арқылы) эксперименттік түрде дәлелденді, яғни

бастапқы қалдықтың түрі мен синтез шарттары арқылы алынатын материалдың қасиеттерін басқаруға болатыны ғылыми тұрғыда негізделді.

- Алғаш рет техногенді қалдықтардан алынған синтетикалық цеолиттерге ионалмасу және қалпына келтіру реакциялары негізінде күміс нанобөлшектері енгізіліп, құрылымы сақталған тұрақты AgNPs–цеолит нанокомпозиттері алынды.
- Алғаш рет алынған нанокомпозиттердің сынап (Hg^{2+}) иондарын адсорбциялау қабілеті кешенді түрде зерттеліп, олардың бастапқы цеолиттермен салыстырғанда айтарлықтай жоғары тиімділік көрсететіні тәжірибелік түрде дәлелденді. Алынған нәтижелер бұл материалдардың ауыр металл иондарын жою үшін жоғары тиімді әмбебап адсорбенттер ретінде қолдануға жарамды екенін ғылыми тұрғыда негіздеді.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы синтетикалық цеолиттердің функционалдық қасиеттерін жетілдіру және жаңа адсорбциялық материалдарды әзірлеу үшін нанокомпозиттерді қолданудың ғылыми негіздерін қалыптастыруымен айқындалады. Зерттеу нәтижелері нанокомпозиттердің су ортасындағы ластаушы заттармен өзара әрекеттесу механизмдері туралы түсінікті тереңдетуге, олардың адсорбциялық тиімділігін арттыру жолдарын ғылыми тұрғыда негіздеуге, сондай-ақ экологиялық қауіпсіз және инновациялық технологияларды әзірлеу үшін табиғи және техногенді шикізатты пайдалану мүмкіндіктерін кеңейтуге мүмкіндік береді.

Жұмыстың тәжірибелік маңызы: Тәжірибелік тұрғыдан алғанда, жұмыстың маңыздылығы суды ластаушы заттардан тазалаудың тиімді әдісін модифицирленген нанокомпозиттерді алу болып табылады. Жұмыста алынған натижелер Экология және қоршаған ортаны қорғау және «8D074000 – Нанотехнология және наноматериалдар» ББ мамандығы бойынша дәріс оқу және тәжірибелік сабақтар өткізу үшін пайдаланылуы мүмкін.

Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі.

Жұмыс гранттық қаржыландыру жобасы аясында жүзеге асырылды:

AP14869646 «Судан сынапты және катионды бояғыштарды тазартуға арналған синтетикалық цеолиттер мен нанокомпозиттер алу әдісін әзірлеу» (2022-2024).

Жарияланымдар. Диссертация тақырыбы бойынша жүргізілген зерттеулер нәтижесінде 7 ғылыми жұмыс жарияланды, оның ішінде Web of Science деректер базасына енгізілген журналдарда 2 мақала, Қазақстан Республикасы Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған басылымдарда 1 мақала, халықаралық симпозиумдар мен отандық конференциялар жинақтарында 4 мақала жарияланды.

Scopus және Web of science базаларына кіретін нөлдік емес импакт-факторы бар басылымдар

1. **Suleimenova M,** Zharylkan S. Mekenova M, Mutushev A. Azat S, Tolepova A, Baimenov A, Satayeva A, Tauanov Z. Fusion-assisted Hydrothermal Synthesis of Technogenic Waste Derived Zeolites and Nanocomposites: Synthesis,

Characterization, and Mercury (II) Adsorption. *International Journal of Molecular Sciences*, *24*(14), 11317. https://doi.org/10.3390/ijms241411317

2. Zharylkan S., Sultakhan S., **Suleimenova M.,** Azat S., Sailaukhanuly Y., Tulepov M., Tauanov Z. **Enhanced Adsorption of Mercury and Methylene Blue Using Silver and Surface Modified Zeolite-NaX derived from Rice Husk.** *Engineered Science* 2024, **31**, 1241 https://doi.org/10.30919/es1241

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылыми-техникалық білім комитеті ұсынған ғылыми басылымдардағы

1. Сулейменова М., Жарылкан С., Мекенова М., Толепова А., Мутушев А., Азат С., Тауанов Ж. «Получение синтетического цеолита и нанокомпозита из рисовой шелухи для удаления ионов ртути из воды». Химический бюллетень Вестник КазНУ, рекомендуемый КОКСНВО МОН РК, 2023. Издательство 2-3, том 109. https://doi.org/10.15328/cb1323

Диссертацияның негізгі нәтижелері халықаралық және отандық конференцияларда ұсынылып, талқыланды:

1. **Suleimenova M.,** Tauanov Z. Development of a method for obtaining synthetic zeolites and nanocomposites from industrial waste to purify water from pollutants INTERNATIONAL WINTER SCHOOL – 2023: «Kazakh-Chinese round table «Energy intensive systems - prospects for cooperation», December 26, 2023, Almaty, Kazakhstan.
2. **Сулейменова М.**, Тауанов Ж. Сынап иондарын ағынды сулардан тазалау үшін күріш қабығынан синтетикалық цеолит пен нанокомпозит алу «Химиялық физика және наноматериалдар» тақырыбында VIII Қазақстан студенттерінің ғылыми-тәжірибелік конференциясы, Наурыз 15, 2024, Алматы, Қазақстан.
3. **Suleimenova M.,** Tauanov Z. Сынап пен метилен көгін тазалауға арналған синтетикалық цеолиттер мен нанокомпозиттер «Sustainable Future 2024: Biotech, Ecology, Energy», November 20-21, 2024, Almaty, Kazakhstan.
4. **Сулейменова М.,** Tauanov Z. Сынап пен метилен көгін тазалауға арналған синтетикалық цеолиттер мен нанокомпозиттер XVI International Symposium on “Combustion and Plasma Chemistry. Physics and Chemistry of Carbon and Nanoenergetic Materials”, October 1-3, 2025 Almaty, Kazakhstan.

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертация кіріспеден, 3 тараудан және қорытындыдан тұрады. Жұмыс 105 бетке жазылған, 17 кесте мен 19 суреттен тұрады. Пайдаланылған дереккөздер тізімінде 200 әдебиеттен тұрады.