

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика кафедрасы

Абай Әлибек Есейұлы

«Көпфункционалды композитті наноматериалдар алу технологиясы және оны қолдану»

**ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС (ЖОБА)**

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

Алматы 2022

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

СӘТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ


Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика кафедрасы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«МНЖИФ» кафедра

меңгерушісі т.ғ.к.

 У.К. Какимов

«03» маусым 2022 ж.

### ДИПЛОМДЫҚ ЖҰМЫС (ЖОБА)

«Көпфункционалды композитті наноматериалдар алу технологиясы және оны қолдану»

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

Орындаған



Абай Ә.Е

Пікір беруші:

Мамандық кафедрасының меңгерушісі

ХИМИЯЛЫҚ

ТЕХНОЛОГИЯ

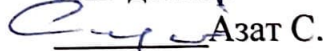
ФАКУЛЬТЕТІ

Қудайбергенов К.К

«03» мамыр 2022 ж.

Ғылыми жетекшісі:

PhD доктор

 Азат С.

«31» мамыр 2022 ж.

Алматы 2022

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

СӨТБАЕВ УНИВЕРСИТЕТІ

Ө.А. Байқоңыров атындағы тау-кен металлургия институты

Материалтану, нанотехнологиялар және инженерлік физика кафедрасы

5B072300 – «Техникалық физика» мамандығы

ҚОРҒАУҒА ЖІБЕРІЛДІ

«МНЖИФ» кафедра

менгерушісі т.ғ.к.

 У.К. Какимов

«03» мамыр 2022 ж.

**Дипломдық жұмыс орындауға  
ТАПСЫРМА**

Білім алушы: Абай Әлибек Есейұлы

Тақырыбы: «Көпфункционалды композитті наноматериалдар алу технологиясы және оны қолдану»

Университет ректорының «13» сәуір 2022 ж. №112-п бұйырығымен бекітілген Аяқталған жұмысты тапсыру мерзімі «23» мамыр 2022 ж.

Дипломдық жұмыстың бастапқы берілістері:

1) КҚ туралы мәлімет, 2) Адсорбент синтезі, 3) Нанокөпкомпозит

Дипломдық жұмыста қарастырылған мәселелер:

а) Күріш қауызынан кремний диоксидін алу методикаларын зерттеу;

б) Сулы ерітінділерден сынап (II) иондарын жою үшін тазалығы жоғары және өлшемі бақыланатын күміс нанобөлшектерін синтездеу;




Ұсынылған негізгі әдебиет атаулары: М.А. Ganzagh, M. Yousefroug, Z.

Taherian, “Ag көмегімен судан сынапты (II) алу, нанокөпкомпозитті кремний диоксиді”, Дж.Хим. Биол., 2016,9, 127-142.

Дипломдық жұмысты дайындау  
КЕСТЕСІ

Бөлімдер атауы, қарастырылатын мәселер тізімі	Ғылыми жетекші мен кеңесшілерге көрсету мерзімдер	Ескертулер
Әдеби шолу	23.01.2022 - 28.03.2022	
Тәжірибелік бөлім	01.04.2022 – 10.05.2022	
Дипломдық жұмысты алдын – ала қорғау	23.05.2022	

Дипломдық жұмыс (жоба) бөлімдерінің кеңесшілері мен норма бақылаушының аяқталған жұмысқа (жобаға) қойған **қолтаңбалары** (жұмысқа қарасты тараулардың нұсқаумен)

Бөлім атауы	Кеңесшілер, (ғылыми дәрежесі, атағы)	Қол қойылған күні	Қолы
Әдеби шолу	Азат Сейтхан , PhD докторы	31.05.2022	
Тәжірибелік жұмыстар	Гусенов И.Ш., PhD докторы	31-05-2022	
Нормоконтролер	А.Б. Телешева , PhD докторы	3.06.22.	

Ғылыми жетекші

 Азат С.

Тапсырманы орындауға алған білім алушы

 Абай Ә.Е

Күні 31» мамыр 2022 ж

## АНДАТПА

Бұл жұмыс күріш қауызынан жоғары таза кремний диоксидін алу және жаңа күміс нанокөмпазитті адсорбент синтезіне бағытталған. Бұл зерттеуде жоғары беттік ауданы бар және қоспалардың аз мөлшері бар толығымен ақ кремнеземді 600°C-та күйдіру процесіне дейін 2М тұз қышқылы ертіндісінде күріш қауызын (КҚ) қышқылмен шаймалау арқылы қол жеткізу ұсынылды. Негізгі кремний диоксиді көзі ретінде Алматы облысынан, Қызылорда облысынан және Түркістан облысынан таңдалған КҚ пайдаланылды. Нәтижелер жоғары тазалықтағы аморфты кремний диоксиді (98,2% -99,7%) бетінің меншікті ауданы 120-дан 980m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>-ге дейін қышқылмен өңдеу және бақыланатын қыздыру кезінде алынуы мүмкін екенін растады. Құрылымы аморфты, кеуектілік диаметрі 26,4 нм-ден 0,9 нм-ге дейін төмендеді, ал кеуектердің нақты көлемі 0,5 тен 1,2cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>-ге дейін өсті. Адсорбент синтезіне келетін болсақ алынған AgNPs@SiO<sub>2</sub> нанокөмпазиттер толық сипатталады, содан кейін сынапты (II) сулы ертінділерден алу үшін қолданылады. Нәтижелер көмпазиттің сынапқа жақындығы жоғары екенін көрсетті, ал сынап пен күміс арасындағы адсорбция тотығу реакциясымен бірге жүретіні белгілі болды. Күміс-сынап реакциясы күрделі және оның стехиометриясы күмістің құрамына байланысты. Беткі реакциялардың маңыздылығынан басқа, судан сынапты кетіру үшін биокөзделген кремний диоксидін сәтті енгізу ауылшаруашылық қалдықтарын қайтадан пайдалануға мүмкіндік береді.



## АННОТАЦИЯ

Эта работа направлена на получение высокочистого диоксида кремния из рисовой шелухи и синтез нового нанокompозитного адсорбента серебра. В данном исследовании было предложено добиться выщелачивания рисовой шелухи (РШ) кислотой в растворе 2М соляной кислоты до процесса обжига полностью белого кремнезема с высокой площадью поверхности и небольшим количеством примесей при 600°C. В качестве основного источника диоксида кремния использовались РШ, отобранные из Алматинской области, Кызылординской области и Туркестанской области. Результаты подтвердили, что аморфный диоксид кремния высокой чистоты (98,2% -99,7%) может быть получен при кислотной обработке и контролируемом нагреве с удельной площадью поверхности от 120 до 980 м<sup>2</sup> г<sup>(-1)</sup>. Структура аморфна, пористость уменьшилась с 26,4 нм до 0,9 нм, а фактический объем пор увеличился с 0,5 до 1,2 см<sup>3</sup> г<sup>(-1)</sup>. Что касается синтеза адсорбента, то полученные нанокompозиты AgNPs @ SiO<sub>2</sub> полностью описываются, а затем используются для извлечения ртути (II) из водных растворов. Результаты показали, что композит имеет высокую степень близости к ртути, и оказалось, что адсорбция между ртутью и серебром сопровождается окислительной реакцией. Реакция серебро-ртуть сложна, и ее стехиометрия зависит от состава серебра. Помимо важности поверхностных реакций, успешное введение биокислого диоксида кремния для удаления ртути из воды позволяет повторно использовать сельскохозяйственные отходы.

## ABSTRACT

This work is aimed at obtaining highly pure silicon dioxide from rice husks and synthesizing a new silver nanocomposite adsorbent. In this study, it was proposed to achieve a completely white silica with a high surface area and a small molcher of impurities by leaching rice husks (RH) with acid in 600 m of hydrochloric acid solution to the combustion process at 2°C. RH selected from Almaty region, Kyzylorda region and Turkestan region was used as the main source of silicon dioxide. The results confirmed that high-purity amorphous silicon dioxide (98.2% -99.7%) can be obtained during acid treatment and controlled heating with a specific surface area of 120 to 980m<sup>2</sup> g<sup>(-1)</sup>. The structure is amorphous, the porosity decreased from 26.4 Nm to 0.9 Nm in diameter, and the actual volume of the pores increased from 0.5 to 1.2 cm<sup>3</sup> g<sup>(-1)</sup>. As for adsorbent synthesis, the resulting AgNPs@SiO<sub>2</sub> nanocomposites are fully described and then used to extract Mercury (II) from aqueous solutions. The results showed that the composite has a high affinity for mercury, and it turns out that adsorption between Mercury and silver is accompanied by an oxidation reaction. The silver-Mercury reaction is complex, and its stoichiometry depends on the content of silver. In addition to the importance of surface reactions, the successful introduction of biocompatible silicon dioxide to remove mercury from water makes it possible to reuse agricultural waste.

## МАЗМҰНЫ

<b>ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН БЕЛГІЛЕУЛЕР</b>	<b>9</b>
<b>КІРІСПЕ</b>	<b>10</b>
1 Әдби шолу	13
1.1 Күріш қауызынан материалдарды синтездеу	13
1.2 Суды тазарту технологиялары	13
1.2.1 Сорбциялық әдістер	14
1.2.2 Сорбенттерді регенерациялау әдістері	17
1.3 Сулы ерітінділерден сынап (II) иондарын кейіннен жою үшін тазалығы жоғары және өлшемі бақыланатын күміс нанобөлшектерінің синтезі	19
2 Зерттеу әдістемелері	22
2.1 Материалдар мен химикаттар	22
2.2 Физикалық және химиялық өңдеу арқылы кремний синтезі	23
2.3 Кремний үлгілерінің бетін күріш қауызынан кремнийдің гидридті топтарымен модификациялау	23
2.4 Кремний бетінде Ag нанобөлшектерінің пайда болуы	23
2.5 Сынапты жою бойынша тәжірибелер	23
3 Зерттеу нәтижелері	24
3.1 Материалдың сипаттамасы	24
3.1.1 Порометрия	24
3.1.2 FTIR нәтижелері	25
3.1.3 Бастапқы және силанмен модификацияланған кремнеземдік сынаптардың бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы	26
3.1.4 Трансмиссиялық электронды микроскоп нәтижелері	27
3.1.5 XRD нәтижелері	28
3.2 Сынапты жою бойынша тәжірибелер	29
3.2.1 Синтетикалық ерітінді	29
3.2.2 Көл суы	31
3.2.3 EDX талдауы	32
<b>ҚОРЫТЫНДЫ</b>	<b>33</b>
<b>ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ</b>	<b>34</b>



## ҚЫСҚАРТУЛАР МЕН БЕЛГІЛЕУЛЕР

**КҚ** - күріш қауызы

**TES** - триэтоксисилан

**RHA** - күріш қабығының күлі

**WRHA** - Ақ күріш қабығының күлі

**EDX** - энергодисперсиялық рентгендік талдау

**TEM** - трансмиссиялық электронды микроскоп нәтижелері

**XRD** - рентгендік құрылымдық талдау нәтижелері

## КІРІСПЕ

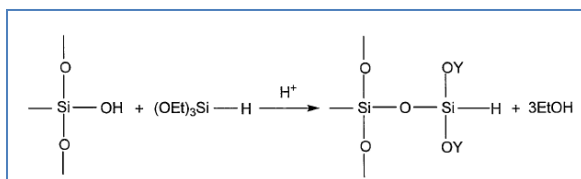
Күріш қабығы (КҚ) – ауылшаруашылық өнеркәсібінде күріш күрішін өңдеу кезінде қалған кеңінен танымал қалдық өнім. Қазақстанның күріш шаруашылығы негізінен Қызылорда облысында шоғырланған және жылына шамамен 64 000 т КҚ өндіріліп, оны кәдеге жарату мәселесі туындайды. КҚ топырақта ыдырамайды және оны жанған кезде әртүрлі улы газдар мен ұсақ бөлшектер бөлінеді. Дегенмен, ашық ауада жағу әлі де болса, әсіресе кедей және дамушы елдерде экологиялық және денсаулық мәселелерін туғызады. Сондықтан қазіргі уақытта ауыл шаруашылығының осы қалдықтарын қайта өңдеуге және кәдеге жаратуға және оны өңдеу арқылы бағалы өнім алуға ерекше көңіл бөлінуде[1].

КҚ әртүрлі өнеркәсіптік қолдану үшін шикізат ретінде қолданылады, мысалы, цемент немесе бетон дайындауға арналған қоспа, электр энергиясын өндіруге арналған отын және көміртекті материалдардың синтезі, ауыл шаруашылығында органикалық тыңайтқыш, ағынды сулардан улы металдарды кетіруге арналған адсорбент, биомедициналық қолдану үшін адсорбент және биоэтанол өндірісінде. Сонымен қатар, КҚ құрамындағы кремнеземнің жоғары мөлшері оны кремний карбиді, кремний нитридi, кремний тетрахлориді, цеолит және силикаттарды қоса алғанда, қосылған құны бар кремний негізіндегі материалдарды дайындау үшін тамаша әлеуетті көзге айналдырады[2].

КҚ органикалық компоненттерден тұрады, негізінен 50% целлюлоза, 25%–30% лигнин және 15%–20% кремний диоксиді. Кремний диоксиді КҚ күлінің негізгі минералды құрамдас бөлігі болып табылады, оның құрамында калий, натрий, магний, кальций, темір және фосфор және басқа элементтердің әлдеқайда аз мөлшері бар. КҚ құрамындағы кремний диоксиді кремнийі бар шикізаттың басқа танымал түрлерінен (кварц, кристобалит және т.б.) ерекшеленеді. Оның аморфты күйінде металл қоспалары аз және химиялық белсенді. Осыған байланысты КҚ кремний диоксиді алу процесі аз энергияны қажет етеді. Керісінше, оны басқа шикізат көздерінен алу ұсақтау, ұнтақтау және байыту, одан кейін қоспалардан тазартуды қамтитын күрделі процесстен тұрады. Зерттеушілер жану температурасы мен уақыты сияқты жағдайларды бақылау арқылы кремнеземді алудың көптеген әдістеріне назар аударды. Өндірілген кремнеземнің құрылымы мен қасиеттері таңдалған температураға немесе химиялық өңдеуге байланысты аморфты фазадан кристалды фазаға дейін әртүрлі болуы мүмкін. Бұл зерттеуде ультра жұқа өлшемдегі, жоғары реактивті және жоғары тазалықтағы кремний диоксиді дайындау үшін тұз қышқылымен химиялық өңдеудің ыңғайлы, шаблонсыз әдісі қолданылды. Қышқылды алдын ала өңдеудің мақсаты кремний диоксиді өнімінің тұндыру кезінде оның

тазалығын жақсарту және оның бетінің жоғары ауданын беру болып табылады. Бұл металдық және көміртекті қоспалардың көпшілігін айтарлықтай жоюдың және толығымен ақ түсті кремний диоксиді алудың тиімді әдісі болып табылады. Алынған XRF нәтижелері бұл тұжырымды растайды, өйткені күйдіру температурасы мен шарттарына қарамастан барлық өңделмеген күл үлгілерінде калий, кальций, темір және магний оксидтерінің мөлшері байқалды. Шикізат РН 2 М тұз қышқылымен шаймалау және 600-де күйдіру.°С 98,2%-99,7% диапазонында тазалық индексі бар ақ дерлік күлді өнім беретіні анықталды. Нәтижелер HCl сілтісіздендіру өңдеуінің металл иондарын жоюда Н-ге карағанда тиімдірек екенін көрсетті ZPO4 немесе H2SO4. 500-ден 650-ге дейінгі температурада КҚ-дан алынған кремний диоксиді°Күйдіру уақыты 2,5-тен 6 сағатқа дейінгі С негізінен аморфты болады, ал кристалдылық күйдіру температурасы 700 градустан жоғары көтерілгенде қол жеткізіледі.°С. Ағымдағы зерттеудің міндеттері 1) КҚ-дан аморфты кремнезем алудың орындылығын эксперименттік тексеруді көрсету; 2) КҚ жоғары тазалығы және жоғары бетінің ауданы бар аморфты кремнеземді алу үшін жағуға болатынын; және 3) қышқылмен өңдеудің қолайлы әдісі Қазақстанның күріш өндіруші аймақтарында КҚ пайдаланудың оңтайлы шешімдерінің бірі болып табылады [3].

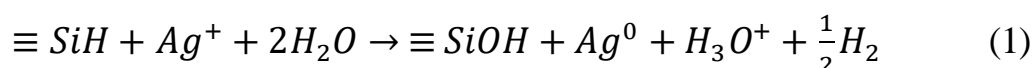
Мұнда біз кремний гидридін тотықсыздануы арқылы модификацияланған кремнеземнің бетіне AgNPs генерациялау әдісін енгіземіз. Бастау үшін, түтіндік кремнеземнің беті силанизация реакциясы арқылы өзгертілді. Бұл реакция кезінде триэтоксисилан (ТЭС) қышқыл ортада кремний диоксидімен әрекеттеседі, соның нәтижесінде кремний диоксиді бетінде кремний диоксиді топтары түзіледі (1-сурет). Кремний гидридтері топтарымен бетті жабу 95% конверсияға дейін жетеді.



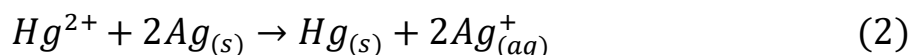
1 Сурет - Қышқыл катализаторы астында түтінделген кремний тотығы мен триэтоксисилан арасындағы силанизация реакциясы

Түтінмен өңделген кремний диоксиді мен модификацияланған кремний диоксиді арасындағы негізгі айырмашылық бастапқы кремний диоксиді беті негізінен силанол функционалды топтарымен жабылған, ал модификацияланған кремний диоксиді үлгісінде оның бетіне кремний гидридті топтары егілген. Кремний диоксидінің беттік модификациясы оның адсорбциялық қасиеттерін

айтарлықтай жақсартатыны туралы хабарланады, сонымен қатар кремнийдің бетіндегі кремний гидридті топтары электрлік потенциалдар кестесінде сутегіге қарағанда әлсіз қалпына келтіруші агенттер болып табылатын металдарға қатысты тамаша тотықсыздандырғыш қасиеттерді көрсетеді. Si-H топтарының тотықсыздандырғыш қасиеттерінің күші кремний диоксидімен байланысқан сутегіге негізделген, ол элементтік сутегі атомына қарағанда тотықсыздандырғыш күшке ие. Тотығу-тотықсыздану реакциясы кремний гидридті топтарының гидролизіне және кремнеземдік тірек бетінде металл нанобөлшектерінің пайда болуына әкеледі. Сәйкес реакция төменде теңдеуде берілген. (1):



Кремний тотығының бетінде пайда болған күміс нанобөлшектері кейіннен сынапты сулы ерітіндіден алу үшін пайдаланылды. Сулы сынаптың нөлдік валентті күміс металымен көлемдік масштабтағы әрекеттесуі стехиометриялық қатынаста 1:2 болады, бұл реакция нәтижесінде нөлдік валентті сынап алынады (2-ші теңдеу):



Дегенмен, күміс пен сынап арасындағы нано масштабтағы өзара әрекеттесу кезінде стехиометриялық қатынас 11 нм AgNP үшін 1,125:1 жетеді. Сонымен қатар, реакция Ag-Hg қатты амальгамдарының тез түзілуімен сипатталады және ерітіндіге күміс бөлінбейді. Көріп отырғанымыздай, сынап-күміс жұп жүйесі гиперстехиометриялық әсерге ие, бұл наноғылымдағы үлкен жетістік болуы мүмкін.

Бұл жұмыста қолданылатын күміс нанобөлшектерін синтездеу әдісі басқа әдістерге қарағанда айтарлықтай артықшылықтардың тізіміне ие. Өйткені, бұл бастапқы материал ретінде күміс нитраты ерітіндісінің ең аз шығынын талап ететіндіктен, экономикалық тұрғыдан тиімді. Екіншіден, кремнеземді Қазақстанда күріш қауызынан алуға болады. Сонымен қатар, «химиялық таза» NPs синтезі гиперстехиометрия құбылыстарына әкеледі деп күтілуде, оның көмегімен судан улы металдарды тиімдірек тазартуға болады[4].

## 1 Әдеби шолу

### 1.1 Күріш қауызынан материалдарды синтездеу

Қазіргі уақытта бүкіл әлемде ауыл шаруашылығы қалдықтарын қайтадан оңдейтін технологиялар дайындауға көб көңіл бөлінуде. Бұндай технологиялар дайындаудың негізгі себептері өте арзан материалдарды пайдалану арқылы қамтамасыз етілетін экономикалық пайда және биосфераны қорғаудың экологиялық мәселелерін бір уақытта тиімді шешу болып табылады.

Мұндай технологияларды құрылуы энергияны үнемдеуге, шикізатқа келетін өзіндік құнның үлесін азайтуға және қоршаған ортаға әсерін азайтуға көмектесетін әртүрлі материалдарды ауыл шаруашылық қалдықтарын пайдалана отырып өндірістік қолдану таба алатын технологиялар ойлап табу негізгі мақсат болып табылады. Ауыл шаруашылығының ең көп таралған жанама өнімдері-сабан мен қауыз сияқты күріш дәнінің қалдықтары.

Күріш өндірісінің қалдықтарында әр түрлі өндірістер үшін ықтимал шикізат ретінде, ең алдымен, микропористік органикалық матрицадағы кремнийдің жоғары мөлшері назар аударады, бұл термиялық өңдеуден кейін (жоғары күлді белсенді көмір) және қарапайым кремниден кейін көрінетін сорбциялық қасиеттері бар материалдарды алу үшін шикізат ретінде қалдықтарды қолданудың кең мүмкін бағыттарын анықтайды.

Күріш әлемдегі ең құнды азық-түлік өнімдерінің бірі болып табылады, жалпы егін жинау бойынша бірінші және бидай өсіруден кейінгі екінші орында.

Жыл сайын әлемде шамамен 600 миллион тонна күріш өндіріледі, нәтижесінде шамамен 120 миллион тонна КҚ пайда болады. Бұл мәдениеттің негізгі өндірушілері-Қытай (әлемдік егіннің 33%) және Үндістан (25%). Күріш өндірісін АҚШ, Пәкістан, Оңтүстік Корея, Египет, Оңтүстік-Шығыс Азия және Африка, сондай-ақ Оңтүстік Америка сияқты ірі өндірушілер дамытады; бұрынғы КСРО елдерінде негізгі өндірушілер Ресей, Өзбекстан және Қазақстан болып табылады[1].

### 1.2 Суды тазарту технологиялары

*Суды тазарту* деп ондағы поллютанттарды жою және бұзу, сондай-ақ патогенді ағзаларды жою және залалсыздандыруды айтады.

Негізгі қолданылатын тазарту принциптері бойынша көптеген тазарту тәсілдерін келесі негізгі топтарға бөлуге болады:

- Механикалық әдістер. Бұл әдістер тобы фильтрлеу, сүзу, инерциялық бөлу, тұндыру процестеріне негізделген. Аталған процестерді жүргізу

нәтижесінде тазартылатын судан ерімейтін қалқыма заттарды бөліп алады. Бұл әдістер жиі қосалқы болып табылады.

- Химиялық әдістер. Бұл әдістер тобы судағы қосылыстар мен қосылатын реагенттердің арасындағы химиялық реакцияларға негізделген және одан бейорганикалық ластаушыларды бөліп алуда қолданылады. Суды химиялық реагенттердің көмегімен тазарту кезінде олардың бейтараптануы, залалсыздануы, мөлдірленуі жүреді.

- Физико-химиялық әдістер – тотығу, коагуляция, экстракция, сорбция, электролиз, ион алмасу, кері осмос үрдістеріне негізделген. Аталған әдістердің жүзеге асуы нәтижесінде суды дөрекі- және жоғары дисперсті қоспалардан және еріген қосылыстардан тазартады.

- Биологиялық әдістер. Бұл тәсілдер судағы органикалық және кейбір бейорганикалық қосылыстарды тотықтыратын микроорганизмдерді қолдануға негізделген.

### **1.2.1 Сорбциялық әдістер**

Суды тазартудың қазіргі заманғы кезеңінде адсорбция перспективті болып табылады. Сорбция заттардың әлдебір ортадан сорбент деп аталатын заттардың көмегімен жұтылуын білдіреді. Сорбцияның үш түрі бар: адсорбция, абсорбция және хемосорбция. Алайда суды тазалауда адсорбция әдісі кең таралған.

Адсорбция - сорбцияланатын зат сорбенттің бетінде орналасатын фазалардың бөліну шекарасында қосылыс концентрациясының өзгеру процесі. Адсорбция суды еріген заттардан тазартудың ең эффективті әдісі болып табылады. Адсорбция кезінде еріген заттың молекулалары беттің күштік әсірінен сұйықтықтан сорбент бетіне ауысады. Сорбент бетінде судан бөлінген заттың ұсталып тұру күші екі молекулааралық әрекеттесу күштерінің айырымымен анықталады: бөлінетін еріген зат молекулаларының сорбент бетіндегі молекулалармен (атомдармен) және гидратация нәтижесінде еріген зат молекулаларының ертіндідегі су молекулаларымен әрекеттесуі. Шығарылатын қосылыс молекулалары бетіндегі гидратация энергиясы көп болған сайын, ертіндіден қосылыс соғұрлым әлсіз адсорбцияланады.

Ақпа суларды сорбциялық тазалауды әртүрлі ластағыштардан, әсіресе ауыр металдардан поллютанттар концентрациясы төмен көп мөлшердегі суды тазалауда қолданады. Сорбциялық тазалаудың техникалық жүзеге асуы қарапайым және көп жағдайларда тазартылатын суды сорбциялық материал орналастырылған фильтр арқылы өткізуден тұрады. Тазартудың эффективтілігі 80-95 % – ке жетеді және адсорбенттің химиялық табиғатына, адсорбциялық қабаттың көлеміне, оның қол жетімділігіне, сондай-ақ адсорбаттың химиялық құрылысына және ертіндідегі формасына тәуелді. Сорбенттің суды тазалауда қолданылуының басты шартының бірі оның қол жетімділігі, құнының төмендігі, регенерацияға мүмкіндігі болып табылады. Сорбенттер адсорбердің жұмыс

циклының санының көп болуын қамтамасыз етіп, сонымен қатар регенерациядан кейін адсорбциялық сыйымдылығын сақтауы қажет. Сонымен қатар, сорбенттің сапалылығының белгісі оның қарапайымдылығы және залалсыздандыру процестерінің сенімділігі болып табылады.

Адсорбция процестері статикалық және динамикалық түрде өтуі мүмкін. Статикалық жағдайларда тазартылатын су белгілі бір уақыт ішінде сорбентпен интенсивті араластырылады, кейін одан тұндыру не фильтрлеу арқылы бөлініп алынады. Тазартылатын суға сорбенттің жаңа мөлшерін кезекті енгізу арқылы кез-келген тазарту деңгейіне және бөлініп алынатын компоненттің концентрациясына жетуге болады. Бұндай араластыру құрылғыларымен біріккен статикалық режимді адсорбциялық аппараттардағы есептеулердің негізі келесі баланстық (3) теңдеу:

$$ma + QC = QC_0, \quad (3)$$

мұндағы:  $m$  – бір рет енгізілген сорбент массасы;  
 $a$  – меншікті адсорбция;  
 $Q$  – тазартылатын су көлемі;  
 $C_0$  және  $C$  – сәйкесінше қосындылардың бастапқы және соңғы тепе-теңдік концентрациялары.

Әдетте, адсорбцияның көп сатылы нұсқасы қолданылады, себебі бұл жағдайда тазартылу дәрежесі жоғарылайды және адсорбент шығыны азаяды.

Адсорбентті кері ағымды пайдалану одан әрі экономикалық тиімді, бұл кезде «таза» адсорбент тек бір рет соңғы сатыда ғана енгізіледі. Адсорбцияның динамикалық нұсқасы статикалықпен салыстырғанда технологиялық, эксплуатациялық және экономикалық басымдықтарға ие: адсорбенттің алмасу сыйымдылығы толығырақ пайдаланылады, оның регенерация саны азаяды, процестің құрылғылық дайындығы және автоматтандырылуы оңайланады. Адсорбциялық тазарту бұл жағдайда периодты және үздіксіз жүретін аппараттарда сорбенттің қозғалмалы және стационарлы қабаттарымен, сондай-ақ активтелген көмірдің қайнамалы қабаттарымен жүзеге асады.

Сорбенттің стационарлы қабатында суды бөлінетін қосылыс фильтратқа өткенге дейін жібереді. Одан кейін фильтрлеуді тоқтатып, сорбенттен суды шығарады, ал оны әртүрлі тәсілдермен регенерациялайды. Фильтраттағы адсорбцияланған қосылыс концентрациясының адсорбция ұзақтығына не фильтрат көлеміне тәуелділігінің графикалық өрнегі динамикалық адсорбцияның шығыс қисығы деп аталады.

Сулы ертінділерден динамикалық адсорбциялау кезінде инженерлік есептеулер үшін Н.А. Шилов ұсынған газдар мен булар адсорбциясы үшін (4) формуланы қолданады:



$$T = KN - t, \quad (4)$$

Мұндағы:  $T$  – фильтрдың қорғаныш әсерінің уақыты, сағ;

$N$  – сорбент қабатының биіктігі, м;

$K$  – қорғаныш әрекетінің коэффициенті, сағ/м;

$t$  – қорғаныш әрекетін жоғалту уақыты, сағ/м.

Ақпа суларда қалқыма бөлшектер болғанда периодты және үздіксіз әрекетті жалған сұйытылған активтелген көмір қабаты бар құрылғылар қолданған дұрыс. Жалған сұйытылған қабатты аппаратты қиын филтреленетін судың адсорбциясында ұсақ түйірлі (0,25-0,3 мм) және тозаңды (40 мкм) сорбентті пайдаланғанда қолданады. Жалған сұйытылған қабатта сорбент бөлшектері аз мөлшерде су құрамындағы қалқыма бөлшектермен лайланады.

Адсорбциялық аппараттардың эксплуатация процесі кезіндегі маңызды мәселе адсорбенттің регенерациясы. Адсорбциялық тазарту регенеративті (бөлініп алынған заттар кәдеге жаратылады) немесе деструктивті (бөлініп алынған қосылыстар жойылады немесе өзінің қасиеттері мен күйін өзгертеді). Соған қарай адсорбенттерді регенерациялау тәсілдері ажыратылады.

Адсорбенттердің бетінен органикалық заттарды жою үшін, әдетте, ығыстырғыш десорбцияны пайдаланады, ол жүйенің тепе-теңдік күйін адсорбат концентрациясын және температураны өзгертудің көмегімен молекулаларды, мысалы әлсіз электролиттерді, иондық формаға ауыстыру. Деструктивті регенерация кезінде химиялық реагенттермен тотығуды немесе термиялық деструкцияны қолданады. Оңай ұшқыш органикалық заттарды жоғары температуралық десорбция арқылы бу-газ фазасында ауамен (120-140°C), бумен (200-300°C) немесе бу газдарымен (300-500°C) жояды. Сұйық фазалы десорбция жағдайында түрлі органикалық еріткіштерді пайдаланады, кейін оларды су буымен немесе инертті еріткіштермен айдайды. Химиялық регенерация кезінде органикалық қосылыстарды адсорбатты қышқыл немесе сілті ертінділерімен шаю арқылы жояды. Кез-келген жағдайда регенерация нұсқасын таңдау экономикалық жағынан да негізделген болуы қажет, мүмкіндігінше, адсорбенттің қызмет ету уақыты да ескерілуі керек.

Суды тазалауда қолданылатын адсорбенттер жоғары адсорбциялық қасиеттерге, адсорбат пен еріткішке (суға) қатысты инерттілікке, механикалық беріктілікке, регенерацияға қабілеттілік пен құнының төмендігіне ие болуы қажет.

Адсорбенттер кеуектерінің мөлшері және меншікті беттік ауданымен сипатталады. Микрокеуектер (3-7 нм-ге дейін), мезокеуектер (200 нм-ге дейін) және макрокеуектер ажыратылады. Микрокеуектерде адсорбция негізінен капиллярлы конденсация есебінен, мезокеуектерде моно- немесе полимолекулалық адсорбция жүреді, макрокеуектер көбінесе тасымалдау қызметін атқарады.

Сорбенттердің жалпы қабылданған жіктемесі бар, соған сәйкес материалдарды олардың табиғаты, тегі және қасиеттеріне қарай жіктейді:

- Активтелген көмірлер;
- Ионалмастырғыш шайырлар;
- Бейорганикалық сорбенттер (табиғи материалдар мен өндіріс қалдықтары).

Активті көмірлер тек дамыған беттік ауданының ғана емес, өзінің гидрофобтығының арқасында да суға қатысты әмбебап адсорбент. Сулы ертінділердегі молекулярлы адсорбция еріткішті қоса есептегендегі барлық ертінді компоненттерінің адсорбциясы болып табылады. Сәйкесінше, суды еріген қосындылардан (органикалық қосылыстар немесе газдар) тазартудың эффективтілігінің шарттарының бірі адсорбенттердің су молекулаларымен әлсіз әрекеттесуі, ал бөлініп алынатын қосынды молекулаларымен әрекеттесуі жоғары энергиялы болуы қажет. Мұндай шартты көбінесе активті көмірлер қанағаттандырды.

Активті көмірдің адсорбциялық активтігі олардың қатты дамыған беттік ауданы мен кеуектілігіне байланысты екендігі белгілі. Көмірдің меншікті ауданы  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ -ға тең, бұл мәнге бастапқы шикізатты кешенді өңдеу арқылы жетеді, оған қазбалар мен ағаш көмірлерін, торфты  $500-900^\circ\text{C}$ -де карбонизациялау және оны ары қарай активтеу мен арнайы өңдеу кіреді. Көміртегінің беті электрбейтарап, сондықтан адсорбция негізінен дисперсиялық әрекеттесудің есебінен жүреді.

Суды тазартуға арналға активті көмірлер олардың беті күрделі қосылыстардың молекулалары үшін салыстырмалы ірі кеуекті болуы қажет.

Олар регенерация кезінде әлсіз ұстап қалу күшіне ие болуы, сондай-ақ сумен оңай дымқылдануы қажет.

Микрокеуектердің мөлшері –  $0,3-0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ . Меншікті беттік ауданның көлемі мен адсорбция эффективтілігі микрокеуектермен анықталады, себебі ерітілген адсорбцияланатын қосылыс молекулаларының кеуектерінің мөлшері  $10 \text{ \AA}$ -нен аз. Микрокеуектерінің толық толуы көмірдің сіңіргіштік қасиетіне сәйкес – бұл олардың маңызды технологиялық сипаттамасы. Аралық мезо- және макрокеуектер тасмалдау жолының рөлін атқарады.

Суларды тазартуда қолданылатын активті көмірлер келесі талаптарды қанағаттандыруы қажет:

- ❖ Күрделі молекулаларға қол жетімді болуы үшін ірікті кеуекті болуы қажет;
- ❖ Адсорбцияланған компоненттердің регенерациясы жағдайында әлсіз ұстап қалу күшіне ие болуы қажет;
- ❖ Дымқылдануы және нашар уатылуы керек;
- ❖ Құрамы айқын грануирленген болуы, сондай-ақ әртүрлі реакцияларға қатысты каталитиалық активтілігі минималды болуы керек;
- ❖ Көп мәрте регенерациялана алуы керек.

## 1.2.2 Сорбенттерді регенерациялау әдістері

Регенерациялау әдістерін үш түрге жіктеуге болады: химиялық, термиялы төмен температуралық, термиялық.

### Химиялық регенерация

Химиялық регенерация деп, ереже бойынша 1000<sup>0</sup>С тан жоғары емес температурада сұйық немесе газ тәрізді органикалық немесе бейорганикалық регенттермен сорбенттерді өңдеу ұғымдарын айтады. Көміртектік те, көміртектік емес сорбенттер химиялық регенирлейді. Осындай өңдеудің нәтижесінде сорбат өзгеріссіз десорбирленуі немесе оның регенирлеуші агентпен өзара әрекеттесу өнімімен десорбирленеді. Химиялық регенерация көбінесе адсорбциялық қондырғыда жүргізіледі. Белгілі типтегі сорбенттер үшін көптеген химиялық әдістердің регенерациясы аз мамандандырылған. Активті көмірдің химиялық регенерациясына бірнеше мысал қарастырайық.

Сорбент регенерациясының ең қарапайым әдісі – оны судың белгілі бір көмірінде қыздыру. Бұл сорбаттың ерігіштігі мен диссоциациялану дәрежесін жоғарлатады, нәтижесінде сорбат бөлігі десорбацияланады. Активті көмірді регенерациялау кезінде суды қыздырады және оны активті көмір арқылы сүзіледі. Мұндай регенерацияның эффектісі 20 – 40% жоғары емес.

Көмірдің химиялық регенерациялау әдістерінің ішінде ең көп таралғаны, әсіресе су дайындауда, активті көмірді натрий карбонатты және натрий гидроксидімен шығымы 2,5% - тік NaOH регенерациялау суды дезодорациялау үшін көмірді 8 рет қолдануға болады (4 рет шаймалағаннан кейін сорбциялық сыйымдылықтарының төмендеуі 40 - 50% құрайды, нашар собындантын қоспалардың болуы уақыт өткізумен көмірдің сыйымдылығын төмендетеді.

Қышқыл ерітінділердегі активті көмірден органикалық заттарды десорбциялау айтарлықтай аз қолданылады. (2,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ерітіндісі кейбір пестцидтерді десорбциялайды). Көп жағдайда қышқылдар сорбаттың көмірдегі тотықтырғыш қызметін атқарады.

Органикалық сорбаттың тотықтырғышы сутек пероксиді (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) де болып табылады.

Соңғы жылдарда регенерациялау әдістеріне γ – сәулелерін қолданудың жолдары зерттеледі. γ – сәулелерінің аз мөшері органикалық қосылыстардың активті көмірдегі оттектен тотығуын CO<sub>2</sub> қатысындағы судан иницирлейді. (баяулатады). 3с 10ч рад/сағ сәулелендіруі магний, кальций сульфаттарының судағы оттектен азрациясының тотығуын қамтамасыз етеді. Оттектен деструкцияға олардың 1,1ч рад/ сағ дозасы жеткілікті.

Төмендегі температуралық регенерация – 100 – 4000<sup>0</sup>С температурада сорбентті бумен немесе газбен өңдеу. Бұл процедура айтарлықтай қарапайым

және оны көбінесе тек қана адсорберлеуге жүргізеді. Төмен температуралық регенерация үшін көбінесе басқа энтальпиясы жоғары су буы қолданылады. Ол қауіпсіз және өнеркәсіпте қол жеткіздік. Адсорберді буландыру үшін тек бу генераторы және суытқыш – конденсатор қажет. Жұмыс атқарып болған конденсат не өртеуге, не бағалы сорбат болуға жіберіледі.

### **Термиялық регенерация**

Химиялық регенерация және төмен температуралық термиялық регенерация адсорбцияланған көмірді толық тотықсыздандыра алмайды.

Термиялық регенерация тек сорбатты ғана емес, сорбентті де шығындайтын көп сатылы, күрделі процесс. Термиялық регенерация активті көмірді алу технологиясына жақын.

Әртүрлі типтегі сорбаттарды көмірде карбонизациялау кезінде қоспалардың бір бөлігі 200 – 3500<sup>0</sup>С температурада ыдырайды, ал 1000<sup>0</sup>С – та әдетте адсорбаттың шамамен жартысы ғана ыдырайды.

Органикалық сорбенттер ыдырауының негізгі өнімдері CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> 350 – 6000<sup>0</sup>С температураға дейін қыздырғанда бөлінеді. Теорияда мұндай регенерацияның құны жана активті көмір құнының 50% құрайды. Бұл сорбенттерді регенерациялаудың жаңа тиімділігі жоғары әдістерінің іздестіру мен талдауда қажет ететіндігін көрсетеді.

## **1.4 Сулы ерітінділерден сынап (II) иондарын кейіннен жою үшін тазалығы оғары және өлшемі бақыланатын күміс нанобөлшектерінің синтезі**

Судың ауыр улы металдармен ластануы адамзат алдында тұрған басты қатерлердің бірі болып табылады. Интенсивті индустрияландыру және жылдам урбанизация судың қатты ластануының негізгі себептері болып табылады. Суды ластаудың негізгі көздеріне тазартылмаған улы өнеркәсіптік қалдықтардың су жүйелеріне шығарылуын жатқызуға болады. Ағынды суларда болатын улы металдар тамақ тізбегіне еніп, денсаулыққа қатты әсер етеді, бұл өлімге әкелетін салдарға әкелуі мүмкін. Ауыр металдардың ішінде ең зиянды ластаушы заттардың бірі болып табылатын сынапқа көптеген ондаған жылдар бойы үлкен көңіл бөлінді. Бұл өте улы металл, ол биологиялық түрлерде қоректік тізбекте жиналып, көбейе алады. Сынаптың әсері бүйрек пен мидың ауыр ауруларын тудырады. Америка Құрама Штаттарының Қоршаған ортаны қорғау агенттігінің (USEPA) ауыз суға арналған сынап концентрациясының ең аз рұқсат етілген шегі 0,002 мг/л; ал Дүниежүзілік денсаулық сақтау ұйымы үшін бұл шек 0,006 мг/л деп белгіленген. Қытай, Швеция және Америка Құрама Штаттары сияқты елдер тасымалданатын судағы улы металдардың, әсіресе сынаптың концентрациясының стандарттарын орындауда айтарлықтай қиындықтарға тап болады. Сонымен қатар, Азия, Оңтүстік Америка және Африка елдерінде

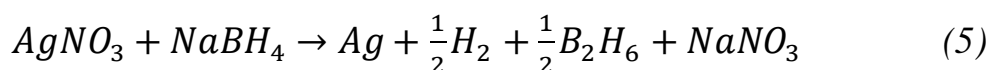
өнеркәсіптік кәсіпорындардың сынаппен ластануының жоғарылауына байланысты су көздеріне сынаптың түсуі өсті. Қазақстан су ресурстарының сынаппен ластануына байланысты экологиялық проблемалар тұрғысынан да осал. Ең жарқын мысал - Қазақстанның солтүстігіндегі Павлодар қаласының өнеркәсіптік ауданына жақын орналасқан Балқылдақ техникалық су қоймасы. Бұл су қоймасы Павлодар қаласындағы бірнеше ірі зауыттардың өндірістік қалдықтарын сақтауға және буландыруға арналған, олардың ішінде «ПМХЗ» ЖШС, «Каустик» Павлодар химиялық зауыты» АҚ және жылу электр генерациялау зауыты. Су қоймасына түсетін өнеркәсіптік ағынды сулардың құрамында әртүрлі ластаушы заттар бар, мысалы, мұнай химиясы, ауыр металдардың тұздары (Zn, Fe, Cr, Hg т.б.), хлор, сульфаттар және т.б. Қарағанды мемлекеттік техникалық университетінің Павлодар қаласының солтүстік ауданында улы металдармен ластануының мониторингі бойынша жақында жүргізген зерттеулері топырақтағы және жер асты суларының құрамындағы сынап мөлшерінің рұқсат етілген шектен жоғары екенін көрсетті, бұл бұл аймақ әлі де сынаппен ластанудың негізгі ошағы болып қала беретінін растайды. Сонымен қатар, 1973-1992 жылдар аралығында катодты сынаппен электролиз арқылы хлор мен натрий өндіретін бұрынғы «Химпром» деп аталатын өнеркәсіптік нысанның жұмысы Балқылдақ су қоймасына сынап құйылуын едәуір арттырды. 14 жыл ішінде 1089,36 тонна металл сынапты құрады. тұтынылған. Зауыттың тұрақты жұмысы кезінде су қоймасына аз мөлшерде сынап төгілуінен басқа, зауыттың тоқтауы кезінде айтарлықтай ағып кетулер болды. Балқылдақ көлі аккумуляторының су жүйесіне сынаптың түсуі осы аймақтың флорасы мен фаунасына кері әсерін тигізуде. Көлді мекендейтін балықтардың талдауы көрсеткендей, балықтардағы сынап концентрациясы рұқсат етілген ең төменгі шектен 0,53 және 3,73 есе жоғары. Сынаптың максималды мөлшері алабұғада табылды, ол 5,6 еселенген шекті рұқсат етілген концентрацияға (ШРК) тең. Сонымен қатар, Балқылдақ көлі мен жер асты суларындағы су құрамын салыстыру жер асты суларында сынап концентрациясының жоғарылағанын, ал мырыш пен хромның концентрациясының өзгеріссіз қалғанын көрсетті. Негізгі алаңдаушылық Қазақстанның ең ірі су қоймаларының бірі болып табылатын Ертіс өзеніне сынаппен ластанудың таралуына қатысты. 1950 жылдары Минамата шығанағындағы химиялық зауыттың сынаппен ластануы қарапайым ауыл тұрғындарын негізгі азық-түлікпен қамтамасыз ететін балықтың ластануына әкелді. Осы адамзаттық қасірет салдарынан 2252 адам зардап шегіп, 1043 адам қаза тапты. Сондықтан сынапты қалпына келтірудің тиімді технологияларын дамыту өте өзекті [7].

Сынапты жоюдың әртүрлі әдістері қазірдің өзінде бар, соның ішінде химиялық тұндыру, ион алмасу, нанофльтрация, кері осмос және электролиттік процестер. Олардың арасында қарқынды дамып келе жатқан технологиялардың бірі адсорбция болып табылады, ол нанометрлік адсорбенттер мен ион алмастырғыштарды қамтиды. Осы тұрғыда көміртекті нанотүтіктер,

бейорганикалық нанобөлшектер, цеолиттер, биополимерлер және дендримерлер сияқты жаңа тиімді материалдар зерттелді. Сынапты қалпына келтіру үшін наноматериалдарды пайдаланудағы артықшылықты көптеген практикалық және теориялық артықшылықтарға жатқызуға болады. Көлемді бөлшектермен салыстырғанда, олар өте кішкентай бөлшектердің өлшеміне және елеусіз масса алмасу кедергісі бар үлкен бетінің ауданына ие, бұл биологиялық бөлуді жоғары тиімді етеді. Жақында, Ағынды сулардан  $Hg^{2+}$  магниттік тазарту үшін кремнеземмен қапталған магнетит бөлшектері бойынша зерттеулер жүргізілді. Атап айтқанда, магнетит және маггемит сияқты магнитті темір оксидтері коммуналдық судан сынапты сіңіру қабілетін жоғарылатады. Басқа тәсіл ағынды сулардан сынапты сіңіру үшін белсендірілген көмірді пайдалануды ұсынады. Белсендірілген көмір улы металды қалпына келтіру үшін жоғары тиімді. Бірақ ол кең ауқымды қолдану үшін тиімсіз [8].

Сынап қасиеттеріне сүйене отырып, сынап пен белсенді адсорбенттер арасындағы физикалық адсорбция тиімді болмауы мүмкін. Көп жағдайда химиялық адсорбция үшін адсорбенттің бетін өзгерту қажет. Палладий, платина, родий, алтын, мырыш, алюминий, мыс және күміс сияқты бірнеше металдар сынаппен амальгам түзуге дайын екендігі хабарланды. Сонымен қатар, сынаппен түзілген бұл металл амальгамалар салыстырмалы түрде төмен ерігіштікке ие, бұл адсорбциядан кейін сынаптың елеусіз бөлінуін білдіреді. Сол металдардың ішінде күмістің ерігіштігі ең төмен екендігі атап өтілді, сондықтан; ол адсорбенттік қолдауды өзгерту және белсенді сайттарды жасау үшін таңдалды. Химиялық, физикалық және биологиялық тәсілдермен күміс нанобөлшектерін алудың әртүрлі әдістері зерттелді. Көрнекті мысалдарға лазерлік абляция, гамма-сәулелену, электронды сәулелендіру, химиялық қалпына келтіру, фотохимиялық әдістер, микротолқынды өңдеу және биологиялық синтез әдістері жатады. Олардың ішінде күміс тұздарынан күміс нанобөлшектерін синтездеу үшін химиялық қалпына келтіру әдістері кеңінен қолданылды. Бұл зерттеуде қарастырылған реакциялар бастапқы материал ретінде күміс нитратын ( $AgNO_3$ ) пайдаланатындармен шектелді. Химиялық қалпына келтіру әдістері тотықсыздандырғыштарды, тұрақтандырғыштарды таңдауда, реагенттердің салыстырмалы мөлшері мен концентрациясында әр түрлі болады. Металл нанобөлшектерін химиялық қалпына келтіру арқылы синтездеудегі басты алаңдаушылық сол бөлшектердің сулы ерітінділердегі тұрақсыздығына байланысты. Сондықтан, қолданыстағы химиялық қалпына келтіру тәсілдерінің көпшілігі су ерітінділеріндегі металл нанобөлшектерінің қызмет ету мерзімін едәуір ұзартуға көмектесетін тұрақтандырғыштарды қолдануды қамтиды. Сонымен қатар, тұрақтандырғыштар  $Ag NP$  мен сынаптың өзара әрекеттесуіне әсер етеді. Бұл адсорбент бетінде қалдық топтардың пайда болуына байланысты

«химиялық таза емес» нанобөлшектердің пайда болуына әкеледі. Мысал ретінде соңғы зерттеуде күміс нитратының натрий боргидридiнiң тотықсыздануы арқылы коллоидты күмістің синтезі қарастырылды, реакция (5) теңдеуде көрсетілген.

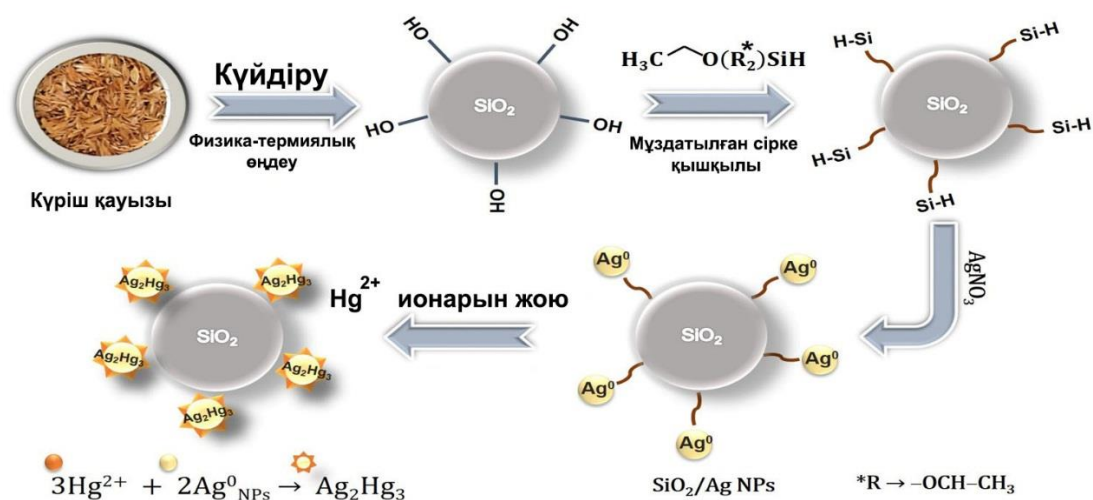


Бұл әдіс күміс нанобөлшектерiнiң адсорбциялық тиiмдiлiгiн төмендететiн тұрақтандырғышты пайдаланады. Сонымен қатар, бұл техниканың тағы бiр кемшiлiгi иондық күмісті азайту үшін де, түзілген күміс нанобөлшектерiн тұрақтандыру үшін де натрий боргидридiнiң көп мөлшерiн қажет етедi[9].

## 2 Зерттеу әдістемелері

### 2.1 Материалдар мен химикаттар

Триэтоксисилан, мұзды сірке қышқылы, күміс нитраты, сынап хлориді Sigma Aldrich-тен сатып алынды және қосымша тазартусыз қолданылды. Күріш кремнийді синтездеудің негізгі шикізаты ретінде физикалық және химиялық өңдеу әдістерімен қолданылды. Балқылдақ көлінде жиналған сынап нитратының ерітіндісі мен микробиологиялық үлгілер адсорбция тәжірибелерінде қолданылды



2 Сурет - Композициялық материалдарды дайындаудың эксперименттік процедурасының сызбалық иллюстрациясы [3].



## **2.2 Физикалық және химиялық өңдеу арқылы кремний синтезі**

Күріш қабығының үлгілері композицияны бөгде заттардан тазарту үшін алдын-ала сумен жуылды. Содан кейін шикізат зертханалық кептіру пешінде 90°C температурада 2 сағат бойы кептірілді (композициядағы судың толық булануы үшін). Барлық дайындалған үлгілер (50 г) Ақ күріш қабығының күлін (WRHA) алу үшін муфта пешінде (AAF сериясы, Карболит) 4 сағат бойы 600 °C температурада қыздырылды. Процесс аяқталғаннан кейін күріш қауызындағы барлық органикалық қосылыстар толығымен күйіп кетеді, нәтижесінде Ақ күріш қауызының күлі пайда болады. Содан кейін WRHA қатты кремнийді суда еритін натрий силикатына шығару үшін 100 мл 2 м NaOH 90°C температурада 2 сағат бойы үздіксіз қарқынды араластырумен араластырылды. Натрий силикатының суда еритін ерітіндісі ерімейтін қалдықтарды кетіру үшін вакуумдық сорғымен сүзілді. Сүзілгеннен кейін натрий силикатының суда еритін ерітіндісі (сүзінді) үздіксіз араластыра отырып, 30 минут бойы концентрацияланған HCl-мен реакция арқылы ерімейтін кремний қышқылына айналады.

## **2.3 Кремний үлгілерінің бетін күріш қауызынан кремнийдің гидридті топтарымен модификациялау**

Кремний оксидінің бір бөлігі (3 г) кері тоңазытқышпен жабдықталған түбі дөңгелек колбаға қосылды. Колбаны тұрақты температурасы бар (90°C) су моншасына салып, үздіксіз араластыра отырып модификатор ерітіндісін (0,4 мл триэтоксисилан (TES, Sigma Aldrich, 390143, 95%) 60 мл мұзды сірке қышқылына) қостылды. 2 сағат реакциядан кейін қоспасы бөлме температурасына дейін салқындатылып, сүзілді. Алынған қатты зат 90°C температурада кептірілді. алынған модификацияланған кремний үлгілері күміс нанобөлшектердің түзілуіне реакция жасау үшін қолданылды

## **2.4 Кремний бетінде Ag нанобөлшектерінің пайда болуы**

Кремний бетінде күміс нанобөлшектердің пайда болуы келесідей болды: модификацияланған кремнийдің 5 үлгісі (әрқайсысы 1,1 г) әр түрлі көлемдегі қоршаған орта температурасында күміс нитратының Сулы ерітіндісіне (10 ммоль·л<sup>-1</sup>) батырылды (5.5, 11, 22, 33, 44 мл) күміс нитраты; барлық эксперименттер күміс нитратының жарықта ыдырауына жол бермеу үшін жарықтан қорғалған жағдайлар. Күміс нанобөлшектері кремний бетінде кремнийдің гидридті топтарымен реакция нәтижесінде күміс иондарын нөлдік валенттілік күйіне химиялық төмендету арқылы кремний бетінде түзіледі (1-

кесте). Алынған үлгілер үстел пешінде 105°C температурада 12 сағат бойы сүзіліп, кептірілді.

## **2.5 Сынапты жою бойынша тәжірибелер**

Кремний бетіне қолданылатын күміс нанобөлшектері сынап хлоридімен ( $\text{HgCl}_2$ ) реакцияларда сыналды, әр эксперимент үшін 0,1 г құрамында күміс бар кремний конустық колбаға салынып, 10 мл  $\text{HgCl}_2$  ерітіндісі қосылды (Sigma Aldrich, M6529,  $\geq 99.5\%$ ) (100 мг/л). Қоспа қоршаған орта температурасында 1,5 сағат бойы үздіксіз араластырылды. Реакциядан кейін қоспасы центрифугаланған және сынап құрамы үшін ерітінді талданған. Құрамында сынап бар нақты ерітінділер Балқылдақ көлінен алынды және бастапқы концентрациясы 14836,6 нг/л болды. Ерітіндідегі қалдық сынап PYRO-915+ пиролизері бар RA-915M сынап анализаторымен талданды.

## **3 Зерттеу нәтижелері**

### **3.1 Материалдың сипаттамасы**

#### **3.1.1. Порометрия**

Бастапқы және TES модификацияланған кремнеземнің текстуралық қасиеттерін сипаттау үшін  $\text{N}_2$  адсорбциялық-десорбциялық өлшеу жүргізілді. Кремний нанобөлшектері күріш қабығын (RH) термиялық өңдеу, содан кейін кремний диоксидін күріш қауызының (RNA) күлінен бөлінгеннен кейінгі RNA-Si және (RNA-Si/His) силанмен әрекеттескеннен кейін және күміспен модификациялау арқылы алынған нитрит RNA-Si/HSi/Ag нанокөміртерін B<sub>2</sub>H және BET әдісімен бетінің меншікті ауданын, кеуек диаметрлерін және жалпы кеуек көлемін есептеу үшін пайдаланылды. 1-кестеде үлгі төмен температурадағы азоттың адсорбциясы деректері көрсетілген.

## 1 Кесте - BET және ВЈН нәтижелері

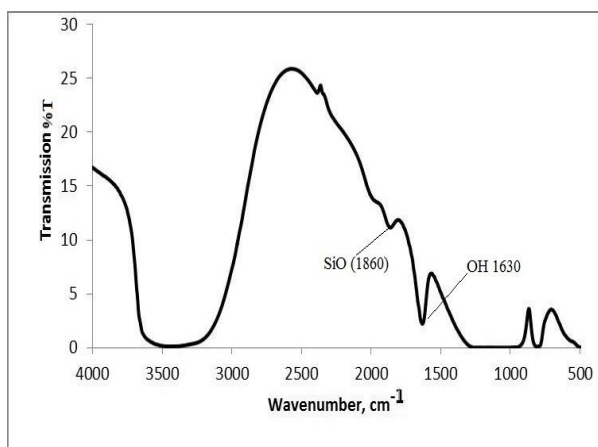
Үлгі	Бетінің ауданы., m <sup>2</sup> /g (BET)	Бетінің ауданы., m <sup>2</sup> /g (ВЈН)	Кеуектілік ауданы, cm <sup>3</sup> /g (ВЈН)	Кеуектілік диаметрі, nm (ВЈН)
RHA-Si	980	418	1,086	3.055
RHA-Si/HSi	285	166	0,895	4.723
RHA-Si/HSi/Ag	310	160	0,863	5.072

1-кестеден RHA-Si/HSi және RHA-Si/HSi/Ag үлгілерінің бастапқы RHA-Si үлгісіне (418 м<sup>2</sup>/г) қарағанда кремнеземнің бетін ішінара жабатын силанның үлгіні өзгертуіне байланысты меншікті бетінің ауданы (166, 160 м<sup>2</sup>/г) төмен екендігі шығады. Бұл бастапқы кремнеземмен (1,086см<sup>3</sup>/г) салыстырғанда модификацияланған үлгілердің кеуек көлемінің (0,895, 0,863 см<sup>3</sup>/г) төмендеуімен расталады.

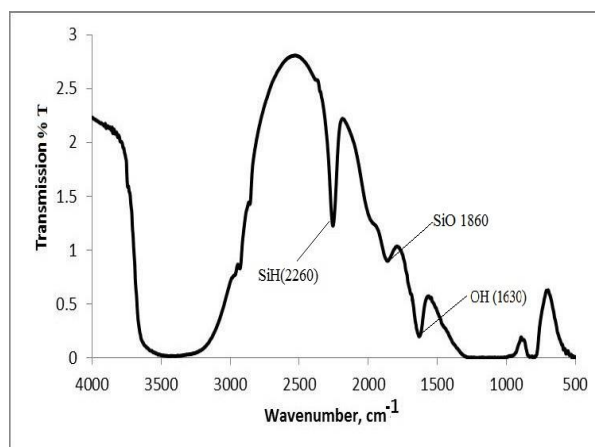
### 3.1.2 FTIR нәтижелері

(a) модификацияланбаған кремнеземнің, (b) TES-модифицирленген кремнеземнің және күміспен безендірілген кремний тотығының FT-IR спектрлері 3-суретте көрсетілген. Кремний диоксиді бөлшектерінің бетіне бекітілген кремний диоксиді топтары әлсіз қалпына келтіретін қасиеттерге ие. (5) теңдеуіне сәйкес күміс катионын қалпына келтіру арқылы «химиялық таза» нөлдік валентті күмісті алу үшін жеткілікті.

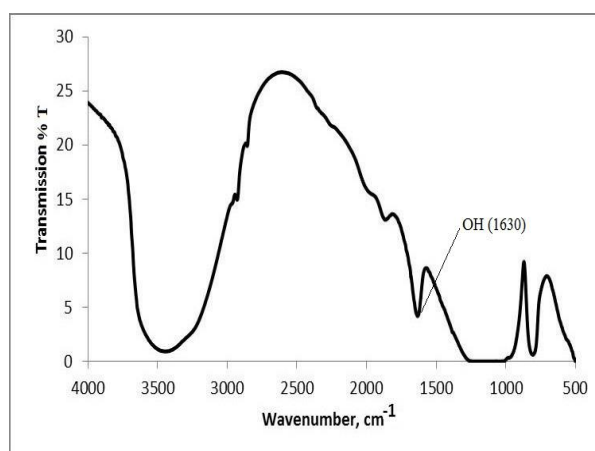




(a)



(б)



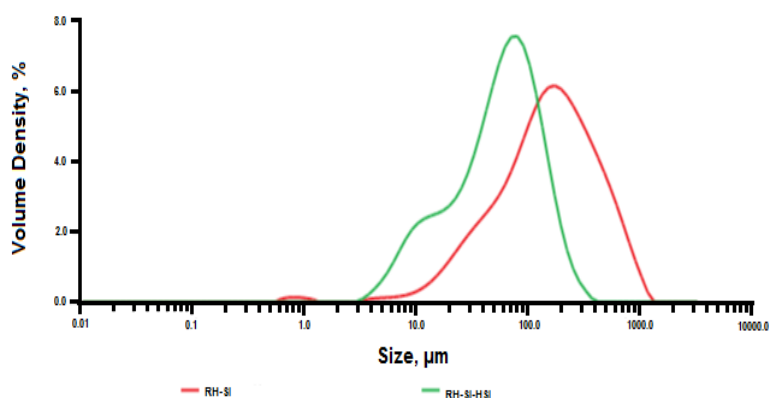
(c)

3 Сурет - FTIR спектрлері күріш қабығынан алынған кремний диоксиді (a), TES модификациясынан кейін (б) және күміс нанобөлшектері түзілгеннен кейін (c)

Кремний диоксидінің ИҚ спектрлерінде Si-O-ның созылу тербеліс жолақтарын 1860 см-1-де байқауға болады (3a-сурет). Кремний диоксиді триэтоксисиланмен модификацияланғаннан кейін интенсивті спектрлер 2260 см-1 жұтылу максимумы бар қарқынды жолақты қамтыды. Бұл жолақ беттік химиялық қосылыстардағы Si-H байланысының созылу тербелістеріне сәйкес келеді (3б-сурет). 3300–3800 см-1 кең жұту жолағы беткі қабатта адсорбцияланған су мен бұзылған  $\equiv$  SiOH топтарының бар екендігінің дәлелі болып табылады. Модификацияланған кремнезем күміс нитратының ерітіндісімен байланыста болғаннан кейін кремний тотығы матрицаларының беткі қабатында күміс нанобөлшектері азайған (Сурет 3c).

### 3.1.3 Бастапқы және силианмен модификацияланған кремнеземдік сынамалардың бөлшектердің мөлшері бойынша таралуы

Кремний диоксидінің бастапқы және модификацияланған үлгілерінің бөлшектер өлшемі бойынша таралуы Mastersizer (Malvern) аспабында талданды. 4-суретте RHA және силианмен модификацияланған RHA-Si/HSi үлгісінің бастапқы кремний диоксиді мөлшері бойынша бөлшектердің салыстырмалы таралуы көрсетілген.



4 Сурет - RHA-Si және RHA-Si/HSi үлгілерінің бөлшектердің мөлшерінің таралуы

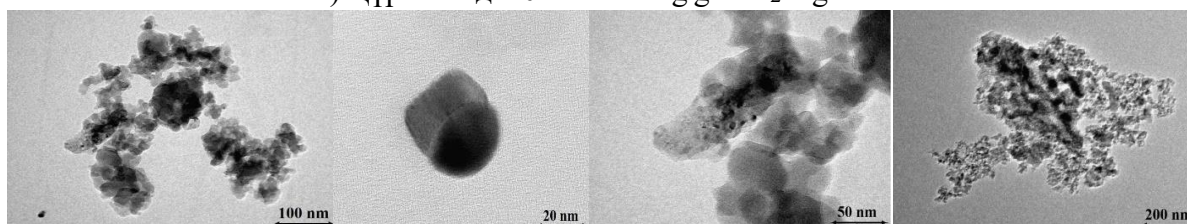
Алынған мәліметтерден шығатыны, бастапқы үлгіде бөлшек өлшемінің шыңы 60-тан 1000 мкм-ге дейінгі диапазонда, бөлшектердің аз мөлшері 0,5-тен 1,5 мкм-ге дейін болады. Дегенмен, бастапқы үлгіні силианмен өзгерткен кезде, бөлшектердің өлшемі максимум 300 мкм-ге дейін азайған, ең үлкен бөлшектердің мөлшері 2-ден 20 мкм-ге дейін және 30-дан 300 мкм-ге дейін өзгерді. Бұл өзгерістер модификация әдісіне байланысты болды, атап айтқанда, мұзды сірке қышқылын қолдану арқылы жоғары температурада бастапқы үлгіні модификациялау процесі, сайып келгенде, кремний диоксиді бөлшектерінің ыдырауына және силианмен модификациялау кезінде бөлшектердің өлшемін тұрақтандыруға әкелді.

### 3.1.4 Трансмиссиялық электронды микроскоп нәтижелері

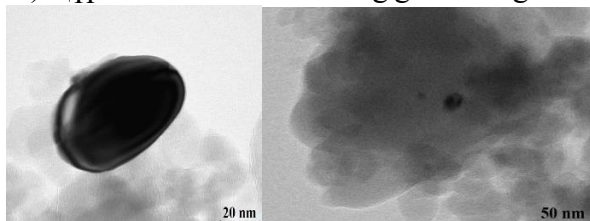
ТЕМ күміс нанобөлшектерінің мөлшері мен морфологиясына концентрацияның әсері туралы қосымша түсінік беру үшін пайдаланылды. 4-суретте барлық түзілген нанобөлшектердің әртүрлі өлшемдері бар сфералық пішінге жақын екендігі көрсетілген. Сондай-ақ, суреттерден бөлшектердің бір-

бірімен агрегацияланбағанын, бірақ кремнеземнің бетіне жайылғанын көруге болады. Себебі, Ag NPs соңғы компоненттің жоғары реактивті қасиеттеріне байланысты кремний гидридті топтары бар жерлерде ғана пайда болады. Сонымен қатар, SiH топтарының беттік тығыздығы аз, бұл сонымен бірге агрегацияны болдырмайды және түзілген нанобөлшектердің тұрақтылығы сусымалы масштабтағы күміспен салыстырғанда алынған материалдың бетінің жоғарылауына әкеледі.

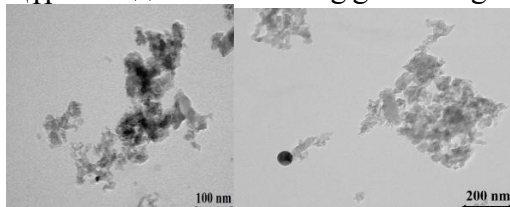
а) Құрамында 0.2 mmol Ag/g SiO<sub>2</sub> Ag NPs



а) Құрамында 0.3 mmol Ag/g SiO<sub>2</sub> Ag NPs



а) Құрамында 0.4 mmol Ag/g SiO<sub>2</sub> Ag NPs



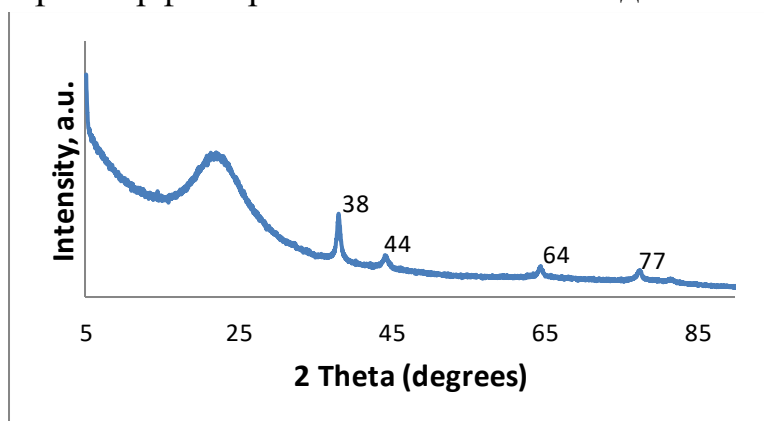
5 Сурет - Өртүрлі реакция уақыттары негізінде синтезделген күміс нанобөлшектерінің TEM суреттері

TEM кескінінен (5-сурет) көрініп тұрғандай, күміс нанобөлшектері кремний диоксиді бетінде тұндырылғаннан кейін үлгілердің морфологиясы өзгереді, өйткені бетінде нөлдік валентті күміс агрегаттары пайда болады.

### 3.1.5 XRD нәтижелері

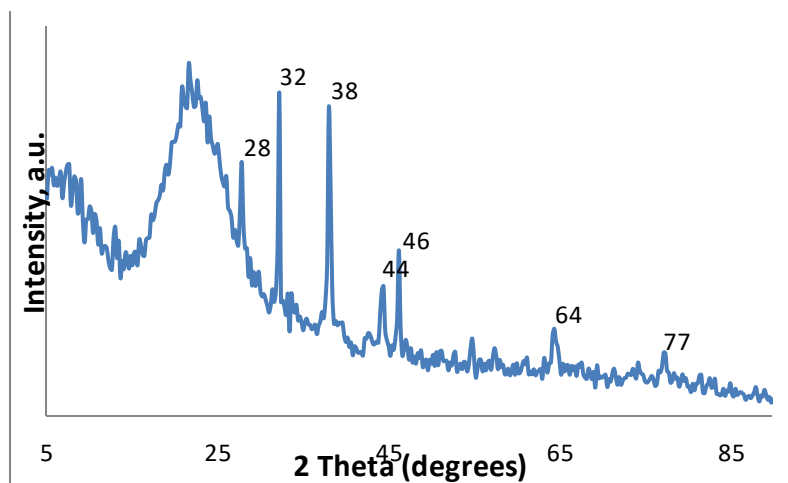
Құрамы 0,3 ммоль/г құрайтын күміс нанобөлшектері (AgNPs) бар AgNPs/SiO<sub>2</sub> нанокөмірлік спецификациясын талдау. 6-сурет көрсеткендей, үлгінің XRD үлгілерінде сәйкесінше 38°, 44°, 46°, 64° және 77° 2θ төрт негізгі шыңы бар. Берілген шыңдардың болуы бетке бағытталған текше кристалдық

құрылымы бар күміс нанобөлшектерінің сәтті түзілуін растайды.  $21^\circ$   $2\theta$  максимумы бар бұл аморфты кремнеземге сәйкес келеді.



6 Сурет - Синтезделген кремнеземді субстраттағы күміс нанобөлшектері үшін рентгендік дифракция үлгілері  $0,3$  ммоль  $\text{Ag/g}$   $\text{SiO}_2$  күміс концентрациясында

Сынаптың өзара әрекеттесуінен кейінгі  $\text{AgNPs}@SiO_2$  нанокөмір (0,3 ммоль/г) XRD спектрлері 7-суретте көрсетілген. Үлгі  $28^\circ$ ,  $32^\circ$ ,  $38^\circ$ ,  $44^\circ$ ,  $46^\circ$ ,  $64^\circ$  және жеті негізгі шыңды көрсетті. Каломельге сәйкес  $77^\circ$   $2\theta$  ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ), мошелландсбергит ( $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ ) және күміс. Күміс шыңдары бастапқы үлгіге қарағанда әлдеқайда төмен қарқындылыққа ие. Бұл нәтижелер  $\text{AgNPs}$  тотығуын,  $\text{Hg}_2$  тотықсыздануын және ақырында амальгаманың ( $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ ) түзілуін растайды. Бетінде  $\text{Hg}^{1+}$  бар, бұл  $\text{Hg}^{2+}$  біртіндеп азаюын көрсетеді.



7 Сурет - Синтезделген кремнеземді субстраттағы күміс нанобөлшектері үшін рентгендік дифракция үлгілеріСынаптың әрекеттесуінен кейінгі күмістің  $0,3$  ммоль  $\text{Ag/g}$   $\text{SiO}_2$  концентрациясы



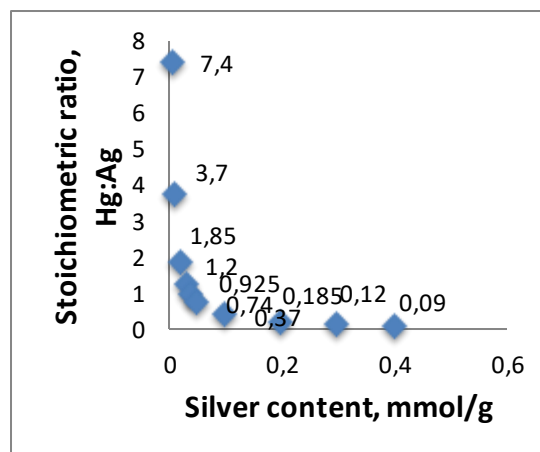
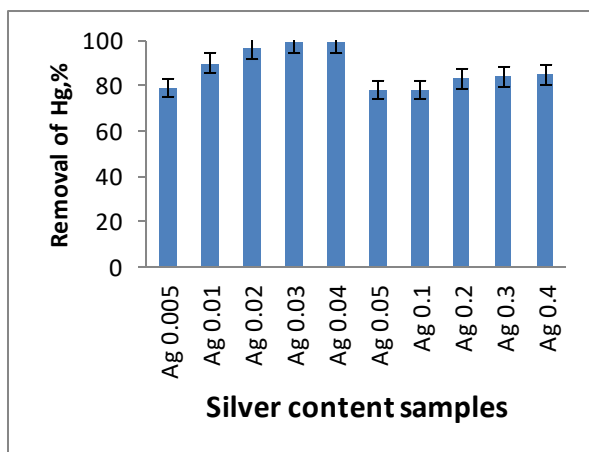
## 3.2 Сынапты жою бойынша тәжірибелер

### 3.2.1 Синтетикалық ерітінді

Кремний диоксиді тірегінде иммобилизацияланған өндірілген күміс нанобөлшектері сулы ерітіндіден сынап (II) иондарын жою бойынша сыналған және Hg<sup>2+</sup> пен Ag<sup>0</sup>-ге есептелген стехиометриялық қатынасы (2-кесте).

2 Кесте - Су ерітіндісінен Hg<sup>2+</sup> шығару

№	Үлгі сипаттамасы	HgII мен Ag <sup>0</sup> стехиометриялық қатынасы	Сорбциядан кейінгі судағы Hg <sup>2+</sup> концентрациясы нг/л	Hg жою (%)
1	0,005 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub>	7.4:1	21014.8	79
2	0,01 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub>	3,7:1	9741.3	90
3	0,02 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub>	1,85:1	2927.9	97
4	0,03 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub>	1.2:1	376.6	99.6
5	0,04 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub>	0,925:1	797,6	99.1
6	0,05 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub>	0,74:1	21431.5	78
7	0,1 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub>	0,37:1	20431.	78
8	0,2 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub>	0,185:1	17156.3	83
9	0,3 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub>	0,12:1	15557.3	84
10	0,4 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub>	0,09:1	14650.9	85



7 Сурет - Сорбциядан кейін модульдік ерітіндіде Hg<sup>2+</sup> шығару (сол жақта) және сынапты сіңіру реакциясында Hg:Ag стехиометриялық қатынасы (оң жақта)

### 3.2.2 Көл суы

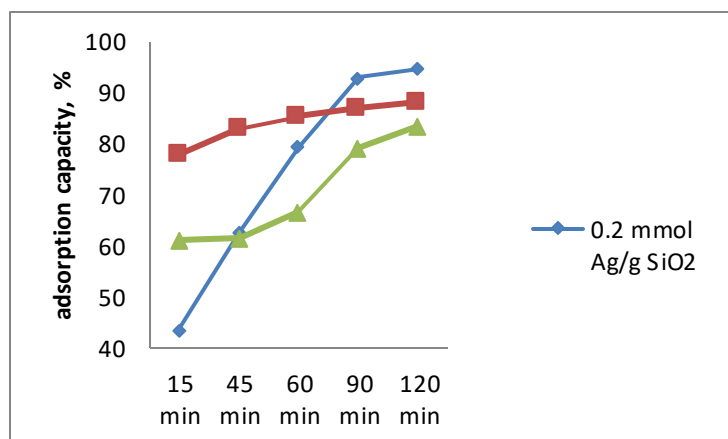
3 – кестеде Былқылдақ көлінен әкелінген сынаппен ластанған суды тазарту бойынша тәжіірбелер көрсетілген.

3 Кесте - Күміс нанобөлшектеріне қатысты берілген қалдық сынап концентрациясы және адсорбция жылдамдығы.

№	Үлгілер және уақытқа байланысы	Шоғырлану сорбциядан кейінгі судағы сынаптың мөлшері, нг/л	Сынапты жою (%)
1	0,2 ммоль Ag/g SiO <sub>2</sub> , 15 мин	8354.2	43.7
2	0,2 ммоль Ag/g SiO <sub>2</sub> , 30 мин	5553.6	62.6
3	0,2 ммоль Ag/g SiO <sub>2</sub> , 60 мин	3059.3	79.4
4	0,2 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub> , 90 мин	1037.6	93
5	0,2 ммоль Ag/g SiO <sub>2</sub> , 120 мин	766,0	94.8
6	0,3 ммоль Ag/g SiO <sub>2</sub> , 15 мин	3292.1	77.8
7	0,3 ммоль Ag/g SiO <sub>2</sub> , 30 мин	2525.5	83
8	0,3 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub> , 60 мин	2167.2	85.4
9	0,3 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub> , 90 мин	1921.3	87
10	0,3 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub> , 120 мин	1760.7	88.1

3 – кесте жалғасы

11	0,4 ммоль Ag/g SiO <sub>2</sub> , 15 мин	5775.1	61
12	0,4 ммоль Ag/g SiO <sub>2</sub> , 30 мин	5704.6	61.5
13	0,4 ммоль Ag/g SiO <sub>2</sub> , 60 мин	4935.9	66.7
14	0,4 ммоль Ag/g SiO <sub>2</sub> , 90 мин	3074.5	79.3
15	0,4 ммоль Ag/г SiO <sub>2</sub> , 120 мин	2441.1	83.5



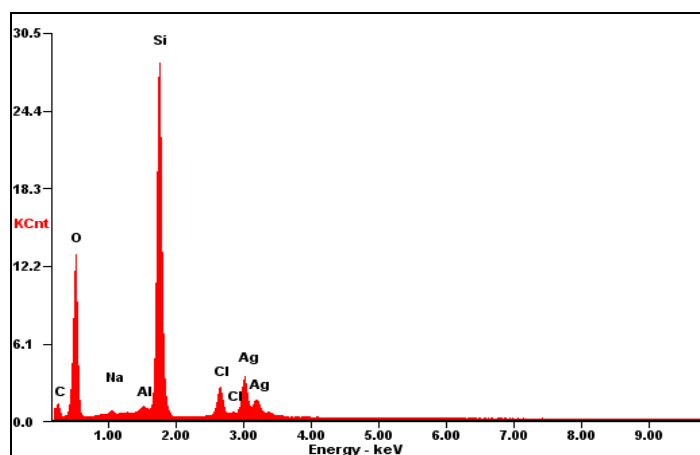
8 Сурет - Нақты су үлгілерінен Hg жою

### 3.2.3 EDX талдауы

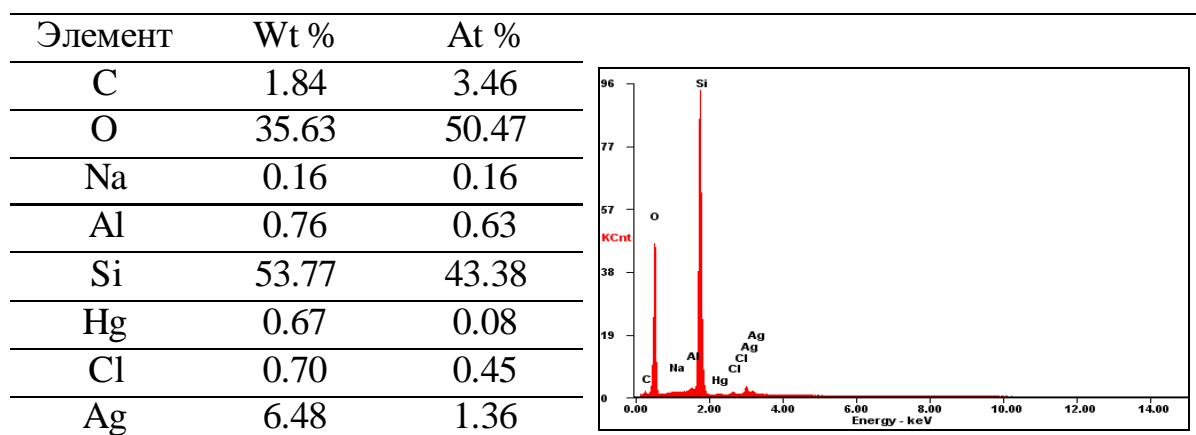
EDX талдауы (4-кесте) кремнеземнің бетінде нөлдік валентті күмістің болуын растайды. Күмістің атомдық молшері 4.87 % көреміз.

4 Кесте - Кремний тотығы бетіндегі нөлдік валентті күмістің энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектрлік микроанализінің нәтижелері.

Элемент	Wt %	At %
C	3.02	6.42
O	29.20	46,60
Na	0,56	0,62
Al	0,90	0,85
Si	40,69	36,99
Cl	5.06	3.64
Ag	20.57	4.87



5 Кесте - Hg<sup>2+</sup> әрекеттескенен кейінгі күміспен тотыққан кремнеземнің энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектрлік микроанализінің нәтижелері.



4 және 5 кестелерді салыстырып қарайтын болсақ күмістің атомдық мөлшері 4.87%-тен 1.36%-ке дейін азайғанын көреміз. Бұл дегеніміз сынап иондарының нөлдік валентті күміспен әрекеттесуін дәлелдейді.

## ҚОРЫТЫНДЫ

Биологиялық көздерден алынған кремний диоксиді КҚ-нан синтезделді және құрамында 0,1, 0,2, 0,3 және 0,4 ммоль/г SiO<sub>2</sub> бар күміс нанокөмірлерді қалыптастыру үшін субстрат ретінде пайдаланылды. Нәтижесінде AgNPs@SiO<sub>2</sub> нанокөмірлері адсорбциялық және күміс–сынап және хлор-сынап реакцияларына жақсы комбинацияланатынын көрсетті.

## ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

- 1 Кумар А, Сенгупта Б, Дасгупта Д, Мандал Т, Датта С. Ауыл шаруашылығы қалдықтарын қайта өңдеу және қайта пайдаланудың экономикалық әдісін зерттеу үшін күріш қабығы күлінен қосылған құн өнімдерін қалпына келтіру. *Environmental Science and Bio/Technology* шолулары 2016; 15: 47-65. doi: 10.1007/s11157-015-9388-0
- 2 Ebaid RA, El-Refaei IS. Күріш алқаптарында өнімділік пен суды пайдалану тиімділігін арттыру үшін күріш қабығын органикалық тыңайтқыш ретінде пайдалану. жылы: 8-ші Африка дақылдары ғылыми қоғамының конференциясы; Эль-Миниа, Египет; 2007. 1923-1928 беттер.
- 3 Хегази ХА. Ауыл шаруашылығы және өнеркәсіп қалдықтарын адсорбент ретінде пайдалана отырып, ағынды сулардан ауыр металдарды жою. *HBRC журналы* 2013; 9 (3): 276-282. doi: 10.1016/j.hbrcj.2013.08.004
- 4 А.В.Коробейнык, В.Ж. Инглезакис, В.Япиев, «Балқылдақ көлінің суындағы сынаптың жалпы құрамын бағалау-Балқылдақ суындағы жалпы сынаптың мазмұнын бағалау», ИОР конф. Сер. Жер ортасы. Ғылым., 2018,167, 012006.
- 5 В.Х.Шредер, Дж.Мюнте, О.Линдквист, «Қоршаған ортаның су, ауа және топырақ бөліктері арасындағы сынаптың айналуы», *Су. Ауа. Топырақтың ластануы.*, 1989,48, 337-347
- 6 Q. Ванг, Д.Ким, Д.Д. Дионисиу, Г.А. Сориал, Д.Тимберлейк, «Су жүйелеріндегі сынаптың ластануының көздері және ремедиациясы - Әдебиетке шолу»,*Қоршаған орта. Ластану.*, 2004, 131, 323-336
- 7 Н.Наббу, М.Бельхахими, М.Бумелик, Т.Мерзуги, D. Lahcene, Y. Narek, AA Zogras, M. Jeguirim, «Табиғи саз (каолинит) көмегімен жер асты суларынан фторидтерді жою және адсорбция жағдайларын қысқарту»,*Comptes Rendus Chim.*, 2019,22, 105-112.
- 8 МАА Ganzagh, M. Yousefpour, Z. Taherian, “Ag көмегімен судан сынапты (II) алу нанокеукті кремний диоксиді”, *Дж.Хим. Биол.*, 2016,9, 127-142.
- 9 М.Кулибали, Д.Бамба, Н.А.Яо, Э.Г.Зоро, М.Эль Рази, «Әртүрлі матрицалардағы сынаптың түрленуі мен реактивтілігінің кейбір аспектілері»,*Comptes Rendus Chim.*, 2016,19, 832-840