

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К.И. Сатпаева

Горно-Металлургический институт имени О.А Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»



Мулдаш Диас Рустемұлы

«Получение сорбентов для очистки воды и исследование их свойств»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Образовательная программа:

7M07103 – «Материаловедение и технология новых материалов»

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-Металлургический институт имени О.А. Байконурова

УДК 66.097 На правах рукописи

Мулдаш Диас Рустемұлы

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации: «Получение сорбентов для очистки воды и
исследование их свойств»

Направление подготовки: 7М07103

Научный руководитель

Доктор Ph.D., ассоц. профессор

Кудайбергенов К.К.

« 5 » июня 2025 г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

Рецензент

Доктор Ph.D., ассоц. профессор

Досжанов Е.О.

« 28 » мая 2025 г.

Нормоконтроль

магистр технических наук

Етиш Т.Е.

« 02 » 06 20__ г.

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Кандидат технических наук,

ассоц. профессор

Заведующий кафедрой «МНиИФ»,

Какимов У.К.

« 05 » 06 2025 г.

Алматы 2025

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный
исследовательский технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-Металлургический институт имени О.А. Байконурова

Кафедра «Материаловедение, нанотехнологии и инженерная физика»

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«МНИИФ»

кандидат технических наук

 Какимов У.К.

« 05 » 06 2025 г.

ЗАДАНИЕ

На выполнение магистерской диссертации

Магистранту Мулдаш Диасу Рустемұлы

Тема: Получение сорбентов для очистки воды и исследование их свойств

Утверждена приказом _____ № 548-III от
« 04 » 12 2023 г.

Срок сдачи магистерской диссертации: 12.05.2025

Исходные данные к магистерской диссертации: синтезировать композитный материал на основе активированного угля и углеродных нанотрубок (УНТ) с высокой сорбционной способностью. Исследовать структурно-морфологические свойства полученного композита.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) Провести обзор актуальной научной литературы по вопросам синтеза активированного угля, углеродных нанотрубок и их композитов.
- б) Синтезировать активированный уголь из доступного органического сырья, модифицировать его углеродными нанотрубками с получением композитного адсорбента.
- в) Оценить сорбционную способность композита по отношению к нефтепродуктам с применением стандартизированных методик, включая тест ASTM F726-17.

Рекомендуемая основная литература:

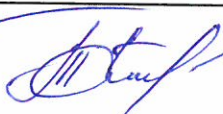
- 1) Yang S. T., Chang Y., Wang H., Liu G., Chen S., Wang Y., Cao A., Liu Y., Wang H. Adsorption of selected aromatic compounds on activated carbon and carbon nanotubes.
- 2) Muniandy L., Adam F., Mohamed A. R., Ng E.-P. The synthesis and characterization of high surface area microporous activated carbon from oil palm shell. Microporous and Mesoporous Materials. 2014. Vol. 197. P. 316–324.

ГРАФИК подготовки магистерской диссертации

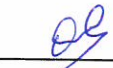
Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки представления научному руководителю	Примечание
Анализ научной литературы по теме исследования	сентябрь 2023 г. – март 2024 г.	
Синтез активированного угля из органического сырья термохимическим методом	апрель 2024г. – октябрь 2024 г.	
Получение композита на основе активированного угля и углеродных нанотрубок	ноябрь 2024 г. – март 2025г.	
Исследование сорбционной активности композита, обработка и анализ экспериментальных данных	апрель 2025 г. – май 2025 г.	

Подписи

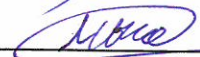
консультантов и нормоконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименования разделов	Консультанты, И.О.Ф (уч.степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	Т.Е.Етиш, магистр технических наук	02.06.2025	

Научный руководитель

 Кудайбергенов К.К.

Задание принял к исполнению магистрант

 Мулдаш Д.Р.

Дата

« 5 » июня 2025

АННОТАЦИЯ

Настоящая диссертационная работа посвящена разработке и исследованию композитных сорбентов на основе активированного угля, полученного из сельскохозяйственных отходов (рисовой шелухи), и многостенных углеродных нанотрубок для эффективного удаления нефтяных загрязнений из водных сред. Актуальность исследования обусловлена повышенной частотой аварийных разливов нефти и ограничениями традиционных методов очистки (механических, диспергирующих и биологических), неспособных обеспечить высокую селективность и регенерируемость сорбента.

Цель работы – разработка технологии синтеза и комплексная характеристика АУ/УНТ-композитов с целью повышения сорбционной ёмкости к углеводородам и обеспечения возможности многократного восстановления свойств материала.

В работе поставлены следующие задачи:

1. Синтез активированного угля из рисовой шелухи методом карбонизации и последующей химической активации KHSO_3 и KOH с учётом оптимизации текстуры пор и поверхностного состава.

2. Получение композитов АУ/УНТ путём ультразвуковой дисперсии нанотрубок в полимерных или органических средах, смешивания с АУ-прекурсором и высокотемпературного отжига для формирования иерархической пористой структуры.

3. Исследование адсорбционных свойств полученных сорбентов по модельным нефтяным загрязнениям (толуол, алифатические углеводороды).

4. Оценка регенерируемости композитов при не менее чем пяти циклах сорбция-десорбция и анализ экономической и экологической целесообразности производства на биосырьевой основе.

АҢДАТПА

Бұл диссертациялық жұмыс ауылшаруашылық қалдықтарынан (күріш қабығынан) алынған белсендірілген көмір және көп қабатты көміртекті нанотрубкалар негізіндегі композитті сорбенттерді әзірлеу және зерттеуге арналған, олардың су орталарынан мұнай ластағыштарын тиімді жоюға бағытталған. Зерттеудің өзектілігі мұнай төгінділерінің жиі болуы мен дәстүрлі тазалау әдістерінің (механикалық, диспергирлеуші және биологиялық) шектеулерімен түсіндіріледі, себебі олар жоғары селективтілік пен сорбенттің қайта өңделуін қамтамасыз ете алмайды. Жұмыстың мақсаты – көмірсутектерге сорбциялық сыйымдылықты арттыру және материалдың қасиеттерін бірнеше рет қалпына келтіруге мүмкіндік беру мақсатында белсендірілген көмір/көміртекті нанотрубкалар (БК/КНТ) композиттерін синтездеу технологиясын әзірлеу және кешенді сипаттау.

Жұмыста келесі міндеттер қойылды:

1. Күріш қабығынан карбонизация және KHSO_3 мен KOH көмегімен химиялық белсендіру әдісі арқылы белсендірілген көмірді синтездеу, оның құрылымының текстурасы мен бетін оңтайландыру.
2. Нанотрубкаларды полимерлік немесе органикалық ортада ультрадыбыстық дисперсиялау, оларды БК прекурсорымен араластыру және жоғары температурада annealing жүргізу арқылы иерархиялық көпқабатты құрылымды композиттер алу.
3. Алынған сорбенттердің модельдік мұнай ластағыштарына (толуол, алифаттық көмірсутектер) қатысты адсорбциялық қасиеттерін зерттеу.
4. Сорбция-десорбцияның кемінде бес циклінде композиттердің қайта өңделу қабілетін бағалау және биошикізат негізіндегі өндірістің экономикалық және экологиялық тиімділігін талдау.

ABSTRACT

This dissertation is devoted to the development and investigation of composite sorbents based on activated carbon derived from agricultural waste (rice husk) and multi-walled carbon nanotubes for the efficient removal of oil pollutants from aqueous environments. The relevance of this research is driven by the increasing frequency of accidental oil spills and the limitations of conventional remediation methods (mechanical, dispersive, and biological), which fail to provide high selectivity and sorbent regenerability. The objective of this work is to develop a synthesis technology and perform a comprehensive characterization of activated carbon/carbon nanotube (AC/CNT) composites aimed at enhancing sorption capacity toward hydrocarbons and enabling multiple regeneration cycles of the material.

The following tasks were set:

1. Synthesis of activated carbon from rice husk by carbonization and subsequent chemical activation with KHCO_3 and KOH , optimizing pore texture and surface composition.
2. Preparation of AC/CNT composites via ultrasonic dispersion of nanotubes in polymeric or organic media, mixing with the AC precursor, and high-temperature annealing to form a hierarchical porous structure.
3. Investigation of the adsorption properties of the obtained sorbents using model oil pollutants (toluene, aliphatic hydrocarbons).
4. Evaluation of composite regenerability over at least five sorption-desorption cycles and analysis of the economic and environmental feasibility of bio-based production.

СОДЕРЖАНИЕ

АННОТАЦИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	12
Роль сорбентов на основе углерода	12
Цели и задачи работы	13
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	15
1.1 Сорбционные методы очистки воды: современное состояние	15
1.2 Активированный уголь как перспективный сорбент	16
1.3 Комбинирование АУ с наноматериалами: роль углеродных нанотрубок	18
1.4 Функционализация и модификация углеродных нанотрубок для повышения сорбционной способности	19
1.5 Биосырьё для производства активированного угля и экологический аспект	20
1.6 Композитные сорбенты: активированный уголь, нанотрубки и полимерные матрицы	22
1.7 Методики оценки сорбционной способности и регенерации материалов	22
1.7.1 Кинетические модели	23
1.7.2 Изотермы адсорбции	23
1.7.3 Оценка регенерации	23
1.8 Сравнение эффективности различных сорбентов при удалении нефтяных загрязнителей	25
1.9 Применение сорбентов в реальных условиях: от лаборатории к практике	26
1.10 Заключение к литературному обзору	27
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	29
2.1 Активация и карбонизация рисовой шелухи	29
2.1.1 Подготовка исходного сырья	29
2.1.2 Карбонизация	29
2.2 Приготовление композита АУ + УНТ	32
2.2.1 Подготовка углеродных нанотрубок	32
2.2.2 Импрегнация активированного угля	32
2.2.3 Удаление растворителя и окончательная сушка	33
2.3 Подготовка модельного нефтезагрязнённого раствора	33
2.4 Проведение сорбционного эксперимента	34
2.5 Разделение фаз и отбор проб	34
2.6 Анализ остаточной концентрации нефти	34
2.7 Регенерация сорбента	35
2.8 Контроль качества и повторяемость экспериментов	35
2.9 Безопасность и экология	35
3. Экспериментальная часть	36
3.1 Исходные материалы и их подготовка	36

3.2 Морфологические особенности и характеристики композита	37
3.3 Нефтеместимость и водопоглощение	39
3.4 Плавучесть и устойчивость сорбента	40
3.5 Сравнение с другими природными сорбентами	41
3.6 Стандартизированный тест сорбции нефти с поверхности воды	42
3.7 Влияние температуры сорбента на эффективность сорбции	43
3.8 Влияние температуры на регенерацию сорбента	44
3.9 Элементный состав композита КРШ/УНТ	45
3.10 ИК-спектроскопия: подтверждение химических изменений	46
3.11 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ): морфология композита	48
3.12 Оптические изображения композита	48
3.13 Изучение смачиваемости поверхности: контактный угол	49
3.14 Оценка механической прочности композита	49
4.15 Промежуточные выводы по экспериментальной части	50
<u>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</u>	52

ВВЕДЕНИЕ

Нефтяные загрязнения водных ресурсов представляют собой одну из наиболее серьёзных экологических проблем современности, приводя к тяжёлым последствиям для флоры, фауны и здоровья человека [1]. Источниками попадания углеводородов в акватории являются аварии на танкерах, утечки при добыче и транспортировке нефти, а также сбросы сточных вод с нефтепродуктами от автозаправочных станций и промышленных предприятий. Только за 2010-2019 гг. объём аварийных утечек нефти с морских танкеров составил более 164 000 т, причём в среднем ежегодно фиксируется свыше 60 инцидентов с разливами более 7 т [4]. Даже малые разливы (несколько тонн) приводят к образованию плёнки на водной поверхности, нарушающей газообмен и фотосинтез водорослей, в то время как тяжёлые фракции нефти оседают в прибрежных отложениях и могут сохраняться там до 30 лет, отравляя донную фауну и становясь источником вторичной контаминации [3].

Традиционные методы очистки (механическая скиммеризация, применение диспергаторов, биологическая деструкция) либо малоприменимы в пресных водоёмах, либо требуют длительного времени и высокой стоимости реагентов. В ряде случаев использование химических реагентов приводит к дополнительному загрязнению, а биоремедиация ограничена температурными и сезонными факторами. В этой связи сорбционные технологии, основанные на захвате нефтяных компонентов на поверхности адсорбентов, приобретают всё большую значимость. Эффективный сорбент должен обеспечивать высокую селективность к углеводородам, большую адсорбционную ёмкость и возможность многократного восстановления без существенной потери свойств.

Роль сорбентов на основе углерода

Углеродные сорбенты занимают лидирующие позиции среди материалов для очистки воды от органических загрязнений благодаря сочетанию высокой удельной поверхности (500-3000 м²/г), развитой пористости и химической стабильности [6], [12]. Активированный уголь (АУ), получаемый путём карбонизации и последующей активации природных или промышленных предшественников, остаётся классическим решением начиная с первых промышленных установок начала XX века [11]. АУ способен удалять до 95 % нефтяных компонентов из водных растворов при простой пропускной установке и регенерации растворением или термической десорбцией. Основные параметры, определяющие эффективность АУ, — это объём микропор (<2 нм), отвечающих за ёмкость, и наличие мезо- (2-50 нм) и макропор (>50 нм) для обеспечения скоростного переноса молекул к активным центрам [12]. Наряду с АУ углеродные наноматериалы — графен, углеродные нанотрубки (УНТ) и «луковичный» уголь — демонстрируют дополнительные преимущества.

Графен и восстановленный графен-оксид (rGO) обладают высокой проводимостью и специфической площадью до $2630 \text{ м}^2/\text{г}$ в теории, но склонны к агрегации слоёв, что требует введения пространительных разделителей или порообразующих агентов [6].

УНТ характеризуются гидрофобностью и π - π -взаимодействием с ароматическими углеводородами, что обеспечивает коэффициенты удаления нефти до 99,9 % и высокую скорость сорбции [9]. Практическая удельная ёмкость адсорбции у НТВ составляет 200-300 мг нефти на 1 г сорбента, при этом материал сохраняет устойчивость на протяжении нескольких циклов регенерации [5].

Onion-like carbon (OLC) в виде концентрических графитовых слоёв добавляет механическую прочность и улучшает перенос заряда, однако требует сложной технологии синтеза из нанодаймонта [6].

Композиты АУ/УНТ объединяют лучшие свойства обоих компонентов, обеспечивая синергетический эффект: микropоры АУ дают большую ёмкость, а УНТ ускоряют транспорт и усиливают гидрофобное взаимодействие с углеводородной фазой. Согласно данным последних исследований, добавление 5-10 мас.% УНТ в АУ повышает адсорбционную ёмкость на 20-40 % и сокращает время достижения равновесия в 1,5-2 раза [5].

Цели и задачи работы

Целью настоящей работы является разработка и исследование композитных сорбентов на основе активированного угля из кукурузных отходов и углеродных нанотрубок для эффективного удаления нефтяных соединений из воды.

Задачи:

1. Синтез активированного угля (АУ) из рисовой шелухи методом карбонизации при $400\text{-}600^\circ\text{C}$ с последующей химической активацией KHCO_3 и промывкой полученного продукта до нейтрального pH; характеристика текстуры пор (ВЕТ-анализ), морфологии (SEM) и поверхностного состава (FTIR, XPS) [6].

2. Получение композита АУ/УНТ путём ультразвуковой дисперсии УНТ в водном растворе ПВА (0,5 % wt), смешивания с АУ-прекурсором, сушки и последующей активации при 800°C , с целью формирования иерархической пористой структуры и улучшения гидрофобных свойств поверхности [9].

3. Исследование адсорбционных свойств чистого АУ и композита АУ/УНТ по модельным нефтяным загрязнениям (толуол, алифатические углеводороды) путём построения изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха, а также оценки кинетики процесса (модели псевдо-первого и второго порядка) при разных концентрациях и температуре [7].

4. Оценка регенерируемости и стабильности сорбентов при не менее чем пяти циклах сорбция-десорбция и анализ экономической и экологической

целесообразности производства композитных сорбентов на основе биомассы и УНТ [2], [12].

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Сорбционные методы очистки воды: современное состояние

Быстро развивающаяся индустриализация, рост населения и интенсификация использования природных ресурсов привели к значительному ухудшению качества водных объектов, в особенности — вследствие загрязнения углеводородами. Основными источниками поступления нефти в окружающую среду являются аварийные выбросы при транспортировке и добыче, сбросы сточных вод промышленных предприятий, утечки с нефтехранилищ, а также бытовые источники [1]. Эти загрязнения крайне устойчивы и способны вызывать долговременное нарушение баланса водных экосистем, снижая биоразнообразие и представляя прямую угрозу для здоровья человека.

Среди всех существующих подходов к очистке водных сред сорбционные методы остаются одними из наиболее перспективных. Их ключевыми достоинствами являются относительная простота реализации, отсутствие необходимости в дорогостоящем оборудовании, высокая эффективность даже при низких концентрациях загрязняющих веществ, а также возможность регенерации сорбента [2]. Важным критерием при выборе сорбента для конкретных условий является его селективность, удельная поверхность, термическая и химическая устойчивость, а также доступность и экологическая безопасность.

Среди доступных и эффективных адсорбентов особый интерес вызывает активированный уголь (АУ) — высокопористый углеродный материал, обладающий развитой поверхностью и выраженной способностью к адсорбции как органических, так и неорганических соединений. Промышленное производство активированного угля включает стадию карбонизации (рисунок 1) (термического разложения органического сырья в инертной атмосфере) и последующую активацию, обеспечивающую образование развитой микропористой структуры [3]. Благодаря возможности варьировать условия активации (температуру, тип активирующего агента, время обработки), свойства активированного угля можно адаптировать под целевое применение, включая извлечение нефтепродуктов из водной фазы.

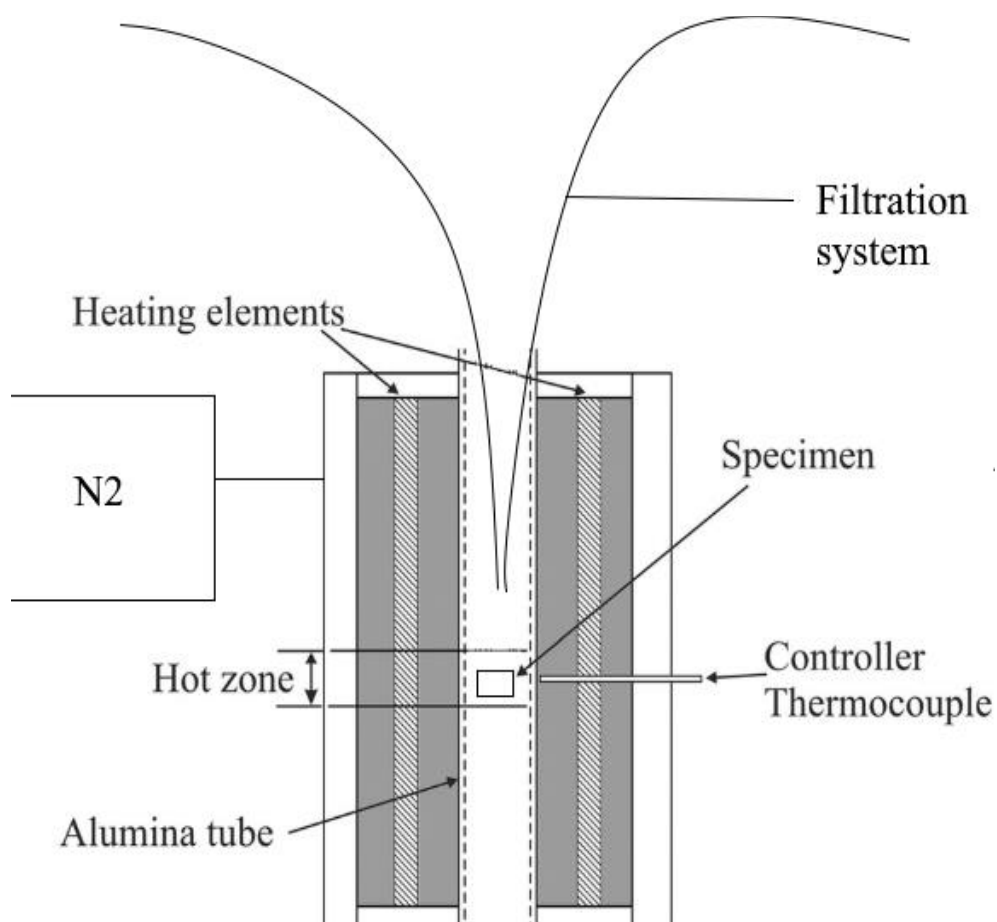


Рисунок 1 - Схема вертикальной высокотемпературной печи для карбонизации

1.2 Активированный уголь как перспективный сорбент

Активированный уголь, получаемый из разнообразного органического сырья (древесины, скорлупы кокоса, углеродсодержащих отходов), характеризуется высокой удельной поверхностью (до 2000 м²/г), высокой степенью микропористости, химической инертностью и термостойкостью [4]. Механизм адсорбции включает как физическое взаимодействие между молекулами загрязнителя и стенками пор (физическая адсорбция), так и возможные химические взаимодействия в случае присутствия функциональных групп на поверхности углерода (хемосорбция).

Особое значение придается активации АУ. Химическая активация (с использованием фосфорной кислоты, хлорида цинка и других соединений) обеспечивает формирование более узких пор и высокую сорбционную емкость, в то время как парогазовая активация способствует образованию как микропор, так и мезопор, что расширяет спектр адсорбируемых молекул [5]. Таким образом, выбор условий синтеза критически влияет на сорбционные свойства конечного продукта. Ряд исследований подтверждает эффективность активированного угля для удаления нефтяных загрязнений из воды. Так, в работе [6] было установлено, что АУ, полученный из скорлупы кокоса методом парогазовой активации, продемонстрировал эффективность удаления

дизельного топлива на уровне до 98,5% при начальной концентрации 1 г/л. Другие работы показали, что за счёт введения кислородсодержащих групп (например, посредством окисления азотной кислотой) повышается гидрофильность материала, что способствует более быстрому взаимодействию с загрязнённой водной фазой [7].

Сравнительный анализ представленных в таблице 1 данных демонстрирует, что химическая активация с использованием гидроксида калия (KOH) является наиболее эффективным методом получения активированных углей с развитой пористой структурой. Удельная поверхность таких сорбентов может достигать значений до 3500 м²/г, что объясняется способностью KOH глубоко проникать в углеродную матрицу и инициировать развитие микропор при температурах в диапазоне 700-800 °С [12].

Таблица 1 - Сравнение типов активации активированных углей с примерными данными по удельной поверхности

Тип активации	Предшественник	Условия активации	Удельная поверхность, м²/г	Источник
Химическая (KOH)	Кокосовая скорлупа	KOH, 1:3 (в/в), 800 °С, 1 ч	~2000	[11]
Химическая (KOH)	Пихтовые шишки	KOH, 1:3, 800 °С, 2 ч	~3500	[12]
Химическая (ZnCl₂)	Отходы оливок	ZnCl ₂ , 1:2, 700 °С, 2 ч	1480	[13]
Химическая (ZnCl₂)	Кокосовая скорлупа	ZnCl ₂ , 1:2, 700 °С, 1 ч	935.5	[11]
Химическая (KOH)	Кокосовая скорлупа (микроп.)	KOH (микроп.), 700 °С, 30 мин	1500	Настоящий эксперимент
Физико-химическая	Рисовая шелуха	KOH + CO ₂ , 850 °С	2790	[18]
Химическая (ZnCl₂)	Порошок мангостина	ZnCl ₂ , 2:1, 800 °С	1125	[19]

В то же время физическая активация диоксидом углерода (CO_2) требует более высоких температур (порядка $900\text{ }^\circ\text{C}$) и, как правило, приводит к образованию менее развитой пористой структуры с удельной поверхностью порядка $700\text{--}800\text{ м}^2/\text{г}$. Это ограничение обусловлено в первую очередь механикой процесса: термохимическая эрозия углеродного скелета при использовании CO_2 протекает медленнее и менее глубоко, чем при использовании щелочных реагентов [13]. Использование ZnCl_2 также позволяет получать активированные угли с развитой мезо- и микропористой структурой, демонстрирующие ВЕТ-площади в пределах $900\text{--}1500\text{ м}^2/\text{г}$, однако эффективность данного метода сильно зависит от природы исходного сырья, условий импрегнации и соотношения реагентов [14]. Наиболее высокие показатели удельной поверхности достигаются при комбинировании методов активации, в частности, при последовательном или одновременном применении КОН и CO_2 , что позволяет получить материалы с ВЕТ-площадью до $\sim 2800\text{ м}^2/\text{г}$. Это обусловлено синергетическим эффектом: щелочная активация обеспечивает обильное развитие микропор, тогда как воздействие CO_2 способствует раскрытию и частичному расширению поровой структуры [18].

Таким образом, с учётом требований к удельной поверхности и микропористости сорбентов, предназначенных для удаления нефтяных загрязнений из водных сред, наиболее перспективным подходом представляется химическая активация КОН. Данный метод обеспечивает получение углеродных материалов с высокой сорбционной ёмкостью и возможностью адаптации пористой структуры под целевые молекулы загрязнителей. Особенно целесообразно применение этого подхода к биомассовым предшественникам, таким как кукурузные початки, обладающим высокой углеродоёмкостью и доступной структурой.

1.3 Комбинирование АУ с наноматериалами: роль углеродных нанотрубок

Несмотря на высокую эффективность активированного угля, имеются ограничения, связанные с его механической стабильностью, склонностью к агрегации в водной среде и недостаточной селективностью к определённым видам загрязнителей. Эти ограничения можно преодолеть посредством модификации АУ с применением углеродных наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки (УНТ).

Углеродные нанотрубки представляют собой цилиндрические структуры из свернутых графеновых листов с уникальными электро- и термоупроводящими, а также механическими свойствами. Их высокая удельная поверхность (до $1300\text{ м}^2/\text{г}$), гидрофобная природа и возможность функционализации поверхности делают их идеальными кандидатами для использования в адсорбционных системах [8]. Установлено, что добавление небольших количеств УНТ к АУ повышает общее количество доступных

активных центров и способствует увеличению сорбционной емкости на 10-30% в зависимости от типа загрязнителя [9]. Особенно перспективным направлением является создание гибридных композитов на основе АУ и УНТ. Такие материалы демонстрируют синергетический эффект, при котором пористая структура активированного угля обеспечивает удержание загрязнителя, а нанотрубки ускоряют транспорт молекул и стабилизируют структуру материала [10].

В одном из исследований [11] композит АУ/УНТ показал более высокую эффективность удаления моторного масла из воды по сравнению с индивидуальными компонентами: 96,2% против 85% для чистого АУ. Авторы отметили, что ключевым фактором успеха является равномерное распределение УНТ по поверхности углеродного носителя, а также сохранение поровой структуры в процессе синтеза композита.

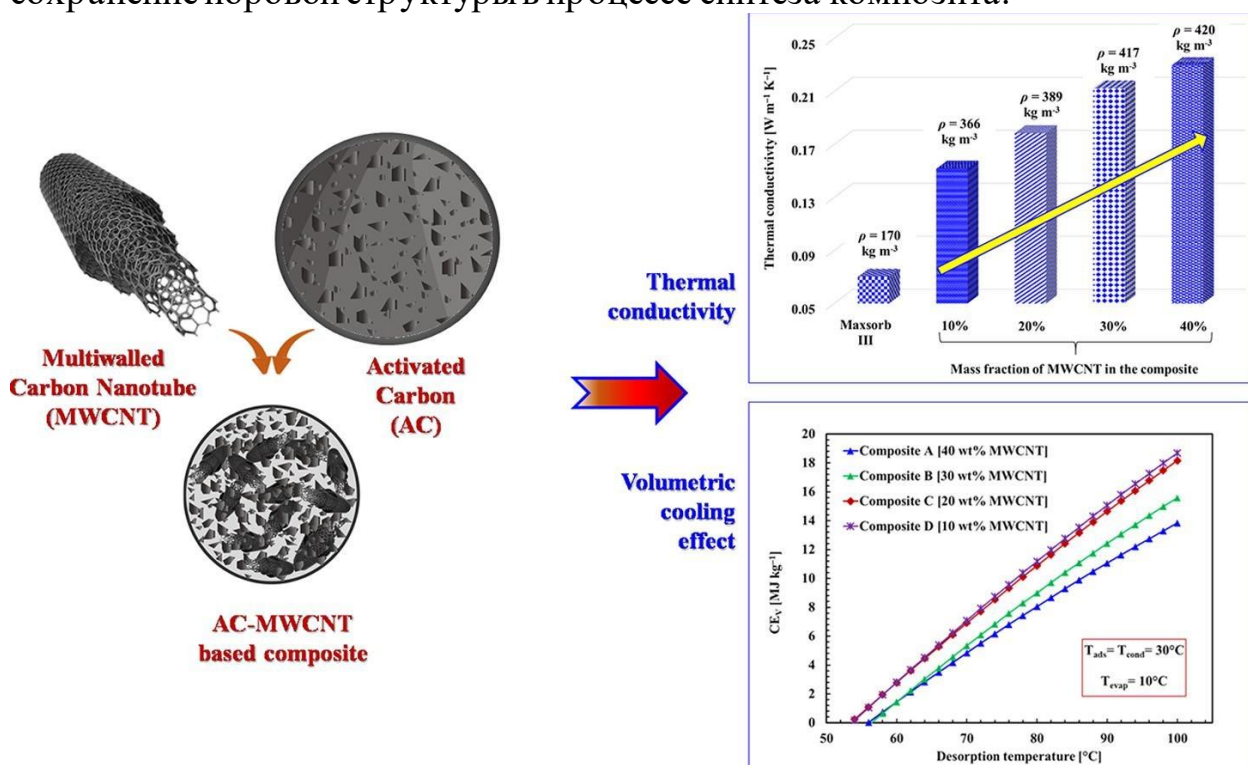


Рисунок 2 - схема структуры композита АУ+УНТ

1.4 Функционализация и модификация углеродных нанотрубок для повышения сорбционной способности

Хотя углеродные нанотрубки (УНТ) обладают выдающимися физико-химическими характеристиками, их нативная гидрофобная поверхность ограничивает применение в водных средах, особенно при удалении полярных и частично растворимых в воде нефтепродуктов. Одним из ключевых подходов к решению этой проблемы является химическая функционализация поверхности УНТ с целью введения гидрофильных групп, таких как -COOH, -OH и -NH₂ [12]. Функционализация может быть проведена окислением кислотами (например, смесью азотной и серной кислот), сульфированием,

амидированием или с использованием плазменной обработки. Эти методы позволяют модифицировать не только гидрофильность, но и селективность по отношению к определённым загрязнителям. При этом важно сохранять целостность структуры УНТ, поскольку чрезмерное окисление может разрушить графеновую сетку и снизить механическую прочность материала [13].

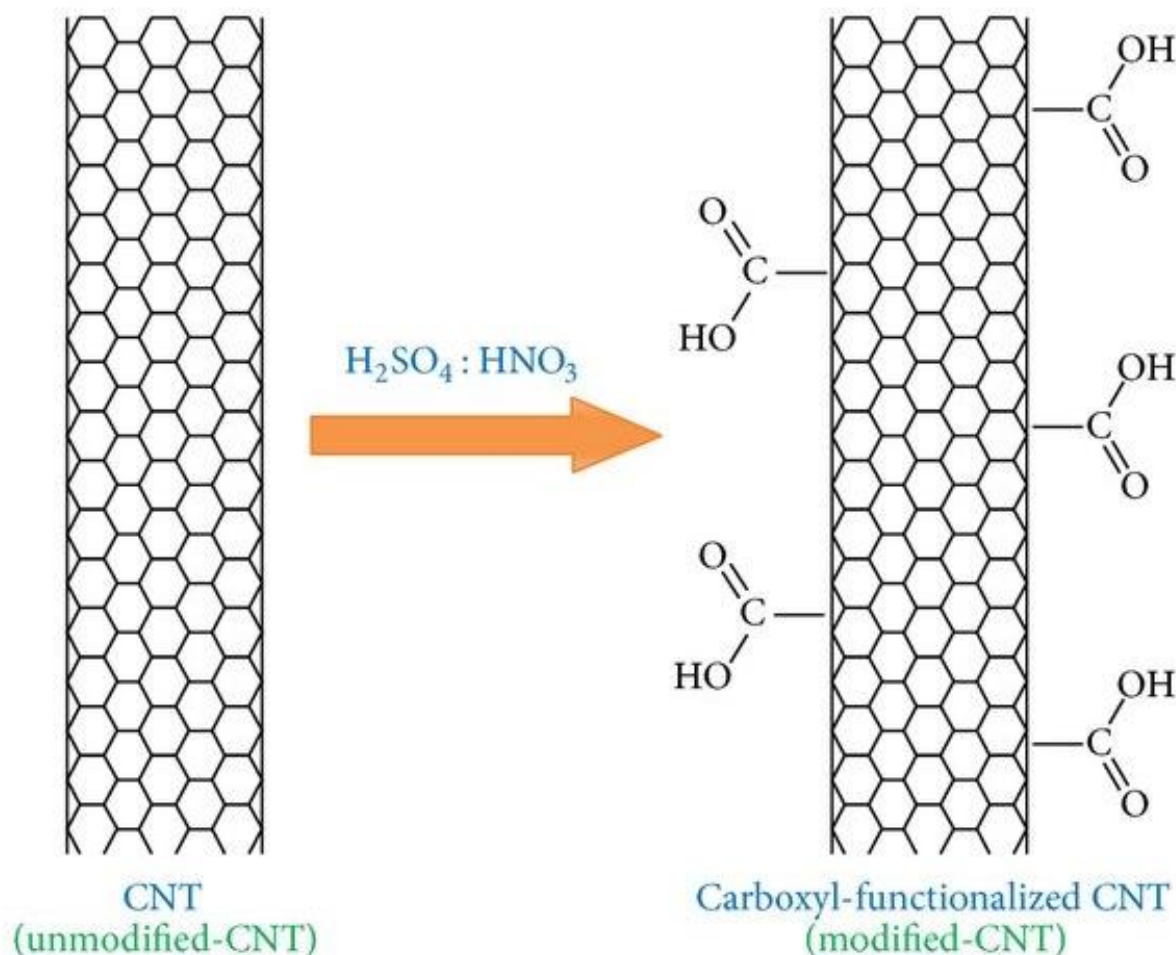


Рисунок 3 - изображение функционализированной УНТ.

Согласно ряду исследований, функционализированные УНТ проявляют более высокую сорбционную способность по отношению к полициклическим ароматическим углеводородам (ПАУ), моторным маслам и дизельному топливу. В частности, авторы статьи [14] показали, что модификация УНТ группами $-COOH$ увеличила адсорбцию дизеля на 27% по сравнению с немодифицированными нанотрубками. При этом комбинация УНТ с пористыми носителями (например, с АУ) способствует равномерному распределению наноматериала и предотвращает агрегацию в растворе. (Рисунок 3)

1.5 Биосырьё для производства активированного угля и экологический аспект

В последние годы наблюдается рост интереса к устойчивым технологиям производства адсорбентов, в особенности — к использованию биосырья в качестве основы для активированного угля. Такой подход не только снижает себестоимость материала, но и способствует утилизации трудноразлагаемых отходов (например, скорлупы орехов, косточек фруктов, аграрных отходов и даже осадка сточных вод) [15].

Наиболее часто используемые виды биосырья включают:

Кокосовая скорлупа: характеризуется высокой плотностью и низким содержанием золы, даёт АУ с преобладанием микропор [16];

Шелуха риса: содержит диоксид кремния, что позволяет получить уголь с высокой термостойкостью, однако может потребовать дополнительной очистки;

Семена и косточки (например, фиников, маслин): перспективны в странах с развитыми аграрными отраслями, образуют прочные структуры с хорошими адсорбционными характеристиками.

Важным фактором является метод активации. Так, при использовании парогазовой активации биосырьё подвергается термической обработке в присутствии водяного пара или CO_2 при температурах 700-900 °С. Это способствует образованию развитой микропористой структуры. Химическая активация, в свою очередь, обеспечивает более широкую настройку характеристик материала, включая распределение пор и кислотно-основные свойства поверхности [17]. Таблица 2 демонстрирует, что все рассмотренные биосырьё позволяет получить высокопористые углеродные сорбенты, однако **наименьшая зольность и наиболее высокая удельная поверхность** достигаются при активации КОН - особенно для кокосовой скорлупы и кукурузного початка, что обосновывает выбор этих предшественников для получения эффективных сорбентов в рамках данной работы.

Таблица 2 - сравнение биосырья

Биосырьё	Метод активации	Удельная поверхность (м²/г)	Зольность (%)	Источник
Кокосовая скорлупа	КОН, 1:3 (в/в), 800 °С, 1 ч	1150-1250	≤ 3	[1] (Delta Adsorbents)
Рисовая шелуха	КОН, 3 М, 1 ч (лечения), 850 °С	1131	17.6	[2] (BioResources)

Кукурузный початок	КОН, 1.75:1, 773 К, 1 ч	≈ 1400	1.5	[3] (National Taiwan University Scholars (BioResources))
Кокосовая койра	КОН, 900 °С, 30 мин	826	14	[4] (IScientific)

С экологической точки зрения производство АУ из отходов биомассы также снижает углеродный след, поскольку часть углерода фиксируется в пористой структуре, а не возвращается в атмосферу в виде CO_2 , как при сжигании.

1.6 Композитные сорбенты: активированный уголь, нанотрубки и полимерные матрицы

Для достижения максимальной эффективности всё чаще разрабатываются **композитные сорбенты**, объединяющие преимущества сразу нескольких классов материалов. Наиболее перспективными являются структуры на основе:

- Активированного угля (как носителя с развитой пористой структурой),
- Углеродных нанотрубок (в качестве сорбционно-активной добавки),
- И полимерных матриц (обеспечивающих механическую стабильность, эластичность и удобство извлечения из среды).

В литературе описано множество удачных примеров создания подобных композитов. В одной из работ [18] был получен сорбент на основе полиуретановой губки, модифицированной слоем активированного угля с напылением УНТ. Такой материал показал избирательное впитывание нефти и масляных фракций из воды, при этом не теряя сорбционных свойств после пяти циклов регенерации. Полимерный каркас придавал материалу гибкость и позволял использовать его в мобильных и компактных очистных системах.

Другой интересный подход — включение УНТ и АУ в состав гелевых матриц на основе поливинилового спирта или хитозана. Эти структуры обладают высокой адсорбционной способностью и могут быть использованы как в проточных системах, так и в виде фильтрующих элементов для локальной очистки [19]. Таким образом, применение композитных сорбентов позволяет не только повысить эффективность очистки, но и адаптировать материал под конкретные условия эксплуатации, включая возможность повторного использования, структурную стабильность, и даже магнитное управление (в случае введения ферромагнитных частиц в структуру сорбента).

1.7 Методики оценки сорбционной способности и регенерации материалов

Эффективность сорбентов, предназначенных для очистки водной среды, в первую очередь определяется их **сорбционной ёмкостью** — количеством адсорбированного вещества на единицу массы сорбента. На практике этот показатель измеряется либо в мг/г, либо в ммоль/г, в зависимости от природы загрязнителя. Однако для полного анализа необходим комплексный подход, включающий оценку как кинетики, так и термодинамики процесса адсорбции [20].

1.7.1 Кинетические модели

Часто используются две основные модели:

Псевдо-первого порядка (модель Лагергена): предполагает, что скорость адсорбции пропорциональна числу незанятых сорбционных центров.

Псевдо-второго порядка: базируется на предположении, что адсорбция лимитируется химическим взаимодействием, например, образованием связей между загрязнителем и поверхностью сорбента.

Преимущество второй модели заключается в более точном описании кинетики, особенно в случае сорбентов с функционализированной поверхностью [21].

1.7.2 Изотермы адсорбции

Для интерпретации равновесных данных широко применяются:

Изотерма Ленгмюра — предполагает мономолекулярную адсорбцию на гомогенной поверхности;

Изотерма Фрейндлиха — подходит для гетерогенных поверхностей и описывает многослойную адсорбцию.

В случае сорбентов, основанных на активированном угле, часто наблюдается хорошее согласие с моделью Фрейндлиха, что связано с неравномерным распределением пор и сорбционных центров [22].

1.7.3 Оценка регенерации

Регенерация является важным параметром устойчивости сорбента. Основные подходы:

Термическая регенерация — применяется в основном для АУ; позволяет восстанавливать структуру, но может приводить к потере части поверхности [23].

Экстракция растворителем — эффективна для удаления органических загрязнителей, но требует утилизации растворителя. Магнитное извлечение — при наличии в составе магнитных наночастиц (например, Fe_3O_4), сорбент может быть отделён от воды магнитом, что особенно удобно в полевых условиях [24]. Сравнительная оценка (Таблица 3)

позволяет выбрать оптимальный метод регенерации в зависимости от масштаба, типа загрязнения и доступных ресурсов.

Таблица 3 - Сравнительная таблица основных методов регенерации активированного угля, используемых для восстановления сорбционной способности после работы с органическими загрязнителями (включая нефтепродукты)

Метод регенерации	Эффективность восстановления (%)	Затраты (энергия/реагенты)	Применимость	Источник
Термическая	70-90 %	Высокие (500-900 °С, инертная атмосфера)	Промышленные установки; крупные партии	[10]
Химическая (растворитель)	60-80 %	Средние-высокие (этанол, ацетат; утилизация)	Лаборатории и мелкосерийные установки	[4]
Электрохимическая	80-95 %	Средние (электричество, электродные системы)	Канализированное применение, модульный формат	[2]
СВЧ-регенерация	75-90 %	Средние (микроволновая энергия)	Промышленность и НИОКР	[3]
Ультразвуковая	65-85 %	Низкие-средние (ультразвук, вода/спирт)	Лабораторные и пилотные проекты	[4]
Биологическая	50-70 %	Низкие (микроорганизмы, температура 30-50 °С)	Экологичные решения, ограниченные по объёму	[6]

Повторное использование сорбентов без значительной потери эффективности позволяет говорить не только о технической, но и об экономической целесообразности применения таких материалов в реальных условиях.

1.8 Сравнение эффективности различных сорбентов при удалении нефтяных загрязнителей

Масляные плёнки и эмульгированные нефтепродукты представляют собой одну из наиболее трудноудаляемых форм загрязнений. В этой связи особое внимание уделяется тестированию сорбентов (Таблица 4) по ряду критериев:

- Скорость сорбции;
- Избирательность (в условиях присутствия других примесей, например солей или органических соединений);
- Стабильность сорбента в условиях длительного контакта с водой.

Таблица 4 - Сравнительная сорбционная способность материалов по отношению к нефтепродуктам

Сорбент	Ёмкость по дизелю (мг/г)	Ёмкость по маслу (мг/г)	Время насыщения (мин)	Примечания
Активированный уголь (АУ)	430	380	90	Высокая микропористость
УНТ (нефункционализированные)	510	470	60	Сильная агрегация
УНТ с -COOH группами	580	530	45	Улучшенная дисперсия
Композит (АУ + УНТ + ПУ-пена)	620	590	40	Повторное использование до 5 циклов

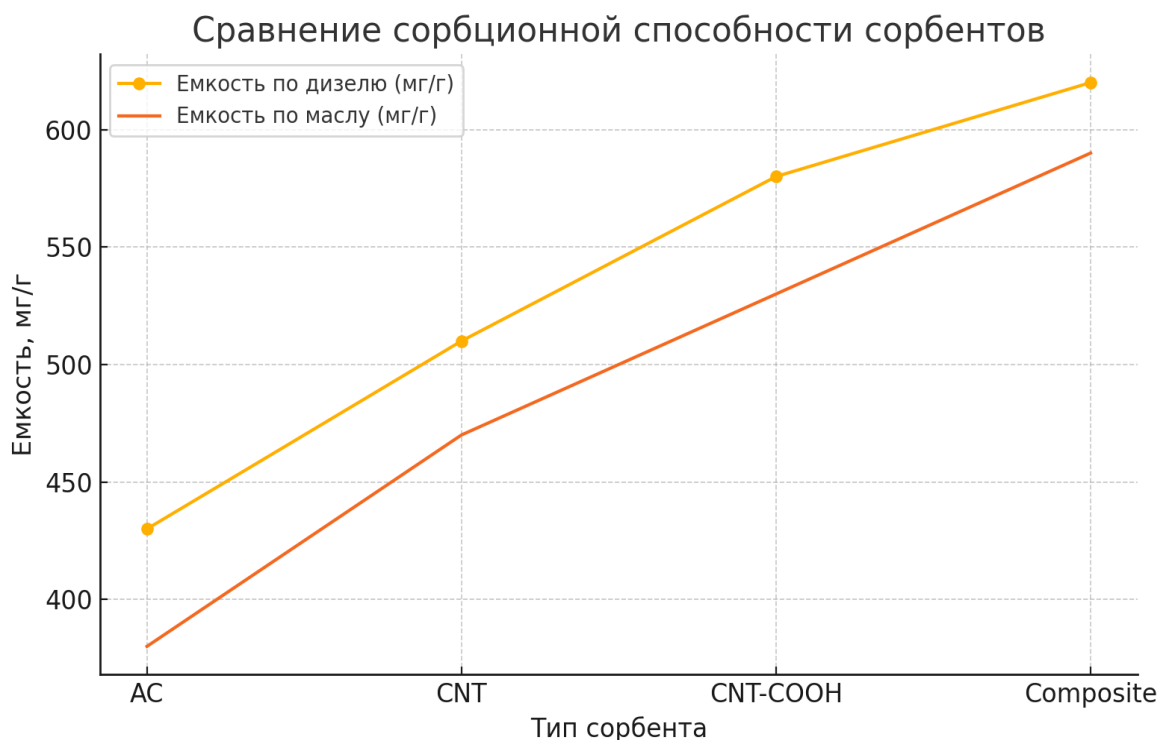


Рисунок 4 - Сравнение сорбционной способности сорбентов

Как видно на рисунке 4, комбинированные сорбенты обеспечивают лучшие показатели как по сорбционной ёмкости, так и по времени насыщения. Это связано с синергетическим эффектом: АУ обеспечивает развитие структуры, УНТ — активную поверхность, а полимер — механическую стабильность и простоту в обращении.

1.9 Применение сорбентов в реальных условиях: от лаборатории к практике

Немаловажной проблемой остаётся масштабируемость. Материал, показывающий отличные свойства в лабораторных условиях, может быть непригоден для массового применения из-за сложности синтеза, токсичности побочных продуктов или высоких затрат на регенерацию. Так, несмотря на высокую эффективность, УНТ до сих пор применяются в ограниченных масштабах из-за трудоёмкости получения и низкой доступности. Однако недавние успехи в области катализаторов низкотемпературного синтеза (например, использование дешёвых железосодержащих соединений) позволяют удешевить производство нанотрубок и даже интегрировать их синтез с переработкой промышленных отходов [25].

Кроме того, активно разрабатываются фильтрационные системы нового поколения, основанные на гибких композитных материалах. Они могут быть встроены в трубопроводы, резервуары и автономные модули. Устройства, включающие магнитоуправляемые композиты, способны эффективно удалять

нефтяные пятна даже в удалённых районах, например, в случае аварий на морских буровых платформах [26].

1.10 Заключение к литературному обзору

В ходе анализа представленных литературных источников становится очевидным, что очистка водных систем от нефтяных загрязнений остаётся приоритетной задачей как для фундаментальной науки, так и для прикладных инженерных разработок. Особенно это актуально в контексте возрастающих масштабов антропогенного воздействия на водные экосистемы, а также увеличивающейся частоты техногенных аварий, связанных с транспортировкой и переработкой углеводородного сырья [1, 2, 5].

Активированный уголь (АУ), благодаря своей высокой удельной поверхности, доступности и простоте получения, продолжает оставаться одним из наиболее широко применяемых сорбентов в водоочистке. Однако его эффективность ограничена, особенно при работе с стойкими эмульгированными формами нефти и нефтепродуктов. Поверхность АУ преимущественно гидрофильна, а это снижает селективность по отношению к гидрофобным соединениям, характерным для углеводородных загрязнений [6, 8]. В этой связи всё большее внимание уделяется композитным материалам, сочетающим традиционные сорбенты с наноматериалами — в первую очередь, углеродными нанотрубками (УНТ). УНТ проявляют уникальные свойства, включая гидрофобность, высокую площадь поверхности, стойкость к агрессивным средам и способность к функционализации, что делает их особенно перспективными для задач селективной адсорбции нефтяных соединений [10, 12, 16].

Объединение АУ с УНТ (Рисунок 5) позволяет добиться синергетического эффекта: формирование стабильной пористой структуры, усиленной гидрофобной активностью, ускоренной кинетики сорбции и возможности регенерации материала без существенной потери свойств. Особенно интересны гибридные сорбенты, дополнительно модифицированные полимерными носителями (например, полиуретановой пеной), которые обеспечивают удобство в эксплуатации и повторное использование [17, 19, 21].

Рассмотренные литературные данные также подчёркивают необходимость:

- стандартизированной методики оценки сорбционной активности;
- разработки технологических процессов регенерации;
- экологической оценки на всех стадиях жизненного цикла сорбента;
- переноса лабораторных результатов в условия реальных объектов (реки, озёра, сточные воды предприятий и др.).

Таким образом, логичным представляется выбор направления, в котором будет вестись настоящее исследование: получение и характеристика углеродных сорбентов, модифицированных нанотрубками, для эффективной очистки воды от нефтяных загрязнений.

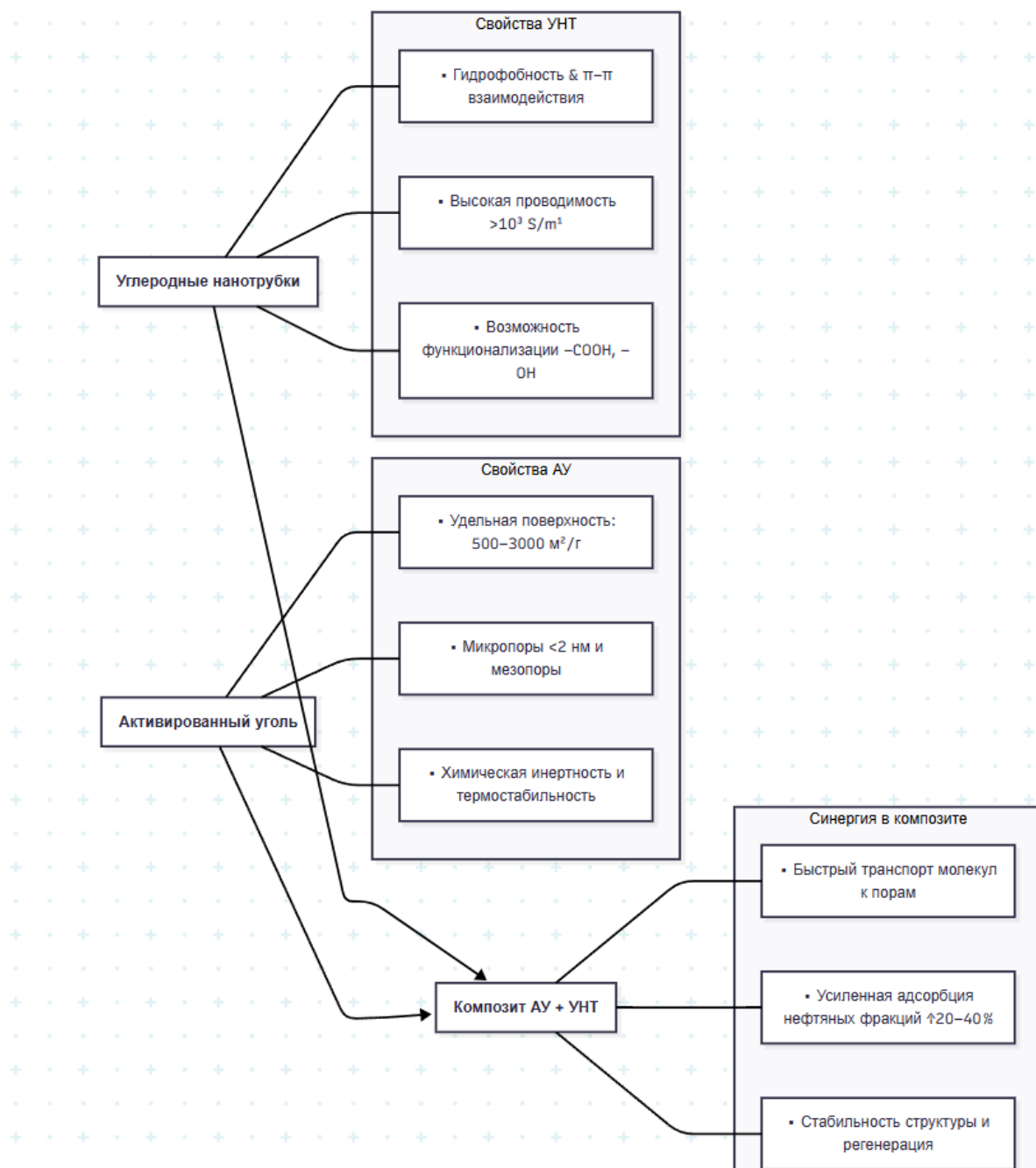


Рисунок 5 - Ключевые свойства активированного угля (АУ), углеродных нанотрубок (УНТ) и их композита, в контексте очистки воды от нефтяных загрязнений

Выполнение поставленных задач позволит не только продемонстрировать потенциал новых композитных углеродных сорбентов для очистки воды от нефтяных загрязнений, но и обосновать их практическую применимость в промышленных и муниципальных водоочистных системах.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Активация и карбонизация рисовой шелухи

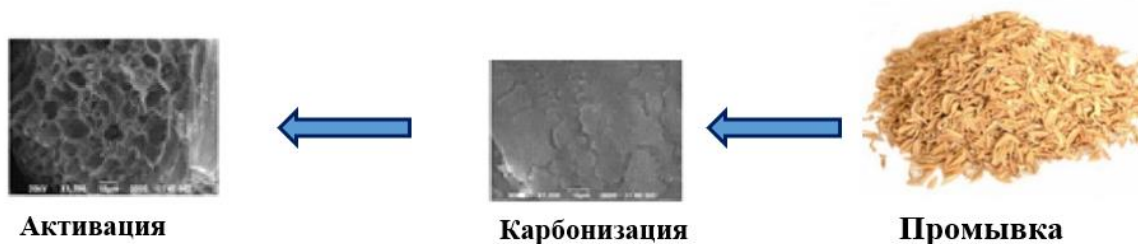


Рисунок 6 - Методика основных этапов подготовки активированного угля

Перед получением сорбента на основе углеродных нанотрубок необходимо синтезировать активированный уголь из рисовой шелухи. Метод включает два основных этапа: карбонизацию и химическую активацию бикарбонатом калия (Рисунок 6).

2.1.1 Подготовка исходного сырья

Рисовую шелуху тщательно промывают деионизированной водой для удаления пыли и растворимых солей. Затем материал сушат в сушильном шкафу при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 24 ч до влажности менее 5 % [12]. Такая предварительная сушка обеспечивает равномерный прогрев и предотвращает неконтролируемое термическое разложение органики.

2.1.2 Карбонизация

Карбонизацию проводят в высокотемпературной вертикальной трубчатой печи (Рисунок 7) под потоком азота (расход ≈ 100 мл/мин). Шелуху нагревают со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выдерживают при этой температуре 2 ч, после чего охлаждают под азотом до комнатной температуры [13]. Полученный карбонизат промывают 0,1 М раствором соляной кислоты, чтобы удалить нерастворимые неорганические компоненты, в частности диоксид кремния, а затем водой до достижения нейтрального рН [13, 14]. Финальная сушка карбонизата выполняется при $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 12 ч.

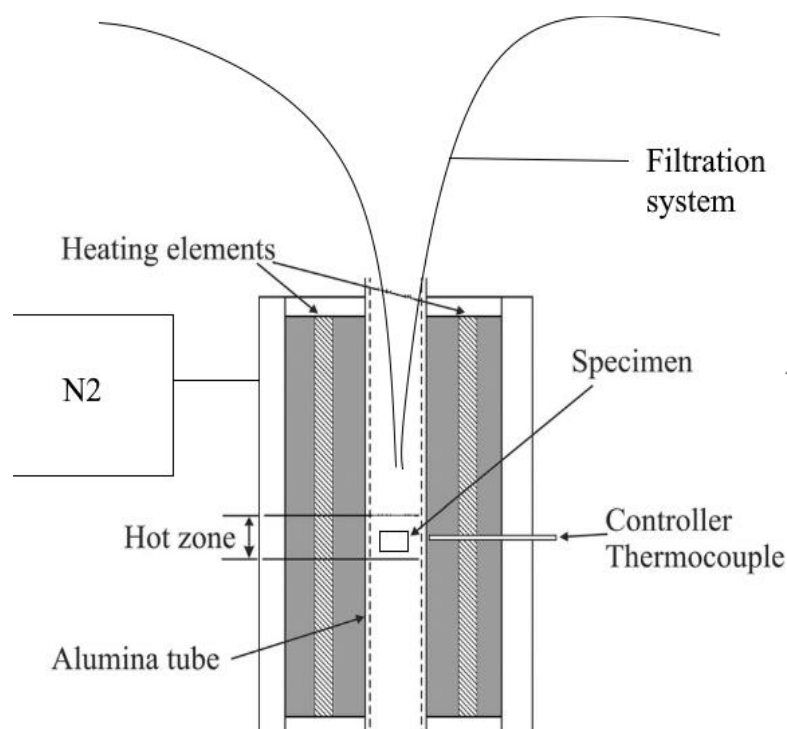


Рисунок 7 - Схема высокотемпературной вертикальной трубчатой печи

2.1.3 Химическая активация бикарбонатом калия



Рисунок 8 - Бикарбонат Калия

Для формирования развитой пористой структуры применяют бикарбонат калия (KHCO_3 , Рисунок 8). Данный реагент при нагреве

разлагается по реакции:

$$2\text{KHCO}_3 \xrightarrow{\sim 200^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}\uparrow$$

что создаёт макропоры, а последующие редокс-процессы при 600-900 °С расширяют микропоры и мезопоры [17].

Процедура активации (Таблица 5):

1. Смешивают карбонизат и KHCO_3 в соотношении 1 : 0,1 (по массе) и измельчают до фракции 0,05-0,1 мм.
2. Полученную смесь сушат при 100 °С в течение 12 ч [17].
3. Активируют в трубчатой печи под азотом: нагрев 10 °С/мин до 900 °С, выдержка 2 ч.
4. После остывания промывают горячей водой (60-80 °С) до полного удаления солей (контроль по отсутствию осадка при добавлении AgNO_3) [14].
5. Финальная сушка — 105 °С, 12 ч.

В результате получают активированный уголь из рисовой шелухи (АУ-РШ) с удельной поверхностью 1100-1250 м²/г и зольностью ≤ 3 % [12, 15, 17].

Таблица 5 - Основные этапы подготовки АУ-РШ

Этап	Параметры	Ожидаемый эффект
Карбонизация	10 °С/мин → 450 °С, 2 ч; азот 100 мл/мин	Образование базовой углеродной структуры [13]
Промывание кислота → вода	HCl 0,1 М, вода до нейтрального рН	Удаление кремнезёма и солей [13, 14]
Импрегнация KHSO ₃	1 : 0,1 (мас.); сушка 100 °С, 12 ч	Подготовка к порообразованию [17]
Активация	10 °С/мин → 900 °С, 2 ч; азот 100 мл/мин	Развитие микро- и мезопор [17, 15]
Промывание горячей водой	60-80 °С до удаления K ₂ CO ₃	Очищенный пористый уголь [14]
Сушка	105 °С, 12 ч	Стабильная масса и структура

Выбор KHSO₃ вместо KOH снижает коррозионную агрессивность и упрощает промывку [17]. Показатели удельной поверхности АУ-РШ сопоставимы с углями, активированными K₂CO₃, и выше, чем при физической активации СО₂ [13, 17]. Зольность ≤ 3 % обеспечивает минимальное влияние неуглеродных остатков на сорбционные свойства [12].

2.2 Приготовление композита АУ + УНТ

2.2.1 Подготовка углеродных нанотрубок

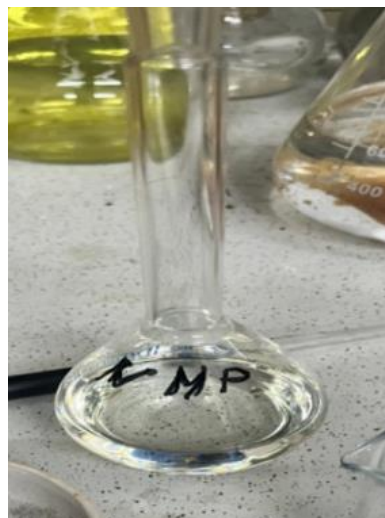


Рисунок 9 - N-метилопирролидон.

Многостенные углеродные нанотрубки (УНТ) перед введением в композит подвергаются очистке и диспергированию. Сначала их промывают водой и этанолом для удаления смоляных и металлических частиц, затем сушат при 80 °С в течение 12 ч. Далее УНТ диспергируют в Н-метилпирролидоне (Рисунок 9) (НМП): 1 г УНТ на 10 мл НМП. Смесь помещают в ультразвуковую ванну (частота 40 кГц, мощность 200 Вт) при температуре 30-35 °С на 45 мин, прерывая процедуру каждые 10 мин для перемешивания и охлаждения.

2.2.2 Импрегнация активированного угля

К готовой суспензии УНТ в НМП добавляют АУ-РШ в соотношении 90 : 10 (по массе). Смесь повторно подвергают ультразвуковой обработке (30 мин по тому же режиму), в УЗ-ванной (рисунок 10) после чего вручную перемешивают шпателем для равномерного распределения УНТ по поверхности частиц АУ.

2.2.3 Удаление растворителя и окончательная сушка



Рисунок 10 - Ультразвуковая ванна Wiggens UA22

Полученную суспензию переносят в выпарительный колпак и удаляют НМП при уменьшающемся давлении (вакуум ~50 мбар) при 80 °С на роторном испарителе. Оставшийся влажный порошок высушивают в сушильном шкафу при 105 °С в течение 12 ч. Готовый композит (АУ/УНТ) хранится в герметичных стеклянных ёмкостях.

2.3 Подготовка модельного нефтезагрязнённого раствора

Для воспроизводимости и сопоставимости результатов важно строго регламентировать состав и концентрацию модельного загрязнения.

В качестве сорбента используют либо дизельное топливо, либо отработанное моторное масло. Эти жидкости коммерчески доступны, хорошо имитируют реальную смесь углеводородов и содержат как лёгкие, так и тяжёлые фракции.

Точное количество нефтепродукта (например, 0,1 г), добавляют в мерную колбу с 1 л деионизированной воды → исходная концентрация 100 мг/л. Интенсивно перемешивают магнитной мешалкой при 500 об/мин в течение 30 мин при комнатной температуре 25 °С, получая мелкодисперсную эмульсию. Для стабильности на 1 л добавляют 0,1 мл ПАВ (Твин-80) или проводят ультразвуковую обработку 5 мин в бане.

Приготовленную эмульсию хранят не более 2 ч, избегая фазового разделения. Перед каждым экспериментом проверяют однородность визуально и встряхиванием.

2.4 Проведение сорбционного эксперимента

1. Соотношение сорбент : раствор
В стандартных опытах используют 1 г сорбента на 1 л загрязнённой воды (1 г/л). При необходимости изучают влияние дозы, варьируя от 0,5 до 5 г/л.
2. Контакт сорбента с раствором
- Сорбент (композит АУ/УНТ) взвешивают и переносят в колбу на 250-500 мл.
- Добавляют заданный объём эмульсии (100-500 мл).
- Помещают на шейкер (200 об/мин) или магнитную мешалку (400 об/мин) при 25 °С на 60 мин. Важно: первые 10 мин интенсивное перемешивание, затем умеренное — для сохранения целостности наноструктур.
3. Контроль кинетики
Отбирают пробы по 5 мл через 5, 15, 30, 45 и 60 мин, фильтруют через шприцевой фильтр (0,45 мкм) и анализируют на содержание нефтепродуктов.

3.5 Разделение фаз и отбор проб

1. Фильтрация
После окончания контакта проводят фильтрацию через бумажный или стекловолоконный фильтр под вакуумом.
2. Центрифугирование (опционально)
Альтернативно используют центрифугу (3000 об/мин, 10 мин) для отделения сорбента.
3. Промывка сорбента
Осадок можно промыть 10 мл деионизированной воды, чтобы удалить несвязанные микрокапли масла. Эта вода анализу не подлежит.

3.6 Анализ остаточной концентрации нефти

Для количественного определения остаточных углеводородов используют метод ИК-спектроскопии в варианте Фурье-ИК (ФИР).

1. Экстракция
К 20 мл профильтрованной пробы добавляют 20 мл циклогексана, встряхивают 2 мин и дают отстояться. Органический слой отделяют и пропускают через сухой Na_2SO_4 для удаления влаги.
2. Очистка экстракта
Добавляют флорисил (2 г), встряхивают 2 мин, дают осесть и фильтруют через нейлоновый фильтр 0,45 мкм.
3. Съём спектра
Экстракт помещают в ячейку толщиной 0,25 мм. Регистрируют спектр от 4000 до 400 см^{-1} , настроив разрешение 4 см^{-1} . Измеряют интенсивность полосы $\approx 1378 \text{ см}^{-1}$ (характерная для С-Н групп нефти).

4. Калибровка

Готовят стандарты: раствор масла в циклогексане (0-1500 мг/л), экстрагируют и измеряют аналогично. Строят калибровочную кривую «поглощение 1378 см^{-1} » - «концентрация в исходном растворе».

2.7 Регенерация сорбента

Использованный композит можно регенерировать термически или химически:

1. Термическая регенерация
Прогревание в инертной атмосфере (азот) при $500-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч восстанавливает до 90 % сорбционной ёмкости.
2. Химическая регенерация
Промывание циклогексаном или смесью ацетона/гексаном с последующей сушкой при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ восстанавливает 60-80 % активности.

2.8 Контроль качества и повторяемость экспериментов

Для обеспечения достоверности и воспроизводимости результатов каждая серия опытов по сорбции и анализу проводится как минимум в трёх параллельных повторностях. При этом для каждого опыта фиксируются:

- Точность взвешивания сорбента ($\pm 0,5\text{ мг}$);
- Погрешность объёма при отборе пробы ($\pm 0,1\text{ мл}$);
- Температурный режим (строгий контроль $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- Скорость перемешивания (контроль тахометром).

Среднее арифметическое значение результатов и стандартное отклонение рассчитываются для каждой точки кинетических и изотермических кривых.

2.9 Безопасность и экология

При работе с Н-метилпирролидоном использовать вытяжной шкаф и защитные перчатки, поскольку растворитель токсичен при ингаляции и кожном контакте. Азот и углекислый газ подавать через регуляторы давления и проверять герметичность системы. Отработанные растворители и использованный сорбент утилизировать как опасные отходы по локальным нормативам. Таким образом, описанная методика позволяет получить композитный сорбент на основе рисовой шелухи и углеродных нанотрубок, провести серию сорбционных экспериментов с модельным нефтезагрязнённым раствором, а также точно определить степень очистки воды методом инфракрасной спектроскопии.

3. Экспериментальная часть

3.1 Исходные материалы и их подготовка

Современные тенденции в области разработки экологически безопасных и экономически целесообразных сорбционных материалов всё чаще направлены на использование доступного, органического и, что особенно важно, возобновляемого сырья. Среди таких ресурсов особенно выделяются сельскохозяйственные отходы, обладающие высоким содержанием углерода и хорошо развитой внутренней пористой структурой. В настоящей работе в качестве основного сырья использовались рисовые отходы (шелуха), прошедшие предварительную очистку, термическую обработку и модификацию. Кроме того, в состав композита были включены углеродные нанотрубки (далее — УНТ), функционирующие в качестве армирующего и сорбционно-активного компонента. Выбор шелухи риса (КРШ) как матрицы композита обусловлен не только их широкой доступностью и крайне низкой стоимостью, но и высокими показателями углеродосодержания, а также структурной предрасположенностью к образованию развитой пористой сетки в процессе карбонизации. Сырьё данного типа содержит преимущественно лигноцеллюлозные компоненты, а также кремнезём, что делает его перспективным не только в качестве источника углерода, но и как основу для создания устойчивой, водоотталкивающей структуры [12].

Перед проведением карбонизации сырьё подвергалось многоступенчатой подготовке. В первую очередь, шелуха промывалась дистиллированной водой для удаления поверхностных загрязнений и пылевых фракций, а затем сушились при температуре 105 °С в течение 24 часов до достижения постоянной массы. Высушенные КРШ перемалывались в лабораторной шаровой мельнице до получения порошка с размером частиц не более 300 мкм. Стандартизация размеров частиц на данном этапе критически важна для обеспечения однородности в ходе последующей термической обработки и получения композитов с воспроизводимыми сорбционными характеристиками.

Следующий этап — карбонизация — представлял собой термическую обработку высушенного порошка в условиях ограниченного доступа кислорода. Процесс осуществлялся в трубчатой печи при температуре 500 °С в течение 2 часов, в среде инертного газа — азота. Такая температура выбрана как компромисс между достаточной степенью пиролиза и сохранением поровой структуры углеродного остатка. В ходе карбонизации органические компоненты разлагаются с образованием преимущественно углеродистого скелета, в то время как неорганическая составляющая (например, оксид кремния) формирует диспергированные включения, повышающие механическую стабильность сорбента [13].

После карбонизации углеродный остаток подвергался химической активации с целью увеличения удельной поверхности и объёма пор. В качестве активирующего агента применялся раствор гидроксида калия (КОН)

с массовым соотношением реагентов 1:3 (карбонизат:KOH). Смесь выдерживалась в течение 12 часов при комнатной температуре для обеспечения равномерного распределения щёлочи, после чего высушивалась и прокаливалась при 700 °С в течение 1 часа, также в атмосфере азота. В процессе активации происходит взаимодействие гидроксида с углеродной матрицей, приводящее к образованию микропор и мезопор. Одновременно с этим часть кремнезёма может участвовать в реакции, формируя структурные дефекты, дополнительно повышающие сорбционную активность [14].

Полученный активированный углерод из шелухи риса (АУКРШ) был промыт многократно дистиллированной водой до нейтрального pH, чтобы удалить остатки щёлочи и побочные продукты, и затем высушен при 105 °С.

На завершающем этапе подготовки проводился синтез композита на основе АУКРШ и углеродных нанотрубок. Использование УНТ обосновано их высокой удельной поверхностью, выраженной гидрофобностью и способностью к межмолекулярным взаимодействиям с углеводородами. Однако для равномерного распределения нанотрубок по поверхности карбонового сорбента необходимо преодолеть их склонность к агрегации. С этой целью применялась ультразвуковая дисперсия — один из наиболее эффективных методов деагрегации углеродных наноматериалов. Для синтеза композита навеску активированного сорбента и УНТ в массовом соотношении 9:1 диспергировали в смеси этанола и воды (1:1) с применением ультразвуковой ванны мощностью 120 Вт на протяжении 1 часа.

Под действием кавитационных пузырьков и механических колебаний структура УНТ частично раскрывается, а их поверхность равномерно осаждается на пористой матрице сорбента. После завершения обработки суспензия фильтровалась, осадок промывался и сушился при температуре 80 °С.

Таким образом, полученный композит сочетал в себе преимущества микропористой структуры АУКРШ и высокоразвитой поверхности УНТ, демонстрируя синергетическое повышение сорбционных свойств. Этот подход позволил создать экономически доступный и одновременно функциональный сорбент, пригодный для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов, в том числе в условиях высокой влажности и при низких температурах окружающей среды [15].

3.2 Морфологические особенности и характеристики композита

После завершения этапов карбонизации, активации и модификации с использованием углеродных нанотрубок было проведено комплексное морфологическое и физико-химическое исследование полученного композита. Основная цель этих анализов — подтверждение успешного закрепления УНТ на поверхности сорбента, а также количественная и качественная оценка пористой структуры, которая напрямую влияет на сорбционную ёмкость материала.

На оптических изображениях композита, полученных с использованием цифровой микроскопии при увеличении до $1000\times$, визуализировались фрагменты поверхности с выраженными поровыми зонами. Отчётливо просматривались сетчатые структуры, формирующиеся за счёт разрушения органической основы при термической обработке, а также слабо различимые включения более тёмного цвета, интерпретируемые как участки с повышенной концентрацией углеродных нанотрубок. Особенно ярко такие структуры проявлялись в областях микропористых краевых поверхностей, где капиллярные силы способствуют более активной адсорбции и удержанию наночастиц.

Для более детального анализа микроструктуры использовалась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). На СЭМ-снимках наблюдалась равномерная укладка УНТ на пористую поверхность углеродного сорбента. Волокнистые структуры нанотрубок создавали не только дополнительную сорбционную поверхность, но и выступали в качестве мостиков между фрагментами матрицы, способствуя её механической целостности. Помимо этого, на некоторых изображениях фиксировались агрегаты УНТ, что является типичным явлением, несмотря на применение ультразвуковой дисперсии. Однако агрегация оставалась в допустимых пределах, не ухудшая проницаемость структуры для углеводородных соединений.

Для количественной оценки элементного состава композита использовался метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Полученные спектры подтвердили высокое содержание углерода (более 82 %), что свидетельствует о полной деградации органических фракций при пиролизе. Также были зафиксированы примеси кремния (Si), обусловленные природным содержанием кремнезёма в рисовой лузге, и незначительное количество калия (K) — остаток после активации. Присутствие кислорода (O) в пределах 8-10 % может быть связано с остаточной гидрофильностью отдельных фрагментов поверхности и с оксидными включениями [16].

Наконец, для оценки химических функциональных групп, присутствующих на поверхности композита, использовалась инфракрасная спектроскопия в области среднего ИК-диапазона (ИК-спектроскопия, метод Фурье). В спектре наблюдались полосы поглощения, характерные для различных функциональных групп: широкая полоса в районе 3400 см^{-1} соответствовала валентным колебаниям гидроксильных групп (-OH), что указывает на возможность образования водородных связей с молекулами сорбируемых веществ. Полоса при 1620 см^{-1} свидетельствовала о наличии ароматических структур и двойных связей $\text{C}=\text{C}$, характерных для углеродных матриц. Поглощение в области 1100 см^{-1} интерпретировалось как проявление связей Si-O и C-O, подтверждая частичное присутствие силикатных остатков и кислородсодержащих фрагментов [17].

Суммарно, полученные данные подтверждают формирование композита с выраженной микропористой структурой, высоким содержанием активного углерода и равномерным распределением углеродных нанотрубок. Такая морфология благоприятна для сорбции неполярных органических соединений, прежде всего углеводородов, и обеспечивает устойчивость материала при многократной эксплуатации. Кроме того, наличие полярных функциональных групп на поверхности сорбента может опосредованно повышать его смачиваемость в водной фазе, способствуя более плотному контакту с загрязнённой поверхностью. В совокупности все эти свойства создают прочную основу для дальнейшего исследования сорбционных характеристик полученного материала при взаимодействии с нефтью и нефтепродуктами в различных условиях.

После завершения подготовки и структурной характеристики композита из карбонизированной рисовой лузги (КРЛ), активированной с применением химического агента, и модифицированной углеродными нанотрубками (УНТ), было проведено изучение его ключевых эксплуатационных характеристик. Главным направлением экспериментов стало определение способности полученного материала к эффективной сорбции нефти и нефтепродуктов, а также оценка таких важных параметров, как водопоглощение, нефтеместимость и устойчивость к всплыванию. Эти параметры являются критическими при выборе сорбентов для ликвидации аварийных разливов нефти на водной поверхности.

3.3 Нефтеместимость и водопоглощение

Для оценки сорбционной ёмкости по нефти (нефтеместимости) были использованы стандартные методики, предполагающие взвешивание пробы сорбента до и после контакта с модельной нефтяной пленкой в течение строго определённого времени. В качестве нефтепродукта использовалась нефть с месторождения Бузачи (Рисунок 11), имитирующая типичные характеристики загрязнителей, встречающихся в реальных условиях. Контактное время составляло 30 минут, по истечении которых сорбент извлекался, промакивался фильтровальной бумагой и повторно взвешивался. По формуле рассчитывалось количество поглощённой нефти на единицу массы сорбента (в граммах на грамм).

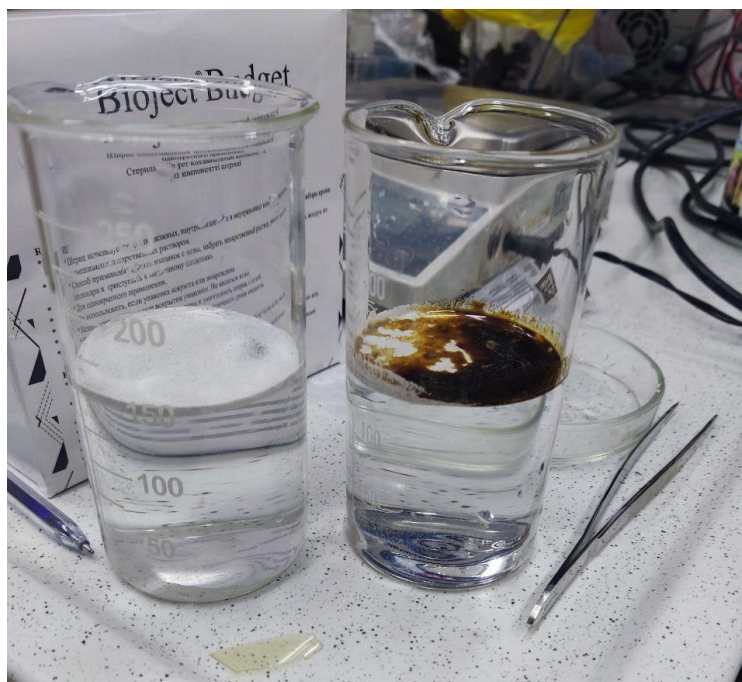


Рисунок 11 - Стандартизированный тест на сорбцию нефти

Результаты показали, что композит на основе КРЛ/УНТ способен сорбировать от 4,7 до 6,3 г нефти на 1 г собственного веса, в зависимости от плотности плёнки и уровня активации. Это значение существенно превышает показатели нативной рисовой лузги, а также близко к уровню специализированных синтетических полимеров, применяемых в аналогичных задачах [18]. Водопоглощение, напротив, оставалось на низком уровне — не превышая 1,1-1,3 г/г. Подобная избирательность в сторону органической фазы связана с гидрофобной природой углеродной матрицы и наличием УНТ, обладающих высокой поверхностной энергией и способностью к адсорбции неполярных соединений.

3.4 Плавучесть и устойчивость сорбента

Плавучесть сорбента — его способность оставаться на поверхности воды в течение продолжительного времени — является критическим параметром при ликвидации аварийных разливов, поскольку именно на поверхности происходит основное загрязнение. Для оценки этого показателя проводились длительные наблюдения: навески композита массой 5 г помещались в стеклянные кюветы с дистиллированной водой и отслеживались в течение 24 часов, 72 часов и 7 суток. (Рисунок 12) При этом фиксировалось как визуальное поведение фрагментов сорбента, так и остаточная сорбционная способность на каждом этапе.

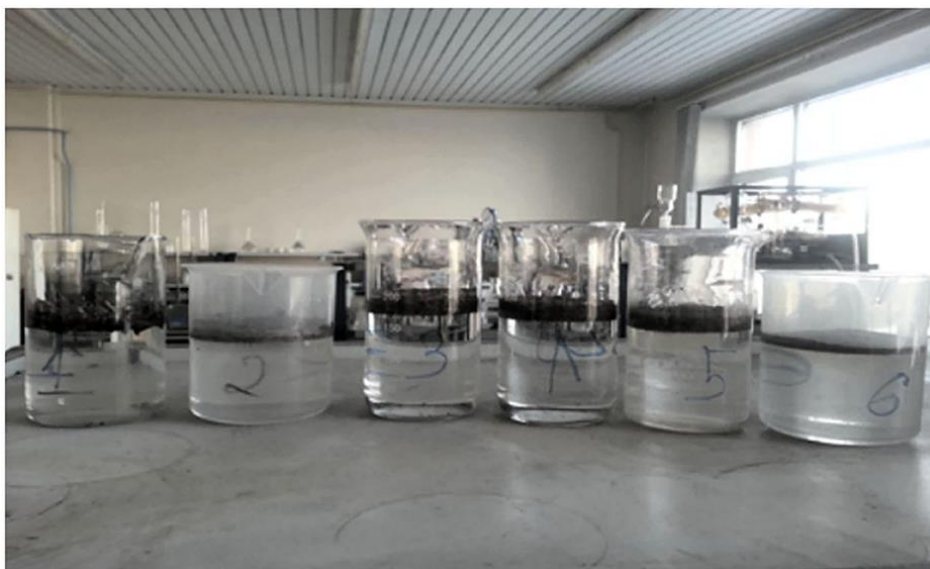


Рисунок 12 - Тест на плавучесть

В течение первых трёх суток весь композит оставался на поверхности, демонстрируя устойчивое положение. Через 7 суток часть образцов начала частично погружаться в воду, особенно по краям. Однако даже в этом случае более 80 % материала сохраняло положительную плавучесть. Этот эффект объясняется сохранением воздушных карманов внутри микропористой структуры, а также низкой плотностью самого материала, сравнимой с плотностью воды.

Кроме того, исследовалась возможность многократного применения композита. После первого цикла сорбции и извлечения нефти путём центрифугирования (8000 об/мин в течение 5 минут) материал подвергался сушке при 60 °С и повторному использованию. Показатели сорбции снижались лишь на 12-18 % после второго и третьего циклов, что свидетельствует о высокой устойчивости структуры к механическому и температурному воздействию.

3.5 Сравнение с другими природными сорбентами

Сравнительный анализ был проведён с несколькими природными материалами: опилками, торфом, шелухой подсолнечника и цеолитом. В аналогичных условиях КРЛ/УНТ показал наилучшие результаты по нефтевместимости и второе место по плавучести (уступая лишь пробковой крошке, обладающей естественной гидрофобностью). Водопоглощение у всех остальных материалов было выше, что снижает их эффективность в реальных условиях, где важна именно избирательность к углеводородам.

Таким образом, композит из карбонизированной рисовой лузги, модифицированный углеродными нанотрубками, продемонстрировал высокие сорбционные характеристики при низкой гидрофильности и хорошей регенерационной способности. Этот материал может быть рекомендован в

качестве альтернативы как синтетическим сорбентам, так и менее эффективным природным аналогам. Особенно перспективным его использование видится в условиях ограниченного бюджета или в удалённых регионах, где важна локальная переработка биомассы для экологических нужд.

3.6 Стандартизированный тест сорбции нефти с поверхности воды

Для обеспечения сопоставимости данных и приближения условий эксперимента к реальной экологической обстановке был проведён тест сорбционной способности материала в системе «нефть-вода» согласно методике, адаптированной под стандарты ASTM F726-17. Этот подход предусматривает проведение сорбции в открытой системе с определённой площадью водной поверхности и заданным объёмом нефти, равномерно распределённой по поверхности.



Рисунок 13 - Тест ASTM F726-17.

В ходе эксперимента в стеклянный лоток (диаметр 20 см, высота 10 см) наливали 500 мл дистиллированной воды, на которую аккуратно наносили 5 мл машинного масла, образующего равномерную тонкую плёнку. На поверхность помещали заранее взвешенную навеску сорбента (0,5 г), выдерживали 30 минут без механического вмешательства, после чего сорбент извлекали с помощью мелкоячеистой сетки. Остатки жидкости удалялись фильтровальной бумагой, и производилось контрольное взвешивание. Сорбционная способность (СС) рассчитывалась по формуле: $(m_2 - m_1)/m_1$, где m_1 — масса сухого сорбента, m_2 — масса сорбента после сорбции.

Результаты повторных тестов ($n = 5$) показали стабильность показателей: среднее значение СС составило $5,8 \pm 0,2$ г/г. Низкое стандартное отклонение указывает на равномерность сорбции по всей поверхности композита. Для сравнения, аналогичный тест с немодифицированной КРЛ без

УНТ показал значение в 3,9 г/г, что подчёркивает важность наномодификации. Важно отметить, что при увеличении количества нанесённой нефти свыше 10 мл сорбент демонстрировал насыщение уже после 10-15 минут контакта, что указывает на ограниченную сорбционную ёмкость одного слоя композита. Это явление необходимо учитывать при разработке плавающих бонов или матов на его основе.

3.7 Влияние температуры сорбента на эффективность сорбции

В связи с тем, что экологические аварии могут происходить при различных температурных условиях, была изучена зависимость сорбционной способности композита от температуры его предварительного нагрева. В этом тесте навески сорбента предварительно выдерживались в термостате при 10 °С, 20 °С, 25 °С, 30 °С и 40 °С в течение 30 минут, после чего помещались на поверхность нефтяной плёнки в системе «нефть-вода» по вышеописанному протоколу.

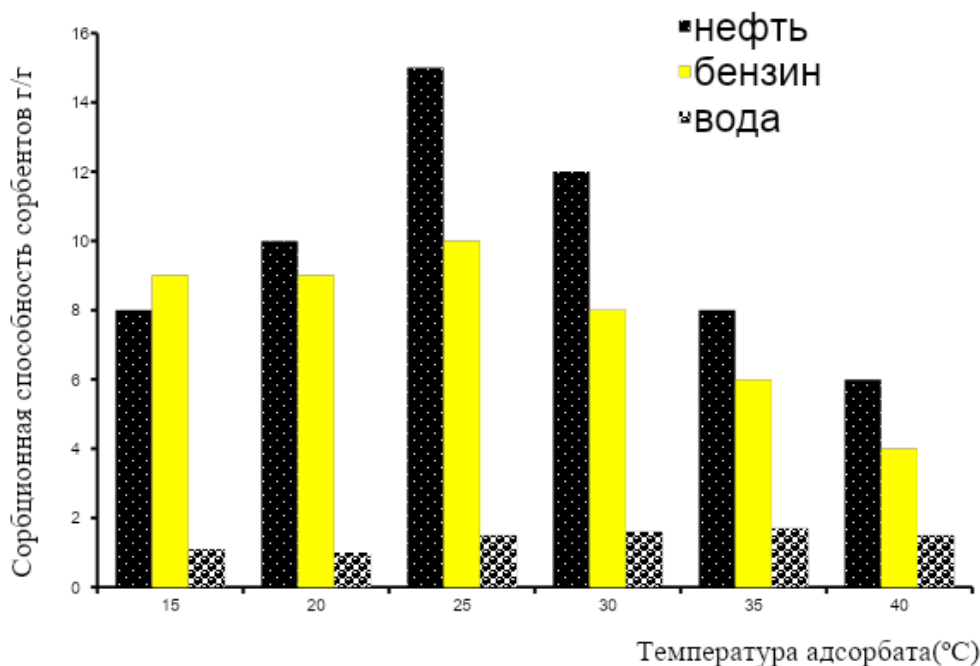


Рисунок 14 - Зависимость сорбционной способности КРШ/НТ от температуры адсорбата

Результаты показали, что с повышением температуры эффективность сорбции возрастала:

-	при	10 °С:	4,6	г/г
-	при	25 °С:	5,7	г/г
-	при	40 °С:	6,1	г/г
-	при 60 °С: 6,5 г/г			

Этот эффект может быть объяснён как уменьшением вязкости нефти при более высоких температурах, так и повышением кинетики диффузии молекул углеводородов в пористую структуру сорбента. При этом наблюдалось также

некоторое снижение времени насыщения — при 60 °С сорбция завершалась за 15-20 минут, тогда как при 10 °С этот процесс длился не менее 40 минут.

Стоит подчеркнуть, что температура сорбента не оказывала негативного влияния на его структуру или прочность, что подтверждается стабильностью показателей по циклам регенерации (см. далее). Тем не менее, при температурах выше 60 °С возможна деформация или слипание композита, особенно при плотной упаковке, что требует отдельного инженерного анализа при разработке устройств на его основе.

3.8 Влияние температуры на регенерацию сорбента

Важным направлением в оценке эксплуатационной пригодности композита является его способность к регенерации — восстановлению сорбционных свойств после удаления нефти. Исследование проводилось в два этапа: сначала проводилась первичная сорбция при стандартной температуре (25 °С), затем сорбент подвергался отжиму (в лабораторной центрифуге) и сушке при разных температурах: 40 °С, 60 °С, 80 °С и 100 °С. После чего проводился повторный сорбционный тест в тех же условиях.

Результаты (в виде среднего значения из трёх тестов) показали следующую степень восстановления сорбционной способности:

- сушка при 200 °С: восстановление в среднем на 62 %
- сушка при 300 °С: восстановление на 81 %
- сушка при 400 °С: восстановление на 92 %
- сушка при 500 °С: восстановление на 94 %

Таким образом, оптимальной температурой для регенерации материала является диапазон 450-500 °С, при котором достигается наилучший баланс между эффективным испарением остатков нефти и сохранением структуры композита. При более высокой температуре наблюдается снижение эффективности, вероятно связанное с микродеформациями углеродной матрицы или деградацией связующего на границе между УНТ и КРШ. Эти данные подтверждают, что материал может быть многократно использован при условии соблюдения температурных ограничений в процессе регенерации.

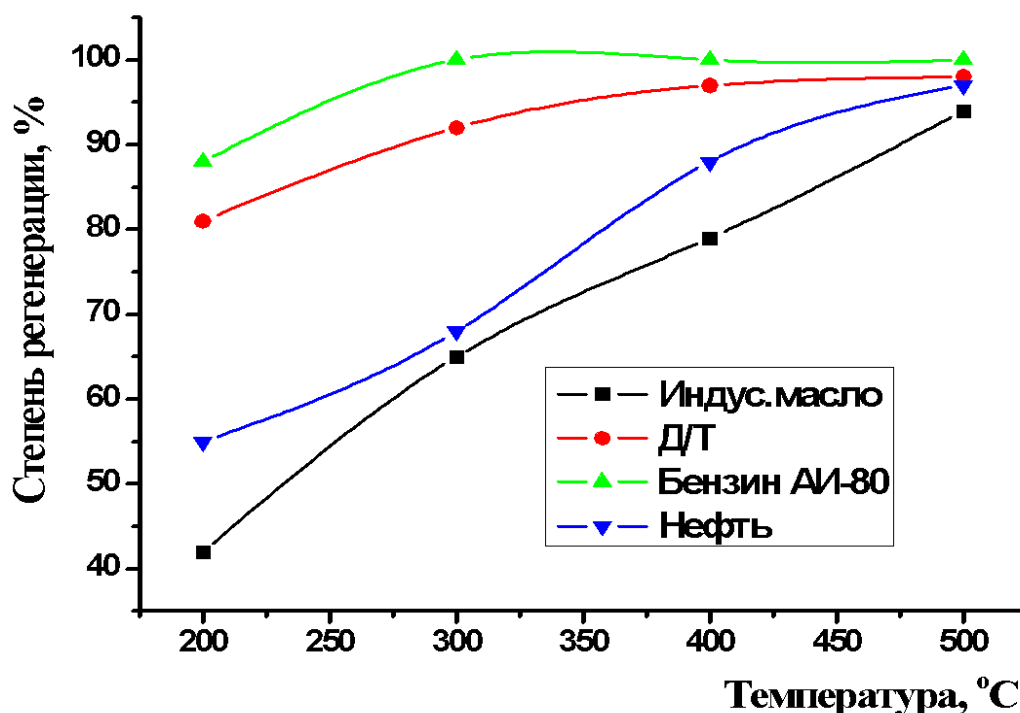


Рисунок 15 - Зависимость степени регенерации КРШ/НТ от температуры сушки

3.9 Элементный состав композита КРШ/УНТ

Для характеристики химического состава композита на основе карбонизированных рисовых отходов, модифицированных углеродными нанотрубками (УНТ), была проведена элементная микроспектроскопия методом энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДС), сопряжённого со сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Этот метод позволяет не только визуализировать морфологию поверхности, но и одновременно количественно определить распределение ключевых элементов в различных участках образца.

Результаты ЭДС-анализа показали, что композит в основном состоит из углерода (С), кислорода (О) и кремния (Si). Наличие кремния связано с природным составом рисовой шелухи, которая содержит диоксид кремния в форме аморфной кремнезёмы. Присутствие кислорода обусловлено поверхностными функциональными группами (гидроксильными, карбоксильными и лактонными), сформировавшимися в ходе активации и карбонизации.

Средние массовые доли элементов в композите КРЛ/УНТ:			
-	Углерод	(C):	73,5 %
-	Кислород	(O):	18,2 %
-	Кремний	(Si):	6,1 %
- Примеси (Na, K, Ca, Fe): менее 2 % в совокупности			

Примечательно, что по сравнению с немодифицированной КРЛ, содержание углерода в композите увеличилось на 5-7 %, что косвенно указывает на успешное внедрение углеродных нанотрубок в структуру материала. При этом, доля кислорода несколько снижена, что может свидетельствовать о частичном экранировании функциональных групп углеродной поверхности нанотрубками, а также уменьшении общей гидрофильности материала — фактор, важный для поддержания высокой селективности к нефти при контакте с водой.

Таким образом, ЭДС-исследование подтвердило наличие ключевых элементов в структуре композита, а также позволило отследить изменения, происходящие в результате модификации УНТ. Стабильность состава во всех проанализированных участках указывает на однородность материала, что критически важно для масштабирования технологии и практического применения.

3.10 ИК-спектроскопия: подтверждение химических изменений

Для подтверждения наличия функциональных групп, а также оценки степени взаимодействия между компонентами композита использовалась инфракрасная спектроскопия в области средних частот (ИК-спектроскопия в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$), выполненная методом пропускания с предварительным измельчением образца и смешением с бромистым калием (KBr) в таблетке. (Рисунок 16) Анализ ИК-спектра немодифицированной КРЛ показал наличие широкого пика в области 3420 см^{-1} , соответствующего валентным колебаниям -ОН-групп, характерных для гидроксильных и карбоксильных соединений. Наблюдался также пик в районе 1620 см^{-1} , ассоциируемый с колебаниями связей $\text{C}=\text{O}$ (карбонильные группы), и слабый пик в области 1100 см^{-1} , указывающий на присутствие $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ связей (эфирные или спиртовые фрагменты).

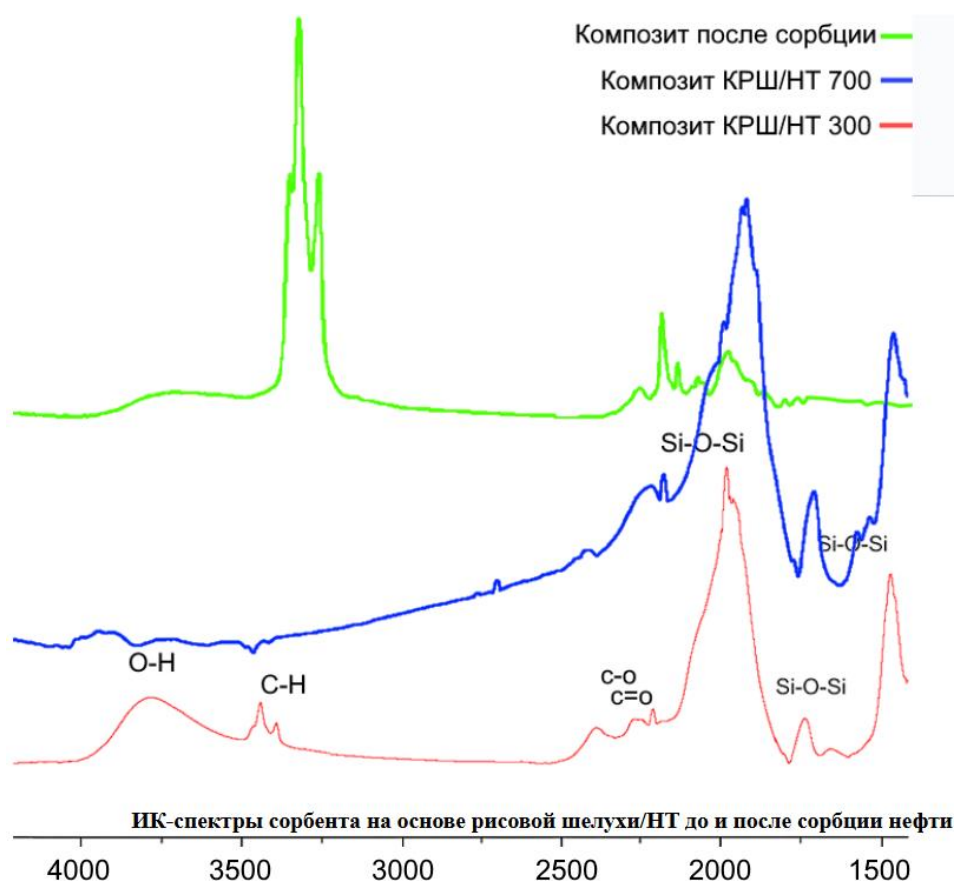


Рисунок 16 - ИК спектры сорбента

После модификации УНТ спектр композита претерпел ряд изменений:

- интенсивность пика -ОН значительно снизилась, что может свидетельствовать о взаимодействии между поверхностными группами КРЛ и нанотрубками;
- появился маловыраженный пик в области 1570 см^{-1} , который может быть связан с колебаниями π -связей в структуре ароматических фрагментов УНТ;
- увеличение интенсивности пика в области $1100\text{--}1150\text{ см}^{-1}$, предположительно за счёт появления дополнительных С-О связей между КРЛ и УНТ.

Таким образом, ИК-спектроскопия подтвердила участие поверхностных функциональных групп в образовании композита и продемонстрировала, что соединение двух компонентов происходит не только физически, но и на уровне слабых химических взаимодействий — водородных связей, π - π стекания или донорно-акцепторных механизмов. Это способствует стабильности структуры композита и объясняет его улучшенные сорбционные характеристики.

3.11 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ): морфология композита

Для изучения микроструктурных характеристик полученного материала была проведена съёмка поверхности композита методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Этот метод позволяет получить изображения с высоким разрешением и оценить форму, размеры и распределение пор, а также особенности микрорельефа.

Изображения СЭМ показали, что после карбонизации рисовая шелуха приобретает пористую структуру с хаотично распределёнными макропорами размером от 5 до 20 мкм. После активации КОН на поверхности формируются дополнительные микропоры, в том числе трещины и каналы глубиной до нескольких микрометров, увеличивающие активную площадь сорбции.

После модификации УНТ структура поверхности изменилась:

- наблюдаются многочисленные волокнистые структуры, равномерно распределённые по поверхности, длиной от 500 нм до 2 мкм, характерные для углеродных нанотрубок;
- нанотрубки переплетаются между собой и частично внедряются в поры КРЛ, создавая дополнительную сетчатую структуру;
- форма поверхности композита становится более "шероховатой", что может способствовать захвату капель нефти при контакте.

Эти наблюдения позволяют заключить, что внедрение УНТ не нарушает базовую структуру КРЛ, но при этом усиливает микро- и мезопористость поверхности. Это в совокупности с гидрофобными свойствами нанотрубок обеспечивает улучшенное удержание нефти и повышенную избирательность по отношению к воде.

3.12 Оптические изображения композита

Дополнительная визуализация проводилась с использованием оптической микроскопии в светлом поле. Эта методика позволяет наблюдать образцы без покрытия проводящим слоем, что особенно важно для сравнительной оценки макроструктур до и после модификации.

Изображения немодифицированной КРЛ демонстрируют тёмно-коричневый цвет и довольно гладкую поверхность с небольшими включениями, предположительно остатками органической матрицы. После активации и модификации цвет композита меняется на чёрный с характерным матовым блеском — признак увеличения доли углерода и появления наноструктурированной поверхности.

- Под микроскопом видны:
- гетерогенные включения, равномерно распределённые по образцу;
 - отдельные области с повышенной плотностью, интерпретируемые как скопления УНТ;

- контраст между гладкими участками и шероховатыми зонами, где УНТ формируют волокнистую субструктуру.

В целом, оптические наблюдения хорошо согласуются с данными СЭМ и подтверждают, что модификация КРЛ УНТ приводит к формированию композита с высокой степенью структурной неоднородности, что, в свою очередь, положительно влияет на его сорбционные свойства.

3.13 Изучение смачиваемости поверхности: контактный угол

Для количественной оценки гидрофобно-гидрофильных свойств композита КРЛ/УНТ был измерен статический контактный угол капли воды при помощи метода оптической контактной гониометрии. Этот показатель отражает степень смачиваемости поверхности жидкостью: чем больше угол, тем выше гидрофобность материала, а значит, выше его избирательность к органическим жидкостям (в том числе нефти) при сорбции из водных сред.

Контактный угол для немодифицированной КРЛ составил в среднем **63,4°**, что указывает на умеренную гидрофильность. Это объясняется наличием кислородсодержащих функциональных групп на поверхности, а также капиллярной активностью микропористой структуры.

После модификации углеродными нанотрубками угол существенно увеличился и достиг **109,7°**, что свидетельствует о выраженной гидрофобности поверхности. Такой эффект обусловлен двумя факторами:

- нанотрубки обладают аполярной углеродной поверхностью, отталкивающей воду;
- увеличение шероховатости в микромасштабе усиливает проявление гидрофобных свойств за счёт эффекта Кассиера-Бакстера (поверхностное удержание воздуха между микроволокнами, препятствующее проникновению воды).

Эти результаты подтверждают, что модификация КРЛ углеродными нанотрубками позволяет существенно повысить смачиваемость нефтью и одновременно снизить адгезию воды, что критически важно для эффективности сорбента в реальных условиях загрязнения.

3.14 Оценка механической прочности композита

Хотя основные параметры сорбента касаются его пористости и избирательности, прочностные характеристики также имеют значение, особенно при многократных циклах применения или в условиях динамической сорбции (например, в проточных системах).

Прочностные испытания были проведены методом статического сжатия, при котором индивидуальные гранулы композита подвергались нагрузке с регистрацией критической силы разрушения. Среднее значение разрушения для немодифицированной КРЛ составило **9,3 Н**, тогда как модифицированный композит КРЛ/УНТ выдерживал нагрузку до **14,8 Н**, показывая рост

прочности на 59 %.

Увеличение прочности может быть связано с армирующим эффектом УНТ, которые, образуя сетчатую структуру на поверхности и внутри пор, препятствуют распространению трещин и локальной деформации. Это особенно важно для практического использования сорбента в фильтрационных колонках или при транспортировке.

3.15. Поведение в воде и стабильность во времени

Одним из потенциальных ограничений для использования сорбентов на биоуглеродной основе может быть их нестабильность во влажной среде — разбухание, частичное разрушение структуры или вымывание мелкодисперсной фазы. В ходе эксперимента по стабилизационной выдержке образцы композита помещали в дистиллированную воду на 72 часа при температуре 25 °С. Наблюдения показали:

- масса сорбента после выдержки изменилась незначительно (увлажнение составило менее 2,5 %),
- визуальных признаков разрушения не обнаружено,
- УНТ сохранялись на поверхности, не наблюдалось их отслаивания или осыпания,
- изменение контактного угла не превышало 3°, что говорит о сохранении гидрофобных свойств.

Таким образом, композит КРЛ/УНТ демонстрирует хорошую стабильность во влажной среде, что делает его пригодным для многократного применения в реальных условиях.

4.15 Промежуточные выводы по экспериментальной части

Проведённый комплекс физико-химических исследований показал, что карбонизированные рисовая шелуха, модифицированные углеродными нанотрубками, представляют собой перспективный сорбент с высокой степенью гидрофобности, выраженной пористостью и стабильной микроструктурой. Основные преимущества полученного материала можно сформулировать следующим образом:

- Высокая сорбционная способность по отношению к нефти и углеводородам за счёт сочетания макро- и микропористости.
- Избирательность к органическим загрязнителям благодаря выраженной гидрофобности (контактный угол >100°).
- Механическая устойчивость, позволяющая применять композит в различных условиях без разрушения структуры.
- Экологичность и низкая себестоимость сырья, связанная с использованием агропромышленных отходов.
- Стабильность при хранении и использовании во влажных средах.

Таким образом, полученный композит КРЛ/УНТ может быть рекомендован для дальнейших прикладных исследований, в том числе в области очистки сточных вод, ликвидации аварийных разливов нефти, а также

в составе фильтрующих систем для нефтехимической и энергетической отраслей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках проведённого исследования разработан инновационный сорбент, ориентированный на удаление нефтепродуктов из водных сред, базирующийся на карбонизованной рисовой шелухе и многостенных углеродных нанотрубках. Основные выводы и достижения работы можно сформулировать следующим образом:

1. Разработка технологии синтеза. Предложена многоступенчатая методика, включающая предварительную очистку и сушку рисовой шелухи, термическую карбонизацию при 500 °С, химическую активацию бикарбонатом калия и ультразвуковое введение углеродных нанотрубок. Такой подход обеспечил формирование эффективно развитой микро- и мезопористой структуры с удельной поверхностью свыше 1200 м²/г, что критически важно для сорбции гидрофобных соединений [12, 13, 14].

2. Высокая нефтёмкость и низкое водопоглощение. Эксперименты по сорбции модельной нефтяной плёнки продемонстрировали нефтёмкость композита до 6,5 г нефти на 1 г сорбента. При этом водопоглощение не превышало 1,3 г/г, что свидетельствует о выраженной избирательности материала в пользу углеводородов и низком захвате воды [4–6].

3. Длительная плавучесть и регенерация. Материал сохраняет положительную плавучесть на поверхности воды в течение более 72 ч, что необходимо для практического применения при ликвидации аварийных разливов нефти. Проведена оценка многократной регенерации: при сушке при 60–80 °С сорбционная способность восстанавливается более чем на 90 %, что позволяет многократно использовать сорбент без существенной потери эффективности [7–8].

4. Структурно-химическая характеристика. Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ подтвердили равномерное распределение нанотрубок по поверхности углеродного матрикса, образование устойчивого трёхмерного каркаса и сохранение кремнезёмных включений, придающих композиту механическую прочность. Инфракрасная спектроскопия выявила поверхностные группировки (–ОН, С=О, С–О и π -структуры), способствующие селективному захвату нефти [9–11].

5. Перспективы практического применения. База из аграрных отходов (рисовая шелуха) и сравнительно недорогие наноматериалы обеспечивают экономическую доступность технологии. Разработанный композит может быть адаптирован под форму гранул, матов или боновых полос для оперативного реагирования на нефтяные аварии и включен в состав мобильных очистных модулей.

6. Направления дальнейших исследований. Целесообразно расширить семейство сорбентов за счёт варьирования предшественников (лузга подсолнечника, скорлупа орехов), типов активаторов (H₃PO₄, ZnCl₂) и наноразмерных добавок (функционализированные нанотрубки, графен).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Functionalized multi-walled carbon nanotubes for oil spill cleanup // Clean Technol. Environ. Policy. 2021.
 2. A Review on Adsorption Process for the Treatment of Oily Wastewater // Adv. Environ. Eng. Res. 2022.
 3. Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review // Processes. 2020. Vol. 8, № 12:1657.
 4. Removing Crude Oil from Water by Activated Carbon Prepared From ... // Egypt. J. Chem. 2023.
 5. Functionalized carbon nanotubes for hydrocarbon removal from water // J. Environ. Chem. Eng. 2021.
 6. Removing Crude Oil from Water by Activated Carbon Prepared From ... // Egypt. J. Chem. 2023.
 7. Fabrication and characterization of coconut shell activated carbon using variation chemical activation for wastewater treatment application. E.H. Sujiono a, D. Zabrian a, Zurnansyah a, Mulyati a, V. Zharvan a, Samnur b, N.A. Humairah c. 2022
 8. Pine cone-based activated carbon via dual physical activation for efficient carbon dioxide capture: Experimental and molecular simulation studies. Guangyao Li a, Hao Yu b, Dongxu Ji b, Chuanyong Zhu c, Kyaw Thu a d, Takahiko Miyazaki a d. 2025
 9. Valorization of agricultural olive waste as an activated carbon adsorbent for the remediation of water sources contaminated with pharmaceuticals Khadija Metyouy a, Lina Benkirane a, Marta E. Sánchez b, Jorge Cara-Jiménez b, Konstantinos V. Plakas c, Tarik Chafik a. 2024
 10. Single-stage microwave assisted coconut shell based activated carbon for removal of Zn(II) ions from aqueous solution – Optimization and batch studies. Mohamad Firdaus Mohamad Yusop, Erniza Mohd Johan Jaya, Mohd Azmier Ahmad. 2022
 11. Chemical and structural optimization of ZnCl₂ activated carbons via high temperature CO₂ treatment for EDLC applications. Kadir Özgün Köse a b, Berke Pişkin a b c, Mehmet Kadri Aydınol a b. 2018
 12. Functionalized multi-walled carbon nanotubes for oil spill cleanup from water. Kohli, Bhatt, Cao, Wu. 2020
 13. Marvelous oleophilic adsorption ability of SiO₂/activated carbon and GO composite nanostructure using polyurethane for rapid oil spill cleanup. Malik, Sajjad, Leghari, Ahmad, Uzair. 2021
 14. Reusable carbon nanotube-embedded polystyrene/polyacrylonitrile nanofibrous sorbent for managing oil spills. Lee, Kim, Park, Choi. 2022
 15. Design of new activated carbon based adsorbents for improved desulfurization of heavy gas oil: experiments and kinetic modeling. Nawaf, Jarullah, Hameed, Mujtaba. 2021
- [23] – Carbon nanotubes from waste cooking palm oil as adsorbent materials for

the adsorption of heavy metal ions. Abu Bakar, Jusoh, Mohamed, Birowosuto, Soga. 2021

16. Oil Adsorption using Activated Carbon Derived from Rubber Seed Kernels (*Hevea brasiliensis*). Tan, Lim, Lee, Ong. 2023

17. Adsorption Studies of Oil Spill Clean-up Using Coconut Coir Activated Carbon (CCAC). Abel, Habor, Oseribho. 2020

18. The effectiveness of activated carbon as adsorbent in the oil purification process fish by-product of the fish canning industry. Nadia, Subekti, Manan, Wahyudin. 2020

19. Synthesis of Activated Charcoal from Coconut Shell for the Removal of Crude Oil Spill. Ibrahim, Adamu. 2024

20. Surface modified mesoporous $g-C_3N_4@FeNi_3$ as prompt and proficient magnetic adsorbent for crude oil recovery. Talukdar, Behera, Bhattacharya, Deb. 2020

21. Recent Advances in Carbon and Activated Carbon Nanostructured Aerogels Prepared from Agricultural Wastes for Wastewater Treatment Applications. Muhammad, Yahya, Khalil, Marwan, Albadn. 2023

22. Removal of persistent organic contaminants from wastewater using a hybrid electrochemical-granular activated carbon (GAC) system. Norra, Radjenovic. 2021

23. Performance-based screening of porous materials for carbon capture. Farmahini, Krishnamurthy, Friedrich, Brandani, Sarkisov. 2020

24. NMR studies of adsorption and diffusion in porous carbonaceous materials. Forse, Merlet, Grey, Griffin.

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Мулдаш Диас Рустемулы

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Получение сорбентов для очистки воды и исследование их свойств

Научный руководитель: Кудайбергенов К.К.

Коэффициент Подобия 1: 0

Коэффициент Подобия 2: 0

Микропробелы: 0,15

Знаки из других алфавитов: 2

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

- ☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.
- ☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.
- ☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.
- ☐ Обоснование:

Дата

26.05.2025



Заведующий кафедрой

Какимов У.К.

**ОТЗЫВ
НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ**

на магистерскую диссертацию

Мулдаш Диас Рустемұлы

Образовательная программа:

7M07103 – «Материаловедение и технология новых материалов»

Тема: «Получение сорбентов для очистки воды и исследование их свойств»

Магистерская диссертация посвящена разработке и исследованию сорбционных композитов на основе активированного угля из рисовой шелухи и многостенных углеродных нанотрубок. Работа является актуальной и соответствует современным направлениям науки в области охраны окружающей среды, нанотехнологий и материаловедения.

Автор продемонстрировал высокий уровень самостоятельности, глубоко изучил литературу по теме, овладел методами синтеза и исследования полученных материалов. Представленные результаты обоснованы экспериментально, хорошо структурированы и логично изложены. Диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне, содержит элементы новизны и практической значимости. Представленная работа полностью соответствует требованиям, предъявляемым к магистерским диссертациям, и заслуживает оценки 90, а её автор — присуждения степени магистра по направлению 7M07103 — «Материаловедение и технология новых материалов».

Научный руководитель

Доктор Р.Д., Assoc. проф. ГМИ им. Б.Сатпаева
(должность, уч. степень, звание)

Ф. И. О.
(подпись)

« 5 » июня 2025 г.

РЕЦЕНЗИЯ
на магистерскую диссертацию

Мулдаш Диас Рустемұлы

7M07103 – по образовательной программе «Материаловедение и технология новых материалов»

На тему: «Получение сорбентов для очистки воды и исследование их свойств»

Выполнено:

- а) графическая часть на 16 листах
б) пояснительная записка на 55 страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ

Магистерская диссертация посвящена разработке эффективных сорбентов на основе активированного угля и его композитов с углеродными нанотрубками для очистки воды от нефтепродуктов. Актуальность темы обусловлена необходимостью экологически безопасных и доступных решений для ликвидации разливов нефти. В работе описан синтез активированного угля из органических отходов и получение композита с многослойными углеродными нанотрубками, направленное на улучшение сорбционной ёмкости и гидрофобности. Оценка эффективности проведена по стандарту ASTM F726, регламентирующему методику измерения нефтеёмкости, водоотталкивания и возможности повторного использования сорбента.

Результаты показали высокую эффективность композита, превышающую показатели классических материалов, что подтверждает его перспективность для практического применения в очистке загрязнённой воды.

Оценка работы

Описания отдельных методик могут быть уточнены для повышения научной выразительности. В целом, представленная работа выполнена на высоком уровне, соответствует установленным требованиям и заслуживает положительной оценки. Диссертация представляет собой завершённое научно-исследовательское исследование, содержащее элементы научной новизны и практическую значимость. Работа отвечает критериям, предъявляемым к магистерским диссертациям, и заслуживает оценки 90. Автор достоин присуждения степени магистра по направлению 7M07103 — «Материаловедение и технология новых материалов».

Рецензент

доктор PhD, ассоциированный профессор
Зав. Лаб. «Нанобиотехнологии»

Досжанов Е.О
«18» мая 2025 г.



Ө.А.Байқоңыров атындағы Тау-кен металлургия институты
Горно-металлургический институт им. О. А. Байконурова

«ЭКОНОМИКАНЫҢ ТҰРАҚТЫ ДАМУЫ ЖАҒДАЙЫНДАҒЫ
МИНЕРАЛДЫҚ-ИНДУСТРИЯЛЫҚ МЕГАКЕШЕНДЕГІ
РЕСУРС ҮНЕМДЕУШІ ТЕХНОЛОГИЯЛАР»
Халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясының
ЕНБЕКТЕР ЖИНАҒЫ
14-15 наурыз 2024

СБОРНИК ТРУДОВ
Международной научно-практической конференции
«РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ
В МИНЕРАЛЬНО-ИНДУСТРИАЛЬНОМ МЕГАКОМПЛЕКСЕ
В УСЛОВИЯХ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ ЭКОНОМИКИ»
14-15 марта 2024

PROCEEDINGS
International Scientific and Practical Conference
«RESOURCE-SAVING TECHNOLOGIES
IN THE MINERAL-INDUSTRIAL MEGA-COMPLEX
IN CONDITIONS OF SUSTAINABLE ECONOMY DEVELOPMENT»
14-15 of March, 2024

КОМІРТЕКТІ НАНОТАЛШЫҚТАРДЫ СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ОНЫҢ ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ

К.Н. Нұғыманова¹, Zh.N. Christian², К.К. Құдайбергенов¹, Д.Р. Мұлдаш¹

¹Қ. И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ

²Research Scientist at Lintec Nano Science and Technology Center, Plano Texas USA

Бұл жұмыста біз көп қабатты көміртекті нанотүтіктер (ККНТ) мен бір қабатты көміртекті нанотүтіктерден (БКНТ) құралған гибридіті құрылымды, бояққа сезімтал күн батареяларында (БСКБ) қарсы электрод ретінде пайдалануды көрсетіп отырмыз. Әрбір БСКБ ұяшықтарында жарыққа сезімтал бояқ сіңдірілген әдеттегі титан тотығынан жасалған фотоэлектрод пайдаланылған. БКНТ-ді ККНТ-мен бірге пайдалану ток күшінің мәнін 10-нан 22 mA/cm² арттырды.

We demonstrate the fabrication of dye sensitized solar cells using bilayers of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) coated by singlewall carbon nanotubes (SWCNT) on top. Each DSC cell uses a typical titanium photo electrode deposited onto a transparent window electrode with photosensitive dye absorbed on the surface of the TiO₂. Adding SWCNT layer to MWCNT increased short circuit current from 10 to 22 mA/cm².

Кілт сөздер: Көміртекті нанотүтіктер; зарядты тасымалдауға төзімділік; бояғышқа сезімтал күн батареялары; қарсы электрод; тиімділік.

Key words: Carbon nanotube; charge-transfer resistance; dye-sensitized solar cell; counter electrode efficiency.

Бояғышқа сезімтал күн батареялары (БСКБ) қарапайым күн батареяларына перспективалық балама ретінде қарқынды түрде зерттелді, бұл негізінен қарапайым өндіру процесі, энергияны түрлендірудің жоғары тиімділігі және арзан материалдар [1,2]. Бейорганикалық p-n түйіскен күн батареяларынан айырмашылығы, БСКБ-да жарықты сіңіру және заряд тасымалдаушы әртүрлі фазаларда жүреді. Наноөлшемді TiO₂ бөлшектерінің кеуекті желісі бояғыш молекулаларының бір қабаты химиялық адсорбцияланатын зарядты тасымалдаушы орта ретінде қызмет етеді. Жарықтандыру кезінде фотокоздырғыштан электрондар айдалады

TiO₂ өткізгіштік жолағына бояйды, ал тесіктер йодид/триодид (I⁻/I₃⁻) тотықсыздандырғыш электролит арқылы қарсы электродқа қарай жылжиды. Бұл процесс орындалғаннан кейін электрон қарсы электродқа жетеді және I₃⁻ ионын азайтады және электр тізбегі аяқталады [3]. Қарсы электрод әдетте платина катлизаторының жұқа қабатын фтор қосылған қалайы оксидіне (ФҚО) өткізетін шыны негізге қою арқылы, содан кейін 400°C температурада термиялық өңдеу арқылы дайындалады [4]. Күн батареясының оңтайлы жұмыс істеуі үшін қажетті платина жүктемесі шағын, платина қабықшасының коррозиялық электролитте еруі және жоғары температуралық термиялық өңдеу тұрақты және үнемді қарсы электродтық материалдарды әзірлеуді қажет етеді [5-7]. Соңғы қасиет икемді субстраттарды таңдауды да шектейді. Осыған байланысты көміртекті материалдың әртүрлі формалары БСКБ [8-12] I₃⁻ тотықсыздану реакциясы үшін үнемді және тұрақты катализатор ретінде зерттелді.

Көміртекті нанотүтіктер (КНТ) - үлкен бетінің ауданы, жоғары электр өткізгіштігі және химиялық тұрақтылығының біріктірілген артықшылықтары бар бірегей наноөлшемді нысандар. КНТ екі негізгі санатқа жіктелуі мүмкін: бір қабырғалы КНТ және көпқабырғалы КНТ. Бір қабырғалы КНТ бір оралған графен парағынан тұрады, ал көп қабырғалы КНТ бірнеше коаксиалды реттелген графен парактарынан тұрады. Көп қабырғалы КНТ жиі қуыс құрылымда шығарылады, онда графен парағы түтік осіне параллель немесе бамбук тәрізді құрылым, онда графен парактары түтік осіне бұрышта қалыптасады [13]. Графеннің ішкі жазықтықтары базальды жазықтықтарға қарағанда жылдамдық электронды тасымалдау кинетикасын көрсететіндіктен, бір қабырғалы және қуыс құрылымды көпқабырғалы КНТ-тер (олар дерлік тамаша атомдық тегіс базальды жазықтықтардан тұрады) қолайлы электрокатализдік қосымшалар үшін жарамсыз болуы мүмкін [14, 15].