

## **АННОТАЦИЯ**

диссертации на соискание ученой степени доктора философии (PhD) по специальности 6D072000 – "Химическая технология неорганических веществ"

**Имангалиевой Айнур Нуралыкызы**

### **"Сорбционные и каталитические характеристики композиционных материалов на основе природного сырья"**

Диссертационная работа посвящена синтезу новых композиционных материалов на основе природного сырья с сорбционными и каталитическими свойствами. Разработаны методики синтеза, изучены физико-химические характеристики полученных материалов, исследованы особенности сорбции ионов тяжелых металлов и каталитических процессов восстановления нитрофенолов и окисления желтого фосфора. Все полученные данные являются новыми, результаты оформлены в виде 2 статей в журналах, рецензируемых базой Web of Science и Scopus, и защищены 2 патентами на полезную модель.

**Актуальность темы исследования.** Актуальность настоящей работы определяется необходимостью экспериментальной разработки новых композиционных материалов на основе природного сырья для использования в очистке сточных вод, а также в качестве катализаторов в реакциях восстановления нитрофенолов и бутаксилирования желтого фосфора.

Композиционным материалом (КМ) называется материал, состоящий из двух или более компонентов (фаз), где один из них, по крайней мере, является твердым, обладающим специальным свойством, который не может быть достигнут ни одним из компонентов отдельно или даже не просто их суммой. Свойства композитов достигаются за счет взаимодействия отдельных фаз, которое называется синергетическим эффектом. Композиционные материалы широко применяются в медицине, строительстве, кораблестроении, сорбции, катализе, а также во многих других отраслях науки и техники. В связи с этим, синтез и исследование свойств композиционных материалов представляет теоретический и практический интерес.

В настоящее время все больше стран, в том числе и Республика Казахстан столкнулись с глобальной экологической проблемой – загрязнения окружающей среды, в частности, природных, питьевых и

сточных вод тяжелыми металлами. Общеизвестно, что они непосредственно влияют на организм человека, изменяя его функции и свойства, то есть они способны накапливаться в организме и влиять на естественные процессы метаболизма.

Поэтому одной из современных приоритетных задач в области защиты окружающей среды является поиск эффективных и экологически безопасных композиционных материалов для очистки сточных вод.

Кроме того, КМ активно используются в различных каталитических реакциях. В настоящей работе в качестве модельных реакций исследованы процессы восстановления нитрогрупп и окисления желтого фосфора. Процесс восстановления нитрогрупп в аминах играет важную роль в органической, фармацевтической и синтетической химии. Продукты гидрирования аминов широко используются в качестве красителей, агрохимических и фармацевтических продуктов, а также как промежуточные продукты для получения diaзониевых солей, ацилированных аминокислот, хинонов. Известно, что для данного процесса существует ряд катализаторов на основе благородных металлов, недостатком которых является дороговизна исходных материалов и сложность их синтеза. Природные материалы глинистого, растительного и морского происхождения являются наиболее доступными реагентами для синтеза КМ с различными прикладными свойствами.

Каталитические свойства полученных КМ были исследованы в модельных реакциях – получения фосфорной кислоты и фосфорорганических соединений (ФОС) из желтого фосфора. Фосфорная кислота  $H_3PO_4$  является важнейшим промежуточным продуктом в производстве концентрированных фосфоросодержащих удобрений. Кроме того, фосфорная кислота используется в производстве различных технических солей, фосфорорганических соединений, в том числе инсектицидов, полупроводников, ионообменных смол, а также для создания защитных покрытий на металлах. Очищенная или так называемая пищевая фосфорная кислота используется в пищевой промышленности, для приготовления кормовых концентратов и фармацевтических препаратов. В настоящее время наибольшее распространение получило кислотное разложение руд, содержащих более 25 %  $P_2O_5$ . Фосфорная кислота образуется непосредственно при растворении руды, т.е. прямым извлечением соединений фосфора экстракцией. Отсюда название продукта - экстракционная фосфорная кислота (ЭФК). Из более бедных руд получают термическую кислоту. Процесс основан на восстановлении фосфора из природных фосфатов коксом при высоких температурах и дальнейшем получении  $H_3PO_4$  из

фосфора. Данные способы обладают такими недостатками как образование кислых стоков, образовавшихся в процессе реакции. В настоящее время промышленное производство триалкилфосфатов включает на первой стадии окисление желтого фосфора  $P_4$  молекулярным хлором. В результате реакции весь хлор, в течение всего процесса, затрачиваясь на получение  $PCl_3$ , переходит в очень трудно утилизируемый хлорсодержащий отход. Поэтому актуальность данной работы обусловлена необходимостью поиска альтернативных «бесхлорных» процессов синтеза ФОС из жёлтого фосфора в связи с недостаточным развитием каталитической химии  $P_4$ , отсутствием в Казахстане производств по конверсии жёлтого фосфора в ценные фосфорсодержащие продукты и повышенными требованиями к защите окружающей среды.

**Цель работы** – получение экономически доступных, эффективных композиционных материалов на основе природного сырья, обладающих сорбционной способностью в отношении ионов тяжелых металлов из водных растворов и каталитической активностью в реакциях восстановления 4-нитрофенола, гидроксирования и бутоксилирования желтого фосфора.

**Задачи исследования.** Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- синтезировать и определить оптимальные условия получения композиционных материалов на основе природного сырья: глинистого, растительного и морского происхождения и различных полимерных модификаторов (ПЭГ, ПВП);
- установить физико-химические и текстурные характеристики полученных композиционных материалов;
- определить оптимальные условия проведения сорбции ионов тяжелых металлов  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  полученными КМ;
- определить каталитические характеристики нанесенных медь-полимерных катализаторов в реакции восстановления 4-нитрофенола до 4-аминофенола;
- определить каталитические свойства нанесенных медь-полимерных катализаторов в реакции окисления жёлтого фосфора в водном растворе в атмосфере кислорода с получением фосфорной кислоты;
- установить оптимальные условия каталитических реакции окисления жёлтого фосфора до фосфорной кислоты в присутствии гомогенных медь-полимерных катализаторов в водной среде в кислородной атмосфере;
- установить оптимальные условия каталитических реакции окисления жёлтого фосфора в присутствии нанесенных медь-

полимерных катализаторов четырёххлористым углеродом в бутанольных средах в инертной атмосфере.

**Объекты исследования:** композиционные материалы на основе бентонитовых глин, цеолита, апельсиновой и мандариновой цедры, хитозана и полимерных модификаторов (ПЭГ, ПВП).

**Предмет исследования:** синтез композиционных материалов; сорбционное извлечение ионов ТМ из водных растворов полученными КМ; каталитические реакции восстановления 4-нитрофенола и окисления жёлтого фосфора.

**Новизна работы.** Научная новизна исследования заключается в разработке оптимальных условий синтеза новых полимер-неорганических композиционных материалов. Впервые показана возможность применения полученных КМ в очистке воды от ионов тяжелых металлов сорбционным методом. Впервые синтезированные медьсодержащие КМ исследованы в качестве катализаторов в реакциях гидрирования 4-нитрофенола и окисления желтого фосфора с последующим получением фосфорных кислот и эфиров фосфорных кислот.

**Научно-практическая значимость.** Производство КМ способствует устойчивому экологическому развитию Республики Казахстан. Исследования, проведенные в ходе работы, позволяют открыть перспективы использования полученных материалов в качестве эффективных, доступных и дешевых сорбентов для доочистки сточных вод промышленных предприятий. Также, изученные реакции восстановления 4-нитрофенола в присутствии *in situ* наночастиц  $\text{Cu}_2\text{O}$ , иммобилизованных на природном бентоните и цеолите, функционализированных полиэтиленгликолем являются высокоэффективными и экономически доступными. Казахстан обладает обширными запасами фосфоритовых руд. В связи с этим, получение фосфорсодержащих продуктов является для страны приоритетным направлением. Фосфорная кислота используется в производстве различных технических солей, фосфорорганических соединений, в том числе инсектицидов, полупроводников, ионообменных смол, а также для создания защитных покрытий на металлах. В работе показаны каталитические свойства новых полимерметаллических катализаторов на основе ионов меди (II) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) в реакциях получения фосфорной кислоты. Кроме того, в работе исследована реакция окислительного бутоксилирования жёлтого фосфора в присутствии гетерогенных катализаторов – нанесённых  $\text{CuCl}_2$ -ПВП, которые благодаря высокой каталитической активности и селективности могут быть рекомендованы для синтеза ценных эфиров фосфорных кислот непосредственно из желтого фосфора в мягких условиях.

Полученные эфиры фосфорных кислот нашли широкое применение как пластификаторы, антипирены, растворители, комплексообразователи, теплоносители, и эффективные экстрагенты редких и трансурановых элементов. Необходимо отметить, что полученные результаты имеют и теоретический интерес для развития физической химии (термодинамика и кинетика гетерогенных процессов: сорбция, катализ), химии координационных соединений.

**Методы исследования.** В данной работе использованы следующие физико-химические методы анализа: рентгенофазовый анализ, инфракрасная спектрометрия, электронная микроскопия, БЭТ, атомно-абсорбционная спектроскопия, UV-спектрофотометрия.

**Связь темы с планом научно-исследовательских работ и различными государственными программами.** Работа выполнена в рамках проекта «Разработка научных основ получения фосфорсодержащих соединений на основе техногенного минерального сырья» - 2015-2017 (№ г.р. 0115РК00515), финансируемого МОН РК.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

- Результаты физико-химических исследований состава и структуры синтезированных композиционных материалов;
- Оптимальные условия очистки водных растворов от ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  композиционными материалами на основе природного сырья;
- Результаты исследования процесса каталитического восстановления 4-нитрофенола в присутствии композиционного материала – *in situ*  $\text{Cu}_2\text{O}$ /ПЭГ-бентонит (цеолит);
- Результаты исследования процесса каталитического окисления желтого фосфора в присутствии гомогенных катализаторов  $[\text{Cu}(\text{ПЭГ})_2\text{Cl}_2]$ ;
- Результаты исследования процесса каталитического окисления желтого фосфора в присутствии композиционных материалов – нанесённых  $\text{CuCl}_2$ -ПВП-носитель.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты работы были представлены и обсуждены на Международных конференциях и семинарах: V Всероссийская научная молодежная школа-конференция «Химия под знаком сигма: исследования, инновации, технологии» (Омск, 15-20 мая 2016); Международная научная конференция «Инновационное развитие и востребованность науки в современном Казахстане» (Алматы, 20-21 октября 2016); Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фарабиевские чтения» (Алматы, 11-14 апреля 2016); Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фарабиевские чтения» (Алматы, 11-12 апреля 2017); 4<sup>th</sup> International

Russian-Kazakh Scientific and Practical conference “Chemical Technology of Functional Materials” (Almaty, 12-13 April 2018); Международная научная конференция студентов и молодых ученых «Фарабиевские чтения» (Алматы, 9-10 апреля 2018).

**Публикации.** Результаты диссертации опубликованы в 24 работах, в том числе:

- в 2 статьях, опубликованных в международных научных изданиях, индексируемые базами Scopus и Web of Science: Studia UBB Chemia с IF=0.305 и Bulletin of Materials Science с IF=0.925;

- в 2 патентах на полезную модель;

- в 6 статьях, опубликованных в журналах, рекомендованных Комитетом по контролю в сфере образования Министерства образования и науки Республики Казахстан;

- в 14 материалах Международных, Республиканских научных семинаров, и конференций.

**Личный вклад автора** заключается в постановке и проведении экспериментов, теоретическом и экспериментальном решении поставленных задач, в интерпретации, обсуждении и обобщении полученных результатов.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, заключения, списка использованных источников и приложения. Общий объем диссертационной работы составляет 92 страниц, включает 45 рисунка и 28 таблицы. Список использованных источников содержит 204 наименований.