

Есжанов Арман Бахытжановичтың
«6D060600 – Химия» мамандығы бойынша философия докторы (PhD)
дәрежесін алуға ұсынылған «Мембраналық сүзу әдісімен су ортасын
тазалау үшін полиэтилентерефталат негізіндегі тректік мембраналарды
гидрофобизациялау» диссертациялық жұмысының

АННОТАЦИЯСЫ

Диссертациялық зерттеудің жалпы сипаттамасы

Бұл жұмыс гидрофобты мембраналарды алу және бетінің коллоидты-химиялық қасиеттерін басқару, олардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеу, табиғи және ағынды суларды тұздардан, пестицидтерден және сұйық радиациялық қалдықтардан тазарту үшін мембраналық сүзу процестерінде тестілеу мақсатында полиэтилентерефталат (ПЭТФ) негізінде тректік мембраналарын (ТМ) бағытталған модификациялау әдістерін зерттеуге арналған.

Диссертациялық жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрінің 2011 жылғы 31 наурыздағы №127 бұйрығымен бекітілген (Нормативтік құқықтық актілерді мемлекеттік тіркеу тізілімінде №6951 болып тіркелген) дәрежелерді беру қағидаларының 5-1-тармағының талаптарына сәйкес, ҚР Білім және ғылым министрінің 30.04.2020 № 170 бұйрығымен енгізілген өзгерістермен докторант жариялаған мақалалар топтамасы нысанында ұсынылды және ҚР Білім және ғылым министрінің 09.03.2021 № 98 бұйрығына сәйкес жүзеге асырылады.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі.

Әлемде, оның ішінде Қазақстанда ауыз су тапшылығы проблемасының күшеюіне байланысты суды алу және тазарту әдістерін зерттеу өте өзекті болып отыр.

Судың негізгі ластаушылары мұнай және мұнай өнімдері, беттік белсенді заттар, пестицидтер, фенолдар, ауыр металдар, диоксиндер және т.б. Сонымен қатар табиғи және антропогендік сипаттағы сұйықтықтарда (ядролық реакторлар, Семей ядролық сынақ алаңы). Суды тазарту әдістерінің ішінде энергияны аз тұтынумен, жоғары селективтілігімен және тиімділігімен сипатталатын мембраналық процестер ерекше орын алады.

Мембраналық сүзу (МС) – мембрананың бу өткізгіштігі мен сұйықтық өткізбейтіндігі негізінде сұйық ортаны тазарту және/немесе концентрлеу процесі.

Осы мақсаттарда қолданылатын мембраналардың әртүрлі түрлері бар: изотропты, анизотропты, композиттік; жалпақ, құбырлы, талшықты; өрілген, күйдірілген немесе қалыпталған. Жұмыстардың көпшілігі МС процестеріндегі талшықты мембраналарды зерттеуге арналған. Дегенмен, Нұр-Сұлтанда шығарылған тректік мембраналарының (ТМ) МС-да қолдану мүмкіндігі де жоғары. ТМ-лар саңылаулардың тұрақты геометриясымен, олардың аудан бірлігіне келетін санын бақылау мүмкіндігімен және тері тесігінің рекордтық

тар таралуымен сипатталады. Мұның бәрі мембрананың жоғары селективтілігін қамтамасыз етеді.

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) негізіндегі пленкалық материалдардың негізгі сипаттамаларына жоғары беріктік пен оптикалық сипаттамалар, төмен ісіну және шөгу және термиялық тұрақтылық жатады. Дегенмен, бұл параметрлер барлық қолданбалар үшін әмбебап артықшылықтар емес. ПЭТФ ТМ-ны мембраналық сүзу (МС) және тікелей осмос процестерінде тиімді пайдалану олардың сипаттамаларының ауқымын (кеуек құрылымы, гидрофобтылық/гидрофильділік, бетінде арнайы химиялық топтарды құру) айтарлықтай кеңейтуді талап етеді. Осылайша, қажетті физика-химиялық қасиеттері мен өнімділік сипаттамалары бар мембраналарды алу үшін кеуек құрылымын сақтай отырып, ПЭТФ ТМ бағытталған модификациясының әдістерін жасау маңызды ғылыми-техникалық міндет болып табылады.

Мәселенің даму дәрежесі. Алғаш рет «мембраналық сүзу» термині Б.Боделлдің патентінде және 1967 жылы М.Финдлидің еңбектерінде пайда болды, әртүрлі материалдар (алюминий фольга, целлюлоза қағазы, шыны) зерттеліп, оларға қойылатын талаптар тікелей контактілі мембрананы айдау процесі белгіленді [1,2].

Альхудхиридін қағазы мембраналық сүзу конфигурацияларының түрлерін және мембрана сипаттамаларын қарастырады. Шолу ауқымды зерттеулерден деректерді жинау, жоғары гидрофобты қасиеттері бар мембраналарды жасау және жұмыс параметрлерінің әсерін одан әрі зерттеу қажеттігін көрсетті [3].

Гидрофобтылық - мембрананы сүзу процесінде маңызды рөл атқаратын негізгі мембраналық қасиет. Негізінен үлкен жанасу бұрышы (90° -тан жоғары) және LEP 2,5 бардан жоғары мембраналар қолданылады.

Электроспиннинг арқылы алынған наноталшықты мембраналарды пайдалану мүмкіндіктерін авторлары зерттеді [4]. Селективтілігі төмен, қолданылатын мембрананың қалыңдығы жылу өткізгіштікке теріс әсер етеді.

Микрокеуекті гидрофобты наноталшықты ПВДФ мембраналарын қолдануды Саймон зерттеген [5]. Кемшіліктердің ішінде мембраналардың төмен селективтілігі мен өнімділігін, сондай-ақ мембрана бетінің біртіндеп ластануын атап өткен жөн.

Авторлар золь-гель әдісімен полиэтерсульфонды (ПЭС) мембраналардың модификациясын зерттеді [6]. Мембраналардың төмен өнімділігі біркелкі емес гидрофобты жабынмен түсіндіріледі.

Бірқатар авторлар көміртегі тетрафторидінің атмосферасында плазмонды өңдеу арқылы полиакрилонитрилден (ПАН) жасалған және ПЭС мембраналарын модификациялауды ұсынды [7,8]. Негізгі кемшілігі фтор иондарының жоғары уыттылығы мен коррозиялық қасиеті болып табылады.

ПЭС және ПВХ мембраналарының радиациялық егу полимерленуі арқылы модификациясы Том және Льюдің еңбектерінде зерттелген [9,10]. Вакуумды қолдану арқылы мембраналық дистилляцияның қажеттілігі негізгі кемшілік болып табылады.

Бүгінгі күні мембраналық сүзуда тректік мембраналарды қолдануға арналған жұмыстар жоқ. Тректік мембраналардың сипатты ерекшелігі мен артықшылығы – бірлігіне олардың санын бақылау мүмкіндігімен және кеуектер көлемінің тар таралуы, шағын қалыңдығы бар кеуектердің қалыпты геометриясы.

Зерттеу объектілері. Полиэтилентерефталат (ПЭТМ) негізіндегі тректік мембраналар, мембрана бетіндегі химиялық реакциялар: силандардың поликонденсациялануы (дихлордиметилсилан және перфтородецилтрихлорсилан), триэтоксивинилсиланның, стиролдың полимерлену реакциялары, мембраналық кремний оксидті бөліктердің гидрофобтық бетінің иммобилизациясы, модификацияланған трек мембраналарының физика-химиялық қасиеттері.

Диссертациялық зерттеудің мақсаты. Бұл жұмыстың мақсаты физикалық-химиялық заңдылықтарды зерттеу және қажетті химиялық және гидрофобты қасиеттері бар мембраналарды алу үшін тректік мембраналарының бетін мақсатты түрлендіру әдістерін әзірлеу және оларды модельдік ерітінділерді, сондай-ақ ағынды суларды тазарту үшін қолдану.

Диссертациялық зерттеудің міндеттері. Диссертациялық жұмыс барысында келесі міндеттер қойылып шешілді:

- полиэтилентерефталат негізіндегі тректік мембраналардың гидрофобтылығын арттырудың жалпы заңдылықтары

- поликонденсация жағдайында полиэтилентерефталат негізіндегі жолдық мембраналардың физика-химиялық қасиеттерінің өзгеру заңдылықтарын зерттеу (жанасу бұрышының мәні (ЖБ), критикалық ену қысымы (LEP) силандардың (дихлордиметилсилан және перфтородецилтрихлоросилан) мембрана бетіндегі реакциясы

- мембрана бетіндегі стирол мен триэтоксивинилсиланның фотобасталатын егу реакциясы (со)полимерленуі жағдайында полиэтилентерефталат негізіндегі жолдық мембраналардың физика-химиялық қасиеттерінің өзгеру заңдылықтары.

- мембрана бетіндегі кремний оксиді негізіндегі гидрофобты нанобөлшектерді иммобилизациялау арқылы бетінің химиялық құрамы мен мембраналар кедір-бұдырының бір мезгілде өзгеруімен полиэтилентерефталат негізіндегі жолдық мембраналардың физика-химиялық қасиеттерінің өзгеру заңдылықтары.

- мембраналар бетіндегі модификацияланған қосылыстардың құрылымын анықтау және жанасу бұрышын (ЖБ), критикалық ену қысымын (LEP), инструменталды физика-химиялық талдау әдістері кешенін пайдалана отырып, егу дәрежесін анықтау: ультракүлгін (УК) спектроскопия, инфрақызыл (ИК) спектроскопия, XPS, энергетикалық дисперсиялық рентгендік спектроскопия (EDX), сканерлеуші электронды микроскопия (SEM)

- тікелей байланыс режимінде МС әдісімен суды тұздардан, пестицидтерден және сұйық радиоактивті қалдықтардан тазарту кезінде модификацияланған мембраналарды зерттеу.

Зерттеудің ғылыми жаңалығы. Диссертациялық зерттеудің ғылыми жаңалығы келесідей:

- Алғаш рет гидрофобтылықты арттыру үшін тректік мембраналар бетіндегі силандардың (дихлордиметилсилан және перфтородецилтрихлорсилан) поликонденсациялану реакциясы зерттелді. Енгізу дәрежесіне әсер ететін негізгі факторлар, кеуектер диаметрлерінің өзгеруі, жанасу бұрышын және критикалық ену қысымы поликонденсация реакциясының механизмі белгіленді;

- гидрофобтылықты арттыру мақсатында алғаш рет полиэтилентерефталат негізінде жолдық мембраналар бетінде триэтоксивинилсиланның, стиролдың фотобастапты егу полимерленуі зерттелді. Енгізу дәрежесіне әсер ететін негізгі факторлар, кеуектер диаметрлерінің өзгеруі, жанасу бұрышын және критикалық ену қысымы полимерлену реакциясының механизмі белгіленді;

- мембрананың гидрофобтылығын арттыру үшін бірінші рет оның бетін винил топтары бар кремний нанобөлшектерімен қаптау әдісі қолданылды. Мембрананың бетіне бекітілген термиялық инициатор коваленттік байланыстар құру арқылы мембрана бетіне кремний нанобөлшектерін бекітуге мүмкіндік берді.

- алғаш рет полиэтилентерефталат негізіндегі модификацияланған жолдық мембраналар суды NaCl, пестицидтер мен радионуклидтерден тазарту үшін мембраналық сүзу процестерінде қолданылды.

Қорғауға шығарылатын нәтижелер:

- полиэтилентерефталат негізіндегі тректік мембраналарының бетіндегі силандардың (перфтородецилтрихлорсилан және дихлордиметилсилан) поликонденсациясы 2-пропанолда перфтородецилтрихлорсилан ерітіндісінің 20 мм реакциясы жағдайында, реакция уақыты – 24 сағат мембраналардың гидрофобизациясының жоғары дәрежесін қамтамасыз етеді, бұл ретте жанасу бұрышының (ЖБ) мәні $109 \pm 5^\circ$, критикалық ену қысымы (LEP) – 3,4 бар), кеуек диаметрі 210 нм дейін;

- триэтоксивинилсиланның (ТЭВС) фотоиницияланатын егу полимерлену реакциясын жүргізудің оңтайлы параметрлері: 3,3% мөлшерінде винилимидазол қосылған дихлорэтан құрамындағы ТЭВС 20% ерітіндісі, реакция уақыты – 1 сағ., ультракүлгін көзіне дейінгі қашықтық-10 см. Бұл ретте критикалық ену қысымының жоғарылауына қол жеткізіледі – LEP >4,3 бар, кеуек диаметрі 200 нм, жанасу бұрышы $105 \pm 5^\circ$ дейін жетеді, бұл силандарға қарағанда біршама аз ($109 \pm 5^\circ$);

- стиролдың полимерлену реакциясын жүргізудің оңтайлы параметрлері: стирол концентрациясы-40%, реакция уақыты – 1 сағ., ультракүлгін көзіне дейінгі қашықтық-7 см. ЖБ - 99° , кеуек диаметрі ~ 210 нм болғанда LEP мәні 3,4 барды құрады;

- кремний оксиді негізіндегі гидрофобты нанобөлшектерді иммобилизациялау арқылы мембраналардың беткі химиясы мен кедір-бұдырлығын бір мезгілде өзгерту ЖБ 125° , 315 нм тесік диаметрлерімен дейін

арттыра отырып, гидрофобизацияның ең жоғары дәрежесін қамтамасыз етеді, LEP мәні 3,5 бар болды;

- алынған ПЭТФ тректік мембраналар тұрақты кеуек геометриясымен пайдалану, олардың бірлігіне шаққандағы санын бақылау мүмкіндігі және өлшемдері бойынша рекордтық тар кеуектердің таралуы, сондай-ақ жеткілікті жоғары ЖБ және LEP мәндері ($LEP > 2,5$ бар, $ЖБ > 90^\circ$) МД арқылы суды тұздардан, пестицидтерден және радионуклидтерден тазарту процесінде мембраналардың жоғары селективтілігін қамтамасыз етеді.

- натрий хлоридінен суды тазарту үшін силандармен, триэтоксивинилсиланмен, полистиролмен, кремний нанобөлшектері мембранасының бетіне иммобилизациялау гидрофобталған тректік мембраналарын қолдану нәтижелері. Суды тұздардан тазарту өнімділігі мен дәрежесін салыстырмалы талдау кремний нанобөлшектерін иммобилизациялау арқылы алынған мембраналардың ең жоғары өнімділік мәні ($15000 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сағ}$) және кеуек диаметрі ~ 315 нм болатын тазарту дәрежесі ($\sim 93\%$) бар екенін көрсетті. 200 және 250 нм кеуек диаметрлерінде өнімділік 2200 және $6500 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сағ}$, ал тазарту дәрежелері сәйкесінше 99% және 98% болды;

- ВВР-К зерттеу реакторының (Ядролық физика институты, Алматы қ.) екінші салқындату тізбегінің төмен белсенді сұйық радиоактивті қалдықтарын тазарту үшін полистиролмен модификацияланған тректік мембраналарын қолдану нәтижелері. Диаметрі 220 нм мембраналар үшін дезактивация коэффициенті ^{60}Co үшін >85 , ^{137}Cs үшін >1727 , ^{241}Am үшін 5 болды. Тазарту дәрежесі бойынша алынған мембраналар коммерциялық наноталшықты ПТФЭ мембраналарынан 4 есе асып түсті.

Алынған нәтижелердің тәжірибелік маңыздылығы:

Мембрана бетіндегі гидрофобты кремний нанобөлшектерін поликонденсациялау, полимерлеу және иммобилизациялау химиялық реакцияларының шарттарына байланысты мембраналардың физика-химиялық қасиеттерін өзгертудің белгіленген заңдылықтары мембрананың модификациясы туралы түсінікті кеңейтеді және тереңдетеді және теория мен теорияға елеулі үлес болып табылады. трек мембраналарының бағытталған бетін модификациялау тәжірибесі. Полиэтилентерефталат негізіндегі тректік мембраналардың төрт модификациясы алынды. Алынған мембраналар су ортасын тұздардан, пестицидтерден, сұйық радиоактивті қалдықтардан мембраналық айдау арқылы тазартуда сыналған. Ядролық физика институтында (Алматы) МС көмегімен ВВР-К реакторының екінші контурынан алынған сұйық радиоактивті қалдықтардан суды тазарту ұзақ мерзімді перспективада үлкен көлемді көму мәселесін жеңуге мүмкіндік береді. ядролық реакторлардың төмен фондық сұйық радиоактивті қалдықтарының мөлшері және олардың көлемі бойынша шоғырлануы. Бұл зерттеулердің нәтижелері ауыз су тапшылығы мен қоршаған ортаның ластану мәселесін шешуге қосылған елеулі үлес болып табылады.

Ізденушінің қосқан жеке үлесі. Полиэтилентерефталат негізінде тректік мембраналарды алу және модификациялау, газ өткізгіштік әдістерімен

сипаттау, ИҚ, УК спектроскопия, су өткізгіштік, жарылу сынағы, мембраналық сүзуда алынған гидрофобты ПЭТФ ТМ зерттеуді өтініш беруші дербес жүргізді. Алынған үлгілерді СЭМ, АҚМ әдістерімен сипаттауды өтініш беруші Қазақстан Республикасының Энергетика министрлігі Ядролық физика институтының Астана қаласындағы филиалының тректік мембраналарының технологиялық зертханасының және қатты дене физикасы зертханасының қызметкерлерімен бірге жүргізді. Рентгендік фотоэлектрондық спектроскопиялық зерттеу Орал ұжымдық пайдалану орталығында «Заманауи нанотехнологиялар» мекемесінде жүргізілді. Алынған нәтижелер жетекшімен және шетелдік кеңесшімен бірлесіп талқыланды.

Жұмыстың ғылыми-зерттеу бағдарламаларымен байланыстылығы. Диссертациялық жұмыс АР05132110 «Мембраналық сүзу мен тура осмос үшін көрсетілген қасиеттері бар жол мембраналарын алу» гранттық қаржыландыру жобасы 2018-2020 жж. аясында орындалды.

Жұмыстың апробациясы. Диссертациялық зерттеулердің нәтижелері «Ғаламдық ғылым мен инновациялар IV» халықаралық ғылыми конференциясында, (София, Болгария, 2018 ж.), Студенттер мен жас ғалымдардың XIV Халықаралық «Ғылым және білім - 2019» ғылыми конференциясында, (Астана, Қазақстан, 2019), III «Бурабай форумы: Қазақстанның халықаралық ынтымақтастығы» жас ғалымдар форумында, (Нұр-Сұлтан, Қазақстан, 2019 ж.), «Radiation Effects in Insulators» 20-шы халықаралық конференциясында (Нұр-Сұлтан, Қазақстан, 2019), «Атом. Ғылым. Технологиялар» I Халықаралық мектеп-конференциясында (Алматы, 2021), «Ядролық ғылым және технологиялар» III Халықаралық ғылыми форумында (Алматы, 2021) талқыланды.

Жарияланымдар. Диссертациялық зерттеудің негізгі нәтижелері диссертациялық зерттеудің тақырыбына толық сәйкес келетін 14 баспа еңбегінде жарияланды, оның ішінде 5 мақала (оның ішінде 1 шолу мақаласы) ғылыми журналдарда нөлдік емес импакт-факторы Scopus және Web of Science мәліметтер базасы (Polymers – (IF-4.329, Q1), Separation and Purification Technology – (IF-5.774, Q1), Progress in Nuclear Energy (IF-1.508, Q2), Chemical Papers (IF-1.68, Q3), Membranes (IF-3.094, Q2) енгізілген:

1. **A.B.Yeszhanov**, I.V.Korolkov, S.S.Dosmagambetova, M.V.Zdorovets, Güven O. Recent progress in the membrane distillation and impact of track-etched membranes // Polymers. – 2021. – Vol.13(15). – P.1-28. **(IF-4.329, Q1)** <https://doi.org/10.3390/polym13152520>

2. I.V.Korolkov, **A.B.Yeszhanov**, M.V.Zdorovets Modification of PET ion track membranes for membrane distillation of low-level liquid radioactive wastes and salt solutions // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol.227. – P.1-9 **(IF-5,107, Q1)** <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115694>

3. M.V.Zdorovets, **A.B.Yeszhanov**, I.V.Korolkov, Y.G.Gorin Liquid low-level radioactive wastes treatment by using hydrophobized track-etched membrane // Progress in Nuclear Energy. – 2020. – Vol.118. – P.1-9 **(IF-1.569, Q2)** <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103128>

4. **Yeszhanov A.B.**, Korolkov I.V., Gorin Y.G. Membrane distillation of pesticide solutions using hydrophobic track-etched membranes // Chemical Papers. – 2020. – Vol.74. – P.3445-3453 (**IF-1,680, Q3**) <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01173-7>

5. Korolkov I.V, Kuandykova A., **Yeszhanov A.B.**, Güven O., Gorin Y.G., Zdorovets M.V. Modification of PET Ion-Track Membranes by Silica Nanoparticles for Direct Contact Membrane Distillation of Salt Solutions // Membranes – 2020. – Vol.10(11):322. – P.1-15(**IF-3.094, Q2**) <https://doi.org/10.3390/membranes10110322>

6. **Yeszhanov A.B.**, Korolkov I.V., Gorin Y.G., Zdorovets M.V., et al. Enhancement of membrane distillation of by hydrophobization with dichlorodimethylsilane // Химический журнал Казахстана. – 2019. - №2 (66). – С.208-216

7. **Yeszhanov A.B.**, Dosmagambetova S.S. Phenol solutions treatment by using hydrophobized track-etched membranes // Вестник КарГУ, серия Химия. – 2020. - №3(99). – С.99-109

8. **Yeszhanov A.B.**, Dosmagambetova S.S. Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation of liquid radioactive wastes // Eurasian Physical Technical Journal. – 2020. - №2(34)Vol.17. – С.45-54

9. **Есжанов А.Б.**, Корольков И.В., Здоровец М.В., Горин Е.Г. Гидрофобизация ПЭТФ ТМ методом УФ-прививочной сополимеризации стирола и триэтоксивинилсилана// International Scientific Conference «Global Science and Innovations IV». – Sofia, Bulgaria, 2018. – P.107-111

10. **Есжанов А.Б.** Очистка жидких радиационных отходов методом мембранной дистилляции с применением модифицированных трековых мембран// Наука и образование 2019: сборник материалов X международной научной конф. студентов и молодых ученых. - Астана: ЕНУ, 2019. – С.971-974

11. **Есжанов А.Б.**, Корольков И.В., Здоровец М.В. Гидрофобизация ПЭТФ ТМ для прямой контактной мембранной дистилляции//Международный форум молодых ученых «Burabay forum: Международное сотрудничество Казахстана». – Нур-Султан, 2019. – С.44-50

12. **Yeszhanov A.B.**, Korolkov I.V., Gorin Y.G., Zdorovets M.V. Application of track-etched membranes in membrane distillation of saline, phenolic and radioactive low-level solutions//20th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-20): proceedings of international conference. – Nur-Sultan, Kazakhstan, 2019. – P.100

13. **Есжанов А.Б.**, Корольков И.В., Здоровец М.В. Гидрофобизация ПЭТФ ТМ для прямой контактной мембранной дистилляции// I Международная школа-конференция «Атом. Наука. Технологии». – Алматы, Казахстан, 2021.

14. **Yeszhanov A.B.**, Korolkov I.V., Guven O., Dosmagambetova S.S., Zdorovets M.V. Membrane distillation of pesticide solutions// III Международный научный форум «Ядерная наука и технологии». – Алматы, Казахстан, 2021.

