Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті

ӘОЖ 620.3:66.040.287(043) Қолжазба құқығында

НЫСАНБАЕВА ГУЛЬНУРА РЫСКУЛОВНА

КҮРІШ ҚАУЫЗЫ МЕН КЕУЕКТІ ГРАФИТ НЕГІЗІНДЕГІ МОДИФИЦИРЛЕНГЕН КӨМІРТЕКТІ НАНОМАТЕРИАЛДАР

6D074000 – Наноматериалдар және нанотехнологиялар

Философия докторы (PhD)
дәрежесіне іздену үшін дайындалған диссертация

Ғылыми жетекшілері:

PhD Құдайбергенов К.К.;

PhD, профессор Роберто Ди Капуа
Фредерико II атындағы
Неаполь университеті, Италия

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2024

МАЗМҰНЫ

	НОРМАТИВТІК СІЛТЕЛЕМЕЛЕР	4
	АНЫҚТАМАЛАР	5
	БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	6
	КІРІСПЕ	7
1	**ӘДЕБИ ШОЛУ**	12
1.1	Көміртекті наноматериалдардың жалпы сипаттамасы	12
1.2	Мұнайдың төгілуі: себептері, салдары және жоюдың негізгі әдістері	13
1.3	Мұнай төгінділерін сорбенттермен тазалау	16
1.4	Графиттен термиялық кеңейтілген графит алу	20
1.5	Графиттің интеркалирленген қосылыстарының акцепторлық термолизі	24
1.6	Термиялық кеңейтілген графиттің әртүрлі бағытта жалпы қолданысы	26
1.7	Мақсаттар мен зерттеу әдістерінің мәлімдемесі	29
2	**ТӘЖІРИБЕНІ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ**	31
2.1	Бастапқы реагенттер және құрал-жабдықтар	31
2.2	Наноқұрлымданған кеуекті графит үлгілерін алу әдістемесі	31
2.2.1	Кеуекті графитті тура тотығу арқылы модифицирлеу	31
2.2.2	Наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің ісіну коэффициенті мен көрсеткіші және олардың өзара байланысы	32
2.2.3	Интеркалирленген графит қосылысының термолизін зерттеу әдістемесі	32
2.3	Күріш қауызын көміртектендіру әдістемесі	32
2.4	Көміртекті наноқұрылымданған кеуекті үлгілерді анықтаудың физика-химиялық әдістері	34
2.4.1	Сканерлеуші электронды микроскопиялық талдау әдісі	34
2.4.2	Энергиядисперсиялық рентгендік микроталдау әдісі	34
2.4.3	Раман спектроскопиялық талдау әдісі	34
2.4.4	Рентгенфазалық талдау әдісі	35
2.4.5	Инфрақызыл спектроскопиялық талдау әдісі	36
2.4.6	Спектрофотометриялық талдау әдісі	37
2.5	Кеуектің көлемін және меншікті бетінің ауданын анықтау әдісі	37
2.5.1	Азоттың төмен температуралы адсорбциясын талдау	37
2.6	Көміртекті наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің су сіңіргіштігін анықтау	39
2.7	Көміртекті наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің мұнай сорбциялық қасиетін анықтау	40
2.8	Наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін сілтілеу әдісі	40
3	**МОДИФИЦИРЛЕНГЕН НАНОҚҰРЫЛЫМДАНҒАН КЕУЕКТІ КӨМІРТЕКТІ ҮЛГІЛЕР АЛУ**	42
3.1	Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графиттің үлгілерін алу	42

3.2	Көміртектенген күріш қауызының үлгілерін алу	47
3.3	Модифицирленген наноқұрылымданған үлгілердің кеуекті құрылымын зерттеу	49
4	**МОДИФИЦИРЛЕНГЕН НАНОҚҰРЫЛЫМДАНҒАН КЕУЕКТІ ҮЛГІЛЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ МОРФОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**	55
4.1	Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің бетінің құрылымдық ерекшеліктерін сканерлеуші электронды талдау көмегімен зерттеу нәтижелері	55
4.2	Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілерді Раман спектроскопиялық әдісімен талдау нәтижелері	65
4.3	Кеңейтілген графит және көміртектенген күріш қауызы негізіндегі модифицирленген кеуекті үлгілердің рентгенфазалық талдауы	67
4.4	Модифицирленген кеуекті үлгілердің Инфрақызыл спектроскопиялық талдауы	70
5	**МОДИФИЦИРЛЕНГЕН НАНОҚҰРЫЛЫМДАНҒАН КЕУЕКТІ ҮЛГІЛЕРДІҢ МҰНАЙ СОРБЦИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ**	73
5.1	Алынған модифицирленген наноқұрылымды кеуекті графит үлгілерін оксидті қоспалардан сілтілік әдіспен тазарту	73
5.2	Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің сорбциялық қасиетін сынау	75
5.3	Алынған модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілерді су бетіндегі мұнай төгінділерін жою үшін қолдану	76
6	**ПИЛОТТЫҚ ҚҰРЫЛҒЫНЫ ҚОЛДАНА ОТЫРЫП АЛЫНҒАН ҮЛГІЛЕРДІҢ МҰНАЙДЫ СУ БЕТІНДЕ ЖАҒУ БАРЫСЫНДАҒЫ МҰНАЙДЫ СІҢІРУ ДӘРЕЖЕСІ**	78
6.1	Мұнайды жағу кезінде түзілген термиялық кеңейтілген графиттің қасиеттері	78
6.2	Жел жылдамдығы, толқын биіктігі, мұнай температурасы, судың тұздылығы термиялық кеңейтілген графиттің мұнай сорбциялық қасиетіне әсерін зерттеу	84
	ҚОРЫТЫНДЫ	94
	ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	95
	ҚОСЫМША А Патент пайдалы модельге ҚР	104
	ҚОСЫМША Ә Патент пайдалы модельге ҚР	105

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

МемСТ 7.1-2003 Библиографиялық жазба. Кітаптарға сипаттама. Жалпы талаптар және инкорпорация ережелері

МемСТ 7.32-2001 Зерттеу қызметі туралы есеп беру. Құрылымы және жұмыс тәртібі.

МемСТ 4453-74. Ағаш ағартатын белсенді көмір ұнтағы. Техникалық талаптар. 4.4-бөлім. «Метилен көк немесе метилен көк индикаторы арқылы адсорбциялық белсенділікті анықтау».

МемСТ 6217-74. Ұсақталған графит. Техникалық шарттар

МемСТ 7657-84. Табиғи графит. Техникалық шарттар

МемСТ 9147-80. Фарфордан жасалған зертханалық ыдыстар мен жабдықтар. Техникалық шарттар

МемСТ 12597-67. Сорбенттер. Ылғалдылықты анықтау әдісі

МемСТ 16187-70. Сорбенттер. Бөлшек құрамды анықтау әдісі

МемСТ 16188-70. Сорбенттер. Төзу беріктігін анықтау әдісі

МемСТ 16189-70. Сорбенттер.Үлгіні азайту және орташалау әдісі

МемСТ 16190-70. Сорбенттер. Сусымалы тығыздықты анықтау әдісі

МемСТ 17219-71. Сорбенттер. Судағы кеуектердің жалпы көлемін анықтау әдісі

МемСТ 1347-2005. Мұнай. Жалпы техникалық шарттар

МемСТ 15150-69. Машиналар, құрылғылар және басқа да техникалық бұйымдар. Әртүрлі климаттық аймақтарға арналған дизайн. Сыртқы ортаның климаттық факторларының әсері бойынша категориялар, пайдалану шарттары, сақтау және тасымалдау

МемСТ 24104-88. Зертханалық таразылар. Жалпы техникалық талаптар

МемСТ 24297-87. Өнімдердің кірісін бақылау. Негізгі ережелер

МемСТ 25336-82. Зертханалық шыны ыдыстар, түрлері, негізгі параметрлері және өлшемдері

МемСТ 26952-97. Өрт сөндіретін ұнтақтар. Жалпы техникалық талаптар және сынау әдістері

ҚНжЕ 2.01.02-85. Өртқауіпсіздігі ережелері

АНЫҚТАМАЛАР

Адсорбция	–	сұйықтықтың немесе қатты дененің (адсорбенттің) беткі қабатының қандай да бір затты (адсорбатты) сіңіруі. Адсорбцияның екі түрі бар: физикалық және химиялық. Физикалық адсорбцияның маңызды айырмашылығы оның қайтымдылығы
Десорбция	–	адсорбция кезінде сорбцияланған заттардың сұйық немесе қатты денеден шығарылуы
Интеркаляция	–	молекуланың немесе топтың басқа молекулалар немесе топтар арасында қайтымды қосылуы
Интеркалат	–	бір заттың атомдарын, иондарын немесе молекулаларын басқа заттың қабат аралық кеңістігіне енгізу арқылы түзілетін супрамолекулалық қабатты қосындылар
Наноқұрылым	–	қасиеттері құрылымдық элементтердің өлшемімен ғана емес, сонымен бірге олардың кеңістікте өзара орналасуымен де анықталатын жасанды немесе табиғи шыққан наноөлшемді объектілердің жиынтығы.
Реагент	–	химиялық реакция немесе сынау тудыратын жүйеге қосылған қоспа немесе қоспалар болуы мүмкін. Реагент реакцияның пайда болуына себеп болатын нақты химиялық зат
Термокеңейтілген графит	–	бұл графиттен термиялық кеңею арқылы алынатын графит негізіндегі материал
Термиялық өңдеу	–	материалдардың құрылымы мен қасиеттерінің өзгеруіне алып келетін жылулық (қыздыру) әсері

БЕЛГІЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

БЭТ	– Брунауер, Эммет, Теллер
БДДТ	– Брунауэр, Деминг, Деминг және Теллер классификациясы
БА	– беттік ауданы
ГИ	– графит интеркаляциясы
ГІҚ	– графитің ісіну қосылысы
ГИҚ	– графиттің интеркалирленген қосылысы
ИҚ	– инфрақызыл спектроскопия
КНМ	– көміртекті наноматериалдар
ҚҚ	– қалдық қосылыстар
КҚ	– күріш қауызы
ККҚ	– көміртектенген күріш қауызы
МӨ	– мұнай өнімдері
МС	– мұнай сорбенттері
РФТ	– рентгенофазалық талдау
СЭМ	– сканерлеуші электронды микроскоп
ТКГ	– термиялық кеңейтілген графит
ТГ	– тотыққан графит
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	– мырыш нитратының гексагидраты
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	– темір хлоридінің гексагидраты
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	– магний нитратының гексагидраты
ZnO	– цинк оксиді
$FeCl_3$	– темір (III) хлориді
SiO_2	– кремний диоксиді

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы.

Ұсынылған диссертациялық жұмыста графит пен күріш қауызы негізіндегі наноқұрылымданған кеуекті көміртекті үлгілері алынды және зерттелді. Бұл зерттеулер тікелей тотығу әдісін қолдана отырып, жоғары температуралық термиялық өңдеу арқылы модифицирленген наноқұрылымды кеуекті үлгілерді синтездеу үшін арзан технологияларды жасауға мүмкіндік берді. Зерттеулер көрсеткендей, бұл әдістер берілген морфологиясы мен қасиеттері бар наноқұрылымданған үлгілердің бақыланатын синтезін қамтамасыз етеді. Модифицирленген үлгілердің физика-химиялық қасиеттері, морфологиялық құрылымы, өңдеу параметрлері және сорбциялық қасиеттері зерттелді.

Тақырыптың өзектілігі.

Көп функционалды наноқұрылымданған кеуекті үлгілерді синтездеу үшін арзан технологияларды жасау мәселелері зерттеушілердің назарын аударады. Наноқұрылылымданған кеуекті үлгілерді синтездеу кезінде үлгілердің құрылымы мен қасиеттерін бақылаудың кең мүмкіндіктері нанометрлік аймақта көрінетін өлшемдік әсерлерге және үлгілердің қасиеттеріне меншікті беттің үлкен үлесіне байланысты ашылады. Графит және күріш қауызы сияқты наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің негізінде мұнай сорбенттерін жасау және пайдалану мүмкіндігі жоғары.

Мұнай өндіру жылдан жылға артып келеді, бұл қоршаған ортаға айтарлықтай зиян тигізуімен бірге жүреді. Қоршаған ортаның негізгі ластаушылар тізіміне кіреді, яғни оның төгілуі ең үлкен қауіп төндіреді. Жер үсті су айдындарының ластануы тек тасмалдау кезінде мұнай төгілуінің әсерінен ғана емес, сонымен қатар бұрғылау және сақтау кезінде де болады, бұл экологиялық жүйеге техногендік жүктемені арттырады сондай-ақ судың экологиялық жүйелеріне әсерінің бес түрі бар:

- тірі ағзалардың тікелей улануы;
- су ағзаларының физиологиялық белсенділіктің бұзылуы;
- тірі организмнің мұнай өнімдерімен тікелей қабынуы;
- ағзаға мұнай өнімдерінің түсуінен аурулардың пайда болуы;
- қоршаған ортадағы жағымсыз өзгерістер.

Қазіргі уақытта ерекше морфологиясы мен сипаттамалары бар мұнай сорбенттерін жасау олардың бірегей химиялық және физикалық қасиеттеріне байланысты маңызды міндеттердің бірі болып табылады.

Осыған байланысты су бетінен мұнай ластануын тез жою үшін үнемді, жоғары сорбциялық қасиеті бар мұнай сорбентін жасау міндеті тұр. Бұл мәселені шешу жолындағы өзекті мәселе су бетінен мұнай жинауға және өнеркәсіптік ағынды суларды тазартуға арналған сорбенттерді өндіруге жарамды, құрамында көміртегі бар наноқұрылымданған кеуекті үлгілер іздеу болып табылады.

Су бетіне төгілген мұнай және мұнай өнімдерін жинауға арналған оңтайлы көміртекті сорбентке қойылатын негізгі талаптар мыналар болып табылады: жоғары мұнай сорбциялық қасиетінің болуы, сіңірілген мұнайды қайта өңдеумен қатар регенерация мүмкіндігі, арзандығы және т.б.

Мұндай заттардың негізін кремний органикалық қосылыстар сияқты күріш қауызы, сонымен қатар жоғары гидрофобты және сіңіргіштік қасиеттері бар кеуекті графит құрайды.

Осылайша, бұл ғылыми диссертациялық жұмыстың негіздемесі су бетіндегі мұнай төгінділерін тазарту үшін кеуекті графит пен күріш қауызы негізіндегі жоғары тиімді модифицирленген наноқұрылымданған көміртекті кеуекті үлгілер іздеу болып табылады.

Диссертациялық зерттеудің мақсаты - графит пен күріш қауызы негізіндегі модифицирленген наноқұрылымды жоғары кеуекті үлгілер алу және олардың мұнай сорбциялық қасиеттерін анықтау.

Осы мақсатты жүзеге асыру үшін келесі **міндеттерді** орындау қажет:

1. кеуекті графит пен күріш қауызының модифицирленген көміртекті наноқұрлымданған кеуекті үлгілерінің синтездеу технологиясын әзірлеу;
2. термиялық өңдеу әдісі арқылы құрылымдық модификациясын жүргізудің тиімді параметрлері мен режимдерін анықтау;
3. синтезделген термокеңейтілген графит пен көміртектенген күріш қауызының химиялық құрамы, құрылымдық ерекшеліктері, бөлшектерінің өлшемі және морфологиялық қасиеттері бойынша сипаттау;
4. термокеңейтілген графит пен көміртектенген күріш қауызының мұнай сорбциялық қасиеттерін бағалау және сорбция процесін оңтайландыру.

Зерттеу нысандары: күріш қауызы мен графит негізіндегі наноқұрылымданған кеуекті материалдар, кеуектілік, 20% графит/ 80% $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ және 30% графит/70% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ қоспаларының құрамындағы металдардың нанобөлшектері, сорбциялық қасиеттері.

Зерттеу әдістері: азоттың төмен температуралы адсорбциясын талдау, сканерлеуші электронды микроскопиялық талдау, энергиядисперсиялық рентгендік микроталдау, раман спектроскопиялық талдау, рентгенфазалық талдау, инфрақызыл спектроскопиялық талдау, спектрофотометриялық талдау, сорбциялық қасиеттері және сілтілік әдістері.

Зерттеу пәні: мақсатты материалдарды термиялық өңдеу әдісін қолдану кезінде синтез шарттарының анықтамасы ретінде, алынған үлгілердің нанокеуектерін зерттеу және процестің толық аяқталуын қамтамасыз ету үшін қажетті ісіну дәрежесі және кеуекті наноқұрылымды сорбент алу үшін үлгілерді тиімді фазалық бөлу болып табылады.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидаттар:

1. 20%графит/80%$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ және 30%графит/70%$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ қоспаларын 800 ^{0}С-та 5 минут термиялық өңдеу кеуектерінің орташа диаметрі 13,3 нм және 10,7 нм наноқұрылымданған кеуекті материалдар түзеді, олардың ісіну коэфициенттері 70,1 $см^3$/г, 50,2 $см^3$/г тең болды. Күріш қауызын 900 ^{0}С-та 60 минут пропан-бутан қатысында көміртектендіру кеуектерінің орташа

диаметрі 11 нм, көміртегі мөлшері 73,2% наноқұрылымды кеуекті материалдың түзілуіне алып келді.

2. Термокеңейтілген графит ТКГ-1 және ТГК-2 үлгілерінде СЭМ микросуреттеріне сәйкес графитті модифицирлеу нәтижесінде алынған өлшемі 3-4 нм мырыш (Zn) және темір (Fe) бөлшектерінің және көміртектенген күріш қауызының (ККҚ-900) кеуектерінің әсерінен үлгілерге жаңа қасиет беретін Раман спектрлері бойынша I_D/I_G қатынасы 0,75-0,87 мәндеріне тең болды, бұл термоөңделген үлгілердегі құрылымдық ретсіздіктің және құрылымның графиттенуінің артуына алып келетіндігін көрсетті.

3. 20% графит/ 80% $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ және 30% графит/70% $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ қоспаларын термиялық өңдеу арқылы алынған нанокеуекті үлгілері 90 г/г және 79 г/г мұнайға қатысты сорбциялық қасиеттерін көрсетті, бұл үлгілердің ең көп бөлігін мезокеуектер құрайды, олар үлкен органикалық молекулалардың адсорбциясы үшін өте қолайлы және үлкен үлес қосады.

4. 20% графит/ 80% $Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ және 30% графит/ 70% $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ қоспаларын су бетіндегі мұнай қабатында жағу арқылы термиялық өңдеу үлгілері -58 г/г және 45 г/г мұнайға қатысты сорбциялық қасиеттерін көрсетті, бұл толқын биіктігі, жел жылдамдығы, мұнай қабатының қалыңдығы сияқты сыртқы факторлардың әсерінен түсіндіріледі.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы.

1. Алғаш рет құрамы 20%графит/80%$Zn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ және 30%графит/70%$FeCl_3{\cdot}6H_2O$ қоспаларын термиядлық өңдеу және күріш қауызын көміртектендіру арқылы көміртекті наноқұрылымды кеуекті материалдарды алу әдістері және оңтайлы технологиялық шарттар ұсынылды.

2. Термокеңейтілген графит ТКГ-1, ТКГ-2 және ККҚ-900 үлгілерінің кеуектерінің өлшемі және I_D/I_G қатынасы бойынша ретсіздік құрылымның графиттену дәрежесі анықталды.

3. Термокеңейтілген графит негізінде әзірленген наноқұрылымды кеуекті сорбенттердің мұнайға қатысты сорбциялық қасиеттері 90 г/г болатындығы көрсетіліп, бұл үлгілердің ең көп бөлігін мезокеуектер құрайтындығымен, түсіндіріледі

Алынған нәтижелердің практикалық маңыздылығы.

Термиялық өңдеу нәтижесінде алынған, графит негізіндегі сорбенттердің үлгілері, және ауылшаруашылық шикізатын өңдеу кезінде алынған күріш қауызы сияқты қалдықтары, нанодиапазонды өлшемі бар және тиісінше бастапқы заттармен салыстырғанда модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілерді белсендірек етеді. Жоғары мұнай сорбциялық және ұстап тұру қабілетіне байланысты алынған наноқұрылымданған кеуекті үлгілер және олардың негізіндегі үлгілерді, су бетіне мұнай мен мұнай өнімдерінің төгілуін жою үшін сорбенттер ретінде пайдалануға келешегі бар болып табылады.

Негізгі ғылыми жұмыстармен байланысы.

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасының ҒЖБМ ҒК ғылыми зерттеулерді гранттық қаржыландыру бағдарламасы бойынша, Жану проблемалары институтының ғылыми-зерттеу жұмысы аясында келесі

тақырыпта «Су бетіне мұнай төгілуіне байланысты авариялардың салдарын залалсыздандырудың инновациялық технологиясын жасау» (мемлекеттік тіркеу № 0115 ҚР 0085) жоба жоспарына сәйкес жүргізілді.

Диссертациялық нәтижелерді алуға автордың жеке басының қатысуы. Диссертациялық жұмыстың мақсаты мен міндеттері ғылыми жетекші PhD Құдайбергенов Кеңес Какимовичпен бірлесе отырып құрылды. Көміртектенген наноқұрылымданған кеуекті материалдарды алу бойынша жасалған барлық тәжібрибелік жұмысты автор жеке өзі орындады. Термиялық өңдеуден өткен үлгілердің беттік морфологиясы, раман спектрлері, микроскопиялық және оптикалық сипаттамалары, құрылымдық қасиеттері, бетінің морфологиясын зерттеу, элементтік талдау әл-Фараби атындағы ҚазҰУ ұлттық ашық типті нанозертханасының технологиясы қызметкерлерінің көмегімен жүргізілді.

Үлгілердің кеуектің көлемін және меншікті бетінің ауданын Астана қаласындағы Назарбаев Университетінің материалдар мен лазерлік технологияларды тереңдетілген зерттеулер зертханасында TriStar II Plus (Micromeritics) анализаторы көмегімен талданды. Алынған үлгілерді инфрақызыл спектроскопиялық талдау, спектрофотометриялық талдау, сорбциялық қасеттері және сілтілік әдістері Италияның Неаполь қаласындағы Жануды зерттеу институтында орындалды.

Алынған нәтижелер ғылыми жетекшісі, философия ғылымдарының докторы (PhD), Құдайбергенов Кеңес Какимович және шетелдік консультант философия ғылымының докторы (PhD), профессор Роберто Ди Капуа, сонымен қатар философия ғылымының докторлары (PhD), М. Альфе және В. Гаргулио Италияның Неаполь қаласындағы Жануды зерттеу институтында шетелдік тағылымдамадан өту кезінде талқыланды. Автордың жұмысқа қосқан жеке үлесі көміртектенген наноқұрылымданған кеуекті материалдарды дайындау және сынауға тікелей қатысуында, тәжірибе жүргізу, талдау жасау, өңдеу және алынған ғылыми нәтижелерді қорытындылау.

Автор ғылыми жетекшімен бірлесе отырып ғылыми мақалаларды жазуға және жұмыс нәтижелерін семинарлар мен конференцияларға қатысу арқылы жұмыстың аппробациядан өтілуіне тікелей қатысты. Автор жүргізілген жұмыстардың нәтижелері бойынша жазылған барлық негізгі ғылыми мақалалардың бірінші немесе корреспондент – авторы болып табылады.

Жұмыстың жарияланымдары.

Диссертациялық жұмысты жазу барысында жасалған зерттеу жұмыстарының нәтижелері келесі халықаралық ғылыми конференциялар мен симпозиумдарда ұсынылып, қорғалды:

Зерттеу нәтижелері «Фараби әлемі» атты жас студенттер мен ғалымдардың халықаралық ғылыми конференциясында (Алматы, Қазақстан, 2016),

IX Халықаралық «Жану және плазмохимиясы» симпозиумы (Алматы, Қазақстан, 2017),

ФМХИХК, IOP Конференциялар сериясы: Материалтану және инженерия (Дубай, Біріккен Араб Әмірліктері, 2018 ж.),

Энергияны сақтау және қоршаған ортаны қорғау үшін көмірқышқыл газы бойынша 7-ші халықаралық конференция (ЭСҚОҚК'17), (Лион, Франция, 2017 ж.).

Басылымдар. Диссертациялық жұмыстың негізгі нәтижелері бойынша жарияланымдар саны 23, олардың ішінде Scopus базасында CiteScore көрсеткіштік 36% процентильге ие Q3 квартильдеріне кіретін халықаралық рецензияланатын журналында 1 мақала, 7 мақала – Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім беру сапасын қамтамасыз ету комитетімен ұсынылған ғылыми жұрналдар да, 9 мақала – халықаралық ғылыми жұрналдарда және 4 тезис – халықаралық конференциялардың жинақтарында, "Графит сорбентін алу әдісі" Қазақстан Республикасының пайдалы модельдерінде 21.06.2016 жылғы №2235 және 26.06.2017 жылғы №2713 2 авторлық куәлік алынды.

Диссертация құрылымы мен көлемі.

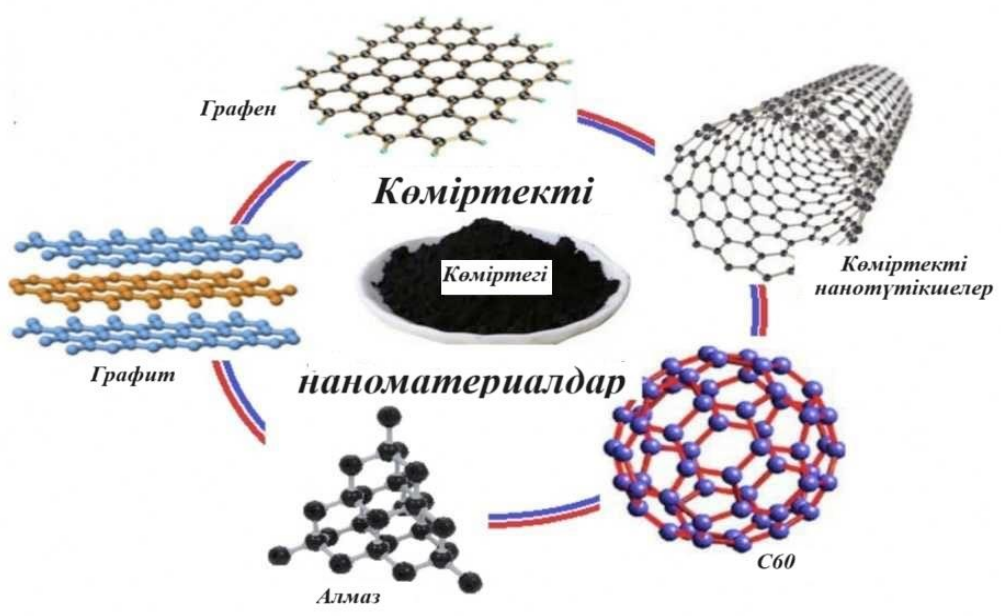
Диссертациялық жұмыс кіріспеден, төрт тараудан, қортындыдан, 125 басылымды қамтитын отандық және шет елдік әдебиеттер тізімінен тұрады. Диссертациялық жұмыс 105 бетте жазылып, оның ішінде 67 сурет, 12 кесте, 31 формула және 2 қосымша құрайды.

1 ӘДЕБИ ШОЛУ

1.1 Көміртекті наноматериалдардың жалпы сипаттамасы

Көміртекті наноматериалдар қатарына жататын фуллерендер, фуллериттер және нанотүтікшелер нанотехнологияның бірегей объектілері ретінде белсенді түрде зерттелуде. Берілген бұл молекулалардың қасиеттері әдеттегідей емес өзгеше және көп жағынан ерекше. Соңғы уақытқа дейін көміртек тек үш түрде - графит, алмаз және карбин түрінде ғана болуы мүмкін деп есептелді.

Көміртектің аллотропиялық түр өзгерістері жұмсақтан қаттыға дейін, мөлдір еместен мөлдірге дейін, абразивтіден майлыға дейін, арзаннан қымбатқа дейін қасиеттері бойынша бір-бірінен түбегейлі ерекшеленеді. Бұл аллотроптарға көміртектің аморфты аллотроптары (көмір, күйе), нанокөбік, кристалды аллотроптар - нанотүтікше, алмаз, фуллерендер, графит жатады. Көміртектің фазалық диаграммасын қарапайым түрде 1-суреттен көруге болады.



Сурет 1 – Көміртекті наноматериалдардың түрлері мен құрылымы [1]

Әртүрлі көміртекті наноматериалдар көне заманнан бері белгілі және зергерлік бұйымдар мен қатты материалдарды өңдеуден (гауһар тастар және алмаздар) бастап қарындаш грифельдері мен үйкелетін бөлшектерді майлауға (графит) дейінгі түрлі салаларда кеңінен қолданылады. Қазіргі уақытта көміртекті наноматериалдар сорбенттер ретінде кеңінен қолданысқа ие болып жатыр [2,3].

Нанотехнология ауыр металдар сияқты қоспаларды кетіруге, судың майлылығын басу және судың сапасын жақсарту мақсатында микробқа қарсы белсенділікті арттыру үшін ең жақсы балама болып табылады [4].

Наноматериалдар бойынша суды тазарту нанотехнологиялары төрт негізгі топқа бөлінеді: нано-фотокатализ; нано-адсорбенттер; нано-мембраналар; нанометалдар немесе металл оксидтері [5,6].

Сонымен қатар, наноматериалдар - көміртекті нанотүтікшелер, графен оксидінің нанобөлшектері, фторлы кремнеземнің нанобөлшектері, қатпарлы наноматериалдар әдетте өнеркәсіптік суды тазартуда қолданылады (сурет 2).



Сурет 2 – Нанокеуекті көміртекті адсорбенттердің қолданылуы [7]

Соңғы жылдары органикалық сұйықтықтарды, яғни төгілген мұнай және мұнай өнімдерін жинау үшін жаңа көміртек құрамды сорбенттерді жаппай қолданылуда [8]. Сондай-ақ мұнай сорбенттерін әзірлеуде кеңінен қолданылады [9-10].

1.2 Мұнайдың төгілуі: себептері, салдары және жоюдың негізгі әдістері

Мұнай әлемнің 100-ден астам елінде өндіріледі, соның бірі - Қазақстан. 2021 жылы әлемде мұнай өндіру саласы бойынша жетекші орындарды АҚШ, Сауд Арабиясы, Ресей, Канада және Ирак иеленді; Қазақстан 18-ші орынды, ал ТМД елдерінде Қазақстан Ресейден кейін 2-ші орынды иеленді [11,12].

Мұнай бұрғылаудың жыл сайын көбеюі қоршаған ортаның нашарлауына әкеліп соғуда. Тасымалдау, сақтау және өндіру кезінде мұнай мен мұнай өнімдерінің (МӨ) төгілуі барлық тіршілік иелері үшін қауіпті экологиялық мәселелер тудырады [11,12].

Тәжірибе көрсеткендей, 1970 жылдардың аяғынан бергі мәліметтер тасымалдау және түсіру кезіндегі апаттар топырақ пен суға төгілген мұнайдың

жалпы көлемінің шамамен 35%-ын құрайтынына қарамастан, теңіздерде төгілетін мұнай мөлшері 45%-ға дейін өскенін айтады.

Мұнайдың ағуы және төгілуінің салдары жердегі және судағы барлық тіршілік иелеріне кері әсер етеді: балдырлардан бастап, өсімдіктер, ағаштар, сондай-ақ балықтар, құстар және жануарлар, өйткені олардың барлығы бір-бірімен өзара байланысты (сурет 3).

Теңіз немесе мұхит бетінде 1 т мұнайдың төгілуі кезінде шамамен қалыңдығы 10 мм-лік мұнай дағы пайда болады. Біраз уақыттан кейін мұнай дағының қалыңдығы 1 мм-ге дейін кішірейеді, бірақ мұнай дағының өлшемі 12 км^2 дейін ұлғаяды. Келесі өзгерістер жел, толқын және атмосфералық құбылыстар сияқты сыртқы факторлардың әсерінен болады [13,14].



Сурет 3 – Мұнаймен ластанудың қоршаған ортаға тигізетін салдары [13]

1979 жылы Мексикада [14], дәлірек айтқанда Мексика шығанағында әлемдік масштабтағы апат болды. Сол кезде Мексика шығанағына 460 мың тонна мұнай төгіліп кетті. Нәтижесінде 40 дельфин, 39 теңіз тасбақасы, 12 теңіз жануары және 1012 түрлі құс өліміне әкеліп соқты. Тек 9 айдан кейін бұл апатты жою мүмкін болды [15].

2000 жылдың қаңтарында Бразилияда бұрғылау кезінде "Петробраз" компаниясының құбырынан 1,3 млн литрден астам мұнай төгіліп, үлкен экологиялық апат туындады [16].

2002 жылы Еуропада "Престиж" танкері Испаниядағы Бискай шығанағында мұнай тасымалдау кезінде апатқа ұшырады. Осыған байланысты теңізге 90 мың тоннаға жуық мұнай төгілді. Апатты жоюға 2,5 млн. еуро жұмсалды [17].

2006 жылы Филиппиндік танкер апатқа ұшырап, елдің 300 км жағалау сызығы, 500 га мангр орманы және 60 га теңіз балдыры плантациялары

ластанған, сонымен қатар маржанның 29 түрі мен балықтың 144 түрі де зардап шеккен [18].

Қазіргі таңда Қазақстан ірі мұнай өндіруші елдердің бірі болып табылады. Елімізде 170-тен астам мұнай кен орындары бар. Олардың ең ірілері - Теңіз, Қашаған, Қарашығанақ, Өзен, Жетібай, Жаңажол, Қаламқас және т.б.

2006 жылы «Ленкорань» танкеріндегі апат салдарынан Ақтау теңіз порты маңында бір тоннаға жуық мұнай теңізге төгілді [19].

2010 жылы Мексика шығанағында "Deepwater Horizon" бұрғылау платформасынан тағы да апат орын алып, мұхитқа 700 мың т мұнай төгілді. Мұнай төгілуі нәтижесінде 84 мыңға дейін құс және 166 мың теңіз тасбақасы, 5 триллионға дейін жаңадан шыққан балық қырылды және 4-тен 8,3 миллиардқа дейін жиналатын устрицалар жойылды [20].

2015 жылы Ресейде 11 мың рет мұнай ағып, 1,5 млн тонна мұнай төгілді [21].

2018 жылы ресейлік «Роснефть» және «Лукойл» мұнай компанияларында мұнай төгілуінің, сәйкесінше, 4253 және 1508 оқиғасы тіркелді. Қоршаған ортаға келтірілген залал 20 мыңнан астам теңіз құстарының және 9000 т устрицалардың қырылуын көрсетті [22].

Шамамен алынған мәліметтер мен болжам бойынша мұнай төгілуінен болған апаттар саны тіркелді, олар 1-кестеде көрсетілген [23].

Кесте 1 – Мұнайдың төгілуіне байланысты апаттардың көп саны болған аудандар [24]

Аудан	Апатты оқиғалар саны
Мексика шығанағы	264
АҚШ жағалау аймақтары	140
Жерорта теңізі	127
Парсы шығанағы	108
Жапонияның жағалау аймақтары	60
Балтық теңізі	52
Англия және Ла-Манш жағалау аймақтары	49
Малайзия және Сингапур	39
Францияның батыс және солтүстік жағалаулары	30

Су бетіндегі мұнай төгілуін жоюдың негізгі әдістерінің бірі - мұнайды *механикалық жинау.* Жылдам катерлер мұнай бондарына тірек болу үшін пайдаланылады, осылайша ластануды болдырмайтын жақсы тосқауыл жасайды және ақырында мұнай бондары судан толықтай мұнайды сіңіреді. Оның ең үлкен тиімділігі мұнай төгілуден кейінгі алғашқы сағаттарда қол жеткізіледі. Бұл мұнай қабатының қалыңдығы айтарлықтай үлкен болуына байланысты. Егер су бетіне таралған мұнайдың ауданы үлкен болса, әдіс тиімсіз болып

табылады. Жел болған жағдайда мұнай қабатының тұрақты қозғалысы болады. Бұл берілген әдісті қолдануды қиындатады. Әдістің кемшілігі - су бетінде жұқа май қабықшаларының қалдықтарының қалуы.

Келесі мұнай қабатын жағу арқылы ұйымдастырылған *термиялық әдіс* те ластанғаннан кейін және жеткілікті қалыңдығы 3 мм-ден асатын қабатта қолданылады. Ол техникалық құрал-жабдықты қолданудағы аз шығынымен тиімді. Мұндай әдістердің кемшілігі өрт қауіпсіздігінің қосымша шараларын қолданумен байланысты.

Термиялық әдіс 2010 жылы Мексика шығанағында қолданылған. АҚШ жағалау күзеті мұнай төгілуімен күресу үшін жұмысшылар отқа төзімді бонды пайдаланды.

Физика-химиялық әдіс - сорбенттерге негізделген және мұнайды механикалық жинау мүмкін емес жағдайларда тиімді. Ол су бетінің 10м тереңдігінде, судың температурасы 5ºС төмен және қоршаған ауа температурасы 10ºС төмен болған кезде қолданылады. Кемшілігі - мұнайды жоюға кететін уақыт.

Биологиялық әдіс - мұнай қабықшасының қалыңдығы кемінде 0,1 мм болатын механикалық және физика-химиялық әдістерді пайдаланғаннан кейін қолданылатын қосымша әдіс. Бұл тазалау әдісі арнайы микроағзалар мен бактерияларды қолдануға негізделген. Қолданылатын бактериялар - Pseudomonas тұқымдасының өкілдері және саңырауқұлақтар мен ашытқылардың кейбір түрлері. Мұндай микроағзалар су бетінде күніне 2 г/м^2 жылдамдықпен мұнайды тотықтыруға қабілетті. Кемшілігі судың төмен температурасында бактериялық тотығу өте баяу жүреді, ал мұнай өнімдері су бетінде ұзақ уақыт - 50 жылға дейін сақталады [25].

Мұнай өнімдерінің төгілуін жою әдісін таңдаған кезде мынаны есте сақтау қажет: апатты жою бойынша жұмыстарды жүргізу кезінде негізгі фактор уақыт болып табылады, сол үшін мұнай төгілуінен басқа қоршаған ортаға үлкен зиян келтірмеуге тырысу керек.

1.3 Мұнай төгінділерін сорбенттермен тазалау

Су бетіне төгілген мұнай және мұнай өнімдерін жинау үшін сорбенттер қолданылады, әдетте ондай сорбенттер мұнай сорбенттері (МС) деп аталады. Мұнай сорбенттерінің сапасын анықтау үшін үш негізгі көрсеткіш қолданылады: мұнай сорбциялық қасиеті, су сіңіргіштігі, қалқығыштығы. Мұнайды жинауға арналған сорбенттердің тиімділігі, ең алдымен мұнай сыйымдылығының мәнімен бағаланады. Барлық материалдар үшін қосымша гидрофобизация жасау арқылы жоғары су сіңіргіштікті жоюға болады. Қалқығыштығы төмен [26] материалдарды армирлейтін қабықшасы бар бұйымдарда - бондарда, төсеніштерде, майлықтарда және т.б. тиімді пайдалануға болады.

Мұнай сорбенттерін жасау үшін әртүрлі шикізаттар қолданылады. Мұнайды жинауға арналған әдеттегі талшықты материалдарға мақта, киіз, маталар, синтепон, базальтті талшықтар және т.б. жатады. Мұнай

сорбциясының процесіне сорбент талшықтары бір-бірінен ажырап, белгілі бір сорбент – мұнай өнімінің құрылымын жасайды, ол жиналғаннан кейін [27] ауырлық күшінің әсерінен біртіндеп қысыла бастайды және жиналған мұнай өнімін 20-25% дейін сүзеді.

Қазіргі уақытта бүкіл әлемде мұнайды жою үшін сорбенттердің көптеген түрлері қолданылады. Табиғи сорбенттермен қатар жасанды сорбенттер де қолданылады. Олар табиғи перлиттер, вермикулит, цеолиттер, алеврит, кремнезем, силикаттар, жанартау қалдықтары және т.б. негізінде әзірленеді [28]. Мұнайды жоюға арналған әртүрлі мұнай сорбенттерінің соның ішіндегі табиғи органикалық мен бейорганикалық сорбенттер мұнайға қатысты сорбциялық қасиеттері жүргізілген жұмыстар [29] бойынша, негізгі сапалық сипаттамаларға сүйенсек бейорганикалық сорбентке жататын графиттің өзі жоғары сорбциялық қасиет көрсеткен (кесте 2).

Кесте 2 – Мұнайды жоюға арналған мұнай сорбенттерінің мұнайға қатысты сорбциялық қасиеті [29]

Сорбенттің аты	Мұнай сорбциялық қасиеті , г/г
Бидай сабаны	4,1
Ағаш үгінділері	1,7
Шымтезек	17,7
Мақта өндірісінің қалдықтары	8,3
Қарақұмық қауызы	3,0-3,5
Графит	40,0-60,0
Перлит	5,0-7,0

Су бетіне төгілген мұнай және мұнай өнімдерінен тазарту үшін сорбенттер ретінде бірқатар минералдар қолданылады: алеврит, апатиттер, аргиллит, асбест, вермикулиттер, жанғыш тақтатастар, графит, каолин, карбонаттар, перлит, тізбекті силикаттар, қатпарлы силикаттар, қаңқалы силикаттар (клиноптилолит және морденит), сондай-ақ тау-кен қалдықтарын да [30].

Көбінесе мұнай сорбциялайтын сорбент ретінде түрлі қалыңдықтағы полипропилен талшықтарынан жасалған материалдарды қолданады. Сонымен қатар, паралон тәрізді немесе түйіршікті түрдегі полиуретанды, полимер толтырғыштары бар полиэтилен және басқа да пластмасса түрлері жиі қолданылады [31]. Кеуекті полиэтилен сияқты материал да танымал. Оның артықшылығы - өте жоғары өрт қауіпсіздігіне ие және сорбциялық процесі аяқталғаннан кейін де ұзақ уақыт бойы су бетінде қалу мүмкіндігі. Бірақ полиэтилен сорбенттері көбінесе су бетіндегі мұнай төгілуін жою үшін қолданылады.

Сондай-ақ синтетикалық сорбенттердің оң және маңызды ерекшеліктері олардың жоғары сорбциялық қасиеті, қолданғаннан кейін жинаудың

қарапайымдылығы және сығу құрылғыларында механикалық сығу қолданылса, қайта пайдалану мүмкіндігі болып табылады. Бірақ синтетикалық сорбенттердің кемшілігі де бар. Бұл сорбенттерді аз мөлшерде ғана қолдану керек, өйткені қоршаған ортаға зиян келтіру қаупі бар.

Минералды сорбенттер қатарына тау жыныстары мен шөгінді жыныстарды өңдеу арқылы алынған материалдар да жатады: ісінген перлит, керамзит, базальтті мақта [32]. МС бетіне гидрофобтық қасиет беру үшін оларды көбінесе реагенттермен: кремний органикалық сұйықтықтармен, минералды майлар мен парафиндердің буларымен, алифатты немесе ароматты көмірсутек тізбегі бар органикалық аминдермен өңдейді. Бірақ модифицирленбеген минералды сорбенттерді пайдаланған кезде олардың бөлшектерінің сорбцияланған мұнаймен бірге шөгу қаупі бар [33]. Деректер бойынша, батқан мұнай өте баяу ыдырайды және су айдындарының флорасы мен фаунасына зиянды әсер етеді.

Нарықта ұсынылатын сорбенттер: саздар және диатомиттер болып табылады, өйткені олар арзан және оларды өндіру өте оңай және көп мөлшерде. Сондай-ақ құм да танымал, ол негізінен шағын аудандағы мұнайды сорбциялау үшін қолданылады. Алайда, экологиялық талаптарға сәйкес, мұнай сорбенті пайдалану тиімсіз, өйткені олардың мұнай сыйымдылығы төмен және олар жеңіл мұнай фракцияларын ұстай алмайды. Сондай-ақ оларды суда пайдалану мүмкін емес, өйткені олар мұнай және мұнай өнімдері бірге батып кетеді, бұл әрине мәселені шешпейді [34].

Мұнай мен мұнай өнімдері жоюға арналған тиімді сорбент - бұл жүн, ол өзінің мұнай сыйымдылығы бойынша модифицирленген шымтезектен (торф) кем түспейді. 1 кг жүн сорбентінің мұнай сорбциясының қасиеті 8-10 кг дейін.

Бірақ жүн сорбентінің кемшіліктері де бар: бірнеше рет сығылғаннан кейін ол шайырға қанығады, содан кейін оны пайдалану мүмкін болмайды. Тағы бір маңызды кемшілігі - жүннің жоғары құны, оның мөлшері және сақтау шарттарына қатаң талаптар (жәндіктер мен кеміргіштерден қорғау, биохимиялық өзгерістерге ұшырау мүмкіндігі және т.б.). Мұнайды 8,0-10,0 г/г сіңіреді. Мұның бәрі бұл сорбенттің келешегі бар деп саналмайтынын түсіндіреді [35].

Сонымен қатар, мұнай және мұнай өнімдерін ағаш үгінділері де жақсы және тез сорбциялайды, айтарлықтай олар ылғалды одан да жақсы сіңіреді. Осыған байланысты ағаш үгінділерін су жұқпайтын агенттермен (мысалы, май қышқылдарымен) өңдеген дұрыс болады. Мұндай өңдеу нәтижесінде алынған сорбенттер жақсы гидрофобты қасиеттерге ие, бұл кез келген МС үшін өте маңызды, бірақ өте қысқа мерзімді. Яғни [36] деректен мұнай сорбциясының қасиеті 8 г/г.

Кемелерден биосорбенттерді шашырату ауа-райы жағдайларымен шектеледі. Авиацияның көмегімен мұнай сорбентін пайдалану 25 м/сек жел мен апатты яғни мұнайдың төгілуінен кейін, тіпті дауыл жағдайында да, жоюды бастауға мүмкіндік береді. Мұнайдың биологиялық ыдырау процесі шөгінділер түбінде және жағалау аймағында, соның ішінде анаэробты жағдайда да жүруі

маңызды. Тікұшақ көмегімен биосорбенттерді қолдану тактикасы мен технологиясы 4-суретте көрсетілген [37].



Сурет 4 – Мұнай төгілу кезінде биосорбентті қолдану жолы мен әдісі [37]

Биосорбентті суға тозаңдатып шашырату техникасы 4-суретте көрсетілген. Биосорбент су қабатына таралады және оны тарату үшін ешқандай араласуды қажет етпейді.

Авторлар [38] мұнайды кетіруге арналған графит/изобутилен-изопренді каучуктен жасалған жаңа сорбенттерді енгізді. Графит полимер матрицасының адсорбциялық қасиеттерін жақсартты. Кептіруден кейін криогельдерде макрокеуектер пайда болды. Алынған композиция жақсы қалқығыштыққа, гидрофобтылыққа ие болды және жоғары адсорбциялық қабілетімен ерекшеленді, ол шикі мұнай үшін 17,8 г/г, дизельдік отын үшін 21,6 г/г және майлайтын май үшін 23,4 г/г құрады. Бұл композиция сонымен қатар C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_{10} , C_6H_{14} , C_7H_{16} және C_6H_{12} сияқты органикалық сұйықтықтар бойынша ең жақсы адсорбциялық қабілетімен ерекшеленді. Сорбциялық қасиеті оның массасынан 20 есе көп. Бұл сорбентті сорбцияланған мұнайдан алдын ала тазартқаннан кейін 30 реттен артық қолдануға болады.

Мақалада [39], реагентті көбіктендіруге арналған азодикарбонамид негізіндегі суперұяшықтарды араластыру арқылы енгізілген манионик крахмалы бар табиғи каучуктен жаңа пенопласт жасалды. Реагентті көбіктендірудің пенопласт қасиеттеріне әсері зерттелді. Қатаюдың оңтайлы уақыты суперұяшық мөлшері көбірек болған сайын қысқарды. Берілген сорбент мұнай сорбциялық қасиеттері сыналған және шамамен 7 г/г нәтиже алынған және де 30 реттен астам қайта пайдаланылған.

Сондай-ақ МС ретінде цеолиттер, сапропельдер, шымтезек (торф), әртүрлі типтегі саздар, диатомит жыныстары, туфтар, пемза сияқты материалдар пайдаланылды. Минералды сорбенттерден жасалған сорбенттер жоғары сорбциялық сыйымдылыққа ие, ал олардың кейбіреулері катион алмасу қасиеттеріне ие, сонымен қатар салыстырмалы түрде төмен құны мен қолжетімділігімен ерекшеленеді. Мұнай сорбенттердің сапасына қарағанда оларды регенерацияға ұшыратпайды [40]. Термиялық өңдеу арқылы алынатын табиғи алюмосиликаттардан тұратын жыныстардан жасалған сорбенттер заманауи түрде қолданыс тапты. Бұл сорбенттерді қолдану ерітіндідегі

көмірсутектердің мөлшерін азайтуға мүмкіндік береді: дизельдік отын 5,0 мг/дм^3 -тен 0,05 мг/дм^3-ке дейін, мазут 5,0 мг/дм^3-тен 0,01 мг/дм^3 дейін [41].

Термиялық кеңейтілген графит (ТКГ) жақсы сорбциялық қасиетке ие, әсіресе мұнай және МӨ сияқты жоғары молекулалық салмағы және әлсіз полярлығы бар материалдар үшін [42]. ТКГ - графиттің интеркалирленген қосылыстарын немесе олардың гидролиз өнімдерін жылдам қыздыру арқылы алынған көбікті құрылымдар. Суды МӨ тазарту тиімділігі 99%-ға дейін жетеді. ТКГ негізіндегі сорбенттер сорбцияланған мұнайды тиімді сақтайды және сумен жанасқан кезде оны құрылымның кеуектерінде сақтай отырып, оны сіңірмейді.

Күріш қауызы (КҚ) бірқатар арнайы қасиеттерге ие, олар мыналарды қамтиды: көлемдік тығыздығы аз; жылу шығару қабілеті төмен, бұл астық тазарту қондырғыларынан алыс жерлерге өңдеу кезінде күріш қауызын тасымалдау құнын айтарлықтай арттырады; құрамында кремний диоксиді (SiO_2) көп болғандықтан жоғары абразивтілік. Күріш қауызы физикалық және термиялық қасиеттері де жақсы зерттелген. Көптеген күріш қауызының сорттары үшін қауызының ұзындығы күріш дәнәнің ұзындығының 2-ден 4 бөлігіне дейін; үлес салмағы шамамен 0,1 г/см^3. Күріштің түріне қарай жану жылуы 1000-3600 ккал/кг аралығында, ал қаттылық Моос шкаласы бойынша 5,5 - 6,5 бірлік [43].

1.4 Графиттен термиялық кеңейтілген графит алу

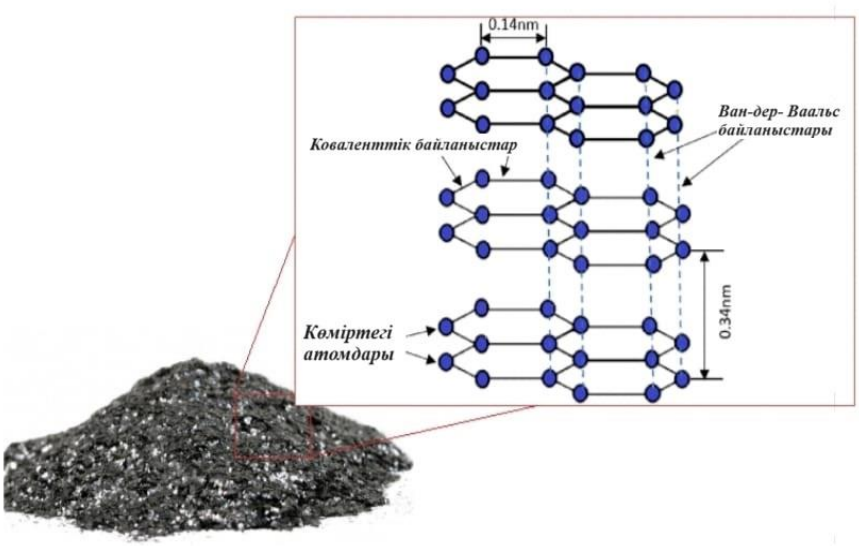
Графит бір-біріне қатысты кездейсоқ, бірақ параллель орналасқан қабаттардан тұрады [44-47]. Графиттің кристалдық торы - гексагональді екені суретте берілген (сурет 5). Графиттің ақаулы жиектері С-С байланыстарының үзілуіне байланысты пайда болады және бұл үзілістер бос орындар мен үзілістерді құрайды, сонымен қатар қабаттардың қисаюына, басқа атомдар мен атомдар топтарының (-ОН, =О, -О-) жарылу орындарына қарай қозғалуына әкеледі. Изомерлік байланыстардағы бұл ақаулар С атомдарында sp^3 гибридизациясы болған кезде ғана иілуге әкеледі. Ал химиялық ақаулар (Френкель [44-47] бойынша) торға бөгде атомдар (О, S, Se, As, N, P, т.б.) қосылғанда пайда болады.

Бұл жағдайда графиттің қабаттық құрылымы мен қабаттар арасындағы әлсіз Ван-дер-Ваальс әрекеттесуі әртүрлі бағалаулар бойынша 2-80 кДж/моль құрайтын, яғни байланыстыру энергиясы графиттің («иесі») жазықаралық кеңістігіне әртүрлі бөлшектердің - атомдардың, иондардың, молекулалардың («қонақтар») енуі (интеркалирлену) арқылы графиттің интеркалирленген қосылыстарын (ГИҚ) түзу қабілетін түсіндіреді [44-47]. Қонақ бөлшектер «қонақ-иесі» өзара әрекеттесуінің үш түріне байланысты сақталады:

1) иондық;

2) Ван-дер-Ваальстік;

3) тордағы көміртегі атомдарымен ковалентті байланыстар (сурет 5).



Сурет 5 – Бастапқы графиттің кристалдық торы [44]

Графит құрылымынан көрініп тұрғандай, кристалдық тордағы көміртегі (С) атомдары алтыбұрыштардың шексіз жазықтығының бұрыштарында орналасқан (сурет 5). Кез келген іргелес жатқан қабаттар арасындағы жазықтықтағы көміртегі (С) атомдары арасындағы қашықтық 0,14 нм, ал көрші қабаттар арасындағы қашықтық 0,34 нм [45-47]. Жазықтықтағы көміртегі атомдары арасында күшті коваленттік байланыстар және қабаттар арасында әлсіз ван-дер-Ваальс байланыстары бар. Термиялық кеңею көміртегі (С) кристаллографиялық осі бойымен интеркалирленген графит (ИГ) есебінен жүреді және ол интеркалаттың булануы немесе интеркалаттың және оның туындыларының қатысуымен химиялық реакцияның газ тәріздес өнімдерінің шығуы ИГ немесе тотыққан графит (ТГ) графит үлгісінің жоғары қыздыру жылдамдығында жүретін графит қабаттарының ішіндегі газ қысымының жоғарылауымен түсіндіріледі. Бұл құбылыс зерттелетін үлгі көлемінің айтарлықтай ұлғаюымен бірге жүреді [48].

Төрт негізгі ерекшелік ИГ термиялық кеңею шарттарын анықтайды:

1) үлгілердің ішінде газ фазасы пайда болады және бұл қысымның жоғарылауына әкеледі;

2) көлемнің ұлғаюы бөлшек биіктігінің өзгеруіне байланысты болады, бірақ бөлшектің диаметрі өзгеріссіз қалады;

3) үлгідегі графен жазықтықтарының көп санының болуына тәуелді; Бұл болжамды алғаш рет 1932 жылы Г.Тиеленің жасаған [49]. Кейінірек М.Довель белгілі бір өлшемдегі кристаллографиялық домендердің болуы ИГ-тің қайтымсыз термиялық кеңею шартын да жоққа шығаратынын тәжрибелік түрде ұсынды [50-52].

4) ИГ немесе ГО термиялық кеңею қабілеті графит бөлшектерінің мөлшерінің сипатына байланысты, олар тым кішкентай болмауы керек, әдетте ол 75 мм-ден кем болмауы керек деп есептеледі [50-52]. Бұл жағдайда графен қабаттары арасындағы байланыс энергиясын азайтуға көмектесетін жеткілікті

мөлшердегі интеркалатты кластерлердің пайда болуының жоғары ықтималдығы бар. Жоғарыда айтылғандай, ИГ бұл - қосылыс немесе интеркалантты графит қабаттарына енгізу [50-52] және басқа да жұмыстарда табиғи графиттерден (әртүрлі кен орындарынан әртүрлі түйіршіктелген құрамды), жасанды графиттерден, графиттелген көміртекті талшықтардан, пиролитикалық графиттен, шунгиттерден, антрациттерден, көмірлерден және тағы да басқа көміртекті материалдардан ИГ өндіру (әдетте зертханалық жағдайда).

Деректер [50-52] бойынша ИГ үшін интеркалант ретінде келесі реагенттерді қолдануға болады: Li, Na, K, Rb, Cs, $MeCl^-$ және MeF^-, F, H_2SO_4, HNO_3, H_2SO_4 және HNO_3 қоспасы, H_2SO_4 және CH_3 COOH қоспасы, H_3PO_4, $HClO_4$ және басқа да заттар.

Егер графитке бір интеркалант енгізілсе, онда бұл қосылыс бинарлы ГИҚ деп аталады. Бұндай синтез алғаш рет 1941 жылы алынды және келесідей болды: графит бисульфатына C^+_{24} $HSO_4^-{\cdot}2H_2SO_4$ азот қышқылы қосылған концентрлі H_2SO_4 негізіндегі тотықтырғыш ерітіндіде термиялық өңдеу жүргізілді; нәтижесінде гидролизден кейін интеркалант толығымен гидроксил-ионмен және сумен алмастырылды [50-52].

$$C^+_{24}HSO^-_4 \cdot 2H_2SO_4 + 3H_2O \rightarrow C^+_{24}OH^- \cdot 2H_2O + 3H_2SO_4 \qquad (1.1)$$

Процестің негізгі заңдылықтары Рюдорф пен Гоффманның [50-52] еңбектерінде, яғни қышқылдар мен ГИҚ түзілуіде қарастырылған. Мұндай процестердің ерекшелігі - кезеңдік сипаты және тотықтырғыштың болу қажеттілігі. ГИҚ түзілуінің негізгі химиялық моделі тотығудың және интеркалантты енгізудің біріктірілген реакцияларын жүзеге асыру болып табылады:

$$pC + [Ox] \rightarrow Cp^+ + [Red]$$

$$Cp^+ + A^- + mHA \rightarrow Cp + A^- \cdot mHA \qquad (1.2)$$

Тотығу графит қабаттарынан электрондардың ауысуы есебінен жүреді, бұл графит энергетикалық жолақтарының Ферми деңгейінің төмендеуіне және Cp^+ макрокатионының (1.2) түзілуіне әкеледі. Бұл жағдайда графит қабаттарында кейбір потенциалдарға жетеді және бұл интеркалация потенциалы деп саналады, қышқыл молекулаларымен ерітілген аниондарды енгізу процесі басталады (1.2). Тотыққан графиттің, термиялық кеңейтілген графиттің модифицирленуі келесідей жүреді: қабыршақты графитке HNO_3 қосылады, 10-600 минут араластырып және NO_2 уақытылы жойылып отырады. Бұл жағдай да HNO_3 концентрациясына, графит мөлшерінің қышқыл мөлшеріне қатынасына және синтез уақытына байланысты әртүрлі сатыдағы қосылыстар түзіледі [50-52]. Қажетті кезеңнің интеркалантын алу үшін синтез шарттары тәжірибелі түрде таңдалғанын айту керек. Кейде графитке арналған

интеркаланттар типтік металлдық қасиеттерге, жоғары электрөткізгіштікке ие және олардың кейбіреулері асқын өткізгіштер болып табылады.

Ашық ауада ГИҚ тұрақсыз және бірте-бірте қалдық қосылыстарға айналады. Мұндай жағдайларда интеркаланттың алынған концентрациясы өте төмен және десорбция температурасына байланысты. Егер графитке ендіру қосылымдары жылдам термиялық соққыға ұшыраса, онда интеркаланттың ыдырауы графит бөлшектерінің үлкен «ісінуіне» әкеледі. Мұндай синтез әртүрлі интеркаланттармен - қышқылдармен, металл хлоридтерімен, галогендермен графитке ендіру қосылымдарын алу үшін қолданылады, бірақ ол молекулалары газ және бу өнімдерін оңай түзетін минералды қышқылдардың аниондары бар графит тұздары үшін өте айқын көрінеді [50-52]. ГИҚ түрлендіру шарттары мен өнімдері келесі 6-суреттегі сызбада келтірілген:



Сурет 6 – Графиттің интеркалирленген қосылыстарының (ГИҚ) өнімдерінің модифицирлеу шарттарының сұлбасы [50-52]

HNO_3 интеркалантының синтезінің ең толық сипаттамасы. Графитке HNO_3 енгізу процессі арқылы келесі түрде көрсетуге болады:

$$HNO_3 \text{ газ} \rightarrow HNO_3 \text{ адс. графит}$$

$$2HNO_3 \text{ адс} \rightarrow H_2O + NO_3^- + NO_2 + \text{адс}$$

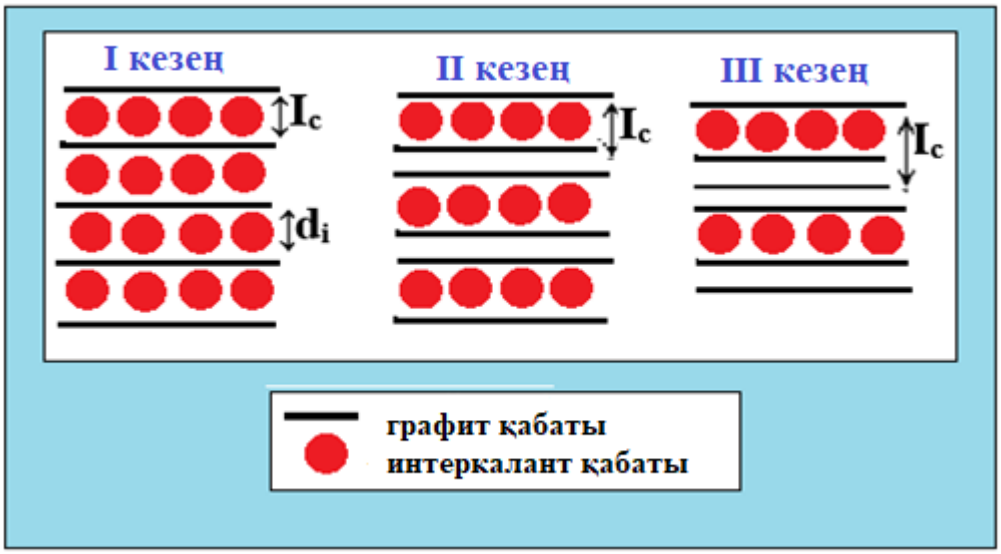
$$NO_2 + \text{адс} + C \rightarrow NO_2 \text{ адс} + C^+$$

$$NO_2 \text{ адс} \rightarrow NO_2 \text{ газ}$$

$$nC^+ + NO_3^- + x\ HNO_3 \rightarrow Cn^+NO_3^- x\ HNO_3 \qquad (1.3)$$

Көріп отырғаныңыздай, графитке HNO_3 енгізу реакцияларының пайда болуы жүйеде түзілген нитрит (NO_2) иондарына байланысты, олар графит матрицасының тотықтырғышы ретінде әрекет етеді; ал графит макрокатионының қабатаралық кеңістіктеріне нитрат-иондары (NO_3^-) және HNO_3 молекулалары енгізіледі [50-51]. Атомдар немесе молекулалар кристалдық жазық кеңістігіне енгізілгенде, моноқабаттар арасындағы

қашықтық бастапқы қабатаралық қашықтықпен салыстырғанда бірнеше есе артады және жаңа құрылым қалыптасады (сурет 7).



Сурет 7 – Графиттің интеркалирленген қосылыстарының түзілу (ГИҚ) кезеңдері [52]

ГИҚ (графит - HNO_3) интеркалирлену үрдісіне тотықтырғыш ортаның потенциалы басым рөл атқаратыны 7-суретте көрсетілген: ГИҚ түзілуі үшін I кезең үшін ГИҚ= 1,6-2,0 В потенциалға, II кезең үшін ГИҚ = 1,2-1,5 В, III кезең үшін ГИҚ= 1,2-1,1 В жету керек және т.б. Екінші маңызды фактор - қышқыл концентрациясына тікелей байланысты интеркалаттың қышқылдығы. Қышқыл концентрациясының төмендеуі (қышқылдық күші) ГИҚ сатыларының санының артуына әкеледі және түзілу үшін концентрация шегі бар.

1.5 Графиттің интеркалирленген қосылыстарының акцепторлық термолизі

Графиттің интеркалирленген қосылыстарының (ГИҚ) термолизі химиялық қосылыс молекуласының термиялық ыдырауы есебінен жүреді, ол сырттай және іштей келесідей көрінеді: газ түзілуі, химиялық диспергирлену және көлемнің ұлғаюы. Термолиз өнімдерінің сапалық құрамы ГИҚ түрімен, енгізілген бөлшектердің байланыс энергиясымен, сонымен қатар графит торының термиялық тұрақсыздығы анықталады.

Термолиздің молекулалық фонында бірнеше негізгі кезеңдерді және олардың сәйкес өнімдерін анықтауға болады:

1. Интеркаланттың және қатты дененің молекулалық құрылымын сақтаудың қажетті жағдайында қабат аралық бос орындардан енгізілген бөлшектердің диффузиясы.

2. Интеркалант пен тордың термотұрақты фрагменттерінің олардың арасындағы химиялық әрекеттесулердің жеткіліксіздігінен бұзылуы.

3. Интеркаланттың «иесі» компоненттерінің торымен химиялық реакциялары, сондай-ақ олардың термиялық деструкция өнімдерінің екіншілік реакциялары.

Жоғарыда ұсынылған графиттің интеркалирленген қосылыстарының түзілу кезең-кезеңімен жүреді және оларды әртүрлі температуралардағы термолиз кинетикасын зерттеу арқылы ажыратуға болады. Термолиздің жалпы үрдісі ГИҚ табиғатымен анықталады.

ГИҚ-дағы интеркаланттың физика-химиялық сипаттамалары оның қыздыру кезіндегі әрекетімен және аз дәрежеде графит құрылымымен анықталады [53]. Салыстырмалы түрде қыздырған кезде лиганд- молекулалары ГИҚ-нан босатылады. Мысалы, графит нитраты $C_n^+NO_3^-$ *$mHNO_3$ 150 ^{0}C дейін HNO_3 береді [53], 100 ^{0}C дейін графит оксиді суды, графит бисульфаты $C_n^+SO_4^-mH_2SO_4$ 300 ^{0}C дейін H_2SO_4 жоғалтады. Броммен ГИҚ соңғысының айтарлықтай бөлігін (9/10) 100^{0}C дейін береді. Бірінші кезең Льюис қышқылдары бар ГИҚ, SO_3 , Br_2 тән; қалпына келтірілген графит бастапқыдан аздап ерекшеленеді. Интеркаланттың диффузиясы интеркалирлену сатысының жоғарылауымен жүреді.

Жоғары емес температураларда II кезең басым болады, сонымен қатар ол графит торымен жоғары энергиялық байланысымен және енгізілген заттың төмен ұшқыштығымен сипатталатын интеркалирленудің төмен сатыларында иондық ГИҚ үшін химиялық реакциялардың сипатын анықтайды [54, 55]. Ең қарапайым жағдай интеркалантты тотықсыздандыру болып табылады: бір электронды - $CuCl_2$-ні CuCl-ға дейін, $FeCl_3$-ті $FeCl_2$-ге дейін немесе Fe^0 түзілетін көп электронды [54, 55]. Басқа жағдайларда әртүрлі газ тәрізді өнімдер тіркеледі, мысалы, графит нитратының термолизі (T ≥ 200 ^{0}C) кезінде NO және NO_2; графит бисульфатының термолизі кезінде CH_4, CO, SO_2 және де бұл максималды жылдамдықта екі температурада – 330 ^{0}C ($E_{эфф}$ =178 ± 8 кДж/моль) және 550 ^{0}C ($E_{эфф}$=300 кДж/моль) [56-59]. Таза түрінде II кезең сирек орындалады, өйткені өзіндік термиялық бұзылу өнімдерін екіншілік реакция өнімдерінен бөлу қиын.

Ерекше жағдай - ковалентті ГИҚ (графит оксиді және фториді), онда диффузия сатысы мүмкін емес. Одан кейінгі термолиз көміртек қабаттарындағы C-O, C-F, C-C байланыстарының энергиясымен анықталады. ГО баяу қыздырғанда (≤1^{0}C/мин) сусыздандыру кезеңдері байқалады, құрамында оттегі (O) бар фрагменттердің бұзылуынан жойылу жүреді, компенсацияланбаған σ - байланыстары бар ақаулар санының көбеюі, H_2O, CO, CO_2 газдары түзіледі (80-290) [60].

Жылдам қыздыру кезінде диффузия және жойылу терең емес жүреді, яғни термолиз 1, 2 және 3 процестерінің параллельді жүру режиміне тез ауысады. Түзілген жаңа көміртекті материал осы реакциялардың өнімі болып табылады. «Қонақ» молекулалардың және генерацияның толық жойылмауы мен ГИҚ, белсенді бөлшектердің, соның ішінде бос радикалдардың бұзылуына байланысты химиялық реакциялар кешені пайда болады (III кезең). ГИҚ термолизінің арнайы механизмдері берілген интеркалант үшін жекелік болып

табылады, бірақ ГИҚ табиғатына тәуелді емес жалпы заңдылықтар да бар. Жоғары температурада графит торы электрондарға донор ретінде әрекет етеді және күрделі молекулалардың ыдырауын инициирлейді, мысалы, HNO_3 -ті NO_2 және NO дейін, H_2SO_4 -ті H_2O, SO_3 және SO_2 дейін, $FeCl_3$ -ті $FeCl_2$, Fe және Cl_2 дейін [60]. Мұндай реакциялар торлардың гомологиялық байланыстарын үзіп, радикалды бөлшектерді тудыруы мүмкін және III кезеңдегі реакциялардың санын айтарлықтай арттырады [61].

Тордағы әлсіз С-С және С-О-С байланыстарының гетеролитикалық ыдырауы да ықтимал. I-III кезеңдердің бірге жүруіне байланысты соңғы көміртегі өнімі (ТКГ және/ немесе ҚҚ) құрылымдық және химиялық ақаулардың үлкен санына ие, олардың концентрациясы температураның төмендеуімен төмендейді және $T \geq 2000\ ^0C$ кезінде нөлге жақындайды (сурет 7) [62]. Интеркалант өзінің табиғатына қарамастан, қатты термолиз өнімдеріндегі - ТКГ, ҚҚ тормен байланысқан гетероатомдардың (Br, Cl, F, N, O, S) доноры болып табылады. Реакциялар әртүрлі функционалдық топтардың түзілуі арқылы жүреді [63]. Құрамында оттегі (О) атомдары бар интеркаланттар әрқашан О-атомдардың доноры ретінде әрекет етеді және олардың графиттің матрицасында ыдырауы көміртегі оксидтерінің (CO_2) газ фазасына шығуымен бірге жүреді.

1.6 Термиялық кеңейтілген графиттің әртүрлі бағытта жалпы қолданысы

Сонымен қатар термиялық кеңейтілген графит (ТКГ) әртүрлі салаларда қолданылады:

- металлургия өнеркәсібінде жоғары температурада балқытуға арналған тигельдер мен қайықшалар, құбырлар, буландырғыштар, кристаллизаторлар, төсеу тақталары (футеровкалық тақта), терможұптарға арналған қақпақтар, құю қалыптарына майлаушы ретінде және т.б. өндіру үшін;
- атомдық техника жасау салаларында блоктар, тығындар, реакторлардағы сақиналар, термиялық нейтронды баяулатқыш ретінде және қоспаның салмағы бойынша 10 - 20%-дан аспайтын құрылымдық материалдар ретінде;
- зымыран қозғалтқышының саптамаларын, сондай-ақ сыртқы және ішкі жақтарды жылудан қорғайтын бөлшектерді жасау үшін зымыран технологиясы саласында;
- химия өнеркәсібінде белсенді орталармен жұмыс істеу үшін термиялық кеңейтілген графиттен жылу алмастырғыштар, құбыр өткізгіштер, тиекті арматуралар және т.б. жасалады.

Бүгінгі таңда термиялық кеңейтілген графиттен иілгіш графит фольгасы мен престелген бұйымдар жасалады. Графит фольгасы ешқандай байланыстырғыш қоспай, роликті (вальцті) жүйеде илектеу арқылы шығарылады. Нәтижесінде иілгіш графит фольгасының қалыңдығы 0,15-1,5 мм, тығыздығы 0,7-1,2 г/см^3, созуға беріктігі 4,7 МПа және меншікті электрлік кедергісі $0,3\text{-}0,7\cdot10^{-4}$ Ом·м [64]. Престелген бұйымдарда да термиялық

кеңейтілген графиттен жасалған иілгіш фольганы пайдалану өте көп кездеседі. Термиялық кеңейтілген графит негізіндегі материалдар агрессивті ортадан жақсы қорғауды қамтамасыз етеді, сонымен қатар асбест, паронит, фторопласт, Cu, Pb сияқты дәстүрлі тығыздағыш және төселетін материалдармен салыстырғанда температураға тұрақты және иілгіш. Сондықтан олар химия және мұнай-газ салаларында машина жасауда [65], отын-энергетика кешенінде, коммуналдық шаруашылықта қолданылады. Термиялық кеңейтілген графиттен жасалған материалдар апаттардың жиілігін, жабдықты жөндеуді және экологиялық қауіптілікті төмендетеді.

Термиялық кеңейтілген графит -200^0С-тан $+600^0$С-қа дейінгі температурада және 40 МПа-ға дейінгі қысымда жұмыс істейтін жылжымалы және стационарлық сальниктердің тығыздағыштарын тығыздауға арналған тығыздағыш сақиналарды жасау үшін қолданылады.

Термиялық кеңейтілген графит құрылымдық материалдарда қыздырғыштар, электродтар сияқты электр өткізгіш бұйымдарды өндіру үшін, сонымен қатар жылу алмастырғыштар, төселетін материалдар және басқа мақсаттар үшін қолданылады [66].

Термиялық кеңейтілген графит негізіндегі тығыздағыштар ГИҚ көмегімен алынады. Алынған термиялық кеңейтілген графит графиттің барлық қасиеттерін сақтайды және жаңа қасиеттерге ие болады [67]: көлемді тығыздығы төмен, кеңейтілген бет, байланыстырғыш қоспай-ақ илектеу және нығыздау қабілеттілігі. ТКГ негізіндегі тығыздағыштар ауада 500-550 °С температураға дейін , ал сулы ортада және буда - 650 ^{0}С-қа дейін, инертті атмосферада және вакуумда - 3000^0С-қа дейін тұрақты; -240^0С дейін төмен температурада термиялық соққыларға төтеп береді. Бұл материалдар химиялық тұрақты және жылу мен электр тогын жақсы өткізеді.

Термиялық кеңейтілген графиттен жасалған тығыздағыш материалдар стандартты типтегі қосылатын беттерді, дәлірек айтқанда, «шығыңқы-шұңқырлы», «шұңқырлы- ойықты», сондай-ақ арматуралардың, құбыржолдардың, ыдыстардың, аппараттардың, сорғылардың және химия, мұнай өңдеу, энергетика, авиация және басқа салалардағы жабдықтардың байланыс қосылымдарын тығыздау үшін қолданылады.

Тығыздағыштар мен фланецті қосылыстардың конструкциясы олардың түрлеріне, қасиеттеріне және жұмыс ортасына байланысты. Қолданудың жұмыс температурасы (-240)-$(+800)^0$С диапазонында болуы мүмкін және жұмыс қысымы 40 МПа дейін. МЕМСТ 12815 бойынша клапан фланецтері мен құбырлардың қосылатын бөліктері үшін тығыздағыш материалдарының қалыңдығы 3 мм, ал ыдыстар мен аппараттардың фланецтері үшін 4,6 мм болуы керек. Тығыздағыштардың графит құрамдас бөлігінің тығыздығы 0,8 ÷ 1,5 г/см^3 болуы керек [68].

Термиялық кеңейтілген графит оттан қорғайтын жабындар үшін де қолданылады. Ол үшін ADT-1002 маркалы ұсақ дисперсті термиялық кеңейтілген графит қолданылады, яғни бөлшектердің өлшемі 150 мкм, ал ADT-2002 маркасы бөлшектерінің өлшемі 75 мкм.

Оттан қорғайтын жабындардың үстіне 251, 249 маркалы графит қолданылады. Полиуретанды өндіру үшін арнайы өңделген ADT-249A немесе ADT-FP маркалы термиялық кеңейтілген графит қолданылады. Полиуретан механикалық қасиеттеріне байланысты күштік жүктемелерге ұшырайтын машиналар мен механизмдердің бөліктерінде қолданылатын құрылымдық материал болып табылады. Мұндай құрылымдық материалға қойылатын талаптар өте қатаң. Алынған материалға сыртқы орта әсер етпеуі керек.

Төмен температурада алынған ADT-249B маркалы термиялық кеңейтілген графит құрамында битумы бар, тез сусымалы, шатыр материалдары үшін қолданылады [69].

Термиялық кеңейтілген графит өрілген орауыштарды өндіруде қолданылады, олар әртүрлі құрылғыларда пайдаланылады, мысалы, центрифугалық поршеньді сорғылар және т.б. Термиялық кеңейтілген графитпен өңделген өрілген орауыштар талшықты орауыштарға қарағанда жақсырақ. ТКГ-дан жасалған орауыштардың үйкеліс коэффициенті 0,05. Термиялық кеңейтілген графит арқасында үйкеліс азаяды және аппараттардың қызмет ету мерзімі артады.

Термиялық кеңейтілген графиттің негізгі қолдануы термиялық кеңейтілген графит фольгасын және графитті төсем материалын, сондай-ақ олардың негізінде әртүрлі типтегі тығыздағыш төсемелер, сальникті сақиналар, өрілген орауыштар және т.б. сияқты графит тығыздағыштарды өндіру болып табылады.

Термиялық кеңейтілген графиттен жасалған материалдар: жылу оқшаулағыш материалдар, төмен немесе анизотропты электрлік кедергісі бар композиттер өндірісінде термопластикалық және термореактивті полимерлерден, жабын материалдары, электромагниттік сәулеленуден қорғауға арналған материалдар, ұзақ уақыт бойы температура мен жүктемелердің кең диапазонында жұмыс істейтін серпімді антифрикционды майлау материалдарының құрамдас бөлігі, кремний карбиді негізіндегі керамиканың реакциялық агломерациясы кезінде көміртекті компонент, катализаторды тасымалдаушы, минералды майлар мен мұнайды жинауға арналған сорбент, соған қоса су бетіне апатты төгілу кезінде сорбент, мембраналар, сүзгілер, бұрандалы таспалар және т.б. ретінде қолданылады [70].

Суды тазарту үшін ең маңызды материал термиялық кеңейтілген графит негізіндегі сорбент болып табылады. ТКГ бірегей қасиеттерге ие: төмен көлемдік тығыздық (1-10 г/дм^3), жоғары меншікті бет (50-200 м^2/г), қаттылық катиондары, ауыр металл иондары, көмірсутектер, мұнай өнімдері сияқты суды ластаушы заттардың барлық түрлеріне қатысты жақсы сорбциялық қасиеттері. Термиялық кеңейтілген графиттің сорбциялық қасиеттері материалдың меншікті бетіне байланысты. Негізгі салалардың бірі су бетінен мұнай және МӨ жою үшін термиялық кеңейтілген графит қолдану болып табылады [71-75].

Мұнай және мұнай өнімдерін жою үшін термиялық кеңейтілген графит пайдалану бойынша жүргізілген зерттеулер тәжірибесі көрсеткендей, олар суды тазартуда 90-95% шамасында жоғары нәтиже көрсетті, ал термиялық

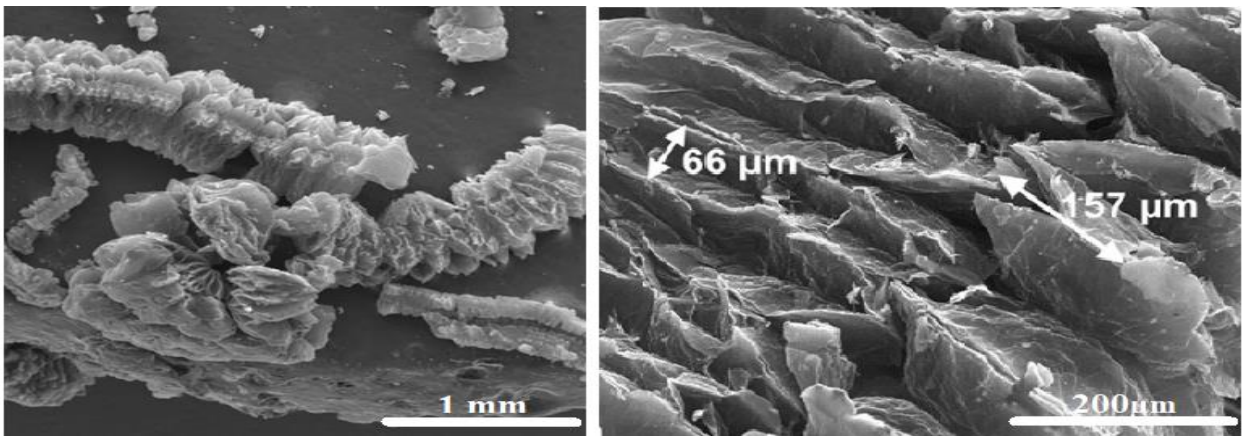
кеңейтілген графит сорбциялық қабілеті 58г/г сорбентке жетеді [71-75]. Термиялық кеңейтілген графит макрокеуектері 10 сек, ал мезокеуектері 120 мин ішінде толтырылады [71-75]. Термиялық кеңейтілген графит негізіндегі сорбенттер суды сіңірмей, өздерінің макро- және мезокеуектерінде мұнайды тиімді сақтайды. Сондай-ақ, термиялық кеңейтілген графит негізіндегі сорбенттер судың сапасына ешқандай әсер етпейді [71-75].

ТКГ негізіндегі "Ливсор-С" сорбенттеріндегі зерттеу нәтижелері келесі мәндерге ие: мотор майына қатысты - 57 г/г сорбент, дизель отыны - 43 г/г сорбент, қыздырғыш керосин - 39 г/г сорбент, күнбағыс майы - 46 г/г сорбент [76]. Зерттеу барысында графит бисульфаты негізіндегі сорбенттер сорбциялық сыйымдылықтың келесі мәндерін көрсетті: бензолға қатысты - 19 г/г сорбент, керосинге қатысты - 30-40 г/г сорбент, ацетон бойынша - 22 г/г сорбент, CCl_4 бойынша - 29 г/г сорбент [77].

[78] жұмыста ТКГ сорбентінің көмегімен қаттылық катиондарын бөліп шығару зерттелді. Ca^{2+} және Mg^{2+} бойынша сорбциялық сыйымдылығы 0,42 мг-экв/г құрайды. Ал Cr (VI), Ni (II) және Fe (II) катиондарына қатысты ТКГ сорбциялық қасиетін зерттеу сарқынды суларды Cr^{6+} катиондарынан тазарту (39,3%-ға дейін) және Ni^{2+} және Fe^{2+} (60%-ға дейін) тазарту қанағаттанарлық жоғары дәреже көрсетті. ТКГ сорбциялық сыйымдылығы: Cr^{6+} қатысты - 0,31 мг-экв/г, Ni^{2+} - 5,0 мг-экв/г, Fe^{2+} - 17,7 мг-экв/г болды. Осылайша, Ni және екі валентті Fe катиондарын бөліп шығару үшін ТКГ жеткілікті тиімді сорбент болып табылады.

[79] жұмыста интеркалирленген ТКГ, оның модификациясы (ТУ 2161-001-05015070-97) (көбік тәрізді сорбенті) негізінде жасалған, құрамында көміртегі (С) бар мұнай сорбциялайтын жаңа материалдар талқыланады.

Авторлар зерттеген [80] ТКГ құрт тәрізді қисық түйіршіктер болып табылады (сурет 8).



Сурет 8 – Термиялық кеңейтілген графиттің СЭМ микросуреті (әртүрлі ажыратымдылықта) [80]

8-суретте ~0,1 мкм-лік жұқа графит жапырақшалары көрінеді және кеуектері 2-5 нм болатын күрделі ашық ұяшықты микроқұрылымды құрайды.

Көлденең қимасы бойынша кеуектер көпбұрышты изометриялық немесе сәл ұзартылған пішінге ие екендігі байқалады.

1.7 Мақсаттар мен зерттеу әдістерінің мәлімдемесі

Ұсынылған шолудан көрініп тұрғандай, қазіргі уақытта су бетіндегі мұнай және МӨ тазарту үшін көптеген әдістер қолданылады (яғни, механикалық, физика-химиялық, биологиялық тазарту және сіңіру блогынан тұрады). Бұл тізбектің тар буыны МС (мұнай сорбенті) көмегімен тазарту болып табылады және де сорбент бірқатар талаптарды қанағаттандыруы керек. Мысалы: бірқатар ластаушы заттар үшін жақсы сорбциялық қасиеттері, жоғары сорбциялық сыйымдылығы, өндірудің қарапайымдылығы немесе құнының арзандығы.

Мұнай және МӨ төгілулерін тазарту мәселелері заманауи жағдайын талдау графит пен КҚ, сонымен қатар олардың модифицирленген құрылымдарын тазалау жүйелерінде қолдану келешегі бар деген қорытындыға әкеледі.

Табиғи кеуекті графит пен КҚ химиялық құрылымын, бетінің морфологиясын өзгерту және кеуектілігін қалыптастыру үшін бір сатылы термиялық өңдеуді қолдандық. Осы бағытта жүргізілген алдыңғы зерттеулер көп кезеңді немесе көп сатылы болған. Қойылған мақсатты жүзеге асыру үшін төмендегі міндеттер орындалуы қажет:

1) суды улы және органикалық ластаушы заттардан тазартуға арналған мұнай сорбенттерін жасауға арналған әдебиеттерді таңдау және зерттеу;
2) қарапайым әдіс дайындау, мұнай сорбенттерін алу үшін қолданылатын техникалық режимдерді жетілдіру және алу әдістемесін сипаттау;
3) алынған мұнай сорбенттерінің құрылымы мен қасиеттеріне зерттеулер жүргізу;
4) сорбциялық қасиеті бойынша зерттеулер жүргізу;

2 ТӘЖІРИБЕНІ ЖҮРГІЗУ ӘДІСТЕМЕЛЕРІ

2.1 Бастапқы реагенттер және құрал-жабдықтар

Тәжірибе кезінде келесі компоненттердің реагенттері пайдаланылды (кесте 3):

Кесте 3 – Зерттеу нысандарының сипаттамалары

Компоненттер аты	Маркасы	Түсі	Агрегаттық күйі	Қыздыру температурасы, ^{0}C
графит	ГТО-95	металл жылтыры бар қара болат түсті	қабыршақты ұнтақ	отқа төзімді
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$-магний нитратының гексагидраты	х.т	ақ	кристалды ұнтақ	330
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$-темір хлоридінің гексагидраты	х.т	сарғыш қоңыр	кристалды ұнтақ	280-285
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$-мырыш нитратының гексагидраты	х.т	ақ	кристалды ұнтақ	125
күріш қауызы	-	сарғыш	қабыршақты	50-150

Тәжірибе кезінде келесі құрал-жабдықтар пайдаланылды: электронды таразы, отқа төзімді тигельдер, муфель пеші, қысқыш, эксикатор, өлшегіш цилиндр, шыны таяқшалар, көміртектендіруге арналған реактор, шыны түтікше, терможұп, латр, вольметр, сағат.

2.2 Наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін алу әдістемесі

2.2.1 Кеуекті графитті тура тотығу арқылы модифицирлеу

Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін алу әдісін, бір мезгілде жаңа материалды алу, яғни бірегей қасиеттері бар модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін алу арқылы бастапқы кеуекті графиттің қабаттарын термиялық кеңейту әдісі ретінде қарастыруға болады. Кеуекті графит жоғары температурада термиялық процестер үшін пайдаланылды. Зерттеу объектілері келесі химиялық реагенттермен дайындалған үлгілер болды: кеуекті графит пен металдардың кристалды гидраттары бар тұздары: химиялық таза (х.т.) маркалы магний нитраты [$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], мырыш нитраты [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$], темір хлориді

[$FeCl_3 \cdot 6H_2O$]. Тұздарды енгізу құрғақ әдіспен жүргізілді: графит пен металл тұздарының кристалды гексагидраттарымен - графит: тұз - 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50 пайыздық қатынасында. Алынған қоспа келесі температура (500-900^{0}C) диапазонында тура тотықтырумен жүргізілді. Муфельді пеш қажетті температураға дейін алдын ала қыздырылды. Тәжірибенің уақытты 5-тен 20 мин аралығына дейін белгіленді. Тәжірибе кезінде алынған үлгілер эксикаторда бөлме температурасына дейін суытылды (сурет 9).



Сурет 9 – Наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін алу сұлбасы

Тура тотығу арқылы кеуекті термиялық кеңейтілген графиттің (ТКГ) термиялық модифицирлеуін 9-суреттен көруге болады [81]. Мұндай модифицирлеудің басты артықшылығы, оның қарапайымдылығы, яғни бөлме температурасында берілген қатынаста компоненттерді араластыру және белгіленген уақыт ішінде муфельді пеште қыздыру. Жалпы, үлгінің көміртегі (С) наноқұрылымдарының қасиеттеріне, морфологиясына және құрылымына мыналар әсер етеді: қоспаның құрамы, қоспаның қатынасы, температура және процестің ұзақтығы. Металл тұздарының гексагидраттарын тотықтырғыш ретінде пайдалану, бастапқы графиттің кеңеюінің жоғары дәрежесін және графен қабаттарының жіңішке қалыңдығын алуға мүмкіндік береді.

2.2.2 Наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілеріннің ісіну коэффициенті мен көрсеткіші және олардың өзара байланысы

Алынған термокеңейтілген графит үлгісінің ісіну көрсеткішін бағалау үшін көбінесе ісіну коэффициентін (K_I) анықтайды. Ісіну коэффициенті үлгіні қыздырғанға дейінгі бастапқы үлгі массасы ($m_Б$) және кейінгі түзілетін ісінген графиттің (V_I) көлемі қатынасына тең:

$$K_I = V_I / m_Б \qquad (2.1)$$

K_I анықтау үшін бастапқы үлгі массасы ($m_Б$=10г) ГИҚ үлгісі 500-900°С дейін қыздырылған фарфор тигельдерге (40х40х7мм) салынды. Үлгі салынған тигельдер муфельді пештің ортаңғы бөлігіне орналастырылып (5-20 мин) термиялық өңделеді. Тигельдердегі термокеңейтілген графит сүзгіш арқылы өлшеу цилиндріне құйылды. Оның алып жатқан көлемі (V_I) анықталып, (m_I)

өлшенді. (2.1) теңдеуіне сәйкес K_I мәндері табылды. K_I өлшемдеріндегі салыстырмалы қателік ±10% болды.

2.2.3 Графиттің интеркалирленген қосылысының (ГИҚ) термолизін зерттеу әдістемесі

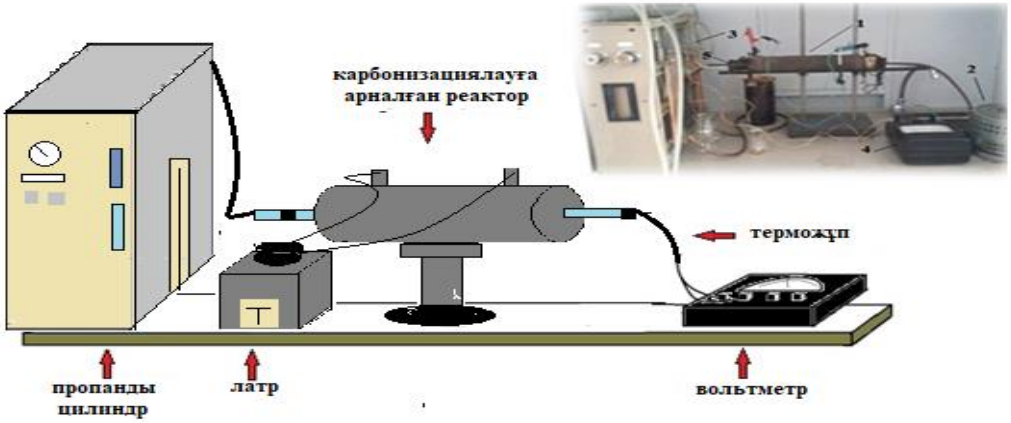
Деинтеркалирлену кезінде газ және бу өнімдерінің бөлінуіне байланысты үлгінің массасы азаяды. Деинтеркалирлену кезінде салмақ жоғалту (Δm) %масс. келесі теңдеу бойынша алдыңғы талдау деректері арқылы анықталады (2.2):

$$\Delta m = (m_Б - m_I)/m_Б \times 100 \qquad (2.2)$$

өлшеу қателігі 4% құрайды.

2.3 Күріш қауызын көміртектендіру әдістемесі

Отандық күрішті қауызымен (КҚ) зерттеулер жүргізілді. Үлгілерді көміртектендіру процесі изотермиялық жағдайда және 600-900°С температурада пропан-бутан қатысында электрлік қыздыру реакторында жүргізілді. Көміртектендіруге арналған қондырғының сұлбасы 10-суретте көрсетілген [81].



Сурет 10 – Күріш қауызын көміртектендіруге арналған қондырғы

Алдымен көміртектіру реакторы берілген (600-900^{0}С) температураға дейін қыздырылады, яғни, қыздыру терможұп арқылы қамтамасыз етіледі. Температура вольтметрдің көмегімен реттеледі. Көміртектіндіруге арналған реактордың температурасы бөлме температурасынан қажетті көміртектендіру температурасына дейін 1 сағат астам көтеріліп, содан кейін белгіленген температурада 1 сағат уақытқа үлгілер массасы 15 г реакторға орналастырылып көміртектену процесі жүргізілді. Ұстау уақыты көміртектендіру уақыты ретінде анықталды. Содан кейін үлгілер көміртектену реактордан алынып, бөлме температурасына дейін суыту үшін эксикаторға орналастырылады. Күріш қауызы (КҚ) үлгілерін көміртектендіру кезінде массаның негізгі жоғалуы 200-500^{0}С температура диапазонында болады, ал 500^{0}С кезінде 1 сағ массаның 50%-

ға жуық азаяды. Содан кейін бөлме температурасында кептіргіш шкафта кептіреді. Көміртектенген күріш қауызы (ККҚ) үлгілері шыны сынауықтарға салынып, талдау жасалғанға дейін бөлме температурасында сақталды [82].

2.4 Көміртекті нанокұрылымданған кеуекті үлгілерді анықтаудың физика-химиялық әдістері

2.4.1Сканерлік электрондық және оптикалық микроскопиялық талдау әдістері

Үлгілердің микроқұрылымы мен микроталдауы әл-Фараби атындағы ҚазҰУ ашық түрдегі нанотехнологиялар зертханасындағы Quanta 3D 200i (FEI, АҚШ) маркалы 30 Кв үдеткіш кернеумен сканерлейтін электронды микроскопында жүргізілді. Оптикалық және электронды микроскопиялық талдау ғылыми және өндірістік ортадағы үлгілердің, композиттер мен бұйымдардың микро және наноқұрылымдық қасиеттерін зерттеуге және сипаттауға көмектеседі. Бұл әдіс арқылы үлгілердің құрылымдық қасиеттері туралы химиялық және физикалық ақпарат және үлгілердің жұмысына байланысты ақпарат алынады. Сипаттамасы: электрондық сәулелік рұқсат етілу көрсеткіші - 3.5 нм 30 кВ жоғары вакуумды режим, үдетуші кернеу - 200В - 30 кВ, ток -1 μА дейін, ионды сәулелі рұқсат етілу көрсеткіші - 10 нм (сурет 11).



Сурет 11 – Quanta 3D 200i (FEI, АҚШ) маркалы сканерлік электрондық микроскоп моделі.

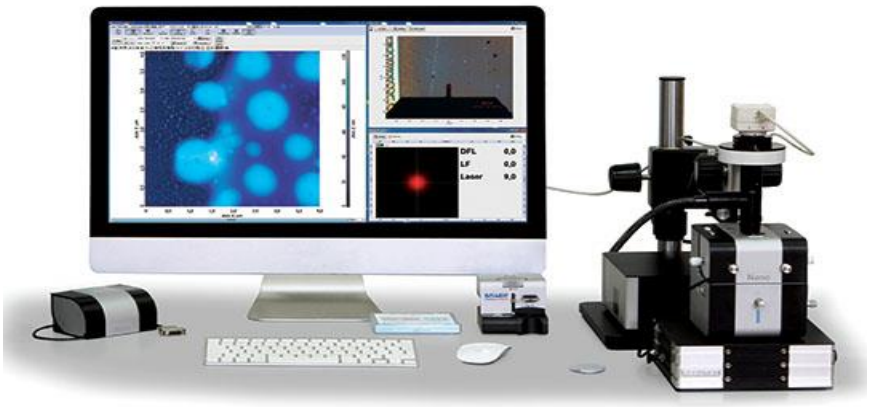
2.4.2 Энергиядисперсиялық рентгендік микроталдау әдісі

Энергодисперциялық талдау сканерлейтін электронды микроскоп камерасында қосымша ретінде кіретін EDS спектрометрлердің көмегімен жүзеге асырылады. EDS детекторы көмегімен тіркелген сипаттамалық рентгендік сәулелер үлгі құрамында болған барлық элементтердің идентификациясын жасайды. EDS - тің анықтау шегі 0,01 ат.% құрайды, сондықтан энергодисперциялық талдау әдісі үлгі құрамындағы концентрациясының пайыздық мөлшері 0,01 ат.% -дан төмен болатын элементтерді анықтай алмайды. EDS - тің анықтау және сканирлеу мүмкіндіктері үлгінің беттік құрылымына тәуелді: беттік құрылымы тегіс болған сайын үлгі құрамындағы химиялық элементтерді анықтау шегі де арта түседі. Сонымен қатар, EDS талдау кезіндегі электрондардың ену тереңдігі мен әдістің сезімталдылығы электрондық шоқтың энергиясына тәуелді болады.

2.4.3 Раман спектроскопиялық талдау әдісі

Модифицирленген үлгілерінің фазалық құрылымының ерекшеліктерін анықтау үшін Раман-спектроскопиясы пайдаланылды. Комбинациялық шашырайтын Раман спектроскопиясы серпімді емес шашыраған жарықты бақылауға арналған молекулалық спектроскопия болып табылады және молекулалардың тербеліс күйлерін (фонондарын) анықтауға мүмкіндік береді. Зерттеулер әл-Фараби атындағы ҚазҰУ "Ашық түрдегі ұлттық нанотехнологиялық зертханасының" құрылғысында жүргізілді.

Үлгілер біріктірілген жүйенің көмегімен талданды: Атомдық күштік микроскопы + Раман спектрометрі Solver Spectrum(NT-MDT, Ресей) (сурет 12). Спектрді қоздыру үшін толқын ұзындығы 473 нм, максималды қуаты 35 мВт, үлгідегі лазер дағының диаметрі шамамен 2 мкм және 100х объективі бар тұрақты лазер пайдаланылды. Сигнал кері шашырау геометриясында - 65°С дейін салқындатылған CCD детекторының көмегімен анықталды. 600/600 торының спектрлік рұқсаты 4 $см^{-1}$. Сигналдың жинақталу уақыты 30 секунд. Тек 500-3500 $см^{-1}$ толқындық сандар диапазонында стокстың шашырау компонентасы өлшенді. Барлық өлшеулер тұрақты лазерлік қуатта орындалды.



Сурет 12 – Атомдық күштік микроскоп + Раман спектрометрі Solver Spectrum(NT-MDT, Ресей)

2.4.4 Рентгенфазалық талдау әдісі

Графиттің интеркалирленген қосылысының құрылымдық параметрлері, яғни қабаттар арасы - кристаллиттер қабаттары d_{001} қабатының орташа қашықтығын, қабаттың орташа диаметрін (L_a), қабат биіктігін (L_c) өлшеу негізінде рентгенография ("ДРОН УМ-1" және "Philips X-гау" (1730 моделі) Cu және $К_α$ - сәулеленуі бар дериватографтар) әдісімен анықталды.(d_{001}), (L_a), (L_c) параметрлері рентгенограмманы алдын ала өңдеуден кейін, оның ішінде графиттің органикалық бөлігіндегі шашырау қисығын таңдаудан кейін есептеледі. Тәжірибелік қисықтар нормаға келтіріледі, ауадағы поляризация және шашырау үшін түзетулер енгізіледі, шашырау қарқындылығы электронды бірлікке дейін төмендетіледі, С, Н, О үлестерін ескере отырып, комптондық шашырау алынып тасталады. Қабат аралық қашықтықтардың орташа мәндері

(d_i) Брегг теңдеуіне сәйкес <001> дифракциялық сызықтардың максимумының (d_{001}) бұрыштық орынмен есептелді [83]:

$$d_i = n\lambda / 2\sin\theta \quad (2.3)$$

мұндағы λ - рентгендік сәулеленудің толқын ұзындығы; θ - түскен сәулеленудің шашырау бұрышы; n - толқындардың бүтін саны. Графит торының (I_c) - сәйкестік параметрі теңдеуі арқылы есептелді:

$$I_c = d_i + (n - 1) \cdot d_1 \quad (2.4)$$

мұндағы d_i - қабатаралық қашықтық; d_1- бастапқы қабатаралық қашықтық (d_1=0,335 нм); n- интеркалирлену кезеңі. "Philips X-ray" дифрактометрін пайдаланған кезде жүйе автоматты түрде қоспа атомдарының шағылысуын және графит торының құрылымындағы ақауларды жоққа шығаратын табиғи және құрылымдық параметрлерін есептеу бағдарламасымен жабдықталған.

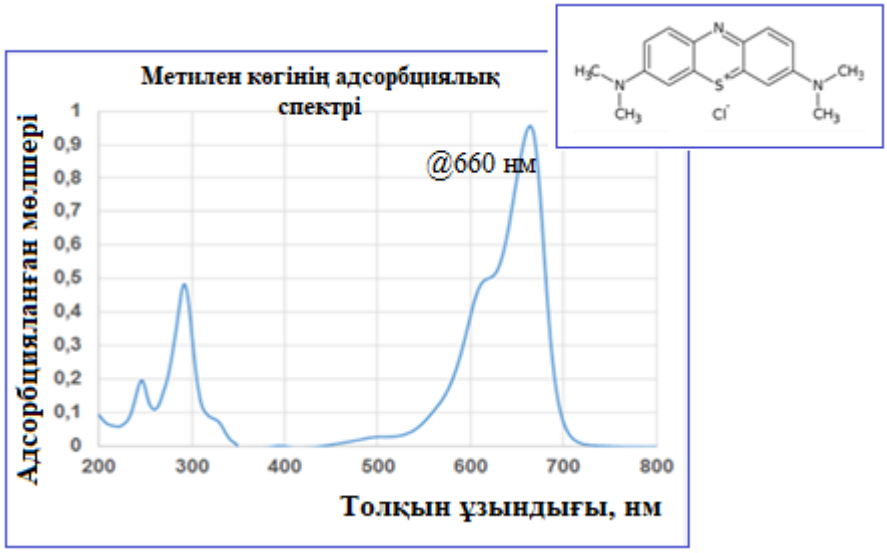
2.4.5 Инфрақызыл спектроскопиялық талдау әдісі

Үлгілердің ИҚ-спектрлері Спектрофотометр Lambda 35 (Perkin-Elmer, США) көмегімен жүзеге асады. Үлгілер KBr-мен престеу арқылы таблеткалар түрінде дайындалды [84]. ИҚ-спектроскопияның негізі атомдардың бір-біріне қатысты тербелістерін зерттеу болып табылады. Органикалық қосылыстарды анықтау деген зерттелетін қосылыстың химиялық құрылымын белгілеуді білдіреді (көміртегі қаңқасының құрылымы, функционалды және функционалды емес орынбасушылардың болуы). 400-4000 $см^{-1}$ диапазонында органикалық заттың толық ИҚ спектрі жатыр. Зат қабаты арқылы өтетін жарықтың тікелей жұтылуы ИҚ-71 спектрлерін алудың негізі болып табылады. 400-4000 $см^{-1}$ аралығындағы молекуланың энергияны жұтуы молекулалардың айналу күйлерінің және атомдардың тербеліс күйлерінің өзгеруін тудырады. Молекуланың үлкен фрагменттерінің тербелісі маңызды рөл атқармайды, ал химиялық байланыс арқылы байланысқан екі атомның салыстырмалы тербелісі маңызды рөл атқарады [85, 86]. Спектрлерді өңдеу негізгі математикалық жол мен түрлендірулерді, спектрлік сызықтарды іздеуді және олардың параметрлерін анықтауды қамтиды.

2.4.6 Спектрофотометриялық талдау әдісі

Метилен көгін спектрофотометриялық әдіспен анықтау. Адсорбциялық сынақтар IRC-CNR зертханасында Неапольде жүргізілді. Метилен көгін адсорбциядан кейінгі анықтау спектрофотометриялық әдіспен жүргізілді. Алдымен талдау алдында калибрлеуші график тұрғызу үшін салыстыру ерітінділері дайындалды. Сыйымдылығы 50 мл болатын 10 өлшегіш колбаға 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 мл метилен көк (МК) ерітіндісі (1500 мг/л) құйылып, содан кейін 20±2^{0}С температурада дистілденген сумен көлемдерін белгіге дейін жеткізілді. Алынған ерітінділер 1 литрде тиісінше, 15;

отыз; 45; 60; 90; 120; 150; 180; 210; 240 мг/л. Алынған эталондық ерітінділердің оптикалық тығыздығын фотоэлектроколориметрде толқын ұзындығы (λ) 660 нм көк сүзгінің көмегімен жұмыс жиектері арасындағы қашықтық 10 мм болатын кюветтерде фотоэлектрлік колориметрде өлшенді. Бақылау ерітіндісі ретінде дистілденген су қолданылды. Алынған мәліметтер негізінде оптикалық тығыздықтың эталондық ерітінділердің концентрациясына тәуелділігінің калибрлеу графигі тұрғызылады.



Сурет – 13 Метилен көгі ерітіндісінің оптикалық тығыздығының толқын ұзындығына тәуелдігі

Массасы 0,1 г адсорбент 0,001 г қателікпен өлшенді, сыйымдылығы 50 мл конустық колбаға адсорбент сынамасы салынды, оған 25 мл метилен көк ерітіндісін (1500 мг/л) қосады, қақпағын жауып, 60 минут бойы механикалық араластырғышқа қойып араластырады. Шайқағаннан кейін адсорбент 15 минут бойы центрифугалау түтігіне ауыстырылып, түзілген тұнбадан тазартылған ерітіндіден 5 мл ерітіндіні тамшуыр мен алып, фотоэлектроколориметрде оның оптикалық тығыздығы анықталады. Егер тазартылған ерітіндінің оптикалық тығыздығы 0,8 бірліктен асса, онда ерітіндінің 5 мл-ін оптикалық тығыздығына байланысты 25 мл немесе 50 мл өлшегіш колбаға ауыстырылады. Колбадағы ерітінді дистилденген сумен белгіге дейін сұйылтылады. Сұйылтудан кейінгі ерітіндінің оптикалық тығыздығы 0,1-ден 0,8 оптикалық бірлікке дейін болуы керек. Сұйылту коэффициенті 5 немесе 10 болады. Алынған оптикалық тығыздық мәніне сүйене отырып, калибрлеу графигін пайдалана отырып, тазартылған ерітіндідегі метиленнің қалдық концентрациясы анықталады. 1 г белсенді көміртегі метилен көгінің миллиграммындағы метилен көк (Х) үшін көмірдің адсорбциялық белсенділігі мына формуламен есептеледі:

Метилен көгі бойынша адсорбциялық белсенділік (Х) 1 г өнімге миллиграмммен формула бойынша есептеледі:

$$X = 0{,}025^* (C_1 – C_2^*K) /m \quad (2.5)$$

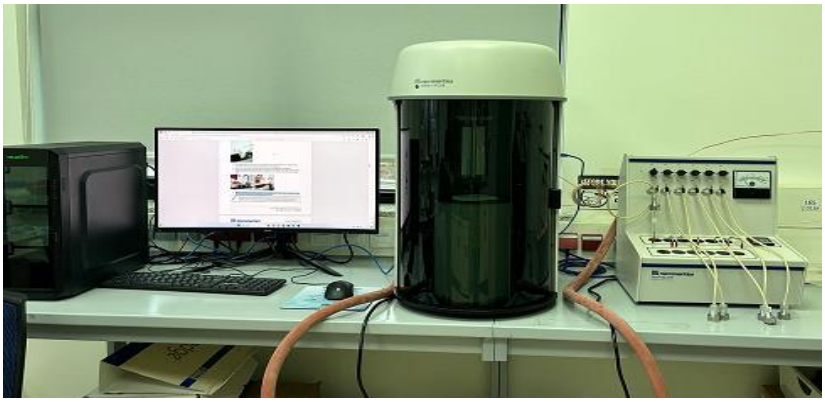
Мұндағы C_1 – бастапқы бояу ерітіндісінің концентрациясы, (1500 мг/л), C_2– көмірмен жанасқаннан кейінгі ерітіндінің концентрациясы, мг/л, К – ерітіндінің талдау үшін алынған сұйылту коэффициенті, көміртекпен жанасқаннан кейін (қажет болса, ерітінді 10 рет сұйылтылған), m - белсенді көміртек үлгісінің массасы, (≈0,1 г), 0,025 - нақтылау үшін алынған метилен көк ерітіндісінің көлемі, л. Талдау нәтижесінде екі параллельді анықтаудың орташа арифметикалық мәнін аламыз, олардың арасындағы рұқсат етілген айырмашылықтар 10 мг/г аспауы керек.

2.5 Кеуектің көлемін және меншікті бетінің ауданын анықтау әдісі

2.5.1 Азоттың төмен температуралы адсорбциясын талдау

Үлгілердің кеуектің көлемін және меншікті бетінің ауданын TriStar II Plus (Micromeritics) (АҚШ) анализаторы (сурет 14) көмегімен талданды. TriStar II Plus (Micromeritics) - жылдам, жоғары дәлдіктегі талдауды қамтамасыз ететін толық автоматтандырылған бет аймағы мен кеуектілік анализаторы. Үш ұяшықтан тұратын ол әдеттегі сапаны бақылау талдауларының жылдамдығы мен тиімділігін арттырады, бірақ әлі де зерттеу талаптарын қанағаттандыру үшін дәлдік, ажыратымдылық және деректерді азайту мүмкіндіктері бар. Құрал қолданбаның қажеттіліктеріне бейімделген талдауды қамтамасыз ету үшін деректерді талдау және азайту әдістерінің әмбебаптығын біріктіреді.

Стандартты азот жүйесі 0,01 $м^2/г$ дейін төмен бет ауданын өлшей алады. Криптон опциясы бетінің өлшемдерін 0,001 $м^2/г$ дейін кеңейтуге мүмкіндік береді. Адсорбция изотермасы арнайы бағдарламалық құралмен дербес компьютермен (ДК) біріктірілген TriStar II Plus (Micromeritics) жоғары жылдамдықты газ сіңіргіштік анализаторында жазылады. Барлық есептеулер TriStar II Plus анализаторымен біріктірілген компьютерде орындалады.

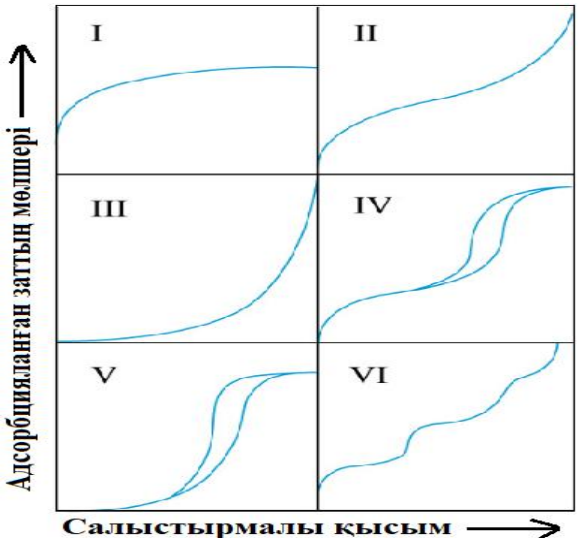


Сурет 14 – TriStar II Plus (Micromeritics) анализаторы

TriStar II Plus (Micromeritics) газдарды сіңіру анализаторы түсіру үшін үлгілерді дайындауға арналған қондырғыны (4 газсыздандыру станциясы) және өлшеу бөлігін (4 газсыздандыру станциясы) біріктіреді. Газсыздандыру

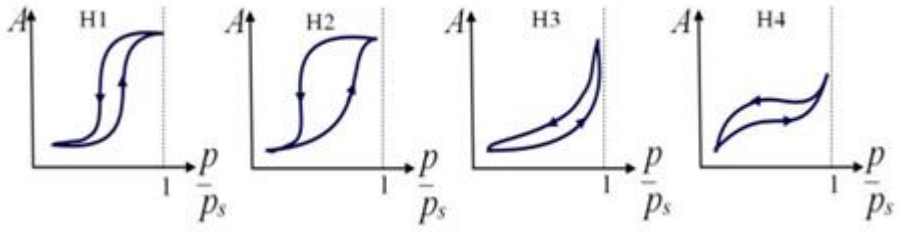
станциялары бөлме температурасынан 200 ºС дейінгі температурада газсыздандыруға мүмкіндік береді, сонымен қатар газ ағынында үлгі бетін белсендіруге арналған қосымша құрылғылар жиынтығы - адсорбаты бар. Деректерді өңдеу және басқару бағдарламалық құралы пайдаланушыға бетінің ауданы мен кеуектілігін интерактивті түрде есептеуге мүмкіндік береді. Деректер ауқымы, пайдаланушы графикалық интерфейс арқылы таңдалады, BET, t-Plot, Langmuir және DFT интерпретациясы үшін тікелей модельдеуге мүмкіндік береді. TriStar II Plus үшін интуитивті Micromeritics MicroActive басқару бағдарламалық құралы пайдаланушыға изотерма деректерін интерактивті түрде бағалауға және бетінің ауданы мен кеуектілігін өлшеуге қажетті уақытты азайтуға мүмкіндік береді. Кеуектердің көлем бойынша таралуын анықтау BJH (Barrett - Joyner - Halenda) әдісімен жүзеге асырылды. BJH әдісін қолданатын есептеулер үшін бастапқы деректер 0,967-0,4 P/P_0 қысым диапазонындағы десорбциялық немесе адсорбциялық изотерма тармағы болып табылады.

Алынған тәжрибелік адсорбция изотермасының түрі үлгінің кеуектілігіне және адсорбат-адсорбенттің әрекеттесу сипатына байланысты. Брунауэр, Деминг, Деминг және Теллер (БДДТ классификациясы) бойынша адсорбция-десорбция изотермаларының классикалық жіктелуіне негізделген IUPAC классификациясы бойынша адсорбция-десорбция изотермаларының негізгі түрлері көрсетілген (сурет 15).



Сурет 15 – IUPAC классификациясына сәйкес адсорбция-десорбция изотермаларының түрлері [87].

Бұл классификация изотермаларының IV-V типтерінде ілмекті гистерезис туындайды. Ілмекті гистерезистің 4 түрі болады: H1–H4 (сурет 16).



Сурет 16 – Гистеристік ілмектердің классификациясы [88]

Газдарды капиллярлық конденсациялау әдісі заттардың негізгі сіңіргіштік сипаттамаларын анықтауға мүмкіндік береді: кеуектілік, кеуек көлемі, беттің меншікті ауданы, кеуектің көлем бойынша бөлу.

2.6 Көміртекті наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің су сіңіргіштігін анықтау

Көміртекті наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің суды сіңіргіштігі - бір грамм наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің сіңіру грамм өлшеміндегі су мөлшері. Оны тәжрибелі анықтау үшін 1 г зерттелінетін наноқұрылымданған кеуекті үлгілер су бетіне тұтас қабатта салынады. 20 минуттан кейін су бетінен наноқұрылымданған кеуекті үлгілер алынады және бір грамм наноқұрылымданған кеуекті үлгілермен жиналған судың массасы (су сіңіргіштігі) салмақ әдісімен формула бойынша анықталады:

$$C=(V_{соңғ} -V_{баст})\cdot\rho_{су}=M_{соңғ} - M_{баст} \quad (2.6)$$

мұндағы С - наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің су сіңіргіштігі, г/г наноқұрылымданған кеуекті үлгілер; $V_{баст}$ - үлгінің бастапқы көлемі, мл; $V_{соңғ}$ – су сіңіргеннен кейінгі үлгінің соңғы көлемі, мл; $\rho_{су}$ - судың тығыздығы, $\rho_{су}$=1 г/мл; $M_{баст}$ - үлгінің бастапқы массасы, г; $M_{соңғ}$ – су сіңіргеннен кейінгі үлгінің соңғы массасы, г [89].

2.7 Көміртекті наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің мұнай сорбциялық қасиетін анықтау

Мұнайдың сорбциялық қасиеті оңай қайталанатын және оңай қолданылатын шаралар арқылы анықталды. Nwadiogbua және оның әріптестері мұнай сорбциясының сынақтарын сипатталған шараларға сәйкес орындалды. Осы мақсатта тот баспайтын болаттан жасалған металл торды (кеуек өлшемі ~100 мм) пайдаланып, көлемі ~2 мл болатын сыйымдылықтар дайындалды. Әрбір сыйымдылық 1,0 г үлгімен толтырылды (үлгі мөлшері 300 мм-ден жоғары) және 500 мл су мен 100 г мұнайы бар 500 мл стаканға 5 минутқа батырылды.

Мұнай сіңірілгеннен кейін сыйымдылық 24 сағат бойы ағызуға қойылды. Осы уақыт өткеннен кейін мұнай сіңірілген үлгісі бар сыйымдылық түні бойы

60 °С температурада кептіріледі. Мұнай сорбциялық қасиеті ($С_к$) (2.14) теңдеуі бойынша анықталады:

$$С_к (г/г) = (М_{жс} – М_б)/ М_б \quad (2.7)$$

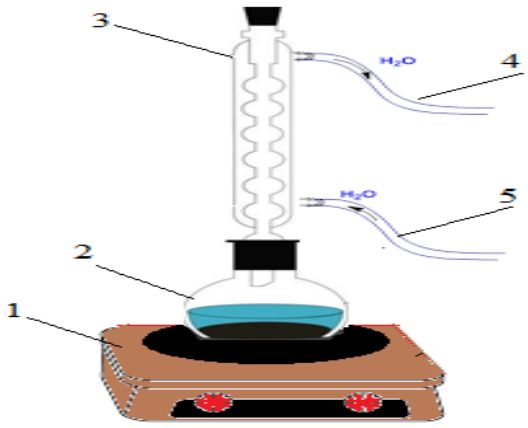
мұндағы: $М_б$ - бастапқы сорбенттің массасы, г; $М_{жс}$ - сорбция сынағының соңында мұнаймен жұмсалған сорбенттің (ж.с) массасы, г.

2.8 Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін сілтілеу әдістемесі

Осы салада жүргізілген [90-91] жұмыстарды шолу негізінде ТКГ-1 (20% графит/ 80% $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (30%графит/ 70% $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін химиялық модифицирлеу үшін сілтілі әдіспен оксидті қоспалардан тазарту жүргізілді.

Сілтілеу - бұл селективті еріткіштердің көмегімен негізгі металды қатты фазадан сұйық фазаға айналдыру процесі. Бұл бөлінетін металдың қатты фазадағыдай химиялық қосылыста ерітіндіге ауысатын процес, яғни химиялық реакция болмайды.

Термиялық өңдеуден кейін салмағы 0,4 г болатын модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін кері тоңазытқышы бар дөңгелек түпті колбаға салынып, үстіне 5М натрий гидроксиді (NaOH) құйылып қыздырғышта 100°С-қа дейін қыздырылды және берілген температурада 2 сағат бойы ұсталды (сурет 17).



1- колба қыздырғыш, 2 - термотұрақты колба, 3 - кері тоңазытқыш,
4 - су шығаратын түтікше, 5 - су беретін түтікше

Сурет 17 – Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін сілтілеуге арналған қондырғы сұлбасы [92]

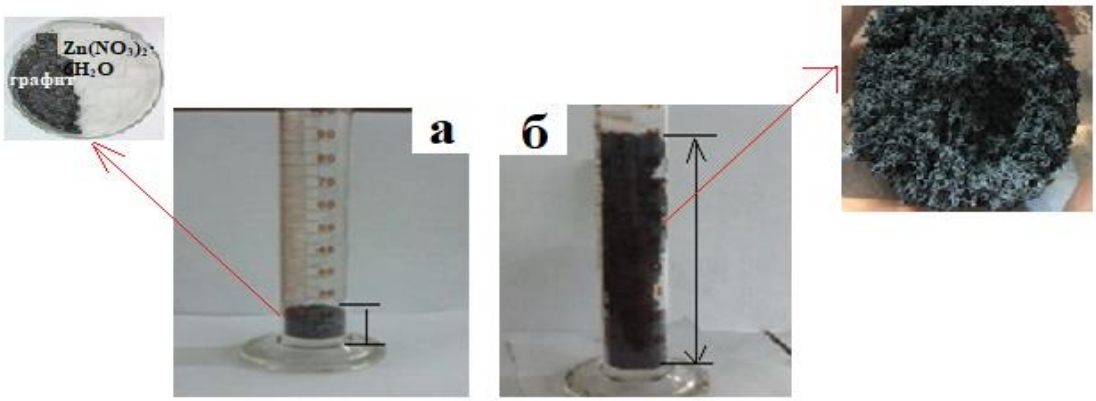
Бөлме температурасына дейін салқындатылғаннан кейін қатты зат сүзгіден өткізіліп, бейтарап реакция болғанша (шамамен 200 мл су) жуылады. Наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілері бетінен Zn және Fe оксидінің бөлшектерін жою үшін сілтілеу әдісі жүргізілді. Жуылған үлгілер 105°С температурада 24 сағат бойы кептіріледі.

3 МОДИФИЦИРЛЕНГЕН НАНОҚҰРЫЛЫМДАНҒАН КЕУЕКТІ КӨМІРТЕКТІ ҮЛГІЛЕР АЛУ

3.1 Модифицирленген нанoқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін алу

Модифицирленген нанoқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін алу үшін оңтайлы жағдай жасау болып табылады. Металл тұздарының гексагидраттары мен графит қоспаларын тікелей тотықтырумен модифицирленген нанoқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін алудың жаңа мүмкіндіктеріне сүйене отырып, арнайы іздестіру жүзеге асырылды. Нәтиже бастапқы графит металл тұздарының гексагидраттары (Mg, Zn, Fe) және қоспа массасының 10:90%, 20:80%, 30:70%, 40:60%, 50:50% арақатынасы мөлшерінде алынған қоспаны 5-20 минут аралығында 300-900 ^{0}С-да температура диапазонында ісіндіріп шығару арқылы қол жеткізілді. Компоненттер қоспасын талдау кезінде мынадай шарт қойылды: әрбір қоспадағы компоненттер қосындысы 100%-ға тең болуы тиіс.

Ісінетін нанoқұрылымданған кеуекті графит үлгілері ісіну коэффициентімен ($К_I$) сипатталады. Тәжірибе арқылы алынған нанoқұрылымданған кеуекті үлгілердің ісіну коэффициенті ($К_I$) келесідей анықталды [93] (сурет 18).



Сурет 18 – Модифицирленген нанoқұрылымданған кеуекті графиттің ісіну коэффициентін анықтау

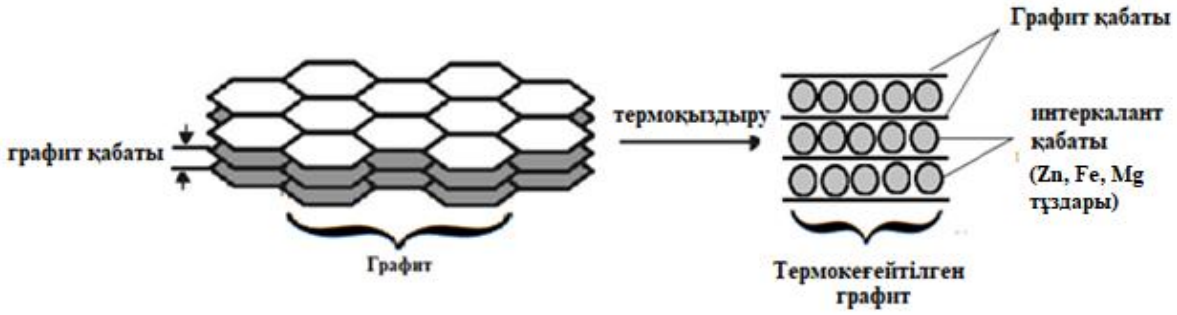
Ісіну коэффициентінің ($К_i$) өлшеуін 18-суретте көреміз, ісіну коэффициенті үлгінің қыздырғанға дейінгі тығыздығы (а) және кейінгі (б) тығыздықтарының қатынасын білдіреді. Ісінген үлгінің жалпы көрінісі (в).

$$К_I = \rho_Б/\rho_I \quad (3.1)$$

Мұндағы: $\rho_Б$ - үлгінің ісінуге дейінгі үйінді тығыздығы, г/см^3; ρ_I -ісінген нанoқұрлымданған кеуекті графит үлгісінің үйінді тығыздығы, г/см^3. Ісіну коэффициенті ($К_I$) - ИГ қосылысы ($m_Б$) үлгісінен қыздыру кезінде пайда болған ісінген нанoқұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің (V_I) көлемі:

$$K_I = V_I / m_Б \quad (3.2)$$

Модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің түзілу үрдісі қоспадағы металл тұздарының ыдырауы есебінен жүреді (сурет 19).

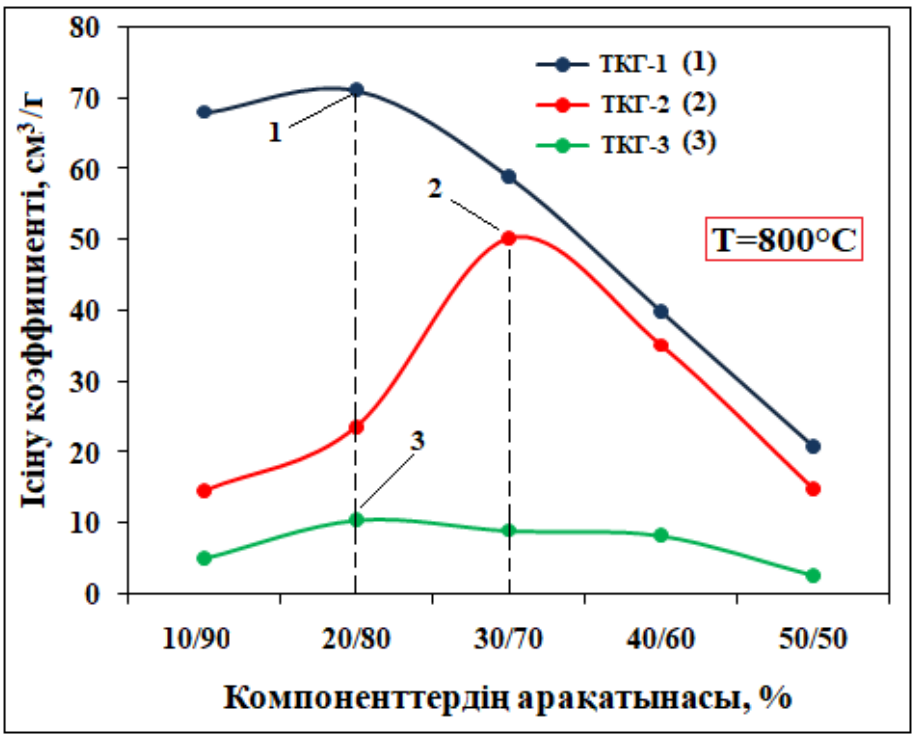


Сурет 19 – Модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит үлгілерін алу сұлабасы

Метал тұздарының гексагидраттары ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) бөлме температурасында араластырылған кезде кеуекті графит қабаттары арасында таралатыны 19-суретте көрсетілген. Алынған қоспа термиялық соққыға ұшырайды. Осыдан кейін қабаттар бір бағытта ісінеді және алтыбұрыштардағы С-С байланыстары үзіледі. Модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит үлгісінің шамамен $C^+_{24}\ NO_2^- \cdot ZnO$; $C^+_{24}\ Cl^- \cdot Fe_2O_3$ құрамы бар. Интеркалирленген графит қосылыстары ісінуімен бір мезгілде Zn, Mg немесе Fe оксидінің аэрозольдік бөлшектері бөлінеді, олардың бір бөлігі пайдаланылған газдармен тасымалданады. Zn, Mg пен Fe оксиді қоспаларының қалған бөлігі модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті үлгілердің бөлшектерінің бетіне біркелкі таралады да қосылыстардың бейтараптандырылуын қамтамасыз етеді.

Осыдан кейін ісіну коэффициенті (K_I) есептеулерін пайдалану бақыланатын жағдайларда модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит үлгілерін синтездеуге мүмкіндік береді, бұл әрі қарай зерттеу үшін тамаша үлгілерді алудың оңтайлы шарттарын анықтау үшін өте маңызды.

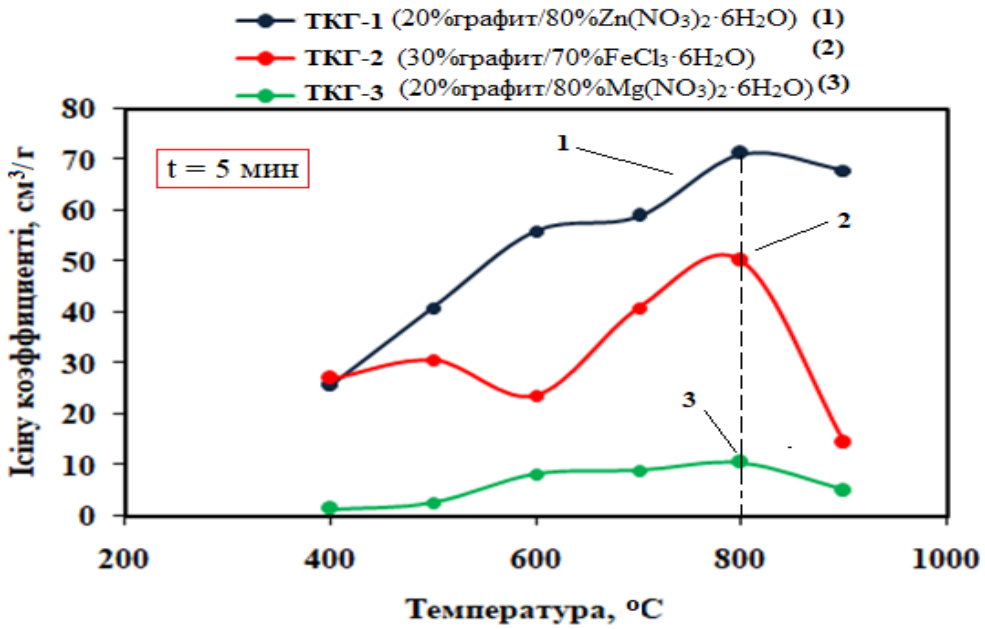
Графит пен $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, және $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ гексагидраттары нәтижесінде біртектілік қоспа пайда болады, оның құрамдастары бөлме температурасында бір-бірімен химиялық реакцияларға түспейді. Алынған мәліметтер негізінде модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит үлгілерін термокеңейтілген графит - ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ТКГ-2(графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-3(графит/ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) деп белгіленді. Модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ТКГ-2 (графит /$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-3 (графит/$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгілерін құрамындағы компоненттерінің арақатынасы мен ісіну коэффициентінің (K_I) тәуелділік графигі қисықтары тұрғызылды (сурет 20).



Сурет 20 – Модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит (ТКГ-1, ТКГ-2 және ТКГ-3) үлгілерінің құрамындағы компоненттерінің қатынасы мен ісіну коэффициентінің тәуелділік қисықтары

Алынған модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит (ТКГ-1, ТКГ-2 және ТЕГ-3) үлгілердің ішінен нәтижелері бойынша ең жоғарғы көрсеткіш ТКГ-1 және ТКГ-2: 20/80% мен 30/70% арақатынастағы үлгілер болып, яғни (графит / $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және (графит/ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) қоспалары бар үлгілер екені 20-суреттен көруге болады. Модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит (ТКГ-1 және ТКГ-2) үлгілерінің механизмі бойынша зерттеулерді қорытындылай сипаттағанда, термиялық кеңею кезінде, графит пен металл тұздарының гексагидраттары ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) қоспасын термиялық өңдеу нәтижесінде, газ тәріздес өнімдердің түзілуіне байланысты графит қабаттары арасында қысым пайда болады, нәтижесінде графит қабаттарының арасы жарылып, модифицирленген нанокұрылымданған термокеңейтілген графиттің пайда болуымен түсіндіріледі. Кеңейту процесіне әртүрлі факторлар әсер етеді, мысалы: термиялық кеңею процесінің технологиясы; құрам қатынасы және тб. Мұны металл тұздарының гексагидраттарының пайызы жоғары болған сайын, газ тәріздес өнімдердің пайда болуы және графиттің кеңею дәрежесі жоғары болуымен түсіндіруге болады.

Алынған нәтижелер үлгілер құрамындағы қоспа компоненттердің әсерінің жалпы сипатын және олардың көлемдік ісінуін растайды. Ісіну коэффициентінің (K_I) температураға тәуелділігі де зерттелді, зерттеу нәтижелері 21-суретте көрсетілген.



Сурет 21 – Модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит (ТКГ-1, ТКГ-2 және ТКГ-3) үлгілерінің ісіну коэффициентінің температураға тәуелділігі

Металл тұздарының гексагидраттары ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ыдырау температурасы 400-900^{0}C жоғары температура диапазонында екендігі 21-суреттен көруге болады. Жақсы нәтиже алу үшін, графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ нанокұрылымданған кеуекті графит үлгілері үшін оңтайлы температура 800^{0}C болып табылады. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ термиялық өңдеу кезінде келесі реакциялар жүреді:

$$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \rightarrow Zn(NO_3)_2 + 6H_2O \qquad (3.3)$$

$$2Zn(NO_3)_2 \rightarrow 2ZnO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow \qquad (3.4)$$

300-500^{0}C температурада $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ыдырау реациялары жүреді, және олардың газ тәріздес NO_2, O_2 өнімдер есебінен кеңеюі, ал 600^{0}C көміртегі (С) жоғары температурада, металл тұздарының гексагидраттары үшін тиімді тотықсыздандырғыштар болып табылады. Мырыш нитратының гексагидраты (3.3; 3.4) ыдырауының алғашқы екі кезеңі термиялық тұрақты молекулалық құрылымның пайда болуына және синтез процесі кезінде 3-ші кезең (3.5) аз салмақ жоғалуына әкеледі.

$$ZnO + 2C_{графит} \rightarrow Zn\text{-}C + CO\uparrow \qquad (3.5)$$
$$C^0 - 2\,e^- \rightarrow C^{II} \text{ (тотығу)}$$
$$Zn^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Zn^0 \text{ (тотықсыздану);}$$

Тотығу-тотықсыздану реакциясынан көміртегі (С) тотықсыздандырғыш, термиялық ыдыраған кезде түзілген мырыш оксиді (ZnO) тотықтырғыш болып

шығады. Реакцияларға сәйкес ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерді модифицирлеу кезінде Zn оксиді жоғары 800^0C температура кезінде сонымен қатар көміртегі әсерінен тотықсызданып H_2, NO_2 және CO газ тәрізді өнімдердің түзілуіне әкеледі.

Осылайша, ТКГ-2 (графит /$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілер жүйесінде болатын ыдырауы реакциялар нәтижесінде $FeCl_3$ немесе $FeCl_3$ түзілуі байқалады. $FeCl_3$ модифицирлеу кезінде графит матрицасының бетінде ыдырайды, термодинамикалық тұрақты Fe_2O_3 түзеді, ол графитте Fe_3O_4 дейін ішінара тотықсызданады. Бірақ атмосфералық О тотықтырғыш әсерінен 800^0C жоғары температурада магнетит Fe_2O_3-ке дейін тотығады [94, 95].

$$2(FeCl_3 \cdot 6H_2O) \rightarrow Fe_2O_3 + 6HCl + 9H_2O \quad (3.6)$$

$$2\ Fe_3O_4 + ½\ O_2 \rightarrow 3Fe_2O_3$$

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ыдырауының алғашқы екі кезеңі (3.6; 3.7) термиялық тұрақты молекулалық құрылымның пайда болуына және синтез процесі кезінде 3-ші кезең (3.9) аз салмақ жоғалуына әкеледі.

$$Fe^{3+}2O_3 + 3C^0 \rightarrow 2Fe^0 + 3C^{2+}O \quad (3.7)$$

$$Fe_2O_3 + 3C_{графит} \rightarrow 2Fe\text{-}C + 3CO\uparrow + 136\ кдж/г \quad (3.8)$$

Бұл тотығу-тотықсыздану реакциясы: $3C^0 - 6e^- \rightarrow 3C^{2+}$(тотығу)

$2Fe^{3+} + 6e^- \rightarrow 2Fe^0$ (тотықсыздану) көміртегі (С) тотықсыздандырғыш, Fe_2O_3 тотықтырғыш. Әр түрлі метал тұздарының гексагидраттары бар термокеңейтілген графит үлгілерінің сипаттамалары, оларды термиялық өңдеудің оңтайлы параметрлері келесі 4-ші кестеде көрсетілген.

Кесте 4 - Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерін алу кезінде тиімді параметрлері мен режимдері

Үлгі белгісі	Компоненттер	Оңтайлы құрамы,%	Оңтайлы температура,°С	Оңтайлы уақыт,мин	Ісіну коэффициенті,$см^3/г$
ТКГ-1	Графит, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	20 80	800±1,5	5±0,02	70,1 ± 0,1
ТКГ-2	Графит, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$	30 70	800±1,5	5±0,02	50,2 ± 0,5
ТКГ-3	Графит, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	20 80	800±1,5	5±0,02	10,2 ± 0,3

Үлгілердің құрылымы ары қарай рентгендік дифракция, СЭМ және Раман спектроскопиясы арқылы зерттелді.

3.2 Көміртектендірілген күріш қауызының үлгілерін алу

Күріш қауызы (КҚ) табиғи полимерлер целлюлоза мен лигнин құрамындағы көп мөлшерде көміртектен тұрады. КҚ екі компонентпен сипатталады: КҚ химиялық құрамының шамамен 80% -ы органикалық (~ 22% лигнин, ~ 38% целлюлоза, ~ 20% гемицеллюлоза), ал бейорганикалық кремний диоксиді (SiO_2) шамамен 20% -ын құрайды [96].

Көміртектендіру, конденсация, H_2 тасымалдануы және изомерленуі сияқты көптеген реакциялар бір уақытта жүретін күрделі пиролитикалық үрдіс. Көміртекті көміртектену дәрежесі және ҚҚ элементтерінің мөлшері (O, N, Si) пиролиздің соңғы температурасына байланысты. Мысалы, $T \leq 900°C$ кезінде қалдықтағы C мөлшері массалық үлес салмағынан 90%-дан асады. Көміртектендіру көбінесе экзотермиялық реакция (+Q) болып табылады, яғни ол өзін-өзі ұстап тұруға және энергия көзі ретінде пайдалануға болады. Көміртектендіру процесі кезінде атмосфералық оттегі CO және CO_2 сияқты ұшпа өнімдерді түзу үшін биомассаны ішінара тотықтырады. Кез келген биологиялық жасушаның, соның ішінде өсімдік жасушасының құрамына міндетті түрде N (нуклеин қышқылдары мен белоктар құрамында), S (бірқатар ақуыз аминқышқылдарының құрамында), P (нуклеин қышқылдарының құрамында), Na және K. Азот және азот оксидтері түрінде ұшып кетеді, күкірт SO_2-ге дейін тотығады (оның арқасында түтін күйдіргіш болуы мүмкін), ал P, K және Na күл түріндегі карбонаттар мен фосфаттардан тұратын бейорганикалық қалдық құрайды. Na және K Көміртектендіру кезінде целлюлозаның мүмкін болатын химиялық реакцияларының диаграммасы көрсетілген (сурет 22).



Сурет 22 – Көміртектендіру кезіндегі целлюлозаның химиялық құрылымының өзгерісінің сұлбасы [96]

Әртүрлі температурада алынған көміртекті үлгілер сыртқы түрі бойынша айтарлықтай ерекшеленді. Осылайша, төмен температуралы (600-900°C) көміртектенген үлгілер жоғары температурадағы көміртектенген үлгілерден көзбен қарағанда ерекшеленді, қара емес, қою қоңыр түсті болды. Бұдан біз 900ºC температураға дейінгі көміртектендіру үрдісі толық емес, тек ішінара жүрді деген қорытынды жасауға болады. КҚ массасының жоғалуына

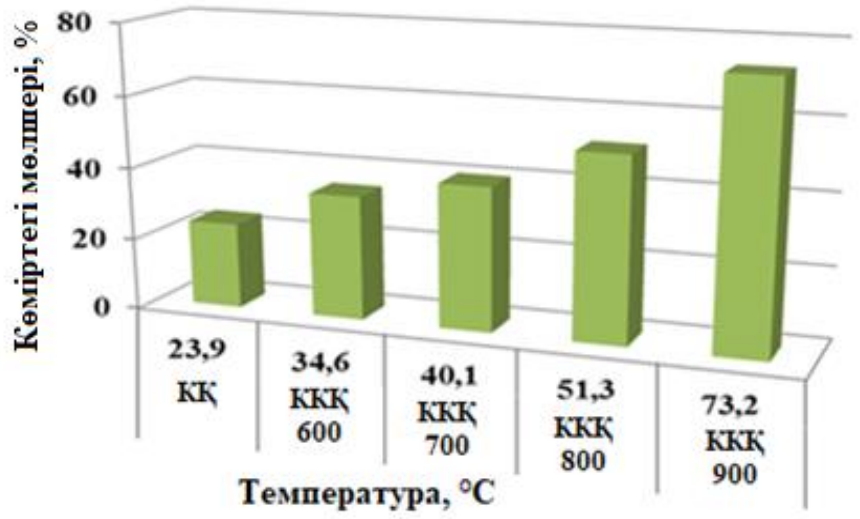
көміртектендіру температурасының әсері (5-кесте) көрсетілген. КҚ массасының негізгі өзгерісі 600-900ºС температура диапазонында болатынын көруге болады.

Кесте 5 - ККҚ үлгілерінің массаларының көміртектендіру температурасына тәуелді өзгеруі

Үлгі	Күріш қауызы			
Көміртектендіру температурасы,Т(°С)	600	700	800	900
Масса шығыны Δm. (% масс.)	45,8±1,05	51,6±1,04	55,2±1,01	56,4±0,97

КҚ жарықшақтарындағы Δm массасының жоғалуы аз қарқынды процесс. Бірдей температура диапазонында (600^0С дейін) үлгінің массасы 45,8% төмендейтінін 5-ші кестеден көруге болады. Температураның жоғарылауымен ККҚ үлгісінің салмағы бірте-бірте азаяды, осылайша Δm 56,4% мәніне жетеді. Осылайша, ККҚ үлгісін көміртектендіру кезінде қатты заттың массасының айтарлықтай төмендеуі орын алады, бұл жоғары температурада кеуектіліктің жоғарылауына тең. Көміртектендіру процесі ұқсас сипаты [96] жұмысында байқалады, оның авторлары температураның жоғарылауымен алынған көміртегімен көп байытылатынын анықтады.

Одан әрі элементтік талдау арқылы көміртегі (С) мөлшерінің өзгеруіне көміртектендіру температурасының әсері зерттелді. Нәтижелер 23-суретте келтірілген.



Сурет 23 – Көміртектенген күріш қауызының құрамындағы көміртегі мөлшерінің (мас.%) көміртектендіру температурасына ($Т^0$С) тәуелділік диаграммасы

Көміртектендіру температурасының жоғарылауымен CO_2 құрамындағы С мөлшері арта түсетінін 23-суреттен байқауға болады. Мұны температураның жоғарылауы ККҚ-да органикалық заттардың термиялық ыдырауын тудыратынымен және соның салдарынан күкірт диоксиді салыстырмалы жоғарылауымен түсіндіруге болады [96]. Сондай- ақ пропан-бутан қатысында көміртектендіру кезінде газ құрамындағы алифатты сутектердің әсерінен де ұлғайюы мүмкін. SiO_2 салмақтық пайызының жоғарылауы SiO_2 адсорбентінің жақсы қасиеттеріне байланысты мұнай сорбциялық қасиетінің көлеміне оң әсер етеді.

Кесте 6 - Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті күріш қауызының үлгілерін алу кезіндегі параметрлерінің сипаттамасы

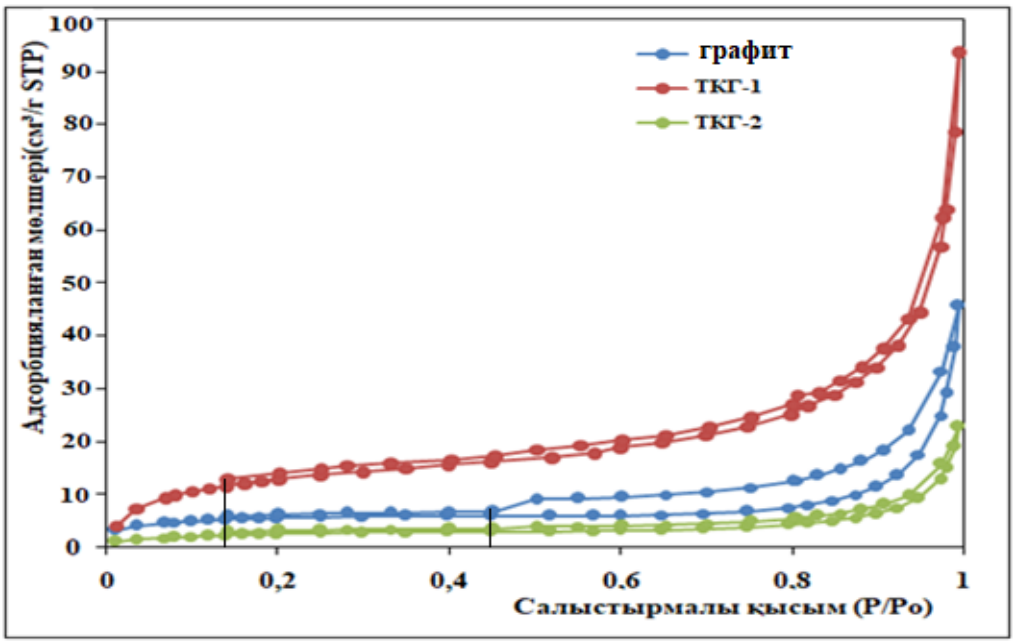
Үлгі	Күріш қауызы			
Көміртектендіру температура, °С	600	700	800	900
Көміртектендіру уақыты, сағ.	1±0,01	1±0,001	1±0,001	1±0,001
Үлгі салмағы, г	15±0,1	15±0,2	15±0,15	15±0,2
Көміртек құрамы, %	34,6±1,0	40,1±1,03	51,3±0,9	73,2±1,02
Масса шығыны Δm, % масс.	45,8±1,05	51,6±1,04	55,2±1,01	56,4±0,97

Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті күріш қауызын алудағы оңтайлы параметрлері 6-шы кестеде берілген: көміртектену температурасы (900°С) шикізат массасы (15г), көміртектену уақыты (1 сағ.) екендігін байқауға болады.

3.3 Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің кеуекті құрылымын зерттеу

Модифицирленген наноқұрылымданған графит үлгілері бастапқы графиттің, ТКГ-1 (графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит /$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) БЭТ теориясын пайдалана отырып, төмен температуралы N_2 адсорбциясы әдісімен кеуекті құрылымы зерттелді. Бетінің біркелкі еместігінің ауданы мен дәрежесі, көлемі мен кеуек өлшемдерінің таралуы 77 К температурада азоттың адсорбциясы арқылы анықталды (7-кесте).

Бастапқы графит пен ТКГ-1 және ТКГ-2 модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгісі үшін 77 К азоттың адсорбциялық изотермаларын салыстыру ісінудің осы үрдіске қосқан үлесін бағалауға мүмкіндік береді. Төменде тәжірибелік изотермалары берілген (сурет 24).



Сурет 24 – Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) және бастапқы кеуекті графиттің төмен температуралы азот адсорбция/десорбция изотермалары

Алынған адсорбциялық изотермалар IUPAC классификациясына сәйкес IV-V типке жатады және гистерезис ілмекті контуры H3 типті екені 24-суретте байқалады [97, 98]. Адсорбция тармағы яғни II типті изотермаға ұқсайды, бұл мезокеуектердің бар екендігін болжайды және адсорбция мен десорбция арасындағы айқын емес гистерезисті ілмегін көрсетеді. Десорбция тармағының төменгі шегі әдетте p/p_0-де орналасады. Гистерезис ілмектері осы типтегі жазық тәрізді бөлшектердің қатты емес агрегаттарымен беріледі, сонымен қатар кеуекті желі кеуек конденсатымен толық толтырылмаған мезокеуектерден тұрады [99-101].

IV типті изотермалар капиллярлық конденсация болған кезде пайда болады. Газдар газдың қанығу қысымынан төмен қысымда қатты дененің ұсақ капиллярлық кеуектерінде конденсацияланады. Төмен қысымды аймақтарда моноқабаттың түзілуі, кейін көпқабаттардың түзілуі байқалады. Изотерманың БЭТ сипаттамалары бойынша үлгілердің кеуек диаметрлері 2 және 50 нм аралығындағы мезокеуекті құрылымдардан тұратындығы орнықтырылды [101-103].

Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгісі ТКГ-2 (жасыл қисық) бетінің біртектілік дәрежесі небәрі 38% құрайды, бұл модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгісі ТКГ-1(көк қисық) үлгісінен және бастапқы кеуекті графит (қызыл қисық) екі есе аз екені байқалады. Термолиз өнімдері үшін кеуек мөлшерінің таралуы - модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгі ТКГ-1 (графит

/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) - бастапқы кеуекті графитпен салыстырғанда айтарлықтай өзгереді.

Бұл классификация бастапқы графит және наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілері ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) саңылау тәрізді кеуектері бар мезокеуекті үлгілер екенін көрсетеді.

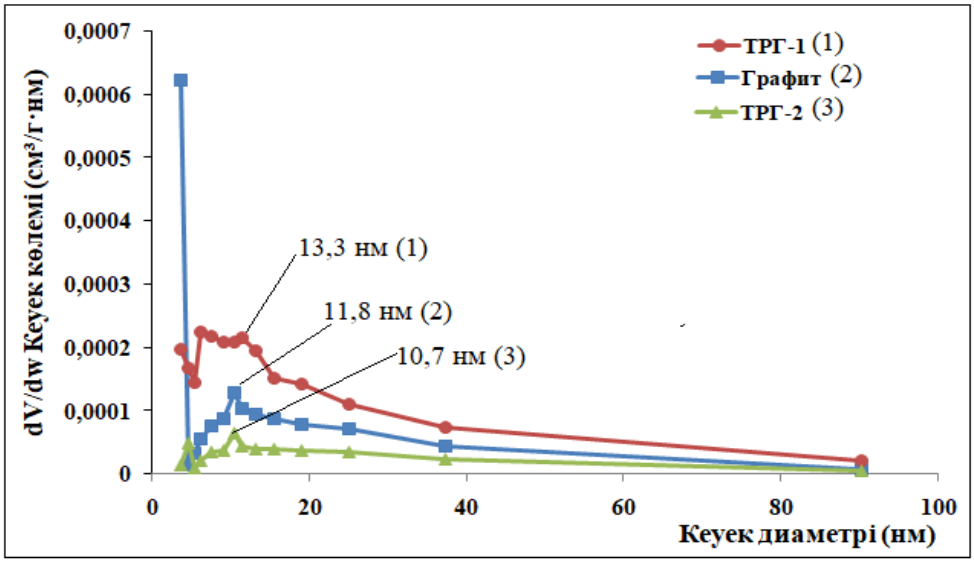
Бұл сапалы нәтижелер кеуекті графиттен алынған модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ үлгілері бойынша бұрынғы жұмыстармен сәйкес келеді [101-103]. Сонымен қатар, ұсынылып отырған жұмыстағы модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит (үлгі ТКГ-1) құрылымдары мезокеуекті екенін сандық түрде расталды. БЕТ әдісімен есептелген $S_{менш}$ меншікті бетінің ауданының мәндері және ВЈН әдісімен алынған кеуек өлшемі 7-ші кестеде келтірілген.

Кесте 7 - Кеуекті графиттің, модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) азот адсорбциясы арқылы талдау ВЈН (Барретт-Джойнер-Халенда) десорбциясының кеуектерінің таралу нәтижелері

Үлгі	Меншікті беттік ауданы,$м^2/г$	Кеуек өлшемі		
		Адсорбциялық кеуектің орташа диаметрі, нм	Десорбцияның орташа кеуек диаметрі, нм	Десорбцияның орташа кеуек диаметрі, нм (ВЈН бойынша)
графит	1860 ± 0,02	11,8	7,4	17,3
ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	6440 ± 0,07	13,3	7,5	21,5
ТКГ-2 (графит/ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)	1525 ± 0,02	10,7	6,0	16,7

Модифицирленген наноқұрлымданған кеуекті графиттің меншікті бетінің ауданы 1525-тен 6440 $м^2/г$-ға дейін ұлғаюына әкелетінін 7-ші кестеден көруге болады. Модифицирленген наноқұрлымданған кеуекті графит ТКГ-1 үлгісі үшін меншікті бетінің ауданы 6440 $м^2/г$ екенін ескере отырып, яғни алынған модифицирленген наноқұрлымданған кеуекті графит ТКГ-1 үлгісінің бетінің ауданы кеуекті бастапқы графиттен (1860 $м^2/г$) және ТКГ-2 (1525 $м^2/г$) үлгілерінен үлкен екені байқалып тұр. ВЈН кеуек өлшемдерінің таралуы азоттың десорбция изотермаларының тармағы таза ВЈН кеуектерінің көлемінің таралуын 25-суретте көрсетілген. Үлгілердің адсорбциялық кеуектің орташа диаметрі 11-13 нм, десорбцияның орташа кеуек диаметрі 6-7 нм, ал ВЈН десорбцияның орташа кеуек диаметрі 17-21 нм екенін көруге болады.

Зерттелетін үлгілер үшін өлшемге байланысты меншікті кеуек көлемінің таралуы 25-суретте көрсетілген (сәйкесінше 1, 2 және 3 қисық сызықтар).

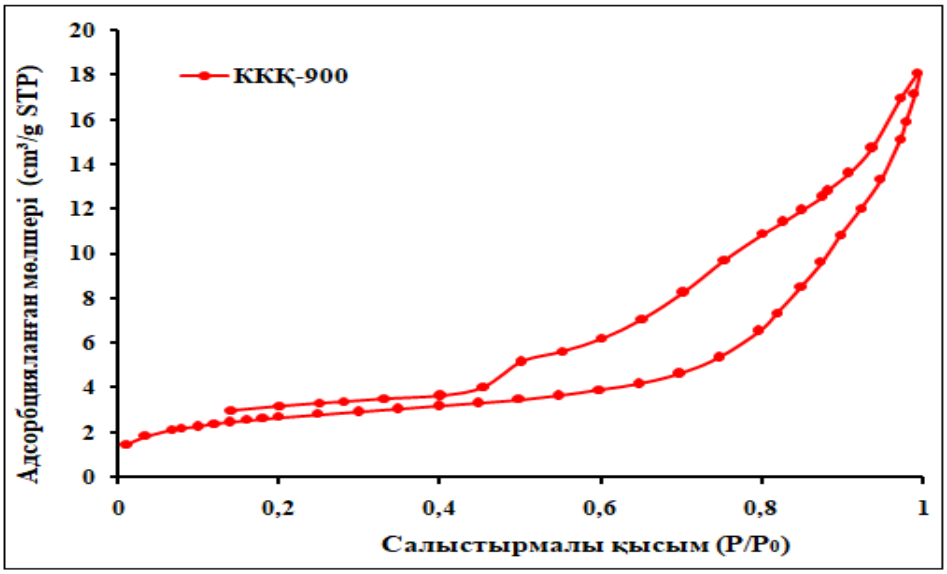


Сурет 25 – Бастапқы графит пен модифицирленген наноқұрлымданған кеуекті графитің үлгілерінің ТКГ-1 (графит / $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит / $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) өлшем бойынша кеуектердің бөлу қисықтары

Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графиттің үлгілері ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (*1*), ТКГ-2 (графит/ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (*3*) және бастапқы графит (*2*) қисықтар негізінен өлшемі 10-13 нм болатын мезокеуектер (қабаттар арасындағы кеңістік) бар екені 25-суретте расталып отыр. Қисықтар 10 нм аймағында нақты анықталған максимумға ие. Модифицирленген наноқұрлымданған кеуекті графит үлгісі ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) түзілген жағдайда кеуек көлемі 0,90-ден 4,65 $м^2/г$ дейін артады. Бұл кезде мезокеуектердің (кеуек диаметрі > 2-50 нм) үлесі артады, бұл ісіну кезінде біртектілік дәрежесінің төмендеуін көрсетеді.

Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің ісіну кезінде бетінің біртектілік дәрежесінің осындай елеулі өзгеруі модифицирленген жарылғыш сипатына байланысты және ісіну кезінде экзотермиялық әсерлермен байланысты. Сонымен қатар мырыш пен темір металдардың электрохимиялық қатарында орналусы бойынша көрсетілгендей активтілектерімен мен қасиеттеріне байланысты деген ұғымға сүйенсек, мырыш (Zn) темірге (Fe) қарағанда активтілігі жоғары. Мырыш оксиді химиялық реакциялардың катализаторы болып табылады, қоспаны қыздырғанда пайда болады, Сондай-ақ графиттің кеңеюін қамтамасыз етеді, өйткені құрылымдық зерттеулер көрсеткендей, қашан металл атомдарын, графит қабаттарын енгізу алшақтайды [104-105].

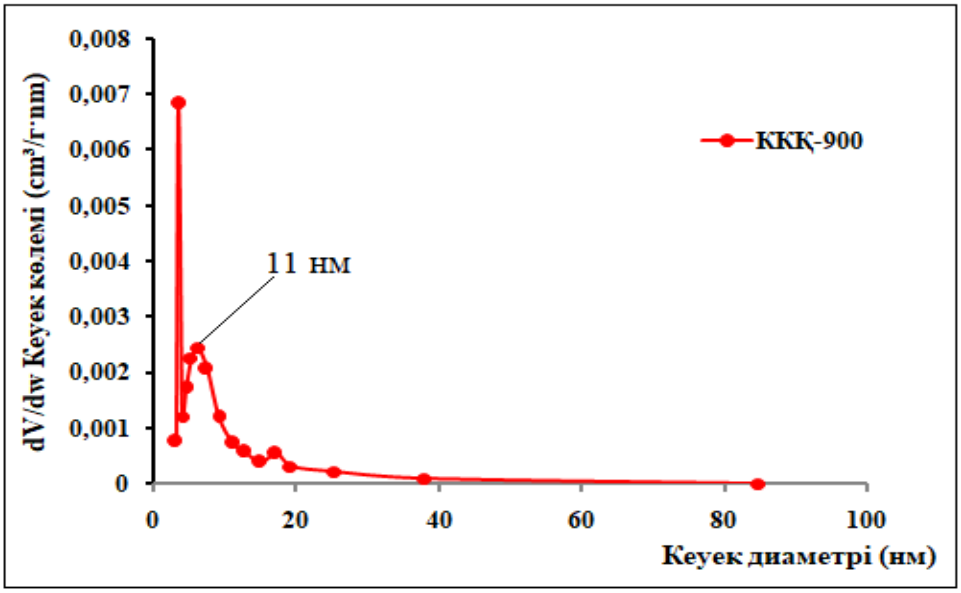
Төмен температурадағы азотты адсорбциялау нәтижесінде модифицирленген наноқұрылымды кеуекті үлгі ККҚ-900 мезокеуектілігін көрсетті. Мұндай қорытындыларды, ең алдымен, азоттың адсорбция изотермасын талдау арқылы жасауға болады (сурет 26).



Сурет 26 – Модифицирленген нанокұрылымды кеуекті ККҚ-900 үлгісінің төмен температуралы азот адсорбция изотермасы

Бұл модифицирленген нанокұрылымды кеуекті ККҚ-900 үлгісі үшін салыстырмалы қысымның төмен (0,01 төмен) аймағында адсорбаттың тез сіңуімен сипатталады. IV және V типтерге сәйкес келетін адсорбция изотермасын және айқын гистерезис ілмегі бар H3 типті [106] көрсетеді, яғни бастапқы қиманың дөңес және ойыс сипаты көрсетеді сәйкесінше күшті және әлсіз адсорбат-адсорбент әрекеттесулері бойынша. Изотерманың бұл түрі мезокеуектердегі газдың капиллярлық конденсациясымен байланысты.

Зерттелетін модифицирленген нанокұрылымды кеуекті ККҚ-900 үлгісі үшін өлшем бойынша кеуектерді бөлу қисықтары 27-суретте көрсетілген.



Сурет 27 – Модифицирленген нанокұрылымды кеуекті ККҚ-900 үлгісінің өлшем бойынша кеуектерді бөлу қисығы

Нанокұрлымданған кеуекті ККҚ-900 үлгісінің қисық негізінен өлшемі 2-20 нм болатын мезокеуектердің (қабаттар арасындағы кеңістік) бар екені 27-суретте расталып отыр. IUPAC классификациясы бойынша мезокеуектер диаметрі 2-ден 50 нм-ге дейінгі кеуектер болып табылады. ККҚ-900 үлгісінің өлшем бойынша кеуектерді бөлу қисығы 11 нм аймағында нақты анықталған максимумға ие. БЭТ әдісімен есептелген $S_{менш}$ меншікті бетінің ауданының мәндері және ВЈН әдісімен алынған кеуек өлшемі (8-кесте).

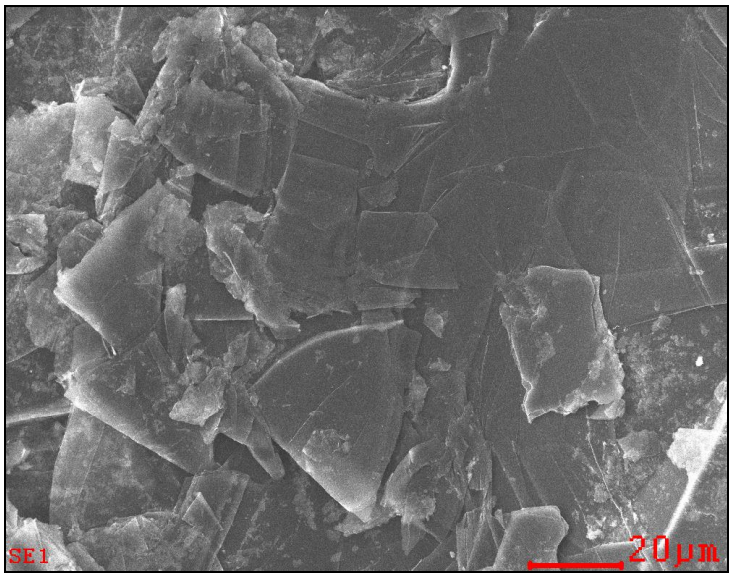
Кесте 8 - Модифицирленген нанокұрылымданған көміртектенген күріш қауызының ККҚ-900 азот адсорбциясы арқылы талдау ВЈН десорбциясының кеуектерінің таралу есебі нәтижелері

Үлгі	Меншікті беттік ауданы, $м^2/г$	Кеуек өлшемі		
		Адсорбциялық кеуектің орташа диаметрі, нм	Десорбцияның орташа кеуек диаметрі, нм	Десорбцияның орташа кеуек диаметрі, нм (ВЈН бойынша)
ККҚ-900	512 ± 0,06	11,0	9,91	8,61

Модифицирленген нанокұрлымданған көміртектенген күріш қауызының ККҚ-900 меншікті бетінің ауданы 512 $м^2/г$ тең екенін 8-ші кестеден көруге болады. ВЈН бойынша кеуек өлшемдерінің таралуы азоттың десорбция изотермаларының тармағы таза ВЈН кеуектерінің көлемінің таралуы бойынша үлгінің адсорбциялық кеуектерінің орташа диаметрі 11 нм, десорбцияның орташа кеуек диаметрі 9,91 нм, ал ВЈН десорбциясының орташа кеуектерінің диаметрі 8,61 нм екенін 27-суретте байқауға болады.

4 МОДИФИЦИРЛЕНГЕН НАНОҚҰРЛЫМДАНҒАН КЕУЕКТІ ҮЛГІЛЕРДІҢ ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ ЖӘНЕ МОРФОЛОГИЯЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІ

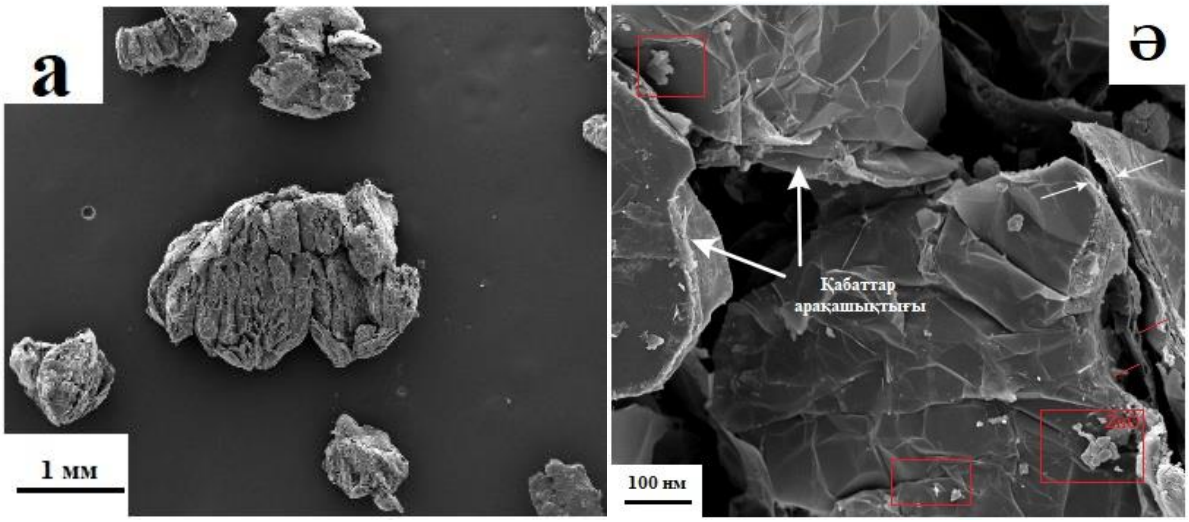
4.1 Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілерінің бетінің құрылымдық ерекшеліктерін сканерлік электрондық микроскопиялық талдау көмегімен зерттеу нәтижелері алынған. Әртүрлі кен орындарында құрылымдық және физикалық қасиеттері бойынша кеуекті графиттерде айтарлықтай айырмашылықтар байқалады [107]. Бастапқы графит қабатты құрылымға ие, сонымен қатар морфологиялық құрылымы бар (кеуекті кристалды, аморфты), қабаттары параллель орналасқан графит қабаттар [108]. Бастапқы графит құрылым ерекшеліктерін зерттеу төмендегі 28-суретте келтірілген.



Сурет 28 – Бастапқы графиттің СЭМ микросуреттері

СЭМ микросуреттері негізгі қолдануы композицияның беткі топографиясынның кескінін жасау болып табылады. Үлгілер бастапқы түрінде паралель орналасқан және олардың арасында кеңістік бар (сурет 28). Электрондық микроскопиялық зерттеу нәтижелері бойынша, бастапқы графит жұқа графен қабаттардан тұратынын көруге болады. Бұл қабаттар жоғары кристалдылыққа ие.

Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілерінің ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) бірнеше СЭМ микросуреттері ұсынылған. Айтарлықтай деформацияланған қабаттардың аймақтары 29-суретте көрінеді, сондай-ақ графит қабаттарының салыстырмалы түрде мінсіз құрылымы бар аймақтар. Қысқа және ұзақ мерзімді тәртіпті бұзу, осыған байланысты, дәл жарықтың ақаулы Раман спектрлерінің шашырауы анықталады.



а) Құрт тәрізді құрылымы бар екені анық көрсетілген; ә) 100 нм-ден астам үлкен өлшемді графит қабаттары арасындағы саңылаулардың көп мөлшері анық көрінеді.

Сурет 29 –Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің СЭМ микросуреттері

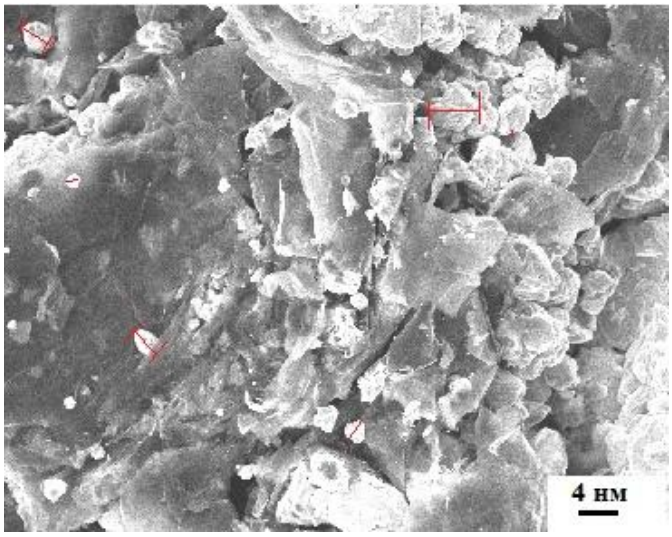
Алынған термокеңейтілген графиттің СЭМ микросуреттерінен графит қабаттары арасындағы саңылаулардың өлшемі шамамен 20-100 нм болатынын көруге болады. Бұл жағдайда металл тұздарының гексагидраттарының тотығуы кезінде үлпек агрегаттары көлемі ұлғаяды, бұл үлпек агрегатындағы графит қабаттарының арақашықтығының ұлғаюына әкеледі (сурет 29).

Көп қабатты, жоғары кеуекті материалдар түзіледі. Термиялық өңдеу кезінде графиттік кристалдық торға енгізілген $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ термиялық ыдырап газ тәріздес өнімдерінің бөлінуі байқалады, яғни $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ыдырауын келесі химиялық реакциямен көрсетуге болады (4.1):

$$Zn(NO_3)_2 \rightarrow ZnO + NO_2 + O_2 \qquad (4.1)$$

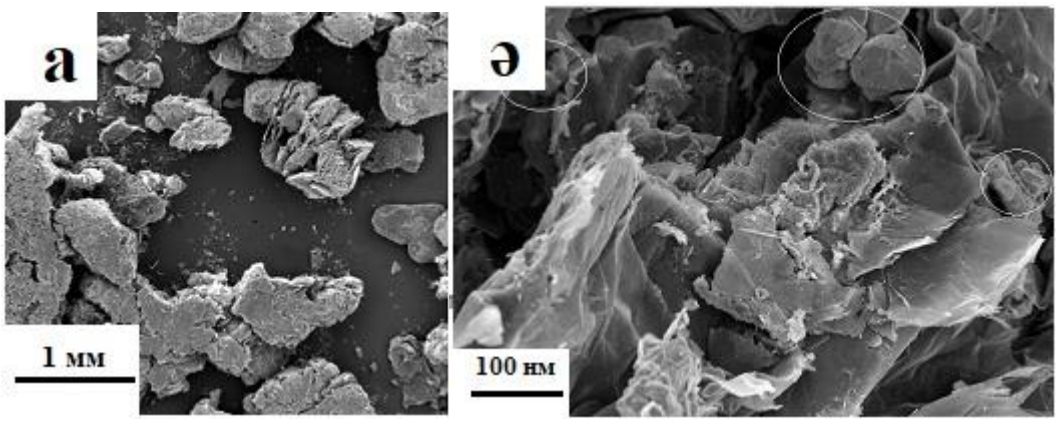
Газ тәріздес өнімдер NO_2, O_2, CO кристаларалық кеңістікте үлкен (300-400 атм-ға дейін) ажырау қысымын жасайды (сурет 30), бұл жағдайда жоғары меншікті бетінің ауданымен және төмен көлемді тығыздығымен сипатталатын модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит термокеңейтілген графит үлгісі қалыптасады. Сонымен қатар, мырыш нитратының гексагидраты термиялық ыдырағанда түзілген өнім мырыш оксиді (ZnO) графитті тотықтырғыш болып табылады, сондай-ақ, графитті қабаттарды кеңеюін қамтамасыз етіп қана қоймай химиялық реакциялардың катализаторы болып табылады, құрылымдық зерттеулер [109] көрсеткендей, металл атомдарын графит қабаттарына енгізу арқылы графиттің қабаттарының кеңеюін қамтамасыз етеді.

Алынған модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерінде кристалдық $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ыдырауы кезінде графит бетінде наноөлшемді, яғни 3-4 нм аралықтағы ZnO бөлшектері байқалады (сурет 30).



Сурет 30 –Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің бетіне түзілген ZnO бөлшектерінің СЭМ микросуреттері

Төменде 31-суретте модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-2 (графит /$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгісінің бірнеше СЭМ микросуреттері көрсетілген. Айтарлықтай деформацияланған қабаттардың аймақтары, сондай-ақ графит қабаттарының салыстырмалы түрде мінсіз құрылымы бар аймақтар көрінеді.

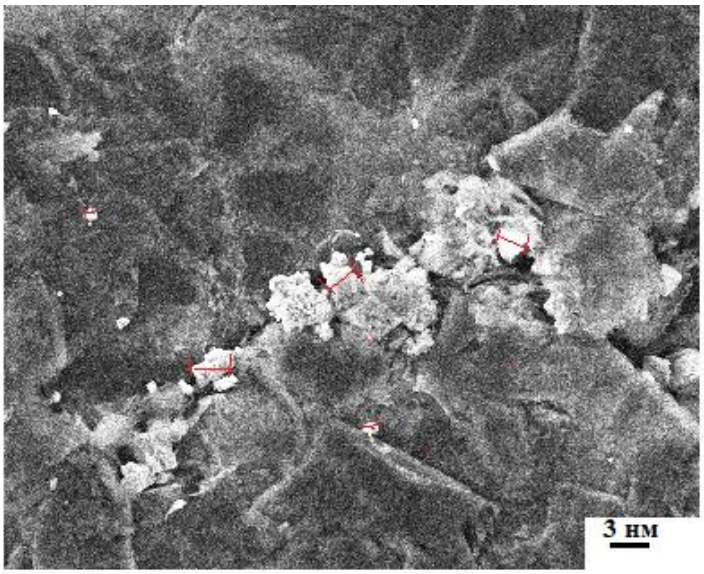


а) құрт тәрізді құрылымы бар екені анық көрсетілген ә) 100 нм-ден астам үлкен өлшемді графит қабаттары арасындағы саңылаулардың көп мөлшері анық көрінеді

Сурет 31 – Түрлі масштабтағы модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-2 (графит /$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгісінің СЭМ микросуреттері

Ал 31-суретте көрініп тұрғандай, модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгісінің қабаттарының кеңеюі келесі реакциялардың жүруімен түсіндіріледі. Алынған термокеңейтілген графиттің СЭМ микросуреттерінен графит қабаттары арасындағы саңылаулардың өлшемі шамамен 20-100 нм болатынын көруге болады. Fe

хлоридінің кристаллогидратының ыдырауы келесі химиялық реакциямен жүреді $FeCl_3 = FeCl_2 + Cl_2$. Газ тәрізді өнімдер Cl_2, O_2, CO кристалдық кеңістікте үлкен ажырау қысымын тудырады, бұл графит жазықтықтары арасында термиялық кеңеюді болдырады (сурет 31 ә). Алынған ТКГ-2 материалында $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ыдырауы кезінде графит қабатарында наноөлшемді, темір оксидтері мен металл бөлшектері байқалады (сурет 32).



Сурет 32 –модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгісінің бетіне түзілген Fe_2O_3, $FeCl_2$ және Fe бөлшектерінің СЭМ микросуреттері

32-суреттен екінші қоспадан (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) алынған нанокұрылымданған кеуекті графит үлгісінің ТКГ-2 бетінде біркелкі таралмаған мөлшері 2-3 нм-ге бөлшектері бар.

Мұндай өзгерістер модифицирлеудің негізінен көміртегі (С) кристаллографиялық бағыттағы құрылымның бұзылуымен жүретінін көрсетеді, яғни «қабаттардың» қалыңдығының төмендеуі және қабаттардың орташа диаметрін сақтай отырып, қабаттардың суперпозициясында бағдарлау тәртібінің ішінара жоғалуы. Кеуекті графитті термиялық өңдеу графит құрылымын тұрақсыздандыратын бос орындардың жоғары концентрациясының пайда болуына әкелетіні белгілі. Нанокұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің яғни ТКГ-1 үлгілерінің меншікті кеуек көлемі мен меншікті беттік ауданы бастапқы кеуекті графитпен салыстырғанда айтарлықтай артады. Модифицирленген нанокұрылымданған үлгілердің меншікті бетінің ауданы мен меншікті кеуек көлемінің ұсынылған мәндері БЭТ әдісімен анықталған.

ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) негізіндегі модифицирленген нанокұрылымды кеуекті графит үлгілердің бөлшектер құрылымын әртүрлі деңгейде сипаттауға болады, олар термиялық кеңейтілген қабаттардың блоктары және әр қабаттың қабатты құрылымынан тұрады. Әр деңгейде ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит

/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің құрылымын қарастыру өте маңызды, өйткені кеуектілік тек механикалық өңдеуге байланысты емес шарттар. Сонымен қатар модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ үлгілерінің қасиеттері бойынша (құрылым, түйіндеме және кеңею дәрежесі), құрылымдық фрагменттер өз құрылымын сақтайды.

СЭМ микросуреттен модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит /$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) сәйкесінше метал оксидтерінің немесе метал бөлшектерінің өлшемі шамамен 3 және 4 нм аралығын құрайтынын көруге болады. Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті ТКГ үлгілерін алу кезінде графит қабаттарының агрегаттары термиялық соққыға ұшырайды. Бұл жағдайда қабат толтырғыштары процес барысында көлемін ұлғайтады, бұл қабат агрегатындағы графиттік қабаттар арасындағы қашықтықтың ұлғаюына әкеледі (сурет 30, 32).

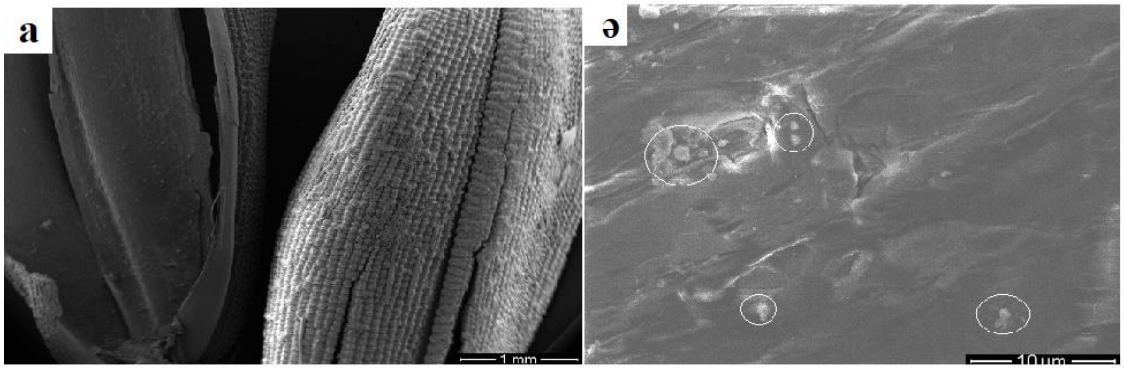
Көп қабатты, жоғары кеуекті, «құрт тәрізді» элементтер түзіледі. ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерді зерттегеннен кейін бұл түзілімдер модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ алудың барлық кезеңдерінде «құрт тәрізді» пішіннің үлгілері болатыны анықталды. Термиялық кеңейтілген агрегаттарда қабыршақтан шыққан (сурет 29 а) немесе олардың ішінде орналасқан (сурет 31 а) таяқша түзілімдері табылды.

Осылайша, модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің құрылымдық элементтерінің морфологиясын зерттеу ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) құрылымында нығайтқыш талшықтар қызметін атқаратын икемді түзу және шиыршық таяқшаларды – «құрт» рамасының элементтерін анықтауға мүмкіндік берді. Металл оксиді бөлшектерінің (Zn^{2+} және Fe^{3+}) наноөлшемдері және олардың түзілген термокеңейтілген графит бетіндегі таралу сипаты туралы мәліметтер электронды микроскопияның көмегімен алынды (сурет 30, 32).

Мұндай өзгерістер модифицирлеудің негізінен С кристаллографиялық бағыттағы құрылымның бұзылуымен жүретінін көрсетеді, яғни «қабаттардың» қалыңдығының төмендеуі және қабаттардың орташа диаметрін сақтай отырып, қабаттардың суперпозициясында бағдарлау тәртібінің ішінара жоғалуы. Кеуекті графитті термиялық өңдеу графит құрылымын тұрақсыздандыратын бос орындардың жоғары концентрациясының пайда болуына әкелетіні белгілі.

Наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің яғни ТКГ-1 үлгілерінің меншікті кеуек көлемі мен меншікті беттік ауданы бастапқы кеуекті графитпен салыстырғанда айтарлықтай артады. Модифицирленген наноқұрылымданған үлгілердің меншікті бетінің ауданы мен меншікті кеуек көлемінің ұсынылған мәндері БЭТ әдісімен анықталған.

Бастапқы күріш қауызының құрылым ерекшеліктерін зерттеу төмендегі СЭМ-микрофотографиялары 33-суретте келтірілген.

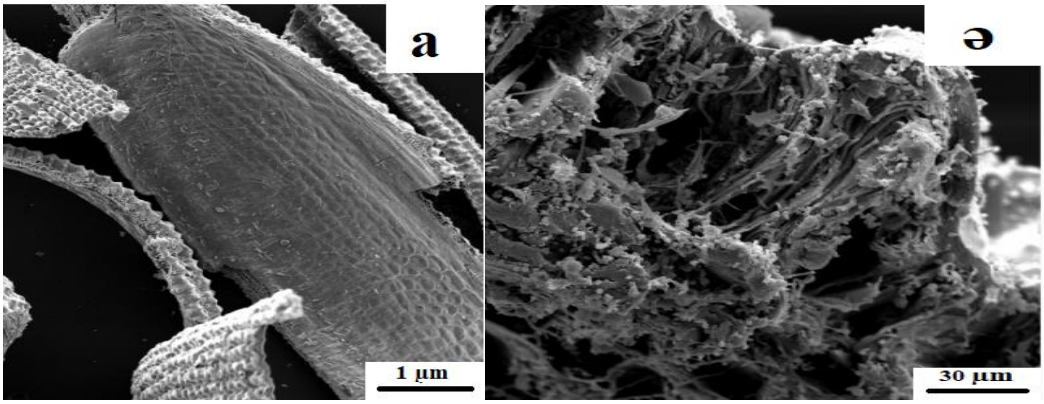


а) КҚ сыртқы пішінінің көрінісі ә) КҚ беткі морфологиясыда SiO_2 бөлшектері

Сурет 33 – Күріш қауызының сыртқы түрінің СЭМ-микрофотографиялары

33 а суретінен көрініп тұрғандай, күріш қауызының бастапқы үлгілері өте тығыз және үстіңгі қабығында кеуектер жоқ. Күріш қауызы матрицасының бетінде түрлі формадағы ақ SiO_2 бөлшектерін де көруге болады (33 ә сурет).

Термиялық өңделген күріш қауызының құрылым ерекшеліктерін зерттеу төмендегі СЭМ-микрофотографиялары 34-суретте келтірілген.

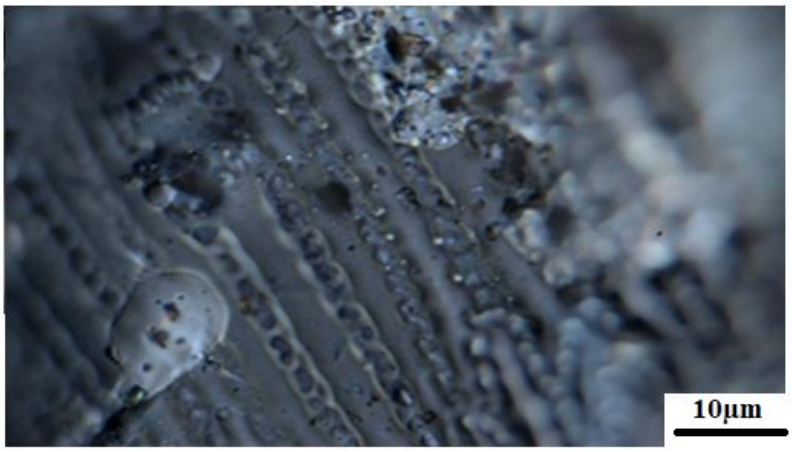


а) ККҚ-900 сыртқы пішінінің көрінісі ә) ККҚ-900 беткі морфологиясы

Сурет 34 – 900^0С көміртектендіруден кейінгі ККҚ үлгісінің әртүрлі ажыратылымдықта берілген СЭМ микросуреттері

Көміртектендіру кезінде алынған ККҚ-900 үлгінің құрылымы өзгереді. 34 (а, ә) суретте ККҚ-900 бөлшектерінің бетінде кеуектер мен дөңес көрінеді, яғни бұрын жабылған, кеуек кеңістігімен байланыспағанын, көміртектендіру нәтижесінде түзілгенін байқалады. Бұған күріш қауызындағы органикалық заттардың термиялық ыдырауына әкелетін температураның көтерілуі есебінен қол жеткізіледі, демек, кеуектер мен дөңестердің саны артады. Бұл жағдайда сорбенттің макрокеуектілігі дамиды деп болжауға болады, ең алдымен, кремнийлі негіздің құрылымдық өзгерістеріне байланысты, (34(б) сурет). Сондай-ақ, жоғары көміртектендіру температурасында жеткізуге кедергі

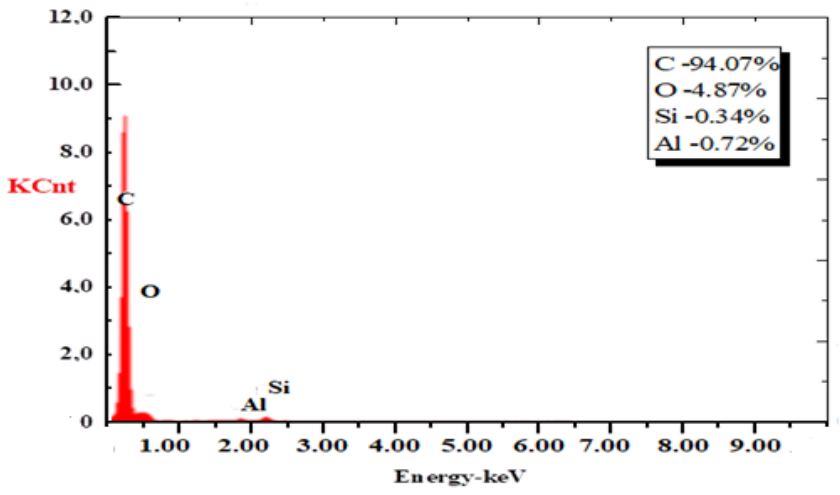
келтіретін органикалық көміртектің күйіп кетуі, жабық ішкі кеуекті құрылымға қол жеткізеді, бұл мезокеуектер көлемінің күрт өсуін түсіндіреді. Осылайша, СЭМ микросуреттерінен көміртектендіру процесі барысын көруге болады, бұл бастапқы үлгімен салыстырғанда жоғары кеуектілігі бар құрылымның күрт өзгеруін алуға мүмкіндік береді. 35-суретте ККҚ-900 оптикалық микроскопиялық микросуреттері көрсетілген.



Сурет 35 – ККҚ-900 оптикалық микроскопиялық микросуреттері (әртүрлі ажыратылымдықта)

35-суретте кремний диоксиді (SiO_2) мен көміртегінің (С) кейбір бөлшектері көрсетілген. Сондай-ақ бөлшектердің бетінде диаметрі 5-15 мкм кеуектер түтіктің болуын көруге болады. Оптикалық микроскопиялық микросуреттерінен бастапқы үлгілермен салыстырғанда жоғары кеуектілігі бар құрылымның күрт өзгеруін алуға мүмкіндік беретін көміртектендіру процесінен көруге болады.

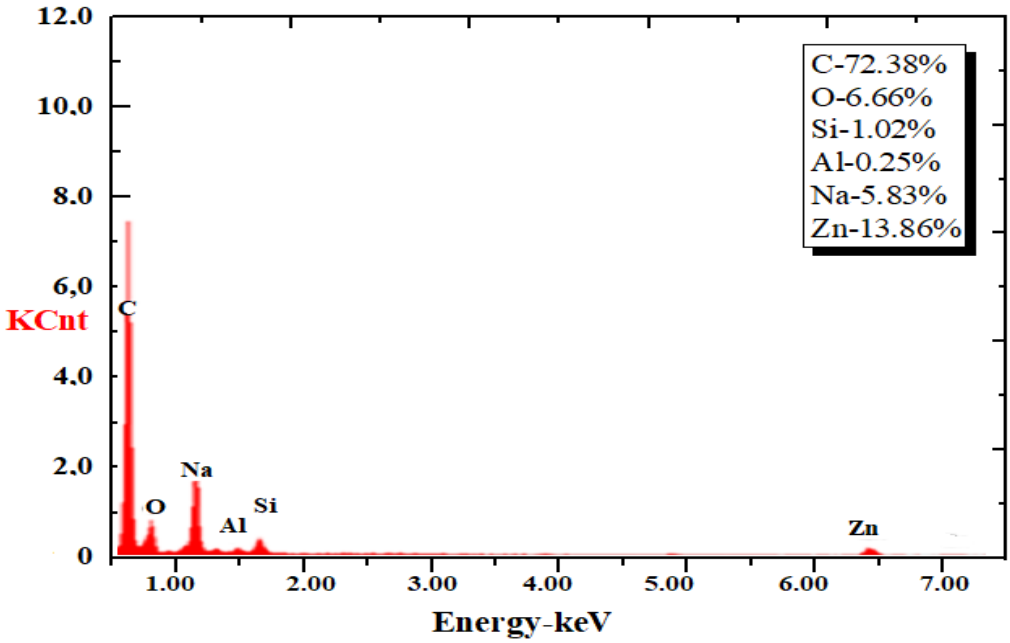
Төменде бастапқы графиттің сканерлеуші электронды микроскоптың EDAX талдауының нәтижелері берілген (сурет 36).



Сурет 36 – Бастапқы графиттің энергиядисперсиялық спектрі және элементтік құрамы

Бастапқы графитте интенсивті көміртегі шыңының болуы (сурет 36). Бұл кеуекті графиттің негізгі элементі көміртек екенін түсіндіреді. EDAX талдауының нәтижелері бойынша графиттегі көміртектің массалық үлесі шамамен 94% құрайды.

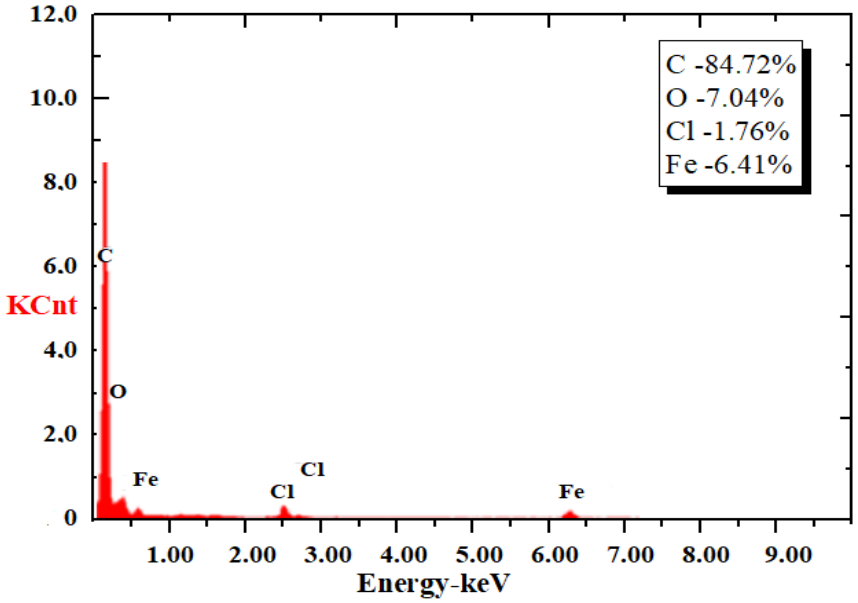
Төменде наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің сканерлеуші электронды микроскоптың EDAX талдауының нәтижелері берілген (сурет 37).



Сурет 37 – Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің энергиядисперсиялық спектрі және элементтік құрамы

37-суретте тікелей тотығу арқылы алынған модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің құрамында көміртектің (С) массалық үлесі үлгінің жалпы массасының 72% құрайды. EDAX талдауының нәтижелері бойынша ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) құрамында 7%-ға дейін оттегі бар, сондықтан тотықсызданған металдың айтарлықтай маңызды бөлігі тотығады. Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгісі ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) құрамында С, О, Zn, N сияқты элементтер анықталды. EDAX талдауы бойынша модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті ТКГ-1 (графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) матрицасында металдардың болуы расталды.

Төменде наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгісінің сканерлеуші электронды микроскоптың EDAX талдауының нәтижелері берілген (сурет 38).



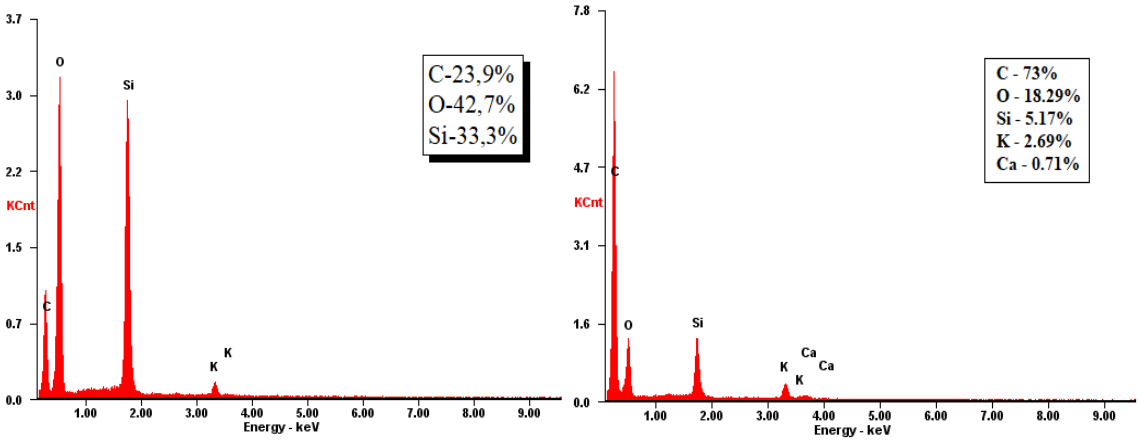
Сурет 38 – Наноқұрылымданған кеуекті графит үлгісі ТРГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) энергиядисперсиялық спектрі және элементтік құрамы

38-суретте тікелей тотығу арқылы алынған Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгісі ТРГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үшін көміртегінің (С) массалық үлесі үлгінің жалпы массасының 84% құрайтынын микроталдау нәтижелері көрсетеді, оларда 7% дейін оттегі (О) бар, демек металдың тотықсызданған едәуір бөлігі тотығады. Модифицирлеуден кейін наноқұрылымданған кеуекті графит ТРГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгісінің құрамында Fe және Cl сияқты элементтер табылды. EDAX талдауы бойынша модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) матрицасында металдардың болуы расталды.

Демек наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің сапалы талдауы бойынша графиттің термиялық кеңею қабілеті құрамында оттегінің (O_2) болуын қорытындылайды.

Күріш қауызындағы органикалық заттар көміртектену кезінде жойылады да, ал түзілген күл түрінде алынған минералды қалдық SiO_2 - ге бай [110]. Спектрлік талдау КҚ құрамында Ca, Cu, Mg, Al, Fe, K, Na, Mn, Ti, S және басқа элементтердің оксидтерінің болуын анықтады, олардың арасында Ca, Mg, Al және Fe оксидтері басым.

Төменде бастапқы күріш қауызы және көміртектеген күріш қауызы үлгілерінің сканерлеуші электронды микроскоптың EDAX талдауының нәтижелері берілген (сурет 39).



(а) - бастапқы күріш қауызы (ә) - ККҚ-900 үлгісі

Сурет 39 –Бастапқы күріш қауызы мен көміртектенген күріш қауызының энергиядисперсиялық спектрі және элементтік құрамы

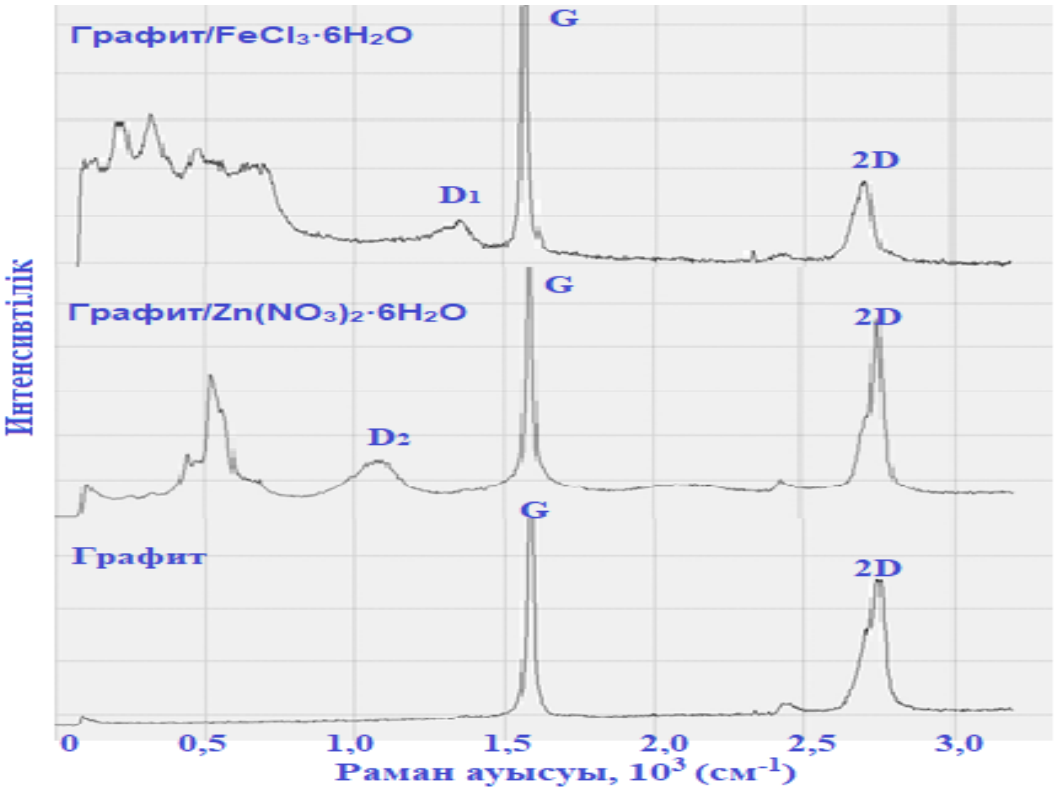
Суреттен көрініп тұрғандай, 900°C температурада алынған ККҚ-дағы көміртегі (39 ә сурет) шыңы бастапқы КҚ қарағанда (39 а сурет) үлкенірек. Энергиядисперсиялық спектрлері C мен Si құрамындағы КҚ өңдеу сатыларына байланысты өзгерістерді тіркейді (39-сурет). Элементтік талдау көміртегі мөлшері заңды түрде салмағы 73,20%-ға дейін өсетінін көрсетеді. 39 (ә)-суреттен көрініп тұрғандай, алынған карбонизаттың құрамында оксид түзетін металдар - күлдің құрамдас бөліктері бар, олардың маңызды құрамы Si (25% масса).

Бұл 900°C температурадағы ККҚ негізгі компоненті кремний диоксиді (SiO_2) мен көміртегі (C) екенін түсіндіреді (сурет 39). Өсімдік шикізатында, атап айтқанда күріш қауызында полисахаридтер мен минералды бөлігі болады [111]. Минералды бөлігінің негізгі бөлігі Si, Ca, Mg, Al және K метал оксидтерінен тұрады. Көміртектену процесінде бұл элементтер кейбір өзгерістерге ұшырауы мүмкін. Егер олардың кейбіреулері бос элементтер түрінде болса, онда олар оксидке дейін тотығуы мүмкін. Сондай-ақ процесс температурасына байланысты заттардың кристалдылығының немесе олардың құрылымының өзгеруі байқалуы мүмкін. Мәселен, [112] жұмысынан көміртектендіру 750°C-тан жоғары температурасында КҚ құрамындағы аморфты SiO_2 кристобалитке айналатынын көрсетті.

Алынған мәліметтер (сурет 39) ауадағы КҚ көміртектенуі кезінде 900 °C температураға дейін өңделген кезде материалдың салмағын 73,20% төмендететінін көрсетеді. Негізгі салмақ жоғалту негізінен судың бөлінуімен 250-520°C температура диапазонында термиялық-тотықтырғыштық деструкция әсерінен целлюлоза мен лигнин құрылымдарының бұзылуымен байланысты, CO мен CO_2, бұл [113] берілген зерттеу нәтижелеріне сәйкес келеді. Бұл ретте органикалық және минералды бөліктердің негізгі компоненттерінің болуы, сонымен қатар әртүрлі зерттеу объектілерінде күйдіру кезінде материалдың массасының жоғалуы айтарлықтай ерекшеленеді.

4.2 Модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті үлгілерді Раман спектроскопиялық әдісімен талдау

Кеуекті графит және модифицирленген нанокұрлымданған кеуекті үлгілердің ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит / $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) құрылымы Раман әдісімен анықталды. Бастапқы кеуекті графитінің және модифицирленген нанокұрылымды кеуекті үлгілердің ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТРГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) Раман спектрлерін талдау 40-суретте көрсетілген.



Сурет 40 – Бастапқы кеуекті графит пен модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) Раман спектрлері

Бастапқы графиттің кристалдық макроқұрылымның спектрінде оның 1578$см^{-1}$ бірінші ретті бір ғана сызығы (G) бар екені 40-суретте көрсетілген. Графит молекулаларының G типті тербелістері sp^2 күйінде орналасқан және графиттік желілер жазықтығында орналасқан көміртек атомдары арқылы түзіледі.

Сондай-ақ кристаллиттер немесе домендер мөлшері аз болған жағдайда, мысалы, механикалық ұнтақтау кезінде қосымша бірінші ретті сызықтар бар: D сызығы шамамен 1251$см^{-1}$, G шыңы шамамен 1578 $см^{-1}$, 2D сызықтары шамамен 2745 $см^{-1}$. 1351 $см^{-1}$ аймағындағы сызықтар, идеалды көміртекті жазықтықтар аймақтарының шеттеріндегі ақауларға жатады. Ұқсас сызықтар модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті үлгілер ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) ретсіз (аморфты) ТКГ

спектрлерінде байқалады (40-сурет). Нанокристалды графиттің аморфты көміртегіге ауысу сатысында, графен қабаттарында ақаулар пайда болғанда, ал кезеңнің соңында қабаттардың толық деформациясы орын алады және алты мүшелі сақиналармен бірге көміртегінің әртүрлі саны бар сақиналар пайда болады. Термокеңейтілген графиттің бұзылысы спектрде D сызығының пайда болуымен және оның қарқындылығының жоғарылауымен бірге жүреді, бұл жағдайда G сызығының жиілігі 1570-1585 $см^{-1}$ диапазонында өзгеруі мүмкін, жарты ені 13-тен 25 $см^{-1}$-ге дейін артады (40-сурет).

Екі кеңейтілген шыңы бар: 1692 $см^{-1}$ (G сызығы) және 1361 $см^{-1}$ (D сызығы) G сызығының бөлінуіне сәйкес келеді, бұл графит нитраты сатысының ТКГ-2 үлгісінің (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) құрамында болуымен түсіндіріледі, атап айтқанда, интеркалатты қабаттарға іргелес графен қабаттары. D1 шыңы (1212$см^{-1}$) sp^3 көміртегі байланыстарының болуын көрсетеді [114] және құрылымдық ақаулар концентрациясының айтарлықтай жоғарылауын және ішінара аморфизацияға сәйкес келетін реттелген аймақтардың нанокластерге дейін азаюын көрсетеді. D сызығының қарқындылығы неғұрлым көп болса, G сызығы соғұрлым кеңірек болады. Алайда, графит спектрлеріндегі D сызығының интенсивтілігі әрқашан G сызығына қарағанда аз болып қалады [115].

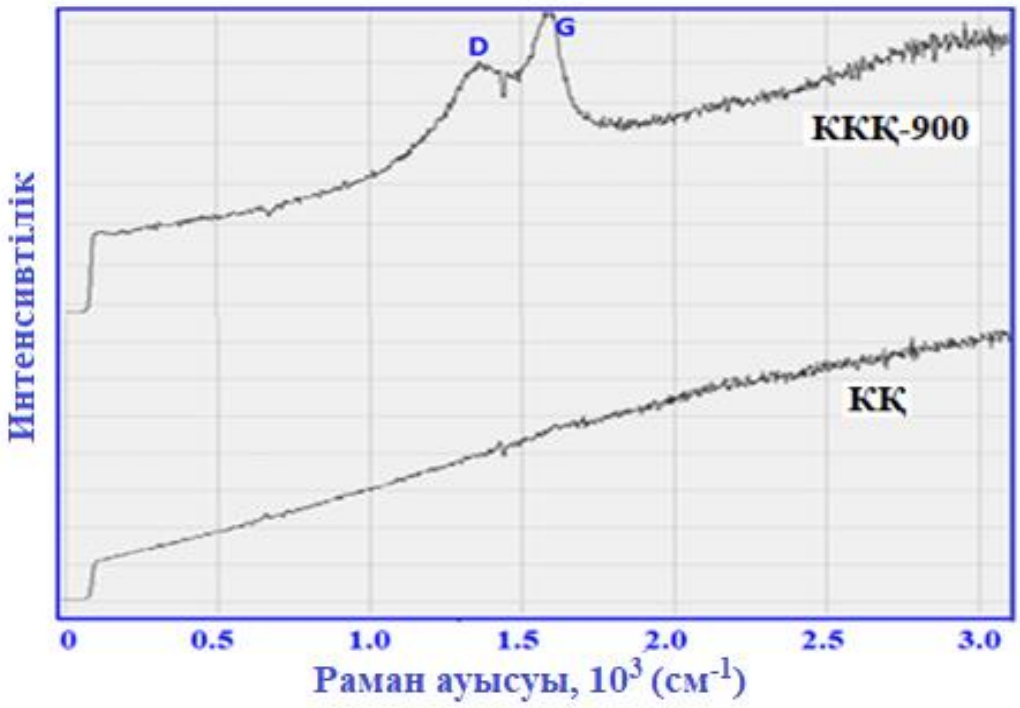
Бірінші ретті аймақтағы ретсіз наноқұрылымданған кеуекті термиялық кеңейтілген графиттің құрамында sp^2 типті гибридтенумен C-C байланыстарынан туындаған екі кең қарқынды жолақтар G және D1 (1355 $см^{-1}$), сонымен қатар қосымша жолақ «ақаулары» D1 (1206 $см^{-1}$) иық бар болуы G шыңында (сурет 40).

D1 және D2 шыңдары графит жазықтықтарының шеттеріндегі және ішіндегі ақауларға байланысты графит кристаллиттерінің өлшемдерінің төмендеуімен пайда болады. Демек, модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің Раман спектрінде D сызығының болуы, ақаулардың жоғары дәрежесін және кішігірім бірдей жағдайларда алынған пиролитикалық көміртектер үшін графит кристаллиттерінің өлшемдері тән [116].

Оларда бастапқы кеуекті графит спектрінде, D және D' жолақтарында жоқ спектрлер пайда болады. Бұл сызықтар термолиз өнімдерімен модифицирленген барлық термокеңейтілген графит спектрлерінде өз орнын сақтайды және олардың қарқындылығы үлгіге енгізілген металл тұздарының салыстырмалы құрамына байланысты өзгереді.

Зерттеу термокеңейтілген графит спектрінің пішіні, спектрлік сипаттамалардың жиынтығы мен мәндері бойынша ерекшеленетінін көрсетті, бұл кристалдық құрылымның жетілу дәрежесін сандық түрде анықтауға, табиғаты мен сәйкестік туралы түсінік алуға мүмкіндік береді.

41-суретте бастапқы КҚ және ККҚ-900 Раман спектрлерінің талдауы көрсетілген.



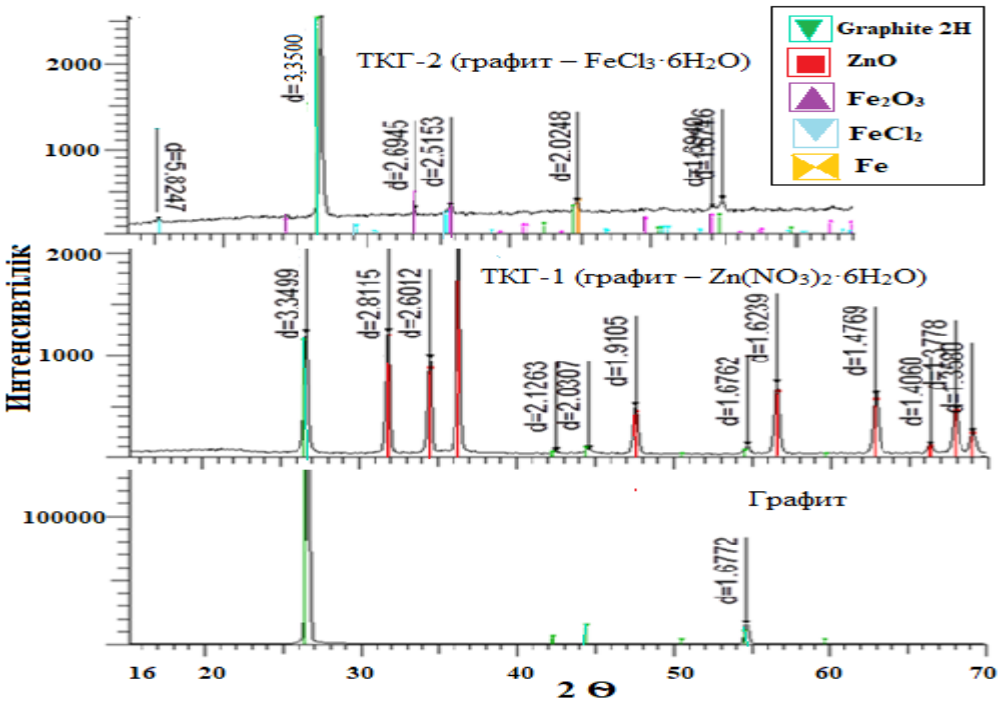
Сурет 41 – Күріш қауызы мен 900 °С температурада көміртектенген күріш қауызының Раман спектрі

Күріш қауызы (КҚ) мен 900 °С температурада алынған көміртектенген күріш қауызының (ККҚ-900) Раман спектрлері 41-суретте көрсетілген, яғни олар айтарлықтай ерекшеленеді. КҚ интенсивті шыңдарды көрсетпеді, бұл көміртегі түзілмейтінін көрсетеді. Дегенмен, ККҚ-900 аморфты көміртектен (sp^3 гибридтелген) D жолағына жататын 1350 $см^{-1}$ шамасында кең және аз қарқынды шыңды көрсетті. Ең қарқынды және кең жолақ 1520 $см^{-1}$ аймағында байқалды және жоғары кристалды графиттік көміртекке (G диапазонына) жатқызылды. G диапазоны sp^2 гибридті жазық созылатын тербелістің тән ерекшелігі болды.

«D» және «G» Раман ығысуларының жиілігі мен қарқындылығы көміртегі табиғатының кристалдылық дәрежесін және графиттің кристалдық тәртібін білдіретін I_D/I_G қатынасын (D және G жолақтарының жартылай биіктігінде) көрсетеді.

4.3 Модифицирленген нанокұрлымданған кеуекті үлгілердің рентгенфазалық талдауы

Модифицирленген нанокұрлымданған кеуекті графит үлгілердің ТКГ-1 (графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) рентгенфазалық талдауы 42-суретте көрсетілген.



Сурет 42 – Бастапқы кеуекті графиттің және модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің ТКГ-1 (графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ТКГ-2 (графит / $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) рентгенограммалары

Бастапқы графиттің құрылымы монофазалы екені анық 42-суретте көрінеді. Рентгендік дифракция үлгісін алу үшін үлгіні сүрту және дайындау кезінде графит бөлшектері Миллер индекстеріне (001) жататын тек бір жазықтықта қатар түзетілді. Сондықтан рентгендік кескінде (002) және (004) жазықтықтардан екі сызық бар. Бұл үлгідегі кеуекті графит пен алтыбұрышты жүйенің кристалдық торының параметрлерін анықтау мүмкін емес, өйткені индекстері (hk0) бар дифракциялық сызықтар жоқ (сурет 42).

002 индексіне сәйкес келетін жеткілікті тар және қарқынды шыңы, максимумы d_{002} =3,35^0, 2θ=26,3^0 графитте реттелген көміртекті құрылымдардың болуының көрсеткіші ретінде қызмет етеді.

Наноқұрлымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің дифракциялық үлгілерінде 800^{0}C температурада, графитке тән 2θ=26,3^0 температурада айқын максимум байқалады, сонымен бірге аморфты көміртектің салыстырмалы мөлшері азаяды. 800^{0}C процес кезінде нанобөлшектердің пайда болуымен мырыш азаяды. Тотықсыздану мырыш оксидінен орын алады, бұл 800^{0}C-та синтезделген нанокомпозиттік үлгілердің дифракциялық үлгісіндегі сәйкес фазалардың әлсіз шағылысуымен дәлелденеді, бұл темодинамиканы есептеу және композициядағы химиялық түрленулердің кинетикасын зерттеу нәтижелерін растайды. Синтез температурасы 800^{0}C-қа дейін көтерілген сайын мырыш 2θ фазасының шағылысу қарқындылығы позицияны өзгертпей артады (32,1^0; 34,5^0; 35,2^0), бұл композицияның ісінуінің орташа мөлшерінің ұлғаюын көрсетеді. Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) дифракциялық көріністерінде

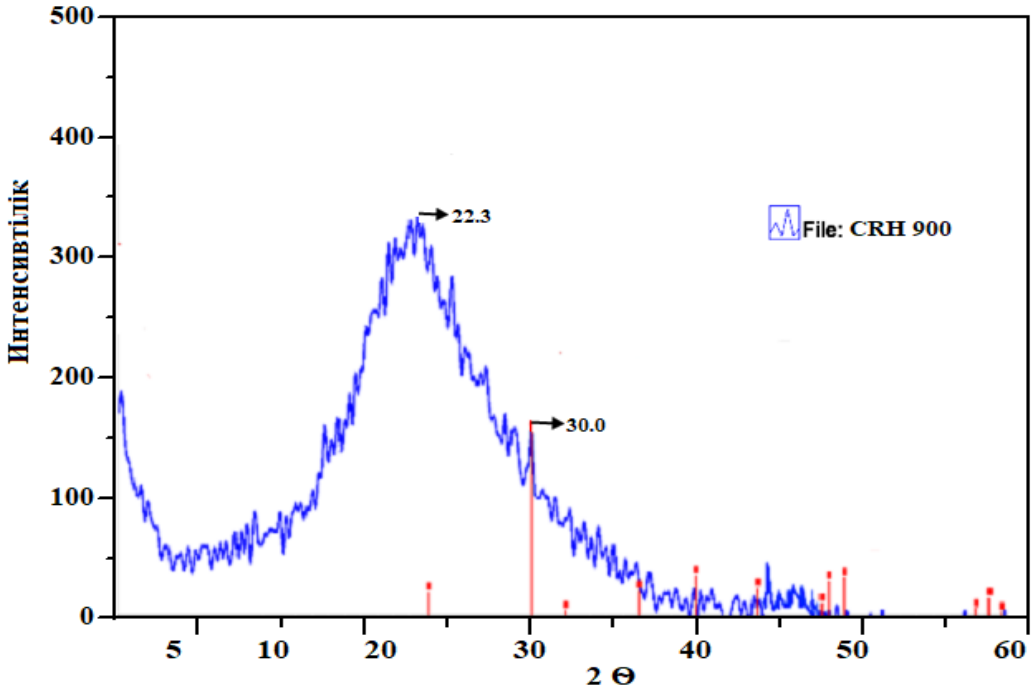
Фурье талдауын қолдана отырып, осы сызықтың фонында 2θ = 26,6 және 2θ = 33,2 бұрыш аймағындағы анықталған шыңдарды, темір оксидтері және темір-иттрий дейтериді ретінде түсіндіруге болады.

ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) наноқұрылымданған кеуекті үлгілерінің рентгендік дифракциялық көрінісі 800^0C қыздырудан кейін айтарлықтай өзгереді.

Көрсетілген температурада модифицирленген үлгінің негізгі бөлігі тригональды фазаның - Fe_2O_3 құрылымына ие, бұл мәліметтерге сәйкес 800^0C болатын $Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$ фазалық ауысуының нәтижесі. Екінші жағынан, қатты фазалық жүйелердегі қайта құру фазасының ауысуы кезінде әдетте айтарлықтай маңызды құрылымдық қайта құрулармен бірге жүретін диффузиялық қиындықтар бар. Дегенмен, Fe_2O_3 іздері әлі күнге дейін наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) рентгендік дифракциялық көріністерінде байқалады. Үлгілердің кеңею дәрежесі артқан сайын бір кристалдық құрылымнан екіншісіне фазалық ауысу жүреді, бұл кристаллит өлшемдерінің ұлғаюымен және 25.1^0 шыңы үшін кристалдық микроақаулардың мәндерінің төмендеуімен көрсетіледі. Бұл ретте $26,9^0$ шыңы үшін кері процесс орын алады.

Осылайша, жүргізілген рентгендік дифракциялық зерттеулер жоғары сапалы наноқұрылымды кеуекті термокеңейтілген графит үлгілері көрсетті, кеңеюдің ең жоғары дәрежесіне ие, ал жазықаралық қашықтыққа сәйкес $d=3,33^0$, (002) шыңы ыдырағанда ешқандай шың байқалмауы керек.

900ºC температурада көміртектенген күріш қауызының рентгенфазалық талдауы 43-суретте көрсетілген.



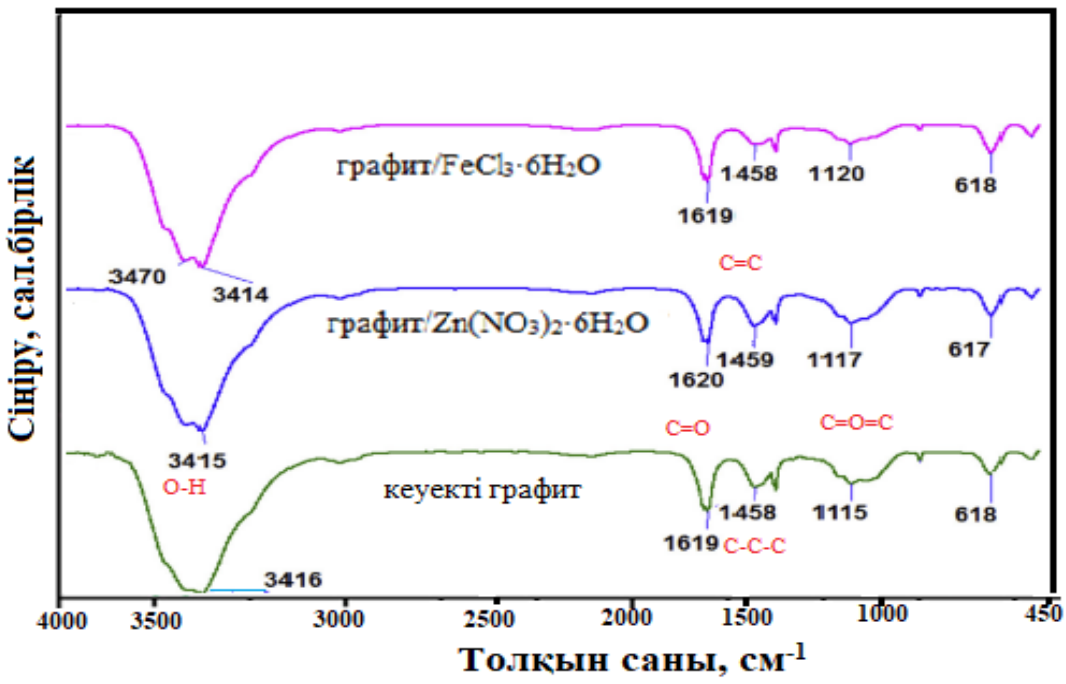
Сурет 43 – 900ºC температурада көміртектенген күріш қауызының ренгенограммасы

Кең тегіс түйнектер 22 және 30° дифракциясы аморфты материалға тән белгі болып табылады, көміртектендіру процесі целлюлозаның кристалдық құрылымын адсорбцияға қабілетті аморфты, кездейсоқ, ретсіз құрылымға айналдыратынын 43-суретте көрсетіледі. Үлгінің рентгендік дифракциясы аморфты материалдың құрамында SiO_2 мен С бар екенін көрсетеді. Күріш қауызындағы Si мен моносахаридтер арасындағы мүмкін байланыстар [117] көрсетілген.

Көміртектендіру органикалық заттардың ыдырауына және Si мен органикалық матрица арасындағы байланыстың бұзылуына әкеледі. Si-O топтары бір-бірімен байланысып, кристобалит пен тридимиттің төмен формаларын түзеді. Аморфты SiO_2 [117] болуына сәйкес, 2Ө 22° күрт шыңы байқалады. 2Ө 30° аймақ С целлюлозаға тән және (002) және (100/101) графит құрылымымен байланысты жазықтықтардың бастапқы түзілуін көрсетеді.

4.4 Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің Инфрақызыл спектроскопиялық талдауы

Бастапқы графит және модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің инфрақызыл спектрлері 44-суретте көрсетілген. Графиттегі және модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілердің ТКГ-дегі функционалдық топтарды ИҚ-спектроскопия көмегімен анықтау да бастапқы графитпен салыстырғанда, оның құрылымындағы кейбір айырмашылықтарды көрсетеді.



Сурет 44 – Бастапқы графит және модифицирленген наноқұрлымданған кеуекті графит үлгілерінің ТКГ-1(графит / $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ТКГ-2 (графит / $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) инфрақызыл спектрлері

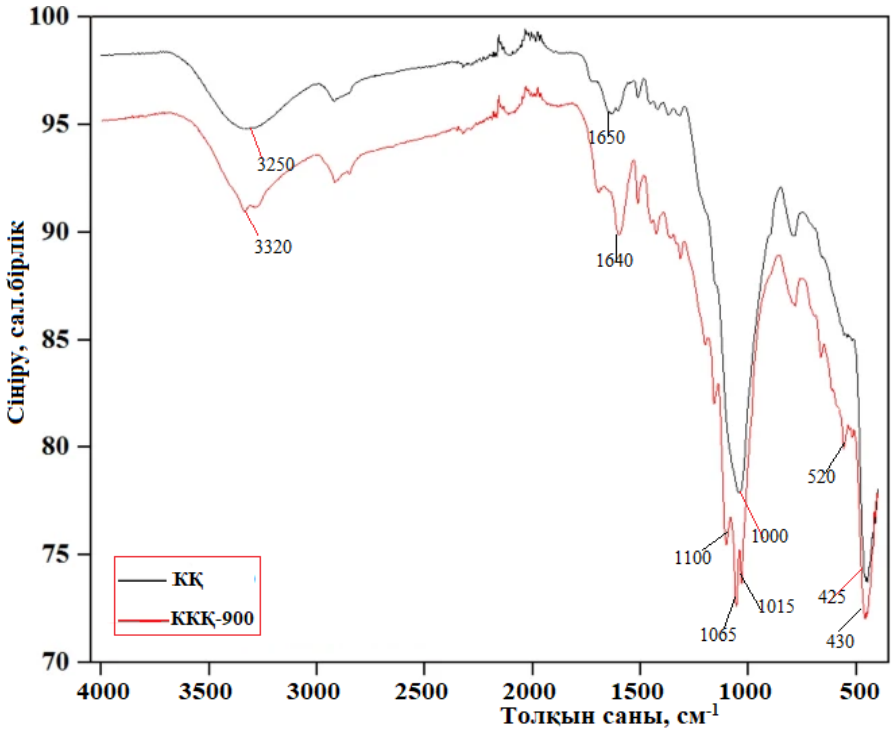
Бастапқы графит спектрінде (сурет 44) С-С-С, С=С және С-О-С байланыстарына жататын максимумдары 1458 $см^{-1}$, 1619 $см^{-1}$, 1115 $см^{-1}$ болатын үш интенсивтік жұтылу шыңы 44-суретте анық байқалады. 618 $см^{-1}$ жиіліктегі жұтылу шыңы альдегидтердің, кетондардың және карбон қышқылдарының карбонил тобының (С=О-) созылу тербелістеріне сәйкес келеді. 3416 $см^{-1}$ шыңы карбоксил тобының О-Н байланысының тербелістерін сипаттайды [118]. С-О тобындағы спирттердің созылу тербелісі 1620 $см^{-1}$ жолақ пайда болуына әкеледі.

Модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгісі ТКГ-1 (графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) бойынша алынған мәліметтерді талдау (сурет 45), графитті мырыш кристалды гидратымен тотықтыру әдісі нені білдіреді: ТКГ-1 (графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) бастапқы графитпен салыстырғанда, үлкен шыңның қарқындылығымен, демек, үлкен реактивтілігімен сипатталады (сурет 44).

Дегенмен, жалпы спектрлік сурет зерттелетін модифицирленген қоспалардың химиялық құрамының тәжірибелік сәйкестігін көрсетеді. Бұл олардың Инфрақызыл спектрлерінде 1117-1620 $см^{-1}$ аймағындағы жұтылу жолақтарының болуымен расталады, 1620 $см^{-1}$ жиіліктегі жолақ ароматты сақинадағы С=С байланыстарының иілу тербелістеріне сәйкес келеді, сонымен қатар адсорбцияланған су молекулаларының созылу тербелістерімен байланысты. 1117 $см^{-1}$ жолағы карбоксил тобындағы С-О байланысының бар екенін көрсетеді. Көп көміртекті байланыстардың созылу тербелістеріне сәйкес және 3415 $см^{-1}$ аймағында гидроксил тобының созылу тербелістеріне тән. О-Н тобындағы спирттердің созылу тербелісі 3415 $см^{-1}$ жолақ пайда болуына әкеледі [119].

Дегенмен, наноқұрылымданған кеуекті ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгісінің спектрлік суреті зерттелетін модифицирленген қоспалардың химиялық құрамының тәжірибелік сәйкестігін көрсетеді, бұл олардың ИҚ спектрлерінде 1619 $см^{-1}$ аймағындағы жұтылу жолақтарының болуымен расталады, максималды 618 $см^{-1}$ болатын сіңіру шыңынын қарқындылығы, 1619 $см^{-1}$ жиіліктегі сіңіру жолағы альдегидтердің, кетондардың және карбон қышқылдарының карбонил тобының (С=О-) созылу тербелістеріне сәйкес келеді [120]. 3414 және 3470 $см^{-1}$ жолақтары гидроксил тобының О-Н жазықтықтан тыс тербелістеріне тән. Осыған байланысты метал тұздарының гексагидраттары термиялық кеңейтілген графит өндіруге әсері зерттелді. Термиялық өңдеудің көмегімен, кристалдық метал тұздарының гексагидраттарын енгізу арқылы термокеңейтілген графиттің технологиялық, физика-химиялық және физика-механикалық қасиеттері бойынша құрылымдардың кеңеюін арттыруды қамтамасыз етеді.

Бастапқы күріш қауызы және 900^0С температурада көміртектендіру арқылы алынған күріш қауызы (ККҚ-900) үлгілерінің Инфрақызыл спектрлері 45- суретте көрсетілген.



Сурет 45 – Бастапқы күріш қауызы және 900ºС температурада кезіндегі алынған көміртектенген күріш қауызының Инфрақызыл спектрлері

45-суретте 3320-3250 $см^{-1}$, 1065-1015 $см^{-1}$ және 430-520 $см^{-1}$ аралығында байқалған шыңдар O–H созылуын, Si–O–Si асимметриялық созылуын және сәйкесінше Si–OH иілісін көрсетті. O–H созылуы, Si–O–Si иілісі КҚ және ККҚ-900 екеуінде де байқалды, ал Si–OH тек ККҚ-900 пайда болды [121]. Көміртектендіру арқылы алынған ККҚ-900 үлгісіндегі 520 $см^{-1}$ тағы бір тәжрибелік зерттеу Si–OH (аморфты кремнезем) антисимметриялық созылуын көрсетті, өйткені Si күріш материалының химиялық құрылымындағы негізгі компонент болып табылады. Ол жоғары температурада пайда болуын жалғастырды. 1640 және 1650 $см^{-1}$-де қарқындылығы төмен шыңдар карбоксильді топтың (C=O) (гемицеллюлозадан түзілген эфирлі карбоксильді топ) байланыс ауытқуларына сәйкес келеді. 1065 $см^{-1}$ силоксан тобының (Si-O-Si) тербелістерін сипаттайды [121].

5 МОДИФИЦИРЛЕНГЕН НАНОҚҰРЫЛЫМДАНҒАН КЕУЕКТІ ҮЛГІЛЕРДІҢ МҰНАЙ СІҢІРУ ҚАСИЕТТЕРІ

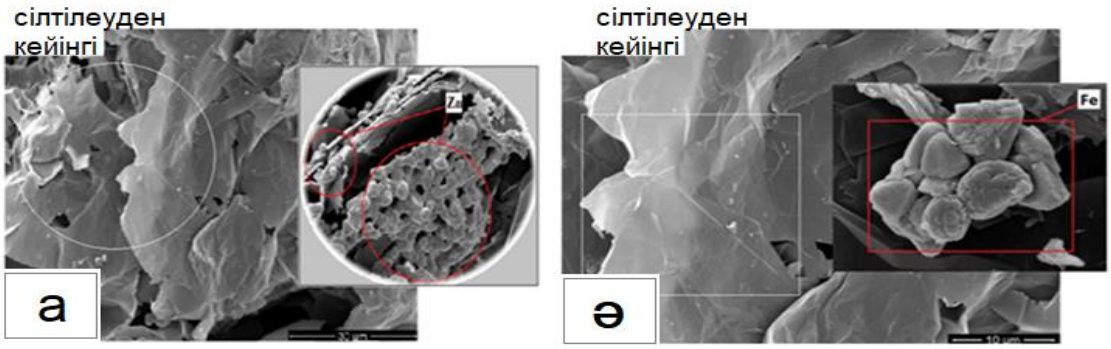
5.1 Алынған модифицирленген нанoқұрылымды кеуекті графит үлгілерін оксидті қоспалардан сілтілік әдіспен тазарту

Сілтілеу. Термиялық өңдеуден кейін алынған модифицирленген нанoқұрылымданған кеуекті үлгілерді ТКГ-1 (графит / $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) массасы 0,4 г дөңгелек түбі бар колбаға салып кері тоңазытқышпен орнатады және 9-кестеге сәйкес массалық қатынаста 5М натрий гидроксиді (NaOH) дайындалады [122].

Кесте 9 – Термиялық өңдеуден кейін алынған модифицирленген ТКГ-1 және ТКГ-2 үлгілерін сілтілеу нәтижелері

Үлгі	NaOH, мл	уақыт, сағ	Шығымы, %
ТКГ-1(графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)	50	2	62.6
ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$)	50	2	61.0

Модифицирленген нанoқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің бетіндегі металл (мырыш, темір) оксиді бөлшектерінің электронды микросуреттері 46-суретте көрсетілген. Бұл әдісті қолдану басқа қасиеттерін нашарлатпай нанoқұрылымданған кеуекті графит үлгінің құрылымын дамытуға (кеңейтуге) мүмкіндік береді.



Сурет 46 – Модифицирленген нанoқұрлымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (а), ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) (ә) үлгілерінің сілтілеуден кейінгі қабаттарының СЭМ микросуреттері

Модифицирленген нанoқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілерің СЭМ микросуреттері нәтижелерінен қабаттардың металл оксидтерінің бөлшектерімен бітеліп қалғаны 46-суретте көрінді. Сондықтан одан әрі

зерттеулер осы қабаттарды ашуға бағытталды. Сілтімен жуудан тұратын модифицирленген кеуекті ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің кеуекті құрылымын белсендіру әдісі әзірленді. Металл (мырыш, темір) оксидтерін натрий гидроксидімен шаймалаудың химиялық реакциясы келесідей жүреді (5.1; 5.2):

$$ZnO+NaOH= Na_2ZnO_2 + H_2O \quad (5.1)$$

ZnO мен натрий гидроксидінің натрий цинкаты (Na_2ZnO_2) мен суды түзу реакциясы. Шаймалау бейтарап (pH=7) ортасына дейін жүргізіледі. Бұл қышқыл-негіз реакциясы (бейтараптандыру): ZnO - қышқыл, NaOH - сілті. ZnO қышқылдарда да, сілті ерітінділерінде де еритін амфотерлік сипатқа ие [122]:

$$ZnO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] \quad (5.2)$$

Қыздырған кезде жүйелі тетрагидроксицинкат $[Zn(OH)_4]^{2-}$ аниону сусызданады (5.3):

$$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O \quad (5.3)$$

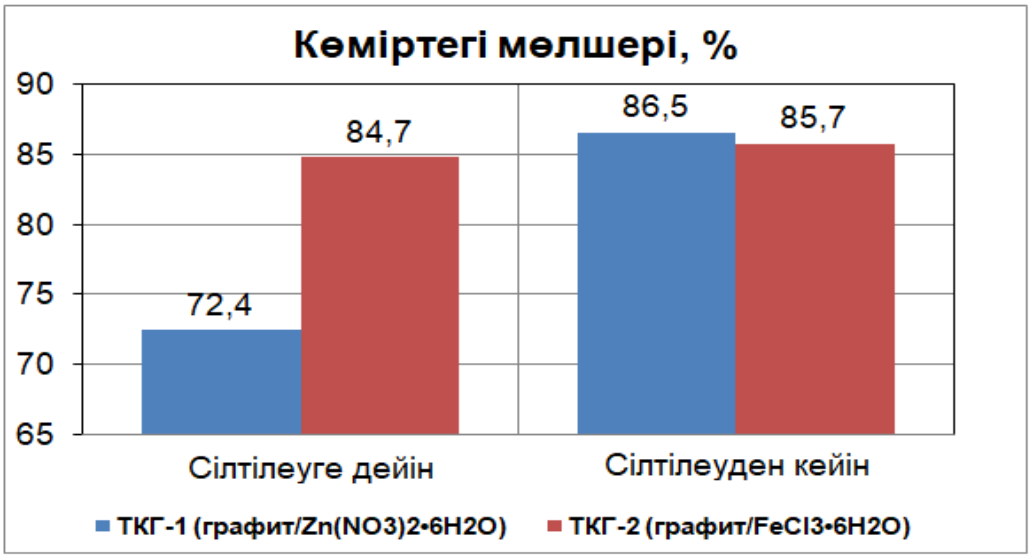
Fe_2O_3 - оксид, амфотерлі қасиет көрсетеді:

$$Fe_2O_3 + 2NaOH + 3H_2O - {}^{t^oC}\rightarrow 2Na[Fe(OH)_4] \quad (5.4)$$

$$Fe_2O_3 + 2OH^- + 3H_2O - {}^{t^oC}\rightarrow 2[Fe(OH)_4]^- \quad (5.5)$$

Fe_2O_3 мен NaOH реакциясынан (5.4) ерітіндідегі натрий диоксоферрат (III) тұзын алуға болады. Айта кету керек, әртүрлі амфотерлі оксидтер үшін қасиеттердің екі жақтылығы әртүрлі дәрежеде көрсетілуі мүмкін. ZnO қышқылдарда да, сілтілерде де бірдей оңай ериді. Бұл оксидте негіздік және қышқылдық функциялар шамамен бірдей дәрежеде өрнектеледі. Темір (III) оксиді Fe_2O_3 негіздік қасиеттерге ие, ол жоғары температурада сілтілермен әрекеттескенде ғана қышқылдық қасиет көрсетеді. Сілтілеу процесі кезінде ерітіндідегі сілтінің концентрациясы төмендейді, ал мырыш гексагидратының концентрациясы жоғарылайды. $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ тұндыру жақсарту мен негізгі және күрделі мырыш тұздарының түзілуін болдырмау үшін артық сілтіні сақтай отырып аяқталады: $Na_2[Zn(OH)_4]$ және $NaFeO_2$. Бұл қосылыстар аз ериді және $Zn(OH)_2$ бірге тұнбаға түседі. 46 (а, ә) суреттен металл оксидінің (мырыш, темір) бөлшектері қабаттардың бетінде орналасқанын және кеуектер анық бітеліп тұрғанын көруге болады. Ал сілтімен шаймалаудан кейін металл оксидтерінің (мырыш, темір) бөлшектері көрінбейді, сонымен қатар модифицирленген нанокұрлымданған кеуекті ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілернің құрылымы мен бетінің айтарлықтай өзгеруін көруге болады, саңылау тәрізді кеуектерінің көп

болуымен сипатталады. Модифицирленген нанокұрлымданған кеуекті графит үлгілерін сілтілендіруден кейін элементтік құрамындағы көміртегі мөлшерінің артатытын көрсетеді (сурет 47).



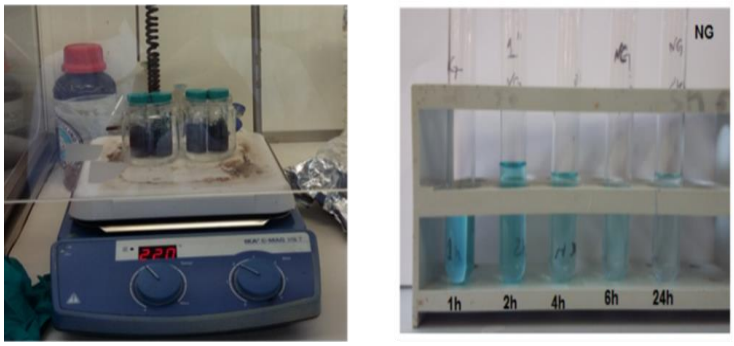
Сурет 47 – Модифицирленген нанокұрлымданған кеуекті ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің сілтілендіруге дейінгі және кейінгі үлгілердегі көміртегі мөлшерінің салыстырмалы диаграммасы

Автоклав жағдайында модифицирленген нанокұрлымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгі сілтімен өңдеу кезінде бетіндегі қоспаның терең 47-суретте ыдырауы байқалады, көміртегі мөлшері 94%-ға, ал ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгісінің көміртегі мөлшері 87,7%-ға жетеді. Алынған мәндерге негізінен қоспаларды еріту есебінен қол жеткізіледі. $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ сілтілік ортада тұндыру процесін жүргізу электрохимиялық белсенділігі төмен ірі кристалдардың түзілуіне әкеледі [122]. Алынған Zn^{2+} гидроксиді мен Fe^{3+} гидроксиді сүзіледі, кептіріледі, гидроксидтерден жуылады және қайтадан кептіріледі. Zn^{2+} гидроксиді мен Fe^{3+} гидроксиді алдын ала кептіру OH-ионды қоспаларды тиімдірек жоюға мүмкіндік береді. Кептіру кезінде Zn^{2+} гидроксиді мен Fe^{3+} гидроксиді кристалданады, бетінде сумен оңай жуылатын тұздар түзеді.

5.2 Модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті үлгілердің сорбциялық қасиетін сынау

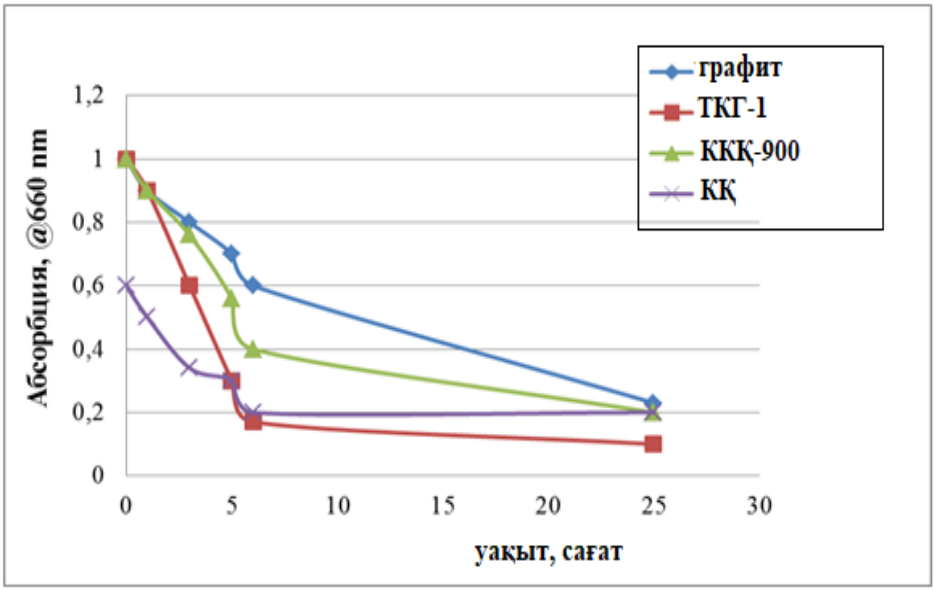
Модифицирленген нанокұрылымды графит, ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), КҚ және ККҚ-900 үлгілерінің адсорбциялық қасиеттері метилен көгінің көмегімен сыналды. Әрбір модифицирленген нанокұрылымды кеуекті графит, ТКГ-1 (графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), КҚ және ККҚ-900 үлгілерінің 0,1 г адсорбент 0,001 г қателікпен өлшенді. Әрбір үлгі бөлме температурасында (20±2°C) шыны түтіктегі 50 мл конустық колбаға үлгі сынамасы салынды, оған 25 мл метилен көк ерітіндісін (1500 мг/л) [123] қосады, қақпағын жауып, 60

минут бойы механикалық араластырғышқа қойып араластырады. Содан кейін үлгі мерітінділері әртүрлі уақытта: 1 сағат, 2 сағат, 4 сағат, 6 сағат және 24 сағатта алынды (сурет 48).



Сурет 48 – Үлгілердің адсорбциялық қасиеттерін метилен көгі бойынша сынау процесі

Ерітіндінің 5 мл-ін оптикалық тығыздығы 0,8 бірліктен ассқандықтан 25 мл өлшегіш колбаға ауыстырылып дистилденген сумен белгіге дейін сұйылтылды. Сұйылтудан кейінгі ерітіндінің оптикалық тығыздығы 0,1-ден 0,8 оптикалық бірлікке дейін болуы керек. Сумен сұйылтылғаннан кейін спектроскопиялық талдаулар жасалынды. UV-Vis деректері Agilent спектрофотометрінің көмегімен тіркелген толқын ұзындығында (660 нм) алынды. Метилен көгінің адсорбциялық қабілетін сынау кезінде әртүрлі уақытта алынған үлгілер адсорбциялық кинетикалық қисықтары 49-суретте берілген.

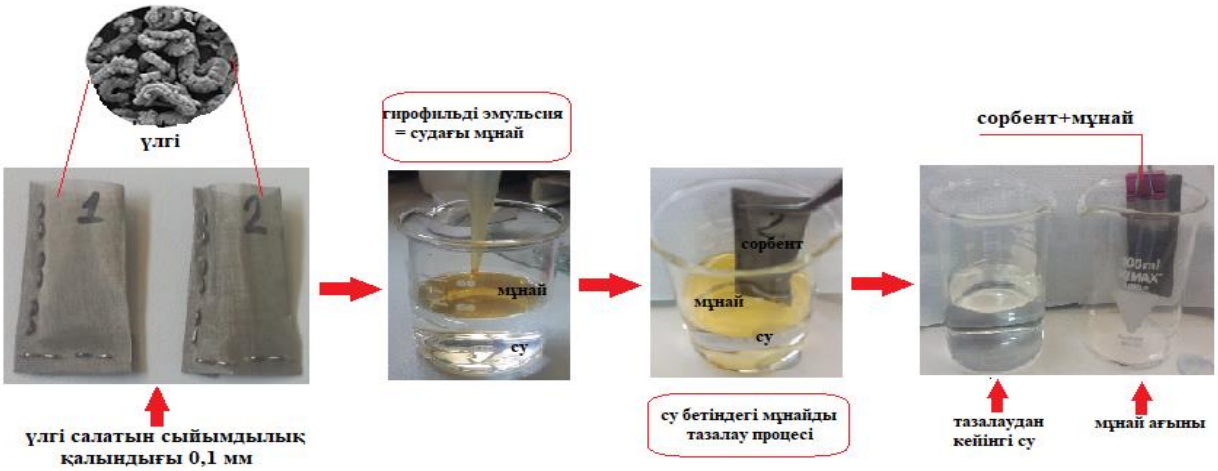


Сурет 49 - Алынған наноқұрлымданған кеуекті үлгілердің метилен көгінің адсорбциялық кинетикалық қисықтары

49-суретте берілген қисықтар арқылы МК адсорбция деректерін салыстыру, наноқұрылымданған кеуекті ТКГ-1 (графит / $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) басқа бастапқы графит, күріш қауызы және ККҚ-900 үлгілеріне қарағанда метилен көгін көбірек адсорбциялайтынын анық көрсетеді және бұл нәтиже әртүрлі бет сипаттамаларын ескере отырып түсіндіруге болады және жақсы адсорбент болып табылады.

5.3 Алынған модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті үлгілерді су бетіндегі мұнай төгінділерін жою үшін қолдану

Алынған үлгілердің мұнай сорбциялық қасиеттерінің уақыт бойынша сипаттамаларының әсері зерттелді. Адсорбция процесі екі фазадан тұратыны анықталды: жылдам және баяу. Мұнай және мұнай өнімдерінің көп бөлігін алғашқы 5 минут ішінде сіңіреді (сурет 50). Шамамен 60 минутқа созылатын екінші кезеңде тепе-теңдікке жеткенше баяу процес жүреді. Үлгілердегі мұнай сорбциялық қасиеттері бастапқы жоғары деңгейі макро және мезокеуектердің көп болуымен байланысты. Бұл сонымен қатар үлгілердің бөлшектерінің бетіндегі адсорбциямен, кейіннен ішкі мезокеуектерге енумен түсіндіріледі.



Сурет 50 – Наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің мұнай сорбциясынының қасиетін анықтау сұлбасы

Наноқұрылымданған кеуекті үлгілердің мұнай сорбциялық қасиеттерінің қалай өткенін 50-суреттен көруге болады. Қалыңдығы 100 мм болатын металл сыйымдылықта (а) 0,1 г үлгіні дайындау, суы бар стақанға (б) қалыңдығы 0,1 мм болатын мұнайды құю, содан кейін сыйымдылықтарды мұнайы бар стақанға (в) салу, 5 мин. кейін мұнайға арналған басқа стақанға сорбцияланған мұнайы бар үлгілер (д) салынды, ал су мен мұнайы бар стақан (г) мөлдір болды. Мұнай сорбциясы келесідей есептелді: (г/г) = $(S_{жс} - S_б)/S_б$; Мұндағы: $S_б$ - бастапқы сорбенттің массасы, $S_{жс}$ - сорбциялық сынақтың соңында мұнаймен жұмсалған сорбенттің массасы.

Алынған модифицирленген нанокұрылымданған кеуекті үлгілердің бөлме температурасындағы мұнай сорбциялық қасиеттерінің нәтижелері 10-кестеде келтірілген [124].

Кесте 10 –Үлгілердің мұнай сорбциялық қасиетінің нәтижелері

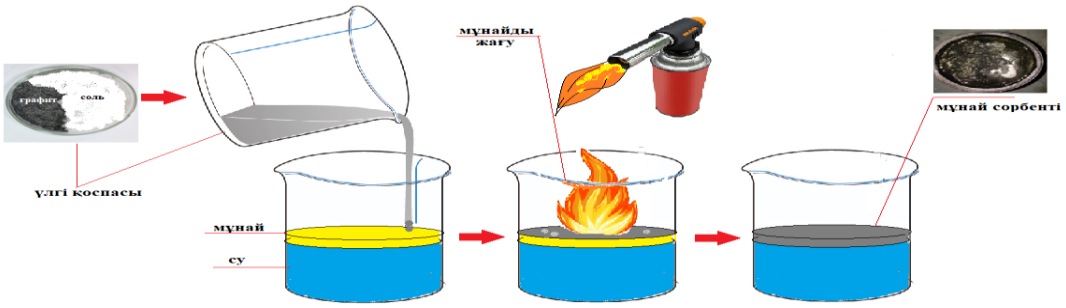
Сорбент	$S_{жс}$, жұмсалған сорбенттің массасы (сорбент +мұнай), г	S_0, бастапқы сорбент массасы, г (Таразы. дискреттілігі (бөлу мәні 0,01 г))	Мұнай сорбциялық қасиеті, г/г
графит	4,2±1,0	1,0±0,01	4,1±1,0
ТКГ-1 сілтілеуге дейін	91±1,0	1,0±0,01	90 ±1,2
ТКГ-1 сілтілеуден кейінгі	88±1,2	1,0±0,01	77±1,3
ТКГ-2 сілтілеуге дейін	80±1,0	1,0±0,01	79±1,1
ТКГ-2 сілтілеуден кейінгі	69±1,4	1,0±0,01	68±1,0
КҚ	26±0,3	1,0±0,01	25±0,2
ККҚ-900	57±0,4	1,0±0,01	56±0,3

6 МҰНАЙ ЖАҒУ КЕЗІНДЕ АЛЫНҒАН ТЕРМИЯЛЫҚ КЕҢЕЙТІЛГЕН ГРАФИТТІҢ ҚАСИЕТІНЕ СЫРТҚЫ ОРТА ФАКТОРЛАРЫНЫҢ ӘСЕРІН ЗЕРТТЕУ

6.1 Мұнай жағу кезінде түзілген термиялық кеңейтілген графит қасиеттері

Жұмыстың бұл бөлімінде мұнай төгілулерінің салдарын бейтараптандыру үшін экологиялық қауіпсіз және экономикалық жоғары тиімді реагент ретінде инновациялық кеуекті термиялық кеңейтілген графитті қолдану әдістемесін дайындау жоспарланды. Қолданылған қоспа бөлшектерінің мөлшері 0,4-0,8 мм графит (ГОСТ 5279-74), ісіну агенті - темір хлоридінің гексагидраты ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) және мырыш нитратының гексагидраты ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ үлгісінің мұнай сорбциялық қасиетін зерттеу мақсатында 20^0С-да тығыздығы 0,937 г/см^3 болатын Қаражанбас мұнайы қолданылды. Мұны халықаралық тәжірибе көрсетіп отырғандай, судың бетіне төгілген мұнайды термиялық жағу әдісі төгілген мұнай қабатының қалыңдығы 1 мм-ден астам болған кезде мүмкін болады. Дегенмен, реагент құрамын қолданатын көптеген тәжірибелерден жануды, қабат қалыңдығының әлдеқайда 1 мм-ден әлдеқайда аз болғанда да жүзеге асыруға болатындығын көрсетеді. Сонымен бірге сорбент тұзды да, тұщы да суда, төмен температура мен сыртқы әсерлер жағдайына қарамай бірдей жұмыс істейді [125]. Алдымен су бетіне қалыңдығы 0,5-1 мм мұнай қабаты құйылады, содан кейін ол өртеледі. Мұнай жанып жатқанда, төгілген мұнай бетіне берілген қатынасындағы қоспаларды жалпы массасы 1,0 г (20%графит/80%$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; 30%графит/ 70%$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) реагенттерді шашып жібереміз немесе мұнай жанбай тұрып, содан кейін мұнайды жағуға болады.

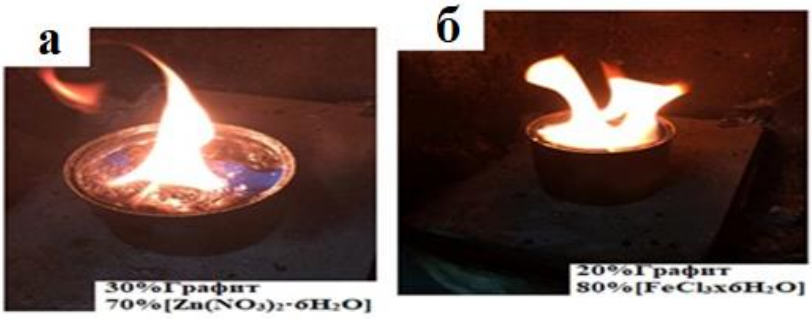
51-суретте зертханалық жағдайында мұнайды жағу кезінде наноқұрылымданған кеуекті графиттің термиялық кеңейтілген үлгісінің түзілу және мұнайды жою үшін сорбент ретінде қолдану әдістемесінің сұлбасы көрсетілген.



Сурет 51 – Зертханалық жағдайда мұнайды жағу кезінде наноқұрылымданған кеуекті графиттің термиялық кеңейтілген үлгісінің түзілу және мұнайды жою үшін сорбент ретінде пайдалану сұлбасы

Түзілген сорбент мұнай жанып болғаннан кейін де өзінің қалқығыштық қасиетін жоғалтпайтынын 51-суреттен көруге болады және қалдық мұнай мөлшері шамалы болғандықтан, сорбциялық массаны экологиялық қауіпсіз деп санауға болады. Содан кейін мұнайы бар сорбентті су бетінде жинап, мұнайды сығып алынғанша сіңірілген мұнай сақталады. Графиттің термиялық кеңеюі графит матрицасының ішіндегі газ қысымының жоғарылауымен түсіндіріледі де, ауа-мұнай қабаты-су қабаты қоспасының фазалық шекарасында мұнай жанған кезде жеткілікті жоғары қыздыру жылдамдығымен графит қабатының термиялық кеңею байқалады.

Жану өнімдерінің құрамы мұнайдың құрамына және артық ауа қатынасына байланысты. Көмірсутектердің жануының негізгі өнімі көмірқышқыл газы (CO_2), бірақ жану диффузиялық болғандықтан және ауа жеткіліксіз болғандықтан, онда көміртек диоксиді (CO), толық емес жану өнімдері – әртүрлі құрылымды көмірсутектер (формальдегид, органикалық қышқылдар, бензин, пирен және т.б.), күйе (C) түзіледі. Алынған үлгілерімізді белгілі қатынаста мұнай бетіне сеуіп мұнай жалынында жағу 52-суретте көрсетілген.



а) ТКГ-1 (20% графит/80%$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) б) ТКГ-2 (30% графит/70%$FeCl_3 \cdot 6H_2O$)

Сурет 52 – Зертханалық жағдайда судың бетінде мұнай жағу кезінде термиялық кеңейтілген графитті (ТКГ) алу

Жану процессі ауаның бөлігі болып табылатын азотты қамтиды. Мұнайдың толық жануы CO_2 және H_2O түзілуіне әкеледі, толық емес жану CO және H_2O (6.1) түзілуіне әкеледі. Жеңілдетілген түрде алдын ала тотығу нәтижесінде пайда болған мұнайдың жануы кезіндегі бірінші типті реакциялар келесі теңдеумен сипатталады [125]:

$$C_mH_n + (m + 0{,}25n)O_2 = mCO_2 + 0{,}5nH_2O \qquad (6.1)$$

Мұнайдың термиялық ыдырауы кезінде келесі реакция жүреді (6.2):

$$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n+2} + C_nH_{2n(n-m)} \qquad (6.2)$$

Термиялық өңдеуден кейін қаныққан және қанықпаған көмірсутектер түзіледі. Жану кезінде қаныққан көмірсутектердің негізгі химиялық қасиеті CO_2 және H_2O (6.4) түзу арқылы толық жану болып табылады. Жалпы түрдегі алкандардың жану реакциясының теңдеуі (6.3):

$$C_nH_{2n}+2 + ((3n+1)/2)\ O_2\ nCO_2 + (n+1)H_2O + Q \qquad (6.3)$$

$$CH_4+ O_2 \rightarrow CO_2+H_2O+Q \qquad (6.4)$$

Бұл теңдеуден, алкандағы көміртегі атомдарының (n) саны артқан сайын оттегінің мөлшері де артып, оның толық тотығуы қамтамасыз етілетіндігін байқауға болады. Ауа құрамындағы жоғары алкандар (n>>1) оттегінің жануы кезінде, олардың CO_2-ге дейін толық тотығуы үшін жеткіліксіз болуы мүмкін. Содан кейін ішінара тотығу өнімдері түзіледі: көміртегі оксиді CO (6.5) (көміртек тотығу дәрежесі +2), күйе (ұсақ көміртекті, тотығу дәрежесі нөлдік). Сондықтан жоғары алкандар ауада түтінді жалынмен жанады, және жол бойында бөлінетін улы көміртегі тотығы (иіссіз және түссіз) адамдарға қауіп төндіреді. Оттегі жетіспеген жағдайда CO_2 орнына көміртек оксиді (II) немесе көмір алынады (оттегі концентрациясына байланысты) (6.6):

$$CH_4 + 3/2O_2 \rightarrow CO + 2H_2O \qquad (6.5)$$

$$CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2H_2O \qquad (6.6)$$

Салыстырмалы түрде төмен температурада және катализаторларды қолдану кезінде алкандардың ішінара тотығуы C-C және C-H байланыстарының бір бөлігінің ғана үзілуімен бірге жүреді және бағалы өнімдерді алу үшін қолданылады: карбон қышқылдары, кетондар, альдегидтер, спирттер. Алкан молекулаларында C-H байланыстары C-C байланыстарынан әлсіз болады.

C-H байланыстары үзіледі және сутегі атомдарының орнын (графит/$Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$), (графит/$FeCl_3\cdot 6H_2O$) термиялық өңдеу кезінде пайда болатын басқа атомдармен немесе атомдар топтарымен басады.

Қоспаны модифицирлеу нәтижесінде $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ немесе $FeCl_3\cdot 6H_2O$ тұздарының ыдырау үрдісі жүреді, әрі қарай графитпен химиялық реакцияларға түсетін белсенді бөлшектер түзіледі. Бұл белсенді бөлшектер графит матрицасының тотықтырғышы және интеркалант бөлшектерінің жеткізушісі ретінде әрекет етеді. Белсенді бөлшектердің графитпен әрекеттесуі нәтижесінде наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ үлгісі түзіледі. Мұнай жанған кезде графиттің күрт ісінуі пайда болады, бұл мұнай қабатының бетінде наноқұрлымданған кеуекті графит пайда болуына ықпал етеді. Температураның жоғарылауымен тұндырғыш реагенттің балқуы наноқұрлымданған кеуекті графит түріндегі біртекті балқыған көпіршікті массаның түзілуі байқалады, зерттеу нәтижелері 11-кестеде көрсетілген. Ісіну коэффициентін есептеуді пайдалану наноқұрлымданған кеуекті графит ТКГ үлгісінің бақыланатын

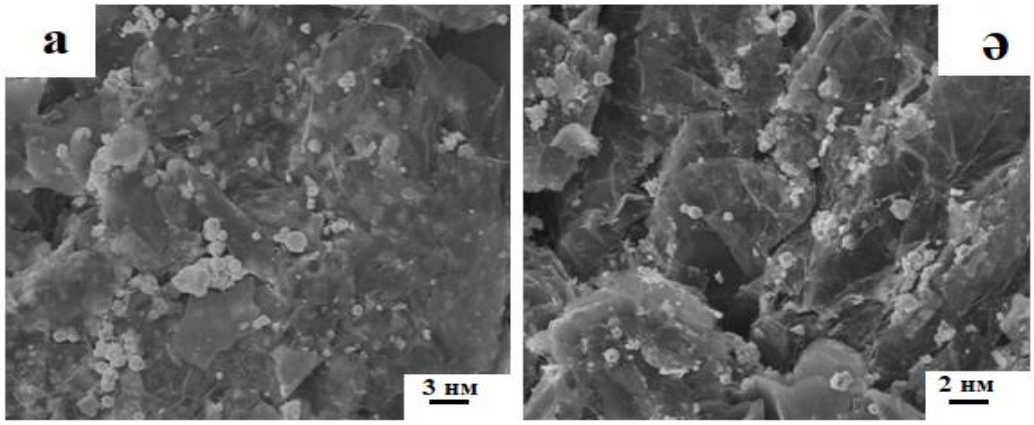
жағдайларда синтездеуге мүмкіндік береді, бұл зерттеу үшін үлгілерді алудың оңтайлы шарттарын анықтау үшін өте маңызды.

Кесте 11 – Мұнай қабатында жағу арқылы термиялық өңдеу үлгілерінің бастапқы үлгілер нәтижелерімен салыстыру

Қоспа құрамы,%мас	Мұнай қабатында жағу арқылы алынған үлгілердің ісіну коэффициенті,$см^3/г$	Бастапқыда алынған сорбенттердің ісіну коэффициент,$см^3/г$	Мұнай қабатында жағу арқылы алынған үлгілердің мұнай сіңіру қабілеті, г/г	Бастапқыда алынған сорбенттердің мұнай сіңіру қабілеті, г/г
ТКГ-1	59,3±0,2	70,1±0,1	58±1,2	90±1,2
ТКГ-2	50,2±0,5	50,2±0,5	45±1,1	79±1,1

11-кестеден наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің ісіну коэффициенттерінің 59,3 $см^3/г$ және 50,2 $см^3/г$ құрайтынын көруге болады. Ең жоғары ісіну коэффициентіне қол жеткізілетін температура реагенттің құрамына байланысты.

Төменде 53 (а, б) суретте мұнайды жағу кезінде қалыптасқан наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің СЭМ микросуреттері көрсетілген.



а) ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) б) ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$)

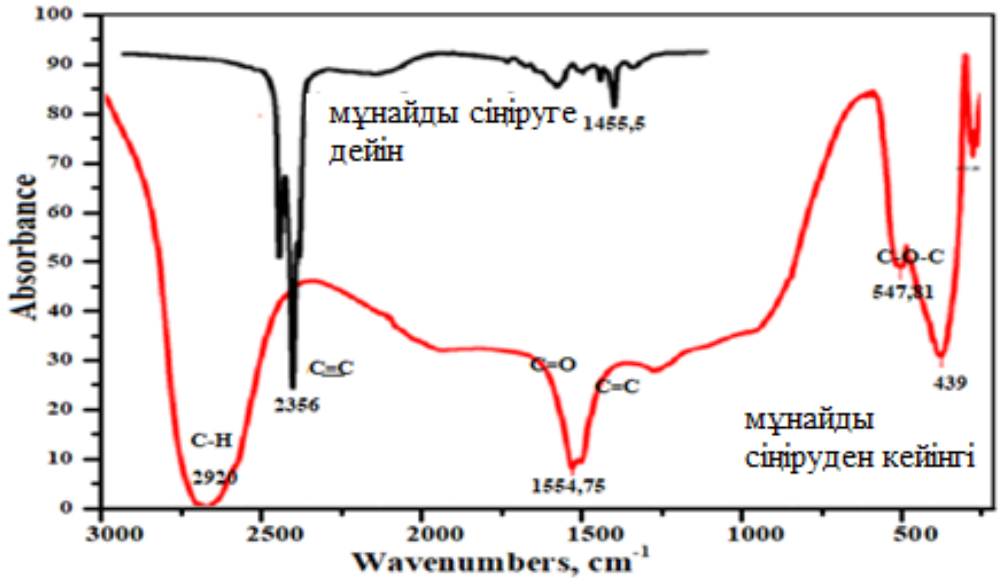
Сурет 53 – Мұнайдың жануы кезінде түзілген наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің СЭМ микросуреттері

Алынған наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің СЭМ микросуретінде көрініп тұрғандай беті аморфты, жақсы дамыған, беті талшықты құрылымды, диаметрі 2-тен 3 нм дейінгі көптеген ұсақ бөлшектерден тұратындығы 53 (а) суретте көрсетілген.

Қоспаның ісіну реагентімен бір мезгілде металл оксидінің аэрозоль бөлшектері шығарылады, олардың бір бөлігі шығарылған газдармен тасымалданады.

Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгісінің бетінде темір металл оксидтері бар. Темір оксидінің болуына байланысты ферромагниттік қасиеттер қамтамасыз етіледі. Темір оксидтерінің қоспалары 2-3 нм диапазоны аралығында жатыр. Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісі сіңіретін мұнайдың мөлшері де сорбенттің беттік ауданына және беттік қасиеттеріне байланысты. Сорбенттің бетінің ауданын ұлғайтуға кеуектілікті арттыру арқылы қол жеткізуге болады, яғни ісіну коэффициентінің жоғарылауымен қол жеткізуге болады. Сонымен қатар, наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісі бетінде карбонил және карбоксил топтарының болуы ИҚ-спектроскопия көмегімен анықталды.

54-суретте мұнай сорбциялық қасиетінің дейінгі және кейінгі наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің инфрақызыл спектрлері көрсетілген.

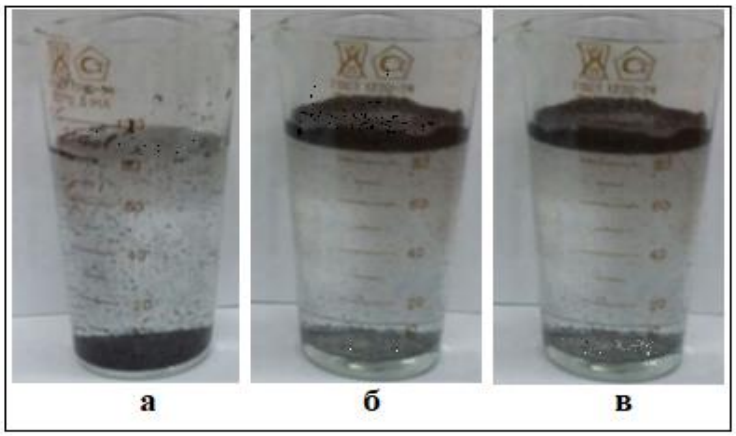


Сурет 54 – Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің мұнай сорбциялық қасиетінің дейінгі және кейінгі инфрақызыл спектрлері

54-суретте көріп тұрғанымыздай, наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің бойында мұнайды сорбциялық қасиетінен кейін 2920, 2356 және 1554,75 $см^{-1}$ жоғары интенсивті шыңдардың пайда болуы С-Н, С=С және С≡С бетіндегі метилен топтарының радикалдарының симметриялы және ассиметриялық кесінділері [125]. Бұл толқын санындағы абсорбциялық жолақтардың пайда болуы мұнайдың наноқұрылымданған кеуекті графит үлгісі ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)

адсорбциясын көрсетеді. 547 $см^{-1}$, 439 $см^{-1}$ жолақтар ароматты сақинадағы С-О-С және С-Н топтарының жазықтықтан тыс тербелістеріне тән.

Наноқұрылымданған кеуекті графит үлгісі ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және бастапқы графиттің су бетінде қалқығыштығы 55-суретте көрсетілген.



Сурет 55 – Бастапқы графит (а) пен наноқұрылымданған кеуекті графит үлгілерінің ТКГ-1, ТКГ-2 (ә, б) қалқығыштығын салыстыру

Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит / $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісі мұнайды сіңіргеннен кейін 90% қалқығыштыққа (жаңа сорбенттерді сынаудан 4 күннен кейін 10% ғана судың түбіне батып кетті) ие (сурет 55). Бұл кезде бастапқы графит шыны түбіне толығымен батып кетті (сурет 55). Суды тазарту кезінде сорбцияланған мұнай беттің нәтижесінде бұл сорбенттердің қалқығыштығы одан әрі артады.

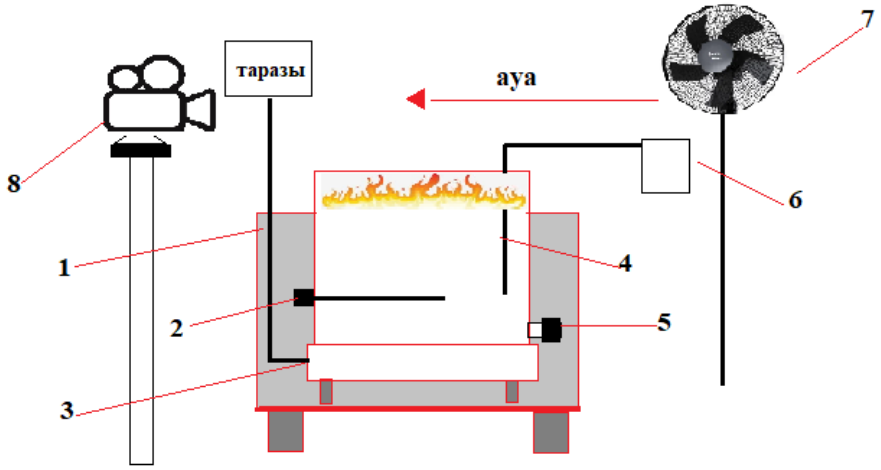
6.2 Жел жылдамдығы, толқын биіктігі, мұнай температурасы, судың тұздылығының термиялық кеңейтілген графиттің сіңіргіштгіне әсерінің зерттеу нәтижелері

Алынған мәліметтерден көрініп тұрғандай, үлгіні өзгерту қоспаға гидрофобтылық беру және сіңіргіштік қабілетті арттыру үшін қажет. Төменде нанқұрылымданған кеуекті термиялық кеңейтілген графит түзілу процесіне жеке сыртқы факторлардың әсерін қарастырамыз. Төгілген мұнайға әсер ететін сыртқы орта факторларға яғни, ауа райы жағдайларының әсері: желдің жылдамдығы, толқынның биіктігі (толқын жағдайлары), мұнай температурасы, судың тұздылығы. Мұнай қабатының қозғалысы мен таралуы негізінен судың ағыстармен, желмен және су деңгейінің ауытқуымен байланысты және өзінің ерекшеліктері бар.

Мұнай су ортасына түскенде су бетіне жұқа таралады. Желдің, ағыстардың, толқындардың әсерінен мұхит бетімен қозғалу, мұнай ериді, тұнбаға түседі, фотолизге және биодеградацияға ұшырайды. Оның құрамы жеке компоненттердің ыдырауы мен өзгеруіне байланысты үнемі өзгеріп отырады. Бақылаулар нәтижесінде төмен молекулалық фракциялардың буланuы мен еруінен бірнеше күн ішінде мұнай қабатының 30%-ға дейін

жоғалып кететіні, ал ароматты көмірсутектер ашық тізбекті парафиндерге қарағанда тезірек еритіндігі анықталды [125].

Тоңазытқыш камерасында бірдей жағдай жасау және майдың бірдей температурасын ұстап тұру үшін берілген температураны ұстап тұруға мүмкіндік беретін таразы мен ваннадан (су мен майға арналған) тұратын құрылғы құрастырылды (сурет 56).



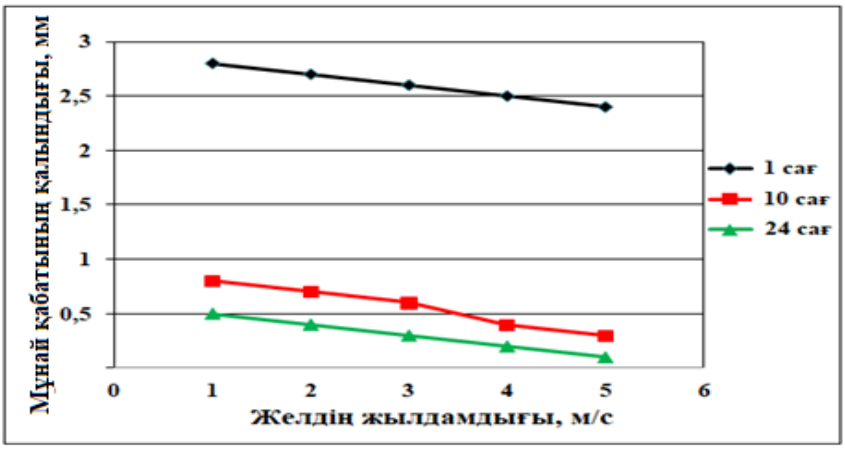
1 – тоңазытқыш камера; 2 – мұнай құйылатын түтікше; 3 – таразы; 4 – мұнай жағуға арналған ванна; 5 – мұнай жанып біткеннен кейінгі қалдықты төгу түтікшесі; 6 – термоқыздырғыш;
7 – желдеткіш; 8 – бейнекамера

Сурет 56 – Мұнай қабатының қалыңдығына жел жылдамдығының әсерін анықтаудағы тәжірибелік қондырғының сұлбасы

Желдеткіштің көмегімен жасанды жел жасай отырып, оның жұмысы мұнай дақтарының бетінен жоғары ауа жылдамдығын қамтамасыз етті. Әрбір тәжірибе үшін 310 мл мұнай көлемі алынды, сондықтан су бетіндегі мұнай қабатының қалыңдығы 2,5 мм болды. Мұнай тығыздығы ~ 0,8 г/см$^{-3}$, оның массасы орташа алғанда 250 г құрады.

Алдыңғы тәжірибелер көрсеткендей, мұнай температурасы мұнайды жағу кезінде нанокұрылымданған кеуекті үлгілер түзілуіне айтарлықтай әсер етеді, желдің жылдамдығы да мұнай қабатының ағуы мен таралуына айтарлықтай әсер етеді. Сондықтан желді ауа райында тыныш ауа райына қарағанда мұнай көбірек таралады.

57, 58-суреттерде төгілу басталғаннан кейінгі уақытты ескере отырып, желдің жылдамдығы 1 және 5 м/с кезінде төгілген мұнай қабатының қалыңдығы мен ауданындағы өзгерістерді есептеу нәтижелері көрсетілген. Төгілген мұнай мөлшері 310 мл. Көріп отырғанымыздай, желдің жылдамдығы артқан сайын мұнай қабатының қалыңдығы азаяды. Бұл кезде мұнай қабатының ауданы ұлғаяды.

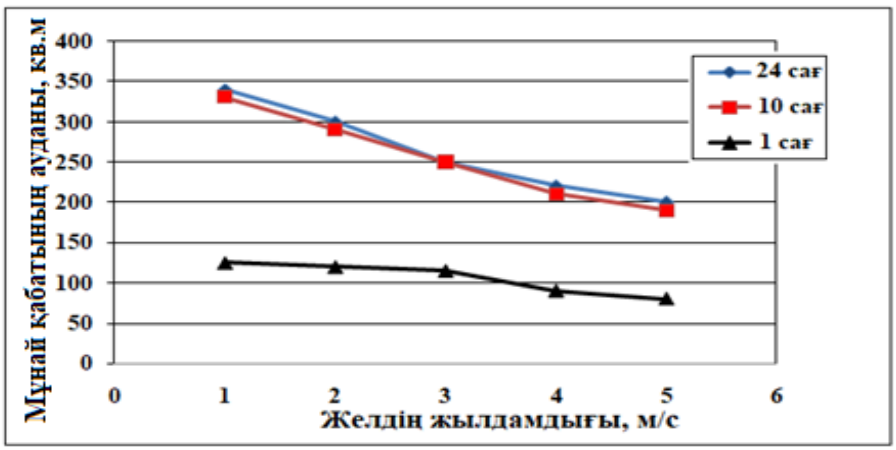


Сурет 57 – Мұнай қабатының қалыңдығына жел жылдамдығының әсері

57-суретте мұнай қабатының қалыңдығы шамамен 2,5 мм, желдің жылдамдығы 4 м/с болған кезде 24 сағаттан кейін төгілген мұнай толығымен эмульсияланады. 1 және 5 м/с жылдамдықта алынған нәтижелерді салыстыру мынадай қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Желдің жылдамдығы дақ пішінінің, ауданның және тамшы қалыңдығының өзгеруіне, сондай-ақ эмульсияның түзілу жылдамдығына айтарлықтай әсер етеді.

Есептеулер бойынша үшін төгілген мұнайдың таралу жылдамдығы, желдің жылдамдығына айтарлықтай байланысты болып келеді.

Алынған мәліметтерді талдау көрсеткендей, 310 мл мұнай төгілу кезінде желдің әсерінен қабат пішіні тез эллипске айналады. Желдің жылдамдығы артқан сайын (эллипсті дақ) оның пайда болуы тезірек жүреді. Бұл кезде эмульсия қарқынды түрде түзіледі.



Сурет 58 – Мұнай қабатының ауданына жел жылдамдығының әсері

58-суретте алынған мәліметтерді талдау арқылы мұнай төгілудің бірінші сағатында дақтар ауданы 1 м/с жел жылдамдығында 85 мм^2 және жел жылдамдығы 5 м/с кезінде 125 мм^2 жетті. 24 сағаттан кейін бұл аумақтар сәйкесінше 200 және 330 мм^2 мәндеріне дейін өсті. Эмульсияның пайда болу

механизмі жел энергиясынан түзілгенде бірдей. Мұнаймен түйіскен жерінде жел мен судың әсерінен кейбір айырмашылықтар бар екенін атап өткен жөн.

Ауа мен мұнай арасындағы тығыздықтың айырмашылығы шамамен 8 есе, мұнай мен су арасында адгезияның болуы осы қабаттар арасындағы үйкелісті арттырады. Бұл жел жүктемесінің әсерінен мұнай қабатының су бетіне қатысты шағын салыстырмалы жылдамдығын анықтайды. Сонымен қатар бұл төгілуден кейінгі уақыттың ұлғаюына байланысты эллипс тәрізді қабаттарының пайда болуын түсіндіре алады. Жел энергиясының әсерінен эмульсияның пайда болуы кейіннен мұнай мен судың араласуымен мұнай қабатының жергілікті жылжуымен байланысты. Сондықтан мұнай қабаты неғұрлым жұқа болса, эмульсия үрдісі соғұрлым қарқынды болады. Мұнай суға түскенде оның су бетіне таралу қабілеті суда болған алғашқы кезеңде ғана көрінетіні және оның бүкіл қабатта таралуына айтарлықтай әсер етпейтіні белгілі.

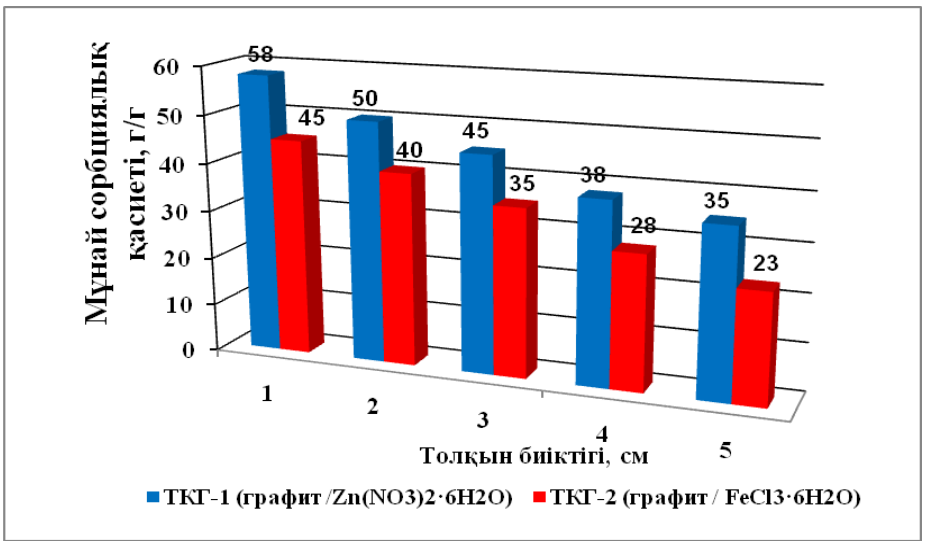
Жеңіл фракциялы мұнай өнімдерінің (бензин, керосин) таралу жылдамдығы төмен, ауыр фракцияға қарағанда (мазут, мазут), өйткені сумен шекарадағы беттік керілу біріншісі үшін жоғары. Сол себепті бірдей мөлшерде жеңіл фракция өнімдері кішірек аумаққа таралады.

Судағы мұнайды жою кезінде айтарлықтай мәселелер теңіз бетінде пайда болатын толқындар түрінде жиі туындайтынына байланысты. Алынған наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісі құрамын толқын жағдайында пайдалануды зерттеу қажеттілігі туындады. Жану проблемалары институтында мұнай мен суы бар арнайы ыдыста толқындық тербеліс жасайтын құрылғыны диссертация зерттеулері аясында әзірленді (сурет 59).



Сурет 59 – Толқын жағдайында наноқұрылымды кеуекті графит үлгілерін зерттеуге арналған құрылғы

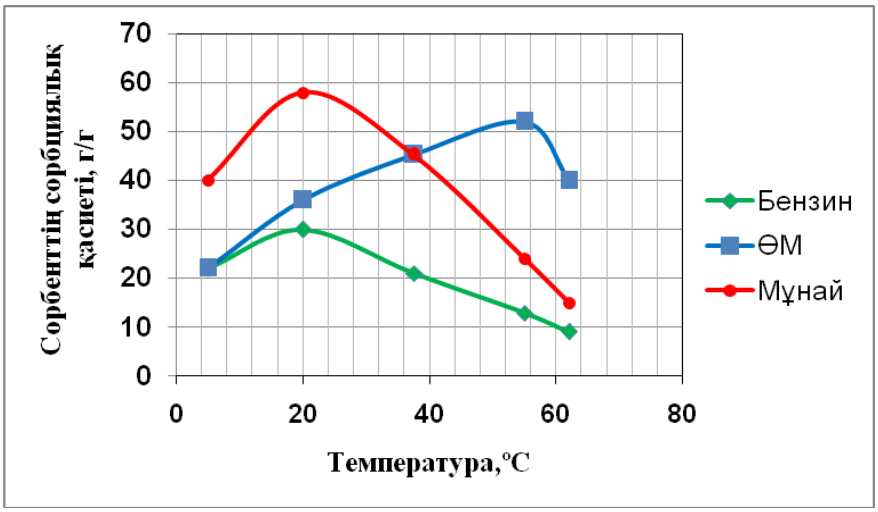
59-суретте су толқынының мұнайды жағу кезінде алынған наноқұрылымды кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің мұнай сорбциялық қасиетіне әсері көрсетілген.



Сурет 60 – Наноқұрылымданған кеуекті үлгілерінің мұнай сорбциялық қасиетіне су толқындарының әсері

60-суреттен тәжірибелердің 1-5 см толқын биіктігі үшін жасалғанын көруге болады. Тәжірибе нәтижелері көрсетілген шектерде толқын биіктігі мұнайды жағу кезінде және оған дейін алынған наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің мұнай сорбциялық қасиетіне айтарлықтай әсер ететінін көрсетті. Мұнайдың жануы кезінде алынған наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінде сорбцияланған мұнайдың мөлшері су толқынының биіктігі 5 см болғанда 55-тен 36 г/г-ға, ал ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 45-тен 23 г/г-ға дейін төмендейді.

61-суретте наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің мұнай сорбциялық қасиетіне мұнай өнімінің температурасының әсері көрсетілген.

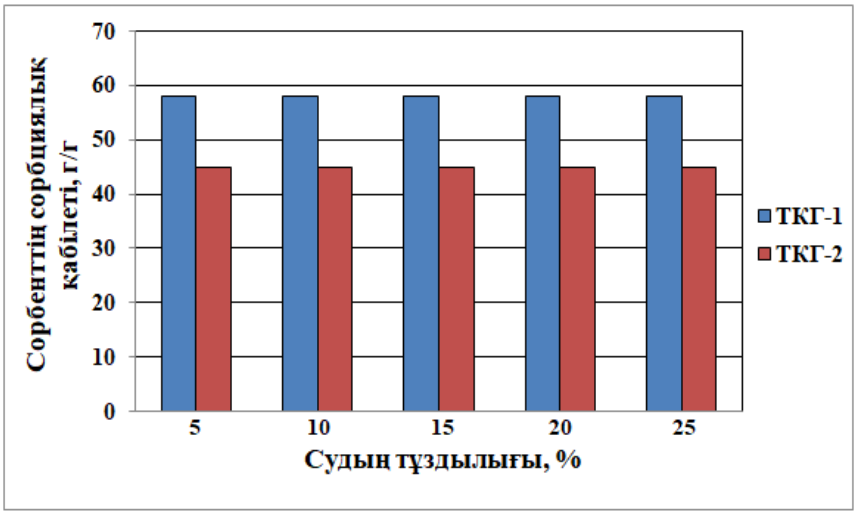


Сурет 61 – Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің мұнай сорбциялық қасиетіне мұнай өнімінің температурасының әсері

Мұнай өнімдерінің температурасы жоғарылаған сайын наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің мұнай сорбциялық қасиетінің жоғарылайтынын 61-суреттен көруге болады. Бұл жоғарылау жоғары температурада мұнайдың тұтқырлығының төмендеуіне байланысты болуы мүмкін, ол кеуектерге ену үшін қолайлы жағдай болып табылады. Сонымен қатар, төмен температурада мұнайдың жоғары тұтқырлығы сорбенттердің кеуектерін жауып, мұнайдың ішіне енуіне жол бермейді.

Температураның 40°С жоғары көтерілуімен наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің мұнай сорбциялық қасиеті төмендей бастайды, өйткені жеңіл фракциялар түзіледі, бұл наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің мұнайдың бөлінуіне әкеледі.

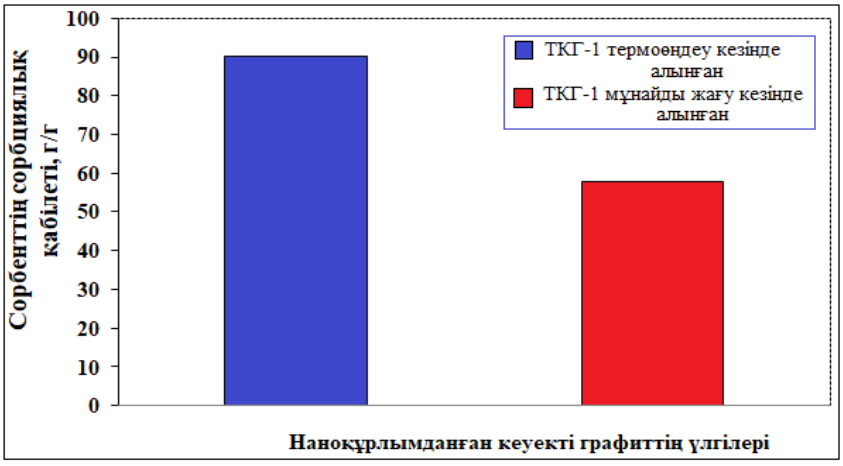
62-суретте Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 және ТКГ-2 үлгілерінің мұнай сорбциялық қасиетіне судың тұздылығының әсері көрсетілген.



Сурет 62 – Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілердің мұнай сорбциясының қасиетіне судың тұздылығының әсері

62-суретте көрініп тұрғандай, есептеу нәтижелері көрсетілген шектерде судың тұздылығы мұнайды жағу кезінде әртүрлі құрамдардан алынған наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің мұнай сіңіру қабілетіне айтарлықтай әсер етпейтінін көрсетті.

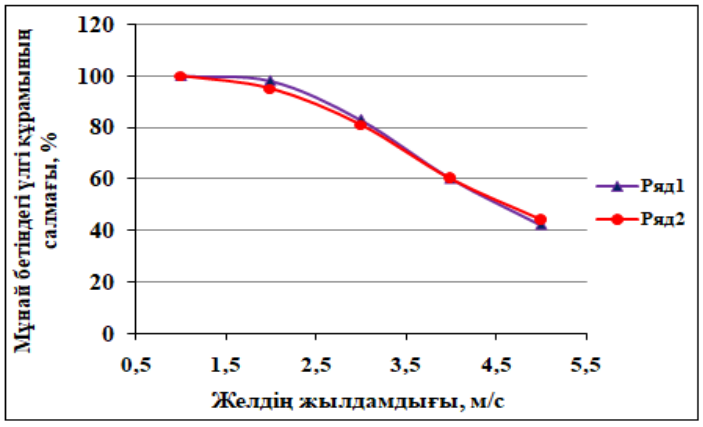
Мұнайдың бетіне дайындалған құрамдарды бүрку екі жолмен жүзеге асырылуы мүмкін: біріншісі - мұнайды жағу кезінде, екіншісі – термиялық өңдеу кезіндегі алынған. Термиялық өңдеу кезіндегі алынған және мұнайды жағу кезінде алынған наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің бүрку кезіндегі мұнай сорбциясының қасиетіне әсері 63-суретте көрсетілген.



Сурет 63 – Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің мұнай сорбциялық қасиетіне бүркудің әсері

63-суретте термоөңдеу кезіндегі алынған үлгіні шашу, мұнай жағу кезінде алынған үлгіні бүркуге қарағанда жақсы нәтиже береді. Термоөңдеу кезіндегі алынған наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің мұнай сіңіру қабілеті 90 г/г.

Мұнайды жағу кезінде алынған ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгіміздің мұнай сіңіру қабілетінің мәні 58 г/г, яғни төмен екені көрініп тұр, яғни мұнайды жағу кезінде түзілген ТКГ-1 төмен сіңіргіштігі жанғанға дейін бастапқы құрамының бүрку кезінде жоғалуымен түсіндіріледі. 64-суретте жел жылдамдығының мұнай бетіне жағылған құрамның массасына әсері көрсетілген.

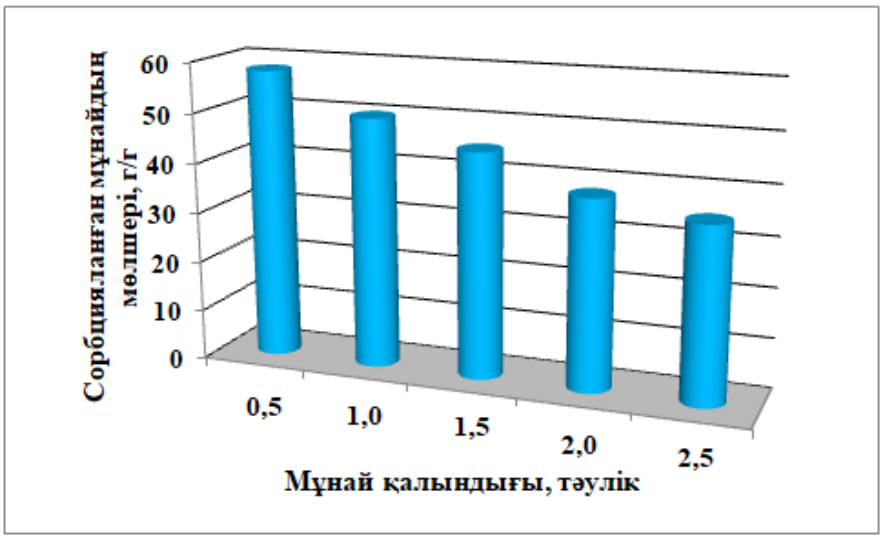


Сурет 64 – Мұнай бетіне жағылған қоспа құрамының массасына жел жылдамдығының әсері

64-суретте жел жылдамдығының жоғарылауымен мұнай бетіне түсетін құрам массасы желдің жылдамдығы 5 м/с кезінде 50%-ға дейін төмендейді.

Алынған үлгілердің сорбциялық қасиетін зерттей отырып, мұнай қабатының тәулік бойынша тәуелділігі зерттелді, мұнай қабаты неғұрлым

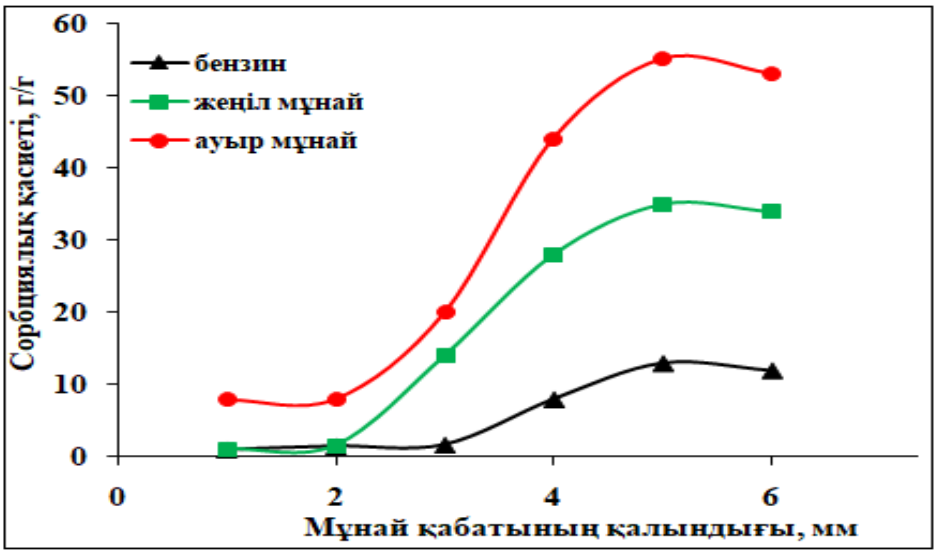
«ескі» болса, су бетінен соғұрлым нашар жойылады деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Зерттеу нәтижелері 65-суретте берілген.



Сурет 65 - ТКГ-1 (графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің мұнай сорбциясының қасиетінің мұнай қабатының тәулік бойынша тәуелділігі

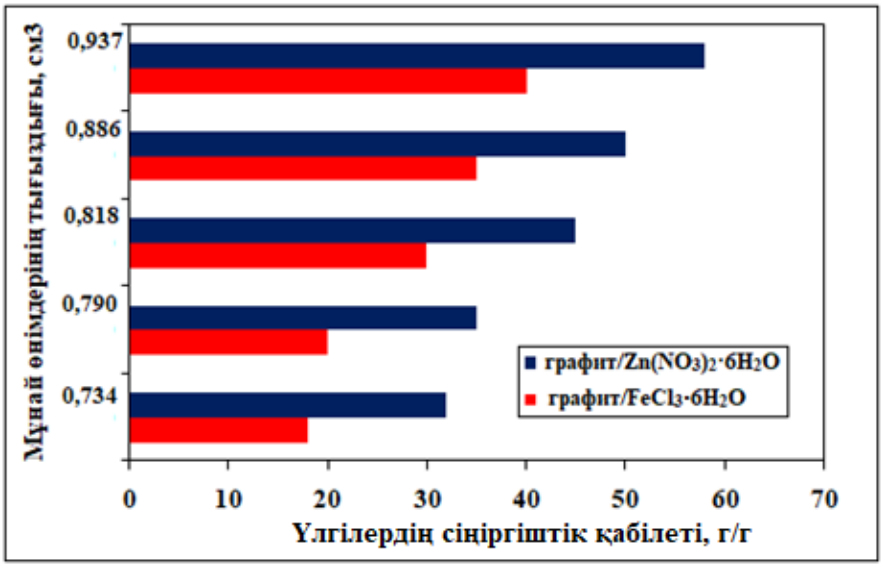
65-суреттен көріп тұрғанымыздай, мұнай қабаты неғұрлым жаңа (жаңадан төгілген) болса сорбциялық қасиеті соғұрлым жоғары болады. Мұнай қабаты тәуләк бойы тұратын болса сорбенттермен сорбциялық қасиеті бәсеңдейді. Оған мұнайдың тұтқырлығы тікелей әсер етеді. Мұнай тұтқырлығы тікелей мұнайдың температурасына байланысты.

66-суретте мұнай қабатының қалыңдығының ұлғаюына байланысты мұнай сорбциялық қасиетінің арта түсетіні көрсетілген.



Сурет 66 – наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісінің сорбциялық қасиетіне мұнай қабатының қалындығының әсері

66-суретте ауыр мұнай қабатының қалыңдығы (5 мм) бойынша максималды мәнге (55 г/г) жеткенше ең жоғары сіңіргіштік қабілеті бар екені көрсетілген. Ашық мұнайдың сорбциялық қасиеті бойынша (39 г/г) қабат қалыңдығымен (5 мм) екінші орында және ең төменгі сіңіргіштік қабілеті (16 г/г) бензин қабатының қалыңдығы (5 мм) екені байқалады. Нәтижелер мұнай қабатының қалыңдығының ұлғаюына байланысты термокеңейтілген графиттің сорбциялық қасиетінің жоғарылайтынын көрсетеді. Мұнай қабатының алынған үлгімен, яғни сорбент бетімен жанасуы максималды болып табылады және сорбенттің сумен жанасуын болдырмайды, яғни мұнай сорбциясының қасиетінің мөлшері артады. Мұнай өнімдерінің тығыздығының мұнайды жағу кезінде алынған термиялық кеңейтілген графиттің сорбциялық қасиетіне әсері 67-суретте көрсетілген.



Сурет 67 – мұнай өнімдерінің тығыздығына үлгілердің сорбциялық қасиетінің тәуелділігі

67-суретте көріп тұрғанымыздай, мұнай және мұнай өнімдерінің тығыздығы үлгілердің мұнай сорбциясына тікелей әсерін тигізеді, яғни тығыздығы артқан сайын сорбциялық қасиеті барлық аралықта сызықты түрде артады. Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ұқсас адсорбенттермен салыстырғанда әртүрлі мұнай өнімдерінің сорбциялық қасиеті жоғары тиімділікті көрсетті. Мезокеуектері басым құрылымды сорбенттің кеуектерінде мұнай өнімдерінің жақсы сақталуын қамтамасыз етеді. Наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 (графит/$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) үлгісін алу үрдісіне әсер ететін сыртқы факторлар (ауа райы жағдайлары, толқын жағдайлары, мұнай қабатының ағуы және таралуы және т.б.) туралы қосымша ақпарат алынды. Жоғарыда аталған факторларды ескере отырып, мұнай төгілген жердің бетіне қоспа құрамын бүрку/қолдану мүмкіндіктері де қарастырылады.

Жасалған жұмысты басқада жұмыстардан артықшылығымен салыстыру кестесін төмендегі 12-кестеден көруге болады.

Кесте 12 –Алынған нәтижелерді белгілі деректермен салыстыру

Авторлар	Тәжірибелік әдістер	Нәтижелер
Маслов В.А.	Интеркалант-H_2SO_4, соинтеркалант-$K_2Cr_2O_7$, Т-900°С	Ісіну коэфициенті, K_i -2,3 $см^3/г$
Давыдова А.А. Берестнев Ю.В.	ТКГ–алдын ала графит нитраты алынып, этил форматымен және сірке қышқылымен интеркалирлеп термиялық өңдеу режимінде (900 °С) түзілген	Ісіну коэфициенті, K_i = 378 $см^3/г$.
Гильманшин Т.Р.	Графит маркасы ГЛ-1, бихроматты тотықтыру арқылы, Т-900°С, уақыт 3-5 мин (тотықтыру алдында механоактивация жасаған)	Ісіну коэфициенті, K_i = 40 $см^3/г$
Кудайбергенов К.К.	Тәжрибе CO_2 атмосферасында 300-800°С температурадағы айналмалы реактор да жүргізілген	ККҚ-700 Көміртегі мөлшері (С)-40 %, мұнайға қатысты сорбциялық қасиеті $С_м$= 15,05 г/г
Коммерциялық сорбент	(Мұнай және мұнай өнімдеріне арналған) Термиялық бөлінген графит сорбенті (ТБГС)	$С_м$ = 40 г/г
Иванов А., Максимова Н.В., Пахолок К.В.	Co, Ni және Mg ферриттерімен модифицирленген термиялық кеңейтілген графитті дайындау	$С_м$ = 40-45 г/г
Нысанбаева Г.Р.	ТКГ-1 (20%графит/80%$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және ТКГ-2 (30%графит/70%$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) термиялық өңдеу арқылы алынды (Т-800°С, t-5мин) ККҚ - пропан-бутан қатысында 900 °С температурада 60 мин. уақытында реакторда көміртектендірілген.	K_i=70,1-50,2$см^3/г$ мұнайға қатысты сорбциялық қасиеті, $С_м$-90-79 г/г, ККҚ-900 үлгісінің С-73,2%

ҚОРЫТЫНДЫ

1. Графитті модифицирлеу және күріш қауызын көміртектендіру арқылы оңтайлы физика-химиялық және сорбциялық қасиеттері бар жаңа модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті көміртекті материалдарды алу әдісі әзірленді. Алынған модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит ТКГ-1 және ТКГ-2 үлгілерінің құрамында нанобөлшектер түрінде орналасқан мырыш және темір бөлшектері бар екендігі СЭМ және Рентгенфазалық талдау әдістерінің талдау нәтижелері бойынша анықталды.

2. Көміртектендіру температурасы 900°С-да ККҚ-900 кеуекті үлгісі және ісіну коэффициентін зерттеу нәтижесінде 800^0С температурасында алынған модифицирленген наноқұрылымданған кеуекті графит 20%/80% қатынасынан тұратын термокеңейтілген графит ТКГ-1(графит/ $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) және 30%/70% қатынасынан тұратын ТКГ-2 (графит/$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгілерінің жоғары ісіну коэффициенттері 70,1 $см^3$ және 50,2 $см^3$ екені анықталды. Ісіну коэффициенттері өскен сайын мұнай сорбциялық қасиетінің арта түсетіні анықталды.

3. Модифицирленген наноқұрылымданған графит ТКГ-1 (графит /$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), ТКГ-2 (графит /$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) және ККҚ-900 үлгілерін БЭТ теориясын пайдалана отырып, төмен температуралы N_2 адсорбциясы әдісімен кеуекті құрылымы зерттеу барысында үлгілердің орташа кеуек диаметрі 13,3 нм (ТКГ-1), 10,7 нм (ТКГ-2) және 11 нм (ККК-900), яғни өлшемдері 2-50 нм диапозонындағы мезокеуекті екені анықталды.

4. ТКГ-1 (20%графит/ 80%$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) термокеңейтілген үлгілерінің құрылымдылық, құрамдық ерекшеліктеріне сай мұнайға қатысты сорбциялық дәрежесі 90 г/г құрайды, ол ТКГ-2 (30%графит/ 70%$FeCl_3 \cdot 6H_2O$) үлгісімен салыстырғанда 11 %-ға, ККҚ-900 үлгісімен салыстырғанда 34%-ға жоғары екені анықталды.

ПАЙДАЛАНҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Madima N., Mishra S. B., Inamuddin I., Mishra A.K. Carbon-based nanomaterials for remediation of organic and inorganic pollutants from wastewater //Environmental Chemistry Letters. – 2020. – V.18. – P.1169-1191.
2. Романенко А.В. Углеродные материалы и их физико-химические свойства //Москва. – 2007. – С.8-12.
3. Белянин А.Ф., Борисов В.В. Наноструктурированные углеродные материалы в промышленной электронике //Российский технологический журнал. – Т.5. – № 3. – 2017. – С.22-40.
4. Speranza G., Kromka A. Carbon Nanomaterials: Synthesis, Functionaliz ation and Sensing Applications //Nanomaterials (Basel). –2021. – №11(4). –P.967-971. doi:10.3390/nano11040967
5. Гурвич Л.М. Нефтяное загрязнение гидросферы // М. –1997. – С.273
6. Меньщиков И.К., Фомкин А.А., Романов Ю.А. Углеродные нанопор истые адсорбенты из скорлупы греческого ореха для улавливания паров сжиженного природного газа в условиях умеренного криогенного хранения //Физикохимия поверхностей и защитных материалов. – 2020. –№56(6).– С.579-590. doi:10.31857/S0044185620050204
7. Liu J. 8 - Carbon capture using nanoporous adsorbents //Nanoporous Materials for Molecule Separation and Conversion // Micro and Nano Technologies. –2020. – P.265-303.
8. Singh S. et al. Chapter 10 - Low-cost adsorbents for removal of inorganic impurities from wastewater. Inorganic Pollutants in Water //Elsevier. – 2020.–P.173-203.
9. Kaur B., Gupta R.K., Bhunia H.Chemically activated nanoporous carbon adsorbents from waste plastic for CO_2 capture: Breakthrough adsorption study //Microporous and Mesoporous Materials. – V. 282. – 2019. – P.146-158.
10. Sharafinia S., Rashidi A., Babaei B., Orooji Ya. Nanoporous carbons based on coordinate organic polymers as an efficient and eco-friendly nano-sorbent for adsorption of phenol from wastewater //Scientific Reports. – V.13. – No.13127. – 2023. – P.1554-1565.
11. Республиканский нормативный документ «Охрана атмосферного воздуха» //Сборник методик по расчёту выбросов вредных веществ в атмосферу различными производствами». – Алматы. – 1996. – С.69.
12. Кудайбергенов К.К., Г.О. Турешова, Нысанбаева Г.Р., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А., Любчик С.Б. Причины и источники разливов нефти //Химический журнал Казахстана. – 2017. – №1(57). – С.210-218.
13. Tri N.L. et al. Removal of phenolic compounds from wastewaters by using synthesized Fe-nano zeolite //Journal of Water Process Engineering. – 2020. – V. 33. – P.101070
14. Ширшов П.П. Нефтяная катастрофа на фоне цветущих водорослей. О ситуации, сложившейся в Мексиканском заливе после аварии на

нефтедобывающей платформе Deepwater Horizon //Наука и жизнь. – 2010. – №10. – С.47-50.

15. Махотлова М.Ш., Темботов Т.М. Влияние нефтяных загрязнений на окружающую среду //Международный научно-исследовательский журнал. – 2016. – № 3 (45). – С.105-107.

16. Слащева А.В. Источники загрязнения окружающей среды нефтепродуктами. //Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях. – В.9. –1997. – С.54-59.

17. Владимиров В.А., Долгин Н.Н., Богачев В.Я. Катастрофы конца XX века //М. Геополитика. – 2001. – С.424.

18. Ерцев Г.Н., Баренбойм Г.М., Таскаев А.И. Опыт ликвидации аварийных разливов нефти //Усинском районе Республики Коми. – С. – 2000. – С.183.

19. Sayed K. , Baloo L., Sharma N.K. Bioremediation of Total Petroleum Hydrocarbons (TPH) by Bioaugmentation and Biostimulation in Water with Floating Oil Spill Containment Booms as Bioreactor Basin //International Journal of Environmental Research and Public Health (IJERPH). –2021. – No. 18(5). – P.2226-2241. DOI:10.3390/ijerph18052226

20. Garrison T. Essentials of oceanography //Brooks/Cole.Cengage Learning. Belmont. – 2012. – P.120-146.

21. Rogers A., Laffoley D. International earth system expert workshop on ocean stresses and impacts: summary workshop report. IPSO Oxford: Darby, PA. – 2011. – P.21-30.

22. Демельханова М.Д. , Оказова З.Л., Чупанова И.М. Экологические последствия разливов // Успехи современного естествознания. – 2015. – №12. – С. 91-94.

23. D’Ugo E., Bruno M., Mukherjee A., Chattopadhyay D., Giuseppetti R.

24. Characterization of microbial response to petroleum hydrocarbon contamination in a lacustrine ecosystem //Environmental Science and Pollution Research. – 2021. – P. 26187-26196.

25. Jha Sh., Dahiya P. Impact analysis of oil pollution on environment, marine, and soil communities //In book: Advances in Oil-Water Separation. – 2022. – P.99-113.

26. Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н., Шеметов А.В., Шаммазов А.А. Сорбционный метод ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов //М: Химия. – 2001.– С.189-195.

27. Chezhian A., Mukesh M., Pandian S. A review on marine oil pollution and cleanup strategies //J. Exp. Zool. India. – 2024. – V. 27. – No. 1. – P. 77-86.

28. Odiyi B.O., Giwa G.O., Abiya S.E., Babatunde O.S. Effects of Crude Oil Pollution on the Morphology Growth and Heavy Metal Content of Maize //J. Appl. Sci. Environ. Manage. – 2020. – Vol. 24 (1). – P.119-125.

29. Консейсао А.А. Сравнение поглощающих свойств абсорбента «Dulromabsorb» и промышленных органических абсорбентов для очистки разливов нефти //Материалы VI Международной научной конференции

«Теория и практика массообменных процессов химической технологии». – 2021. – С. 315-316.

30. Doszhanov Ye.O., Sabitov A.N., Doszhanov O.M., Baltore D. Development of an effective technology for cleaning oil-contaminated soils based on biomaterials //Neft i gaz. – 2023. – P.135-143.

31. Коган В.Е., Згонник П.В., Черняев В.А. Нефтесорбенты из пенополиуретанов и кинетика нефтепоглощения //Теория и практика современной науки: материалы IX Международной научно-практической конференции. – М. – 2013. – Р. 425-428.

32. Прохорова С.В., Степанова С.В. Интенсификация процесса сорбции нефти отходами уборки городских территорий //Казань. – 2015. – С. 363-367.

33. Moreno-Castill C. a Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials //Carbon 42. – 2004. – С. 83-94

34. Kong L., Adidharma H. Adsorption of simple square-well fluids in slit nanopores Modeling based on Generalized van der Waals partition function and Monte Carlo simulation //Chemical Engineering Science.–V.177.– 2018.–P.323-332.

35. Кормош Е.В., Алябьева Т.М. Разработка эффективных сорбционно активных материалов для очистки сточных вод от нефтепродуктов //Успехи современного естествознания. – 2016. – № 5. – С.20-24.

36. Васильев А.Н. Перспективные технологии производства фрезерного торфа //учеб.пособие / Тверь: ТГТУ. – 2007. – С.184.

37. Lin S.H. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-costnatural adsorbents: a review /S.H. Lin, R.S. Juang //J. Environ. Manage. – 2009. –V.90. –№ 3. – P.1336-1349.

38. Ананьева Т.А., Волков Ф.В. Сорбционно-активный материал для очистки воды от нефтепродуктов //Пат.2158177 РФ. Б.И. – 2001.– № 4. –С.24.

39. Байбурдов Т.А., Шмаков С.Л. Полимерные сорбенты для сбора нефтепродуктов с поверхности водоёмов //Сер. Химия. Биология. Экология. – 2018. – С.37-44.

40. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В. Ликвидация аварийных разливов нефти. Сорбционная очистка поверхности акваторий от нефтяных загрязнений //Учебное пособие. М. – 2022. – С.21-28

41. Веприкова Е.В., Терещенко Е.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей //Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3. – 2010. – С.285-304

42. Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В. Очистка воды от нефтепродуктов сорбентом на основе терморасширенного графита для орошения сельскохозяйственных угодий //Современные исследования/ Contemporary Research. – 2020. – С.4-8. doi: 10.34736/FNC.2020.110.3.001.4-8

43. Randrianarivony M. Erratum to “Multilevel B-Spline Repulsive Energy in Nanomodeling of Graphenes” //Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology.– 2014. – V. 4. – No.2. – P. 75-86.

44. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.Н. Нефтяные сорбенты //М. Ижевск/ Институт компьютерных исследований. – 2003. – С.268-271.

45. Медведева М.В., Забудьков С.Л., Кольченко А.С., Финаенов А.И. Электрохимическое получение терморасширенных графитов с повышенной удельной поверхностью //Химия и химическая технология. – 2013. – Т.56. – В.5. – С.111-114.

46. Стрепетов И.В., Москвичева Е.В. Использование сорбентов на основе отходов полимерных материалов для очистки сточных вод от нефтяных загрязнений //http:www.vestnik.vgasu.ru/attachments/strepetov. – 2006. – С.1-6.

47. Артемов А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений //Вода: Химия и экология. – 2008. –№1. – С.18-24.

48. Хасаншина Э.М. Очистка природных и сточных вод от нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов отходами льнопереработки //Диссертации. – 2012. – С.14-22.

49. Brandvik P.J., Srheim K.R., Singsaas I., Reed M. Short State-of-the-Art Report on Oil Spills in Ice-Infested Waters: Oil Behaviour and Response Options //SINTEF. – 2006. – P.116-121.

50. Hu Y., Liu X., Zou J., Gu T. Graphite/Isobutylene-isoprene Rubber Highly Porous Cryogels as New Sorbents for Oil Spills and Organic Liquids //ACS Appl. Mat. and Interfaces. – 2013. –V.5. – №16. – P.7737-7742.

51. Riyajan S.A., Keawittarit P.A. novel natural rubber-graftcassava starch foam for oil/gasohol absorption //Polym.Intern. – 2016. – V.65. – № 5. – P.491-502.

52. Шербакова Е.В. Гидролизованные природные алюмосиликаты - эффективные сорбенты для очистки загрязненных вод //Вестник Санкт-Петербуркского университета. – 2007. – Сер. 7. – В.1. – С. 93-96.

53. Сорокина Н.Е., Никольская И.В, Ионов С.Г., Авдеев В.В. Обзоры. интеркалированные соединения графита акцепторного типа иновые углеродные материалына их основе //Изв. Академии наук. сер. хим. – 2005. – С.50

54. Kennedy L., Vijaya J., Sekaran G.Electrical conductivity study of porous carbon composite derived from rice husk //Mater. Chem. Phys. – 2005. –V. 91.– P.471-476.

55. Сорокина Н.Н., Авдеев В.В. Композиционные наноматериалы на основе интеркалированного графита // Учебное пособие. – 2010. – С.100

56. Нысанбаева Г.Р., Кудайбергенов К.К., Куанышева Б.Т., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А., Любчик С.Б. Получение пористого графита путем термической обработки //Горения и плазмохимия. – 2017. – №1. – Т. 15. –С. 55-60.

57. Нысанбаева Г.Р., Кудайбергенов К.К. Способ получения терморасширенного графита //Студенттер мен жас ғалымдардың «Фараби әлемі» атты халықаралық ғылыми конференцияның баяндама тезистері. – Алматы. – 2017. – С. 321

58. Dowell M.B., Howard R.A. Tensile and compressive properties of flexible graphite foils //Carbon. – 1986. – V. 24. No. 3. –P. 311-323.

59. Wei X.H., Liu L., Zhang J.X., Shi L.J. $HC1O_4$ – graphite intercalation compound and its thermally exfoliated graphite //Materials Letters. – 2009. – V.63. – P.1618-1620.

60. Liu Q., Tian B., Liang J. Recent advances in printed flexible heaters for portable and wearable thermal management //Mater.Horiz.– 2021. – No.8. –P.1634-1656.

61. Fischer J.E., Thompson T.E. Grphite intercalation compounds //Physics. – 2008. – P.36-40. DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.2995104

62. Кудайбергенов К.К., Нысанбаева Г.Р., Турешова Г.О., Спанова Г., Онгарбаев Е.К, Мансуров З.А, Любчик С. Кинетика термолиза соединений интеркалированного графита // Горения и плазмохимия. – 2016. – №2. –Т.14. – С.144-149.

63. Retitjean D., Furdin G., Herold A., Dupondt N. New data on graphite intercalation compounds containing $HClO_4$ /synthesis and exfoliation //Molecular Crystals and Liquid Cristals. – 1994. –V. 244. – P.103-113.

64. Enoki T., Suzuki M., Endo M. Graphite Intercalation Compounds and Applications Book //Oxford University Press (USA). – 2003. – P.456-458.

65. Yoon G., Seo D., Ku K., Kim J., Jeon S., Kang K. Factors Affecting the Exfoliation of Graphite Intercalation Compounds for Graphene Synthesis //Chem. Mater. – 2015. No.27(6). – P. 2067-2073. doi: 10.1021/cm504511b.

66. Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько В.П., Шай В.М. Физико-химические свойства графита и его соединений //Наукова думка. – Киев. – 1990. – С.200-205.

67. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Sorokina N.E., Avdeev V.V. Interaction of $FeCl_3$-intercalated graphite with intercalants of different strengths // Inorganic Materials /Maik Nauka /Interperiodica Publishing (Russian Federation). –2014. – T.50. – No.1. – P.29-34

68. Ильин Е.Т., Колдаева И.Л. Уплотнения нового поколения из терморасширенного графита // Химическая техника. – 2003. – № 5. – С.15-17.

69. Шорникова О.Н. Высокопористый терморасширенный графит, полученный из интеркалированного графита с соединениями металлов: свойства и применение //Истина. – 2014. – С.105-110.

70. Иванов А.В. Газопроницаемость многофункциональных материалов на основе терморасширенного графита //Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва. – 2019. С.78-85.

71. Финаенов А.И., Трифонов А.И., Журавлев А.М., Яковлев А.В. Области применения и получение терморасширенного графита //Новые материалы и технологии. Вестник СГТУ. – 2004. – № 1(2) – С.77-80.

72. Яковлев А.В. Сорбенты из терморасширенного графита для очистки воды от катионов металлов и нефтепродуктов // Химия и химическая технология. – 2015. – Т.58. – В.7. – С.19-23.

73. Toyoda M., Aizawa J., Inagaki M. Sorption and recovery of heavy oil by using exfoliated graphite //Desalination. –1998. – V. 4. – No.115. – P.199-201

74. Нысанбаева Г.Р., Турсынбек С., Абдиразак А., Кудайбергенов К.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А., Любчик С.Б. Су бетіндегі мұнайды бейтараптандыру үшін жаңа тиімді реагентті ойлап табу //Химический журнал Казахстана. – 2016. – №3(55). – Б.40-45.

75. Нысанбаева Г.Р., Турсынбек С., Кудайбергенов К.К., Онгарбаев Е.К., Турешова Г.О., Мансуров З.А., Любчик С. Создание нового эффективного реагента для нейтрализации последствий аварий, связанных с разливами нефти на поверхности воды //Промышленность Казахстана. –2016.– №1(94).– С.61-63.

76. Тұрсынбек С., Нысанбаева Г.Р., Кудайбергенов К.К., Любчик С., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А. Сорбенты из терморасширенного графита для утилизации нефти при аварийных разливах на водной акватории //Горения и плазмохимия. – 2016. – №2. – Т.14. – С.157-164

77. Nyssanbayeva G., Kudaibergenov K., Seidildayeva A., Sassykova L., Tulepov M. Synthesis of modified nanocarbon materials and determination their sorption capacity //International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD). – 2020. –P.105-110. ISSN: 2249-6890

78. Темирханов Б.А. Сорбенты терморасширенного графита и его модификации СТРГ (ТУ.2161-001-05015070-97) (Сорбент Терморасширенный. Графит) и УСВР (ТУ 2166-002-18397015-00)

79. Соколовский Д.Н. Электрические своиства и спектроскопия комбинационного рассеяния жгутов одностенных и двустенных углеродных нанотрубок при высоких давлениях //Екатиринбург. – 2019. – С.73-95.

80. Савоськин М.В., Ярошенко А.П., Мочалин В.Н., Панченко Б.В. Электрохимическое получение терморасширяющихся соединений графита для использования в экологических целях //Журн. прикл. химии. – 2003. – Т.76. – № 6. – С.29-34.

81. Темирханов Б.А. Новые углеродные материалы для ликвидации разливов нефти / Б.А. Темирханов, З.Х. Султыгова, А.Х. Саламов, А.М. Нальгиева //Фундаментальные исследования. – 2012. – Т. 2. – № 6. –С.471

82. Сидоренко В.Г., Коваленко Б.М., Тульский В.Ф., Мерициди И.А. Нефтепромысловое дело //М.: ВНИИОЭНГ. – 2002. – № 12. – С. 364 – 368

83. Nyssanbayeva G., Tursunbek S., Kudaibergenov K.K., Ongarbaev Ye., Mansurov Z.A., Lubchik S. Synthesis and study of physical-chemical properties of expanded graphite //International journal Bio&Chem. – 2016. – P.36-39.

84. Парфита Г., Рочестера К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел //М.: Мир. – 1986. – С.488

85. Kudaybergenov K., Nyssanbayeva G., Ongarbayev Ye., Mansurov Z. Preparation of expanded graphite using a thermal method //2017 international conference on functional materials and chemical engineering. Dubai. The United Arab Emirates. – 2017. – P.305-340.

86. Nyssanbayeva G., Kudaibergenov K., Ongarbaev Ye., Mansurov Z. Obtaining expanded graphite by heat treatment //Вестник Карагандинского университета. – 2017. – №4(88). – С.65-70

87. Kenzhaliev B.K., Berkinbayeva A.N., Shukmanova M.T., Suleimenov E.N. Using combined electrochemical reacthions for processecing complex non-ferrous and precious metals //46-th International October Conference on Mining and Metallurgy. – Bor. Serbia. – 2014. – P.132-135.

88. Маслаков К.И., Голубина Е.В.Определение текстурных характерис тик пористых материалов методом низкотемпературной адсорбции азота //М.: Мир. – 1984. – С.306-309.

89. Абросимова Г.В., Аунг Д.Т., Сазонов А.Б. Синтез терморасширенног о графита для отверждения тритий содержащих отходов масел //Российский химический журнал. –2010. – № 3. – С. 94-100.

90. Thommes M., Kaneko K., A. Neimark V. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution //Pure Appl. Chem. – 2015. – V.87. – P.1051-1069.

91. Кудайбергенов К.К. (kz), Нысанбаева Г.Р. (kz), Турсынбек С. (kz), Онгарбаев Е.К.(kz), Мансуров З.А.(kz), Любчик С.Б.(рт) Способ получения графитового сорбента //Патент на полезную модель. – №2235. – 2016.

92. Gamble F.R. and et al. Superconductivity in layered structure organoraetalllc crystals //Science. – 1970. –V.168. – P.568.

93. Яковлев А.В. Финаенов А.И., Забудьков С.Л., Яковлева Е.В. Терморасширенный графит синтез свойства и перспективы применения // Журнал прикладной химии. – 2006. – №11. – С.1761-1771.

94. Lutfullin M., Shornikova O., Dunaev A., Filimonov D., Schur A. A, Saidaminov M., Sorokina N., Avdeev V. The peculiarities of reduction of iron (III) oxides deposited on expanded graphite //Journal of Materials Research/Materials Research Society (United States). – V. 29. – № 2. – 2014. – P.252-259.

95. Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Фетисова О.Ю. Углеродные сорбенты из природных графитов для очистки агрессивных стоков. – 2015. – С.48-58.

96. Акимов Л.И., Лазурина М.И. Наносорбенты на основе графита и разработка метода их получения. – № 5. – 2023. – С.395-398.

97. Nyssanbayeva G.R., Kudaibergenov K.K. Obtaining expanded graphite by heat treatment //III Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция. Новосибирск. – 2017. – С.243-244.

98. Kudaibergenov K., Ongarbayev Ye., Mansurov Z., Lesbayev B., Baitimbetova B., Nyssanbayeva G., Golovchenko O., Prikhodko N. Preparation of porous rice husks by pyrolysis methods for the removal of emulsified oils from wastewater // Transylvanian Review. – V. 26. – No.26. – 2018. –P.65-85.

99. Tian Q., Yang J., Bai X., Yu-Ling Wang The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents. – 2019. No.9. – P.12737-12746.

100. Sharafinia S., Rashidi A. Nanoporous carbons based on coordinate organic polymers as an efficient and eco-friendly nano-sorbent for adsorption of phenol from wastewater //Sci. Rep.13. – No.13127. – 2023. – P.406-417

101. Нысанбаева Г., Кудайбергенов К., Онгарбаев Е., Мансуров З., С. Любчик Способ получения пористого углеродного материала на основе

терморасширенного графита //Тезисы докладов 81-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов. – Минск. – 2017. – С.141-142.

102. Гречухин В.Н. Математическое описание петли гистерезиса //Вестник ИГЭУ. – В.1. – 2005. – С.50-55.

103. Nyssanbayeva G.R.Kudaibergenov K.K., Sassykova L.R., Kerimkulova A.R., Mansurov Z. A., Berkutbayeva R.A. Sorbents based on rice husk and graphite: synthesis, characterization and determination of their sorption capacity In the oil-water system //Journal of Chemical Technology and Metallurgy. (Q3, процентиль-36%**)**. – 2020. – P.1034-1040

104. Nyssanbayeva G., Kudaibergeno K., Ongarbayev Ye., Mansurov Z. Obtaining of expanded graphite using a thermal method //7th international conference on carbon for energy storage and environment protection (CESEP'17).–Lyon (France). – 2017. – P.66

105. Нысанбаева Г.Р. (kz), Кудайбергенов К.К. (kz), С.Турсынбек (kz), Е.К. Онгарбаев (kz), З.А. Мансуров (kz), С.Б. Любчик (рт) Способ получения графитового сорбента //Патент на полезную модель. – №2713. – 2017.

106. Дядин Ю.А. Графит и его соединения включения //Химия. – М. – 2000. –С.45

107. Monson P.A. Microporous Mesoporous Mater. –V.160.–2012.–P.47-66.

108. Нысанбаева Г.Р., Кудайбергенов К.К.,Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А Получение нефтесорбента на основе рисовой шелухи путем термической обработки //IX Международный симпозиум «Горение и плазмохимия».– Алматы. – 2017. – С.144-147

109. Передриенко И.В. Влияние температуры карбонизации и активации на структурообразование лигниновых активных углей //Журнал прикладной химии.– 2001.– Т.74. – №10.– С.1601-1604.

110. Kudaybergenov K., Ongarbayev Ye., Mansurov Z., Doszhanov Ye. Study on the effectiveness of thermally treated rice husks for petroleum adsorption // Journal of Non-Crystalline. Solids. – 2012. – P. 2964-2969.

111. Nyssanbayeva G., Kudaibergenov K., Amanzholova D., Tureshova G.O, Baitimbetova B.A., Ongarbayev Ye., Mansurov Z. Thermodyamics and Mechanism of oil absorption process by Thermographite //Химический журнал Казахстана. – 2018. – №1 (65). –С.110-115

112. Нысанбаева Г., Кудайбергенов К., Онгарбаев Е., Мансуров З., Любчик С. Пенографит-наноструктурированная матрица //Международная научно-исследовательская конференция «Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты».Часть I. – Трехгорный: ТТИ НИЯУ МИФИ. – 2017. – С.111-115.

113. Kudaibergenov К.К, Ongarbayev Ye.К, Mansurov Z.A, Tulepov M., Tileuberdi Ye. Rice husk ash for oil spill cleanup //Applied Mechanics and Materials. – 2014. P. 446-447.

114. Inagaki M., Kang F., Toyoda M. Exfoliation of graphite via intercalation compounds //Chemistry and physics of Carbon. – 2004. – Vol. 29. – P.1-69.

115. Azat S., Sartova Zh., Mansurov Z.A., Whitby R.L. Utilization of rice husk ash as an alternative source for the production silica nanoparticles //News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan /Series of chemistry and technology. – №10(422). – 2017. – P.38-44.

116. Хусаинов Д.К., Кудайбергенов К.К. Инновационная технология ликвидации последствий разливов нефти на поверхности воды с использованием терморасширенного графита //Студенттер мен жас ғалымдардың «Фараби әлемі» атты халықаралық ғылыми конференцияның баяндама тезистері. – Алматы. – 2016. – Б.164.

117. Ongarbayev Y., Belgibayeva A., Kudaybergenov K., Mansurov Z. Oil spill cleanup from sea water by porous sorbents //Eurasian Chemical Technology Journal. – №17. – 2015. – P. 41-45. doi.org/10.18321/ectj193

118. Adamovich B.A., Derbichev G.B., Dubov V.I. Industrial ecology. Problem of removing thin oil films from an area of water //Chemical petroleum engineering. №44(2). – 2008. – P.38-40.

119. Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. М: Мир. – 2006. – С.12-20

120. Degtjarik M.M., Ivashkevich O.A., Gaponik P.N. Study of tetrazola derivatives and their complex compounds by IR spectroscopy //Sviridovskie chteniya. Minsk. Belarusian State University. – V.3. – 2006. – P.169-175.

121. Абросимова Г.В., Тхун А.Д., СазоновА.Б.Синтез терморасширенного графита для отверждения тритий содержащих отходов масел. – 2011. – С.65-68.

122. Романков П.Г., Фролов В.Ф. Массообменные процессы химической технологии системы с дисперсной твердой фазой //Химия. – 2009. – С.384-390.

123. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный // ТУ ГОСТ 4453-74. М.: – 1993. – С.6-8.

124. Toyoda M. Sorption and recovery of heavy oils using exfoliated graphite. //Part IV: Discussion of high oil sorption of exfoliated graphite. V.151, I. 2. – 2003. – P.139-144

125. Nyssanbayeva G., Kudaibergenov K., Ongarbayev Ye., Mansurov Z., Capua R., Alfe M., Gargulio V. The study of the morphological structure of nanocarbon materials after chemical activation //X International Symposium «The physics and chemistry of carbon and nanoenergetic materials». –2018. – P.9-15.

126. Нысанбаева Г., Тастанбеков А., Кудайбергенов К.К.,Турешова Г.О., Онгарбаев Е.К. Влияние внешних факторов на разлив нефти в море //Горение и плазмохимия. – 2018. – №16. – С.153-158.

ҚОСЫМША А

Патент пайдалы модельге ҚР

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬДЕРІНІҢ МЕМЛЕКЕТТІК ТІЗІЛІМІНЕН ҮЗІНДІ

РГП "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ" МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Мәртебе: Досрочно прекращен из-за неоплаты

(11) Қорғау құжатының нөмірі	2235
(12)	Патент на Полезную Модель
(21) Өтінім тіркелу №	2016/0351.2
(22) Өтінім беру күні	21-мау-16
(51) ХПК	B01J 20/06 (2006.01) B01J 20/20 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
(54) Атауы	Графитті сорбент алу әдісі
(73) Патент иеленуші	Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Институт проблем горения» Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
(72) Автор (-лар)	Кудайбергенов Кенес Какимович (KZ); Мансуров Зулхаир Аймухаметович Mansurov Zulkhair Aimukhametovich(KZ); Онгарбаев Ердос Калимуллаулы Ongarbayev Yerdos Kalimullauly(KZ); Любчик Светлана Борисовна (РТ); Нысанбаева Гульнура Рыскуловна (KZ); Турсынбек Сабит (KZ)
(45) Бюллетень нөмірі мен патентті жариялау күні	№ 12 - 30-мау-17
Дата прекращения	1-қыр-17

Дата формирования выписки: **13.04.2024**

ҚОСЫМША Ә

Патент пайдалы модельге ҚР

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬДЕРІНІҢ МЕМЛЕКЕТТІК ТІЗІЛІМІНЕН ҮЗІНДІ

РГП "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ" МИНИСТЕРСТВА ЮСТИЦИИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Мәртебе: Досрочно прекращен из-за неоплаты

(11) Қорғау құжатының нөмірі	2713
(12)	Патент на Полезную Модель
(21) Өтінім тіркелу №	2017/0416.2
(22) Өтінім беру күні	26-мау-17
(51) ХПК	B01J 20/06 (2006.01) B01J 20/20 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)
(54) Атауы	Графитті сорбент алу тәсілі
(73) Патент иеленуші	Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Институт проблем горения» Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
(72) Автор (-лар)	Онгарбаев Ердос Калимуллаулы Ongarbayev Yerdos Kalimullauly(KZ); Мансуров Зулхаир Аймухаметович Mansurov Zulkhair Aimukhametovich(KZ); Любчик Светлана Борисовна (РТ); Кудайбергенов Кенес Какимович (KZ); Турсынбек Сабит (KZ); Нысанбаева Гульнура Рыскуловна (KZ)
(45) Бюллетень нөмірі мен патентті жариялау күні	№ 15 - 23-сау-18
Дата прекращения	23-мау-18

Дата формирования выписки: **13.04.2024**