

## ЖҰМАҒАЛИЕВА ӘСЕМ НҮРБЕРГЕНҚЫЗЫНЫҢ

6D074000 – «Наноматериалдар және нанотехнологиялар» мамандығы бойынша философия докторы (PhD) ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған диссертациясына

### АҢДАТПА

#### **Көміртек диоксидін ұстау үшін көміртектенген күріш қауызы негізіндегі нанокөміртектерді алу және сынау**

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы.** Диссертациялық жұмыста жанудан кейінгі түтін-газ жағдайында көмірқышқыл газының адсорбциясы үшін темір-оксидті нанобөлшектері бар көміртегі негізіндегі нанокөміртектерді өндіруге және сынауға арналған. Бұл жұмыста нанокөміртектерді материалдармен  $\text{CO}_2$  адсорбциясы туралы жаңа мәліметтер жинау үшін көміртек-оксидті материалдарды қолдану арқылы эксперименттік зерттеу жүргізілді, онда тірек ретінде қолданылатын көміртек матрицасы биомасса алынған материал (күріш қауызы (RH)) карбонизация процесінен кейін пайдаланылды. Көміртектенген күріш қауызының (cRH) негіздік сипаттамаларын зерттеу әсері зерттелді.

**Зерттеу тақырыбының өзектілігі.**  $\text{CO}_2$  газдарының бөлінуі жаһандық жылынуға әсер ететін негізгі фактор болып табылады. Парниктік әсер етуші газдар шығарындыларын азайту мақсатында көптеген жағдайларда көміртегі электр станциялары мен ірі өндірістік нысандар сияқты ластану көздерінен газ жинау технологиялары ұсынылып, енгізілді. Бұл шеңберде  $\text{CO}_2$  ұстап қалу және секвестрлеуді үш негізгі тәсілмен жүргізуге болады: жануды алдын-ала алу, оттегі жануы және жанудан кейінгі ұстау. Қатты сорбенттерде жанудан кейінгі тиімді  $\text{CO}_2$  ұстау стратегиясының бірі болып табылады. Бұл процестің тиімділігі, ең алдымен, экономика жағынан негізделген, өйткені ол қазіргі кезде қолданылатын жану процесінің технологияларына айтарлықтай өзгерістер енгізбейді. Қатты сорбенттерді қолдану басқа бөлу әдістеріне қарағанда керемет артықшылықтар ұсынады, өйткені ол үлкен сыйымдылықты, таңдамалылықты, жеңіл өңделуді және регенерация үшін энергияны азайтады. Қатты сорбенттердің  $\text{CO}_2$  сіңуіне қатысты көрсеткіштері жиі жоғары қысымда зерттеледі. Жоғары қысым кезінде  $\text{CO}_2$  сіңіретін үлкен сыйымдылығы бар материалдар көбінесе төмен қысымда жақсы жұмыс істемейтіндігі анықталды, атап айтқанда жанудан кейінгі жағдайдағыдай (1 бар және  $\text{CO}_2$  көлемінің 10-15% -ы сіңіру қабілеті)  $\text{CO}_2$  сіңірілуіне бірінші кезекте сорбент бетінің химиясы (химиялық функционалды топтар) және белгілі бір кеуек метрикалары әсер етеді.

Ерекше химиялық құрамы бар материалдар адсорбциялық технологияларда кең пайдаланылатын қосымшаларда орын табады. Арзан гидроксилденген металл оксиді беттеріндегі  $\text{CO}_2$  адсорбциясын жақында ашқан зерттеулері металл оксидін сорбент ретінде қолдануды күшейттеді.

Магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), темірдің арзан оксиді, био-үйлесімді және адам ағзасына улы емес, әр түрлі салаларда және қазіргі кезде газды сорбциялау үшін қолданылады. Магнетит, басқа металл оксидтері сияқты, газ тәріздес молекулалармен әрекеттесе алады және беттік қабатында белсенді учаскелері көрсетіледі. Көміртекті матрицаны қолдану кезінде  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  бөлшегінің агломерация процесі барысында кемшіліктерді жоюға көмектеседі. Бұл жұмыста сРН көміртегі матрицасы  $\text{CO}_2$ -ге белсенді наноматериал ретінде темір оксидінің бөлшектері бар композиттік материалдарды дайындауға пайдаланылды. Бұл материал технологиялық қолдану үшін үлкен әлеуетке ие, өйткені оны әр түрлі термохимиялық тұндыру процестері арқылы сорбентке айналдыруға болады. РН-тан басталатын сорбентті материалдардың өндірісі қоршаған ортаның әртүрлі мәселелерін жеңілдетуі мүмкін: ауылшаруашылық қалдықтарын пайдалану кезінде кәдеге жарату мәселелерін азайтады және жарамдылық мерзімі өткен материалдарды сорбент материалдары ретінде бағалау ( $\text{CO}_2$  немесе ағынды сулардан шыққан ауыр металдар) қалпына келтіру мәселелеріне тап болады.

**Жұмыстың мақсаты.** Темір оксидінің бөлшектері бар көміртегі негізіндегі нанокұрылымды композиттер өндірісі, өндірілген материалдардың құрылымдық және морфологиялық сипаттамасы және жанудан кейінгі түтін-газ жағдайында  $\text{CO}_2$  тұту үшін адсорбциялық қасиеттерін бағалау.

**Жұмыстың міндеттері.** Жұмыстың мақсатын іске асыру үшін келесі міндеттері тағайындалды:

- Нанокөміртегі композиттерде көміртекті матрица ретінде пайдаланылатын көміртектенген күріш қауызының құрылымдық сипаттамасын зерттеу;
- Магнетитті бөлшектермен (сРН-FM), магнетитті нанобөлшектермен (сРН-nFM) күріш қауызы негізіндегі композитті материалдарды синтездеу;
- $\text{CO}_2$  адсорбциялау қабілеттілігінің және сілтілікпен өңделген сРН материалдарының құрылымдық сипаттамаларына тәуелділігін зерттеу үшін сРН сілтілі өңдеудің оңтайлы параметрлерін анықтау;
- Алынған материалдарды жанудан кейінгі түтін-газ жағдайында зертханалық масштабтағы статикалық микрореакторда серпінді тәжірибелер арқылы алынған  $\text{CO}_2$  сорбцияның нәтижелерін бағалау;

**Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:**

1. Көміртектенген күріш қауызы  $\text{CO}_2$  жоғары сіңірілуімен сипатталады, 11.26 мг/г дейін жанғаннан кейін түтін газдарын ұстайды. сРН сорбциялық қабілеті сілтілеу кезінде 29.2 мг/г дейін айтарлықтай артады,  $\text{NH}_4\text{OH}$  негізінің концентрациясы сулы ерітіндіде 28% дейін көбейгенді.

2. Сорбция қабілетін сРН және nFM негізіндегі ТМАОН-пен тұндырған композиттік материалда 67:33 қатынасында тиімді түрде 15.6 мг/г дейін арттыруға болады, бұл компоненттердің жеке көрсеткіштерінен сәйкесінше 38% және 13%-ға асады. Бұл әсер темір оксиді бөлшектерінің агломерациясының алдын алуға, микропора көлемінің  $3.81 \cdot 10^{-2}$  см<sup>3</sup>/г дейін ұлғаюына және темір оксиді нанобөлшектерінің химосорбциясы мен

көміртектің сРН-ге физикалық адсорбциясы арасындағы жақсы синергияға байланысты.

3. NaOH ерітіндісімен өңделген сРН көміртегі құрамын 80% - ға дейін және материалдың меншікті бетін  $431 \text{ м}^2/\text{г}$  дейін арттырады, бұл физикалық сорбцияны күшейтуге және сорбция қабілетін  $21.9 \text{ мг/г}$  дейін арттыруға ықпал етеді.

4. Хемосорбция ағымына байланысты  $\text{NH}_4\text{OH}$ -пен өңделген сРН сорбциялық сыйымдылығы  $29.2 \text{ мг/г}$  дейін артып, бұл әсер кремнеземді ішінара алып тастағанда сорбенттің қанығу уақытын 25 с дейін арттырды.

**Зерттеу нысаны** – көміртектенген күріш қауызы негізінде нанокөмпозиттер және сілтісіздендіру процесі арқылы синтезделген нанокөпесті материалдар.

**Зерттеу пәні** - көміртектенген күріш қауызы негізінде синтезделген нанокөмпозиттік материалдардың құрылымын және физико-химиялық қасиеттерін зерттеу және осы материалдың  $\text{CO}_2$  адсорбциясының көрсеткіштерін анықтау.

**Зерттеу әдістері.** Қойылған мақсаттарға жету және жоғарыда көрсетілген міндеттерді шешу үшін синтезделген материалдардың құрылымдық сипаттау келесі құрал-жабдықтардың көмегімен жүзеге асырылды: элементтік талдау (ЭА), термогравиметриялық талдау (TGA), Фурье-трансформациялық инфрақызыл спектроскопия (FTIR), индуктивті байланысқан плазма-масс-спектрометрия (ICP-MS), Брунауэр-Эмметт-Теллер анализі (BET), сканерлейтін электронды микроскопия (SEM), энергия дисперсиялық талдау (EDAX), рентгендік дифракция (XRD), атомдық күшті микроскопиясы (AFM). Материалдардың адсорбциялану қабілетін бағалау үшін зертханалық масштабтағы статикалық микрореактор қолданылды.

**Зерттеудің ғылыми жаңалығы** алғашқы рет бірге тұндыру әдісі арқылы алынған темір оксиді мен көміртектенген күріш қауызы негізіндегі нанокұрылымды композиттік материалдар жану кейінгі жағдайында  $\text{CO}_2$  адсорбциялау қабілетін анықталған.

1. Нанокұрылымды композиттік материалдар сРН-пен магнетит бөлшектерімен (сРН-FM) және магнетит нанобөлшектерімен (сРН-nFM) синтезделді және жанудан кейінгі түтін-газдың әдеттегі жағдайында оның  $\text{CO}_2$  адсорбциялық қабілетін зерттелді;

2. сРН бейорганикалық компоненттерін жоюға арналған әртүрлі сілтілі емдердің әсері туралы жүйелі зерттеу жүргізілді, сонымен қатар  $\text{CO}_2$ -ны ұстау көрсеткіштері бағаланды;  $\text{NH}_4\text{OH}$  өңдеген сРН үшін максималды сорбциялық сыйымдылығы  $29,2 \text{ мг/г}$ -ге жетті;

3. Көміртектенген күріш қауызының құрамындағы магнетит бөлшектерінің  $\text{CO}_2$  адсорбциялау қабілетіне әсерінің мөлшері анықталды.  $\text{CO}_2$  сорбциялық қабілетінің артуы композиттерде микро және мезопоралардың белгілі бір болуымен байланысты екендігі анықталды.

4. Алғаш рет өндірілген композиттердің  $\text{CO}_2$  ұстау сорбция механизмі таза хемисорбция мен таза физорбция әрекеттестігі арасында аралық екендігі бағаланды.

**Теориялық маңызы.** Зерттеудің теориялық маңызы жанудан кейінгі жағдайларда практикалық қолдануға қолайлы  $\text{CO}_2$  түсіретін сРН және магнетит негізінде сілтілімен синтезделген сорбенттер мен композиттік материалдарды өндірудің оңтайлы параметрлерін анықтауға негізделген.

Екі компоненттің арасында  $\text{CO}_2$ -ны жақсы сіңіру мақсатында синергетикалық эффект алу үшін сРН мен наноөлшемді магнетиттің оңтайлы арақатынасы белгіленді. Алынған нәтижелер белгілі меншікті бетінің ауданың әсерін, саңылаулардың үлестірілуін және қатты сорбенттің  $\text{CO}_2$  адсорбциясына әсер ететін басқа құрылымдық сипаттамаларын ескере отырып талқыланды.

**Практикалық маңыздылығы** көміртектенген күріш қауызы негіздегі құрастырылған композициялық материалдарды жанудан кейінгі жағдайда арзан қатты сорбенттер ретінде көмірқышқыл газын сіңіру және секвестрлеу технологиясының адсорбенті ретінде келешегі бар. Сонымен қатар, сРН-ден басталатын арзан  $\text{CO}_2$  қатты сорбенттерін өндіру күріш қауызын жоюға байланысты экологиялық мәселелерге тап болу мүмкіндігін ұсынады, өйткені бұл ауылшаруашылық қалдықтары кең таралған және қол жетімді.

**Жұмыстың апробациясы.** Диссертациялық жұмыстың нәтижелері келесі халықаралық және аймақтық ғылыми-техникалық бағыттарда баяндалды және талқыланды: Жану Институты Италияндық секциясының XXXIX отырысы, Неаполь, Италия, 2016 ж.; Қолданбалы механика, механика және материалдарды жасау бойынша халықаралық конференция, Сямэнь, Қытай, 2016 ж.; Бірлескен IX Халықаралық симпозиум «Көміртекті материалдардың физикасы және химиясы / наноинженерия» және Халықаралық конференция «Наноэнергетикалық материалдар және наноэнергетика», Алматы, Қазақстан, 2016 ж.; «Биотехнологияның заманауи мәселелері: зертханалық зерттеулерден өндіріске дейін» Халықаралық ғылыми-практикалық конференция, Алматы, Қазақстан, 2016 ж.; III Халықаралық Фараби оқулары, Алматы, Қазақстан, 2016 ж.; Студенттер мен жас ғалымдардың I конференциясы «Химиялық физика және наноматериалдар», Алматы, Қазақстан, 2016 ж.; V Халықаралық студенттер форумы «Ұрпақтар арасындағы жасыл көпір», Алматы, Қазақстан, 2016 ж.; «Химиялық физика және наноматериалдар» студенттер мен жас ғалымдардың II конференциясы, Алматы, Қазақстан, 2017 ж.; Оныншы Жерорта теңізі жану симпозиумы, Неаполь, Италия, 2017 ж.; X Халықаралық симпозиум «Көміртекті және наноэнергетикалық материалдардың физикасы мен химиясы» Алматы, Қазақстан, 2018 ж.

Эксперименттік жұмыстың бір бөлігі Фридрих II атындағы Неаполь Университетінің Жану зерттеу институтында, Неаполь, Италия, шетелдік ғылыми кеңесшінің бақылауымен және қолдауымен жүргізілді.

**Автордың жеке үлесі** - диссертациялық жұмыста материалдың сипатамасы мен синтезіне негізделген эксперименттік жұмыстарды орындау; нәтижелерді түсіндіру және талқылау; мақалалар, тезистер мен баяндамалар дайындау. Мақсаттары мен міндеттері, эксперименталды

жұмысты жоспарлау, нәтижелерді түсіндіру және қорғаудың жалпы ережелері екі ғылыми кеңесшімен де талқыланды.

**Жарияланымдар.** Диссертацияның жалпы нәтижелері 12 баспа жұмыстарында жарияланды, оның ішінде: Scopus мәліметтер базасына енгізілген 1 мақала (1.73 импакт-факторы, Combustion Science and Technology журналында жарияланған), пайдалы модельге 1 патент, 3 мақала Қазақстан Республикасы Білім және Ғылым Министрлігінің Білім және ғылым саласындағы бақылау комитеті ұсынған журналдарда, халықаралық және аймақтық конференциялар мен симпозиум бюллетеньдерінде 7 тезис жарияланды.

**Жұмыстың көлемі және құрылымы.** Диссертация 62 сурет және 26 кестеден құралған 106 беттен тұратын мәтін ретінде ұсынылған. Жұмыс кіріспеден, әдебиеттерге шолудан, зерттеу объектілері мен әдістерінің сипаттамаларынан, нәтижелері мен оларды талқылаудан, қорытындыдан, 163 қолданылған әдебиеттер тізімінен және бір қосымшадан тұрады.