АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе «8D07113 – Наноматериалы и нанотехнологии в химии»

СУЛЕЙМЕНОВА МАДИНА ЕРЖАНКЫЗЫ

Разработка метода получения синтетических цеолитов и нанокомпозитов из техногенных отходов для очистки воды от загрязнителей

Актуальность темы. В настоящее время загрязнение водных ресурсов является одной из наиболее острых экологических проблем. Особенно опасны токсичные и устойчивые загрязнители (ионы тяжёлых металлов, красители, фенолы, нафталины и др.), содержащиеся в твёрдых и жидких промышленных отходах, которые негативно воздействуют на биологическое разнообразие водных экосистем и здоровье человека. В связи с этим разработка эффективных и экологически безопасных методов очистки воды приобретает важное научное и практическое значение.

Синтетические цеолиты и нанокомпозиты обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к органическим и неорганическим загрязнителям, что обуславливает их широкое применение в современных технологиях водоочистки. Однако традиционные методы получения адсорбентов характеризуются высокой энерго- и материалоёмкостью, что увеличивает их себестоимость. Поэтому использование промышленных и агропромышленных отходов в качестве исходного сырья для синтеза цеолитов и нанокомпозитов является экологически и экономически перспективным направлением.

В условиях роста объёмов отходов в индустриальных регионах Казахстана и ограниченности водных ресурсов данное исследование имеет особую значимость для развития экологически безопасных технологий водоочистки.

Целью работы является разработка метода получения пористых нанокомпозитов из сельскохозяйственных отходов и отходов теплоэлектроцентралей методом гидротермального синтеза и их применение для очистки воды от ионов ртути.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

– получение диоксида кремния как минимум из двух видов местных агропромышленных отходов и определение его характеристик (микроструктура, морфология, элементный состав, термический анализ);

– оптимизация условий гидротермальной реакции превращения сельскохозяйственных отходов и отходов теплоэлектроцентралей в

нанопористые цеолиты (соотношение реагентов, время кристаллизации и выдержки, температура прокаливания и другие параметры);

– получение нанокомпозитов путем введения металлических наночастиц или пропитки металлами, функционализация цеолитов и модификация поверхности цеолитов, полученных из сельскохозяйственных отходов и отходов теплоэлектроцентралей, с целью очистки воды от загрязняющих веществ (с использованием нитрата серебра, додецилсульфата натрия (SDS) или алкилсульфоновых кислот);

– экспериментальное исследование кинетики и равновесной адсорбции синтезированных исходных цеолитов и нанокомпозитов при очистке воды от ионов ртути.

Методы исследования. Для проведения исследований по теме диссертации были использованы современные приборные методы анализа: инфракрасная спектроскопия на приборе Nicolet 6700 (Thermo Scientific, США); рентгенодифракционный анализ на рентгеновском дифрактометре SmartLab (Rigaku Corporation, США); сканирующая электронная микроскопия Quanta 3D 200i Dualsystem FEI (США); метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) на приборе Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, Великобритания); а также статистические методы обработки экспериментальных данных.

Объектами исследований Рисовая шелуха, диоксид кремния, синтетические цеолиты, а также их экспериментальные образцы нанокомпозитов, модифицированные наночастицами серебра и додецилсульфатом натрия для удаления загрязняющих веществ.

Предметом исследований являются синтез модифицированных нанокомпозитов.

Основные положения, выносимые на защиту:

– В результате химической обработки рисовой шелухи получены частицы диоксида кремния размером 50–100 нм. Объём пор полученных наноструктурированных образцов SiO_2 увеличился до 0,8 $см^3/г$, а средний диаметр пор достиг 18,4 нм. Увеличение объёма пор и изменение их диаметра объясняется формированием наноструктур.

– Удельная поверхность цеолитов, синтезированных из рисовой шелухи и угольной золы-уноса, составила соответственно 62,5 $м^2/г$ и 112 $м^2/г$, а средний диаметр пор — 0,95 нм и 17 нм. Сужение или расширение поровых параметров объясняется влиянием химического состава исходного сырья, соотношения Si/Al и минеральных примесей, содержащихся в угольной золе-уносе, что подтверждается результатами анализа.

– Методами ионного обмена и восстановления на синтетические цеолиты, полученные из рисовой шелухи и угольной летучей золы, были осаждены наночастицы серебра (AgNPs) с массовой долей 2% и размером 20–25 нм. Формирование наночастиц AgNPs объясняется их модификацией в микроструктурах пористых цеолитов.

– Исследована эффективность адсорбции ртути синтетическими цеолитами и нанокомпозитами, полученными из промышленных отходов. Исходный цеолит удалял 27,3% ртути за 24 часа, тогда как нанокомпозит показал

эффективность удаления 76,8%. Это подтверждает более высокую сорбционную эффективность нанокомпозита.

Основные результаты работы:

1. Аморфный диоксид кремния, полученный из рисовой шелухи, представляет собой наноматериал с размером частиц около 50–100 нм. В ходе исследований установлено, что его поровый объём увеличивается до 0,5–0,8 $см^3/г$, а средний диаметр пор уменьшается с 26,4 до 18,4 нм, что свидетельствует о формировании более развитой пористой структуры и, соответственно, о существенном повышении адсорбционной способности материала.
2. При превращении SiO_2-содержащего материала в цеолит структура переходит из аморфного мезопористого состояния в кристаллическую микропористую форму, в результате чего удельная поверхность снижается со 150 до 62,5 $м^2/г$, а диаметр пор уменьшается с 18,4 до 0,95 нм. Эти изменения подтверждают формирование цеолитной структуры и перестройку её пористой организации. В то же время для цеолитов, синтезированных из угольной золы-уноса, наблюдается увеличение удельной поверхности с 20 до 112 $м^2/г$ и рост среднего диаметра пор с 15 до 17 нм, что объясняется образованием упорядоченной пористой цеолитной структуры и формированием новых поровых каналов в ходе гидротермального синтеза.
3. Методами ионного обмена и восстановления на синтетические цеолиты, полученные из рисовой шелухи и угольной золы-уноса, были успешно нанесены наночастицы серебра (AgNPs) с массовой долей 2% и размером частиц 20–25 нм. Формирование AgNPs и их стабильная фиксация в пористой микроструктуре цеолитов свидетельствуют об эффективной модификации материала. При этом сохранение исходной структуры цеолита после модификации подтверждено результатами SEM, TEM и XRD анализов.
4. Результаты адсорбционных испытаний показали, что немодифицированный цеолит, полученный из рисовой шелухи, обеспечивает удаление 27,3% ионов ртути (Hg^{2+}), тогда как цеолит из угольной золы-уноса — 43,8%. В то же время соответствующие нанокомпозиты демонстрируют значительно более высокую эффективность очистки — 76,8% и 90,1% соответственно. Согласно модели Ленгмюра, адсорбционная ёмкость по отношению к ионам ртути составила 136,98 мг/г для цеолита из рисовой шелухи и 7,65 мг/г для цеолита из угольной золы-уноса, тогда как для соответствующих нанокомпозитов она увеличилась до 285,71 мг/г и 21,94 мг/г. Эти результаты подтверждают, что введение наночастиц серебра повышает адсорбционную способность цеолитов до двух раз.

Научная новизна полученных результатов.

- С целью эффективного удаления загрязняющих веществ из воды впервые разработан научно обоснованный метод получения синтетических цеолитов и нанокомпозитов с использованием в качестве исходного сырья

промышленных и сельскохозяйственных отходов, богатых кремнезёмом и алюмосиликатами (зола рисовой шелухи, угольная зола-унос и др.).

- Впервые на основе цеолитов, полученных из золы рисовой шелухи и угольной золы-уноса, экспериментально доказана возможность целенаправленного регулирования адсорбционных свойств путём изменения пористой структуры, удельной поверхности и функциональных центров, то есть научно обоснована возможность управления свойствами получаемых материалов за счёт выбора вида исходного сырья и условий синтеза.
- Впервые на синтетические цеолиты, полученные из техногенных отходов, методами ионного обмена и восстановления были введены наночастицы серебра, в результате чего получены стабильные AgNPs–цеолитные нанокомпозиты с сохранением исходной структуры материала.
- Впервые комплексно исследована адсорбционная способность полученных нанокомпозитов по отношению к ионам ртути (Hg^{2+}) и экспериментально доказано, что они проявляют существенно более высокую эффективность по сравнению с исходными цеолитами. Полученные результаты научно обосновывают возможность применения данных материалов в качестве высокоэффективных универсальных адсорбентов для удаления ионов тяжёлых металлов.

Теоретическая значимость работы определяется формированием научных основ применения нанокомпозитов для совершенствования функциональных свойств синтетических цеолитов и разработки новых адсорбционных материалов. Результаты исследования способствуют углублению представлений о механизмах взаимодействия нанокомпозитов с загрязняющими веществами в водной среде, научному обоснованию путей повышения их адсорбционной эффективности, а также расширению возможностей использования природного и техногенного сырья при создании экологически безопасных и инновационных технологий.

Практическая значимость работы. С практической точки зрения значимость работы заключается в разработке эффективного метода очистки воды от загрязняющих веществ путём создания модифицированных нанокомпозитов. Полученные результаты могут быть использованы при чтении лекций и проведении практических занятий по образовательным программам «Экология и охрана окружающей среды» и «8D074000 – Нанотехнологии и наноматериалы».

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам. Диссертационная работа выполнена в рамках реализации грантового проека:

AP14869646 «Разработка метода получения синтетических цеолитов и нанокомпозитов для очистки воды от ртути и катионных красителей» (2022–2024).

Публикации. По результатам исследований по теме диссертации опубликовано 7 научных работ, в том числе:
2 статьи в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science,
1 статья в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в

сфере образования и науки Республики Казахстан, 4 публикации в сборниках международных симпозиумов и отечественных конференций.

Публикации в журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science

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

Публикация в издании, рекомендованном КОКСНВО МОН РК

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, №2–3, т.109. https://doi.org/10.15328/cb1323

Основные результаты диссертации были представлены и обсуждены на международных и отечественных конференциях:

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. Получение синтетического цеолита и нанокомпозита из рисовой шелухи для удаления ионов ртути из сточных вод. VIII Казахстанская студенческая научно-практическая конференция «Химическая физика и наноматериалы», 15 марта 2024, Алматы, Казахстан.
3. Suleimenova M., Tauanov Z. Synthetic zeolites and nanocomposites for removal of mercury and methylene blue. «Sustainable Future 2024: Biotech, Ecology, Energy», November 20–21, 2024, Almaty, Kazakhstan.
4. Сулейменова М., Tauanov Z. Синтетические цеолиты и нанокомпозиты для удаления ртути и метиленового синего. XVI International Symposium on “Combustion and Plasma Chemistry. Physics and Chemistry of Carbon and Nanoenergetic Materials”, October 1–3, 2025, Almaty, Kazakhstan.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав и заключения. Работа изложена на 105 страницах, содержит 17 таблиц и 19 рисунков. Список использованных источников включает 200 наименований.