

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ნინო მახალდიანი

**ბუნებრივი და ჩამდინარე წყლების გაწმენდა ჰიბრიდული
მრავალკომპონენტური ნანოკომპოზიტის შემცველი ფილტრის
გამოყენებით**

სადოქტორო პროგრამა- ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერია
შიფრი- 0410

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
წარდგენილი დისერტაციის

ა ვ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი

თბილისი, 2020 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტზე
ქიმიური და ბიოლოგიური ტექნოლოგიების დეპარტამენტში

სამეცნიერო ხელმძღვანელი: ასოც. პროფ. მარინე დონაძე

რეცენზენტები: -----

დაცვა შედგება ----- წლის "-----" -----, ----- საათზე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და
მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო კოლეგიის სხდომაზე,
კორპუსი -----, აუდიტორია ----- მისამართი: 0175, თბილისი,
კოსტავას 77

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს

ბიბლიოთეკაში, ხოლო ავტორეფერატი - ფაკულტეტის ვებ-გვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი -----

შესავალი

თემის აქტუალურობა. უსაფრთხო სასმელი წყლის მომზადება მსოფლიოში უდიდესი პრობლემაა. ყოველწლიურად მატულობს ეკოლოგიური საფრთხე. წყლის გაწმენდის ძველი მეთოდები მსოფლიოს მოწინავე ქვეყნებში უკვე ამოღებულია. მუშავდება წყლის გაწმენდის თანამედროვე ტექნოლოგიები, რომელიც არ გულისხმობს ქლორით დეზინფექციას. ტრადიციული მეთოდებით მომზადებულ სასმელ წყალში რეგისტრირებულია 600-ზე მეტი თანაური ქიმიური ნივთიერება ადამიანის ჯამრთელობისათვის საშიში დოზით.

ნანოტექნოლოგია ვითარდება როგორც სწრაფად განვითარებადი სექტორი. ნანომასალები წარმოადგენს საუკეთესო ადსორბენტებს, კატალიზატორებს და სენსორებს, რაც განპირობებულია მათი გაზრდილი ხვედრითი ზედაპირის ფართით და რეაქციის უნარიანობით.

ნანოფილტრების მნიშვნელოვანი უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ მათი გამოყენება აადვილებს წყალმომარაგების სისტემის დეცენტრალიზაციას, ამცირებს მასალების და ენერჯის ხარჯებს.

სამუშაოს მიზანი. ადგილზე წყლის გაწმენდის პროცესში (point of use (POU) ნანო ტექნოლოგიების გამოყენებას დიდი პოტენციალი აქვს. საქართველოს რეალობიდან გამომდინარე ზედაპირული და გრუნტის წყლები დაბინძურებულია ბაქტერიებით, აგრეთვე მანგანუმის, დარიშხანის, სპილენძის, კობალტის და სხვა მძიმე ლითონების იონებით, რადიაქტიური ელემენტებით და სხვა.

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ბაქტერიებით, მძიმე ლითონებითა და მდგრადი ორგანული დამბინძურებლებით დაბინძურებული წყლის გაწმენდა მრავალკომპონენტური ნანოკომპოზიტის შემცველი ფილტრის გამოყენებით. მიზნის განსახორციელებლად გადაიჭრა შემდეგი ამოცანები:

- შემუშავდა ელექტროსინთეზით მბრუნავ კათოდზე (რკალი) მონოდისპერსული ვერცხლის ნანონაწილაკების ზოლის მიღების ოპტიმალური პირობები.
- შემუშავდა ელექტროსინთეზით მბრუნავ კათოდზე (რკალი) მონოდისპერსული მაგნეტიტის ნანონაწილაკების ზოლის მიღების ორიგინალური მეთოდი. დადგენილია ელექტროსინთეზის პარამეტრები.
- კალიუმის პერმანგანატით ოლეინმჟავის დაჟანგვის საფუძველზე მიღებულია მულტიფუნქციური ნანოკომპოზიტები Ag@MnOx და FeMnOx.
- შემუშავდა კორდიერიტის ფიჭური სტრუქტურის სარჩულზე დიდი ხვედრითი ზედაპირის მქონე პირველადი შრის- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის დაფენისა და მისი ნანოკომპოზიტური მასალით გაჟღენთვის ტექნოლოგია.
- ნანოკომპოზიტების შემცველი ფილტრი გამოიცადა ბაქტერიებით (E.coli), მძიმე ლითონებითა (Cu^{2+} , Mn^{2+}) და მდგრადი ორგანული დამბინძურებლებით (ფენოლი) დაბინძურებული წყლის გასაწმენდად.

კვლევის მეცნიერული სიახლე. ნაშრომში შემოთავაზებულია საფილტრე მასალის ოპტიმალური კომპოზიცია და ფილტრის დამზადების ტექნოლოგია. ნანოფილტრების გამოყენება შესაძლებელია, როგორც სასმელი წყლის, ისე სპორტული და საზოგადოებრივი აუზების წყლის გასაწმენდად. სასმელი წყლის ადგილზე მოსამზადებლად ცნობილი დეზინფექტატორების ნაცვლად გამოყენებულია მფილტრავი ნანომასალები (ნანოვერცხლი, ნანორკინის ჟანგი და მანგანუმის დიოქსიდი). გაწმენდილი წყლის ხარისხის საქართველოში არსებული სასმელი წყლის ნორმატივებს შეესაბამება.

კვლევის ობიექტი და მეთოდები. კვლევის ობიექტებს წარმოადგენდა ნანო ვერცხლი, ნანომაგნეტიტი, ნანოკომპოზიტები (Ag@MnOx და FeMnOx) და

კორდიერიტის სარჩულის პირველადი ფენა (Washcoat). მათ დასახასიათებლად გამოყენებულია ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპია (TEM), სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპია (SEM), დინამიკური ლაზერული შუქგაბნევა (DLS), თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზი (TGA), დიფერენციალური თერმული ანალიზი (DTA), ულტრაიისფერი - ხილული სპექტროსკოპია (UV-Vis), ატომური აბსორბციული სპექტრომეტრია (AAS), რენტგენული სხივების დიფრაქციის მეთოდი (XRD), ფურიე-ინფრაწითელი სპექტროსკოპია (FT-IR).

ნაშრომის ძირითადი შედეგები და მეცნიერული სიახლე. დაიხვეწა ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღების ტექნოლოგია, კათოდის ფორმის შეცვლის შედეგად მიღებული ვერცხლის ნანოზოლი მონოდისპერსულია და ნაწილაკის ზომაც შედარებით შემცირებულია. შერჩეულია საფილტრე მასალის ფიჭური კორდიერიტის სარჩული და შემუშავებულია მასზე პირველადი ფოროვანი ფენისა და ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის დაფენის ტექნოლოგია. მიღებული კომბინირებული ფილტრი ამჟღავნებს ბაქტერიციდულ აქტივობას და ამავე დროს, კარგად წმენდს წყალს მძიმე ლითონებისაგან. შესწავლილია ფილტრის ტევადობა მანგანუმის იონების მიმართ და იგი შეადგენს 318,17 მგ/გ.

ელექტროსინთეზით მზრუნავ კათოდზე (რკალი) ორშრიან აბაზანაში მიღებულია ოლეინმჟავით სტაბილიზებული ნანომაგნეტიტის (Fe_3O_4) ზოლი ჰექსანში. დადგენილია ელექტროსინთეზის ძირითადი პარამეტრები, შემუშავებულია $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -ის სარჩულში ნანომაგნეტიტის იმპრეგნაციის მეთოდი. ფენოლით დაბიძურებული წყლის გასაწმენდად ფენტონის რეაგენტის სახით გამოყენებული ნანომაგნეტიტის შემცველი ფილტრი აქტიურად ჟანგავს ფენოლს და ჟანგბადის ქიმიური მოხმარება 400-დან 80 მგ/ლ-მდე მცირდება.

შედეგების გამოყენების სფერო. ნანოფილტრაციის სისტემები კონკურენციის გარეშე რეკრეაციულ და ტურისტულ ცენტრებში,

საყოფაცხოვრებო წყლების გასაწმენდად (სტაციონარული სისტემები) და ტურისტულ მარშრუტებზე უსაფრთხო წყლის მოხმარებისათვის.

დისერტაციის მოცულობა და სტრუქტურა. დისერტაცია შეადგენს 129 ნაბეჭდ გვერდს. ნაშრომი შეიცავს შემდეგ თავებს: რეზიუმეს ორ ენაზე (ქართული და ინგლისური), შინაარსს, შესავალს, ლიტერატურის მიმოხილვას, შედეგებსა და მათ განსჯას (3 თავი და 40 ქვეთავი), ექსპერიმენტულ ნაწილს, დისერტაციის დასკვნებს, გამოყენებული ლიტერატურის სიას, 3 ცხრილს, 21 ნახაზს და 48 სურათს.

ნაშრომის აპრობაცია. კვლევის შედეგები წარდგენილია სამ კონფერენციაზე:

1. Makhaldiani N., Donadze M., 6th International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials (Icsp@AM), Coating of Cordierite Monolith substrate by Washcoat, 17-20 Juli of 2019, Batumi, 67.
2. Makhaldiani N., Agladze T., Donadze M., Gabrichidze M., The Synthesis of Hybrid Nanoparticles without harm to the environment, გარემოს დაცვა და მდგრადი განვითარება “პროფესორ ვიქტორ ერისთავის 80 წლისთავისადმი მიძღვნილი კონფერენცია, 11-12 ნოემბერი, თბილისი, 2019. 40,41.
3. Donadze M., Agladze T., Makhaldiani N., Shengelia J., Tsurtssumia G., Suladze I. Water purification using nanomaterials deposited on various substrates, გარემოს დაცვა და მდგრადი განვითარება “პროფესორ ვიქტორ ერისთავის 80 წლისთავისადმი მიძღვნილი კონფერენცია, 11-12 ნოემბერი, თბილისი, 2019, 36,37.

1. ძირითადი შინაარსი

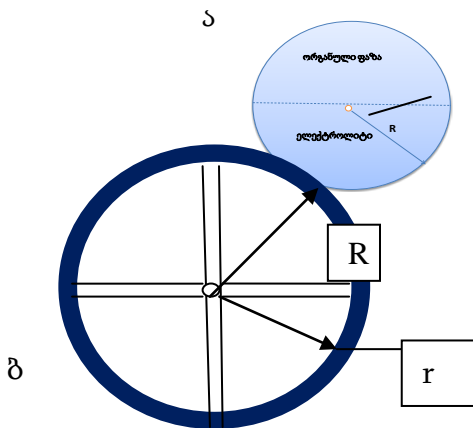
1.1. ვერცხლის ნანონაწილაკების ელექტროსინთეზი

მფილტრავი კატალიზური მასალის სახით გამოყენებულია ბირთვი/გარსის ტიპის ნანონაწილაკები. თავდაპირველად ელექტროსინთეზით (ქვევიდან - ზევით) მიღებულია ოლეინჟავით სტაბილიზირებული ვერცხლი/ბირთვი ოლეინმჟავა/გარსი და მაგნეტიტის/ბირთვი ოლეინმჟავა/გარსი ნანონაწილაკები.

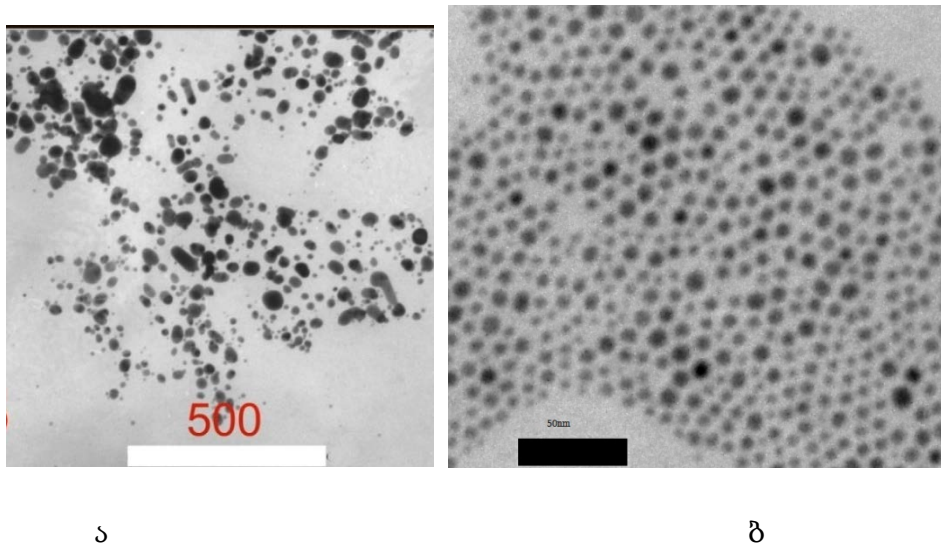
აბაზანა შედგება ხსნადი ანოდის, მბრუნავი კათოდის, წყალხსნარისა და ორგანული ფაზისაგან. ორგანული ფაზა შედგება ორგანული გამხსნელისა და მასში გახსნილი ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებისაგან, რომელსაც ამფიფილური (ოლეინმჟავა) აღნაგობა აქვს. ელექტროლიზის დროს კათოდზე აღდგენილი ნანონაწილაკების ზრდის ინჰიბირებას ხელს უწყობს მასზე ადსორბირებული უჯერი ორგანული მჟავა, რომელიც ჰიდროფობური გარსით იცავს გამხსვილებისგან და უზრუნველყოფს მის დისპერგირებას ორგანულ ფაზაში; ნაწილაკების გადატანას წყალხსნარიდან ორგანულ ფაზაში ხელს უწყობს მბრუნავი კათოდიც.

ნანონაწილაკების მიღებისას კათოდის კონსტრუქციას გადამწყვეტი მნიშვნელობა აქვს. კათოდი წარმოადგენს მბრუნავ ღერძზე დამაგრებულ დისკოს. ეს დისკო ბრუნავს ორფენიან აბაზანაში ისე, რომ მისი ერთი ნახევარი იმყოფება წყალხსნარის ფაზაში, ხოლო მეორე ორგანულ ფაზაში. კათოდის ბრუნვისას თითოეული წერტილი აღიწერება კუთხური და ხაზოვანი სიჩქარით. სხვადასხვა წრეზე განლაგებული წერტილების ხაზოვანი სიჩქარეების დაახლოების მიზნით შეიქმნა კათოდის ახალი კონსტრუქცია. მთლიანი დისკოს ნაცვლად დატოვებულია ძალიან ვიწრო რკალი, რომელიც ზრდის ლითონის ნანოზოლის მონოდისპერსულობას. ვიწრო რკალის ფორმის კათოდის შემთხვევაში ნაწილაკები, რომლებიც აღდგებიან კათოდზე ხასიათდებიან მიახლოებით ერთნაირი ხაზობრივი სიჩქარით, ელექტროლიტში (ორგანულ ფაზაში) დაყოვნების დროით,

კათოდის აქტიურ ცენტრებზე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების თანაბარი სორბციით და კათოდის ყველა წერტილზე განვითარებული თითქმის ერთნაირი დენის სიმკვრივით. ყოველივე ზემოთქმულის გათვალისწინებით დისკის ნაცვლად რკალის გამოყენებამ უზრუნველყო ნანოზოლის მონოდისპერსულობის ზრდა.



ნახ.1 კათოდის კონსტრუქცია: ა) დისკოს ფორმის კათოდი, ბ)რკალის ფორმის კათოდი



სურათი 1. ვერცხლის ნანონაწილაკების ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპის სურათები:
 ა)ვერცხლის ნანონაწილაკების პოლიდისპერსული ზოლი - მიღებულია დისკოს ფორმის მბრუნავი კათოდით; ბ)ვერცხლის ნანონაწილაკების მონოდისპერსული ზოლი - მიღებულია ახალი კონსტრუქციის (რკალი) მბრუნავი კათოდით.

1.2. რკალის ფორმის კათოდზე ვერცხლის ნანონაწილაკების სინთეზის ოპტიმალური პარამეტრების დადგენა

შევისწავლეთ კათოდის მასალის გავლენა ნანონაწილაკის ზომაზე, ძეტა პოტენციალზე, ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროზე (τ_r), ოლეინმჟავას კონცენტრაციასა და ტემპერატურაზე. კვლევა ჩატარებულია ალუმინის და ფოლადის კათოდებზე.

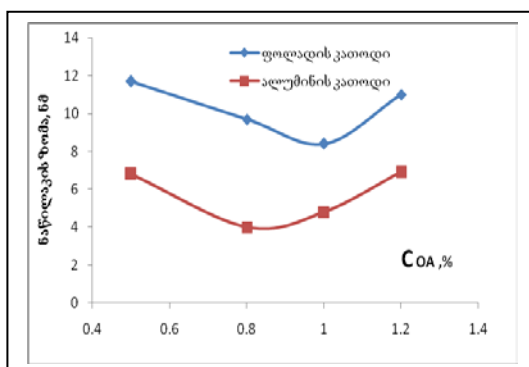
ორგანულ ფაზაში კათოდის დაყოვნების დროს ვცვლიდით 30÷42 წმ (იგულისხმება 60 წამიდან), ხოლო ჰექსანში გახსნილი ოლეინმჟავას კონცენტრაციას 0.5; 0.8; 1; 1.2%-მდე. ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღების დანარჩენი პირობები ასეთია: 0,05M AgNO₃-ის წყალხსნარი; დენის სიმკვრივეს 20 ÷ 100 ა/დმ²; კათოდის ბრუნვის სიხშირე-960წთ⁻¹.

კათოდის ფართი $S = \pi R^2 - \pi r^2 = 3,14 \times (29^2 - 28^2) = 172,7 \text{ მმ}^2 = 0,01790 \text{ დმ}^2$

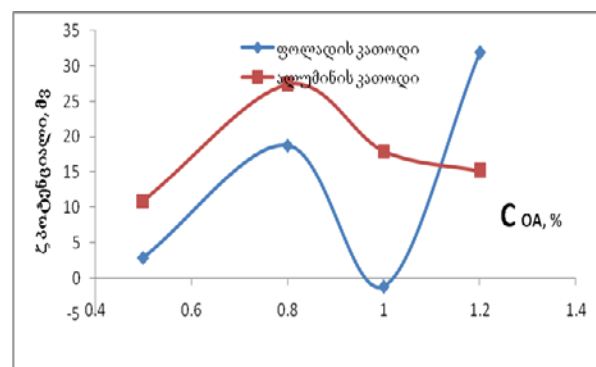
კათოდის მუშა ფართი $S_{\text{მუშა}} = S/2 = 0,00895 \text{ დმ}^2$ ($\tau_r = 30$ წმ); კათოდური დენის სიმკვრივე- $i = 0,7/0,00895 \approx 80 \text{ ა/დმ}^2$

კათოდის მუშა ფართი $S_{\text{მუშა}} = 0,00597 \text{ დმ}^2$ ($\tau_r = 36$ წმ ორგანულ ფაზაში); კათოდური დენის სიმკვრივე- $i = 0,5/0,00597 \approx 80 \text{ ა/დმ}^2$

კათოდის მუშა ფართი $S_{\text{მუშა}} = 0,00537 \text{ დმ}^2$ ($\tau_r = 42$ წმ ორგანულ ფაზაში); კათოდური დენის სიმკვრივე- $i = 0,4/0,00537 \approx 80 \text{ ა/დმ}^2$



ა)



ბ)

ნახ.2. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომისა ა) და ძეტა პოტენციალის ბ) დამოკიდებულება ოლეინმჟავის კონცენტრაციაზე

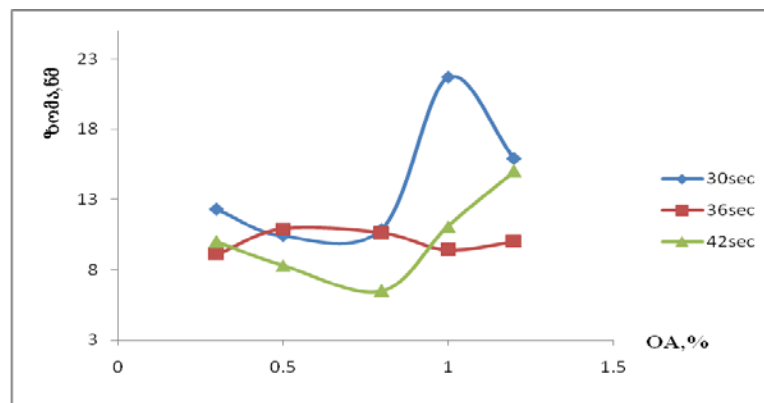
როგორც ნახაზებიდან ჩანს, როგორც ძეტა პოტენციალის (მაღალია), ასევე ნაწილაკის ზომის თვალსაზრისით ალუმინის კათოდზე უფრო

სტაბილური ზოლი მიიღება. ალუმინის კათოდზე მიღებულ ზოლში ნაწილაკის ზომა უფრო მცირეა, ვიდრე ფოლადის კათოდის შემთხვევაში. ალუმინის კათოდზე მიღებული ზოლი უფრო სტაბილურია. ζ პოტენციალი მაქსიმალურია 0,8% ოლეინმჟავას კონცენტრაციისას. ოლეინმჟავას ოპტიმალური კონცენტრაცია 0,75-1%-ია.

1.3. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე და ალუმინის კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროზე.

შესწავლილია ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე და ალუმინის კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროზე (ნახ.2).

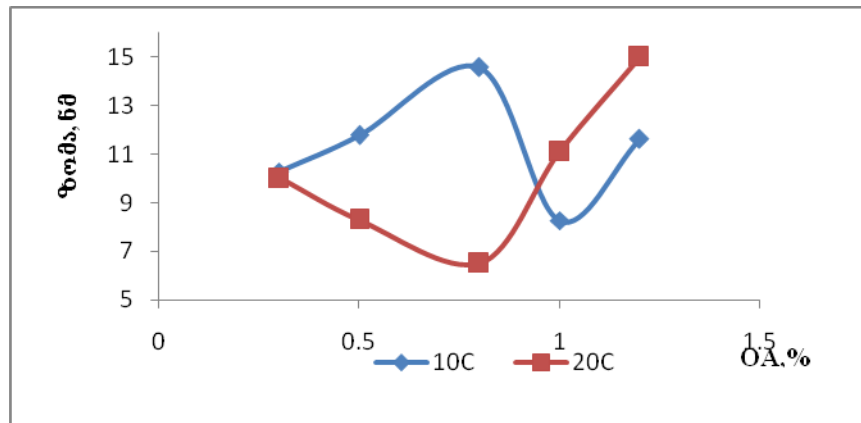
როგორც ნახაზიდან ჩანს კათოდის დაყოვნება 36 წმ-ის განმავლობაში იძლევა უფრო სტაბილურ სურათს და მნიშვნელოვნად არ არის დამოკიდებული ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე. თუმცა ოლეინმჟავას კონცენტრაცია 0,8 და 1% 8-10 ნმ ზომის ნაწილაკების მიღების საშუალებას იძლევა. 42 წმ -ის შემთხვევაში დამოკიდებულება ექსტრემალურია და 0,8% ოლეინმჟავას შემთხვევაში გვაძლევს ნაწილაკის ზომას 2 ნმ.



ნახ. 3. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციასა და ალუმინის კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროზე (წმ)

1.4. ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროლიზის ტემპერატურაზე

თერმოსტატის რეჟიმში შესწავლილია ტემპერატურის გავლენა ნაწილაკის ზომაზე. ელექტროლიზი ჩატარებულია 10°C და 20°C პირობებში. ორივე შემთხვევაში ხდებოდა ელექტროლიზერის გარე პერანგში ცირკულირებული წყლის გაცივება.



ნახ.4. ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროლიზის ტემპერატურაზე

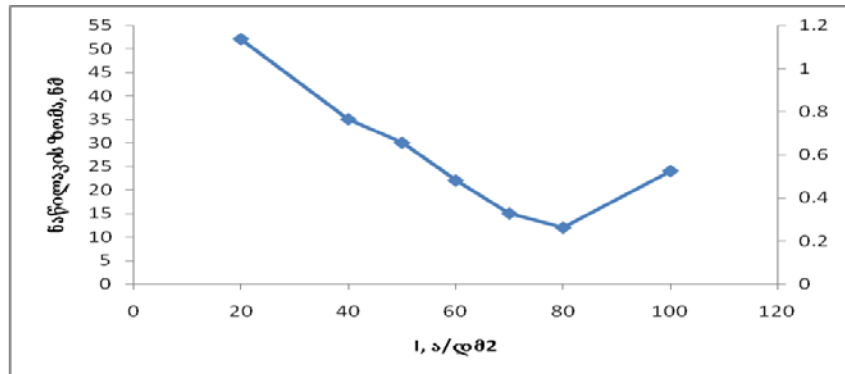
როგორც ნახაზიდან (ნახ.3.) ჩანს 20°C-ზე 0,3-0,8 მოც% ოლეინმჟავას შემცველი ვერცხლის ზოლი უფრო წვრილდისპერსულია და ნაწილაკის ზომა 6-10 ნმ-ია.

1.5. ვერცხლის ნანონაწილაკის ზომის დამოკიდებულება დენის სიმკვრივეზე.

ნანონაწილაკების ზომაზე კათოდური დენის სიმკვრივის შესასწავლად, ოლეინმჟავას კონცენტრაციის შეუცვლელად (0,8%) ვცვლიდით დენის ძალას. კათოდის მთელი ფართობი შეადგენს 0,0179 დმ²-ს, ხოლო როცა 36წმ-ის განმავლობაში კათოდი ორგანულ ფაზაშია, მისი მუშა ფართი $S_{\text{მუშა}} = 0,00597$ დმ² -ია. დენის სიმკვრივე წარმოადგენს ფართობის ერთეულზე მოსულ დენის ძალას: $i = \frac{I}{S_{\text{მუშა}}}$ (ა/დმ²)

კათოდის მუშა ფართის მუდმივობის (0,00597 დმ²) პირობებში დენის ძალას ცვლილებით 0,1±0.7 ამპერამდე იცვლებოდა დენის სიმკვრივე.

როგორც ლაზერული სხივის დინამიკური გაზნევის მეთოდით მიღებული შედეგები გვიჩვენებს ნაწილაკის ზომა დენის სიმკვრივის უკუპროპორციულია, თუმცა ექსტრემუმზე გადის და 80 ა/დმ²-ის შემდეგ დენის სიმკვრივის შემდგომ ზრდასთან ერთად იზრდება ნაწილაკის ზომაც (ნახ.4).



ნახ.5. ორგანულ ზოლში ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის დამოკიდებულება დენის სიმკვრივეზე

როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს ვერცხლის ნანონაწილაკების ნაწილაკის ზომა ოპტიმალურია 70-80 ა/დმ² დენის სიმკვრივის დროს.

ელექტროსინთეზის ოპტიმალური პირობები ასეთია:

ელექტროლიტის შემადგენლობა: AgNO_3 -0,05მოლი/ლ; ორგანული ფაზის შემადგელობა: 0,8% ოლეინმჟავას ხსნარი ჰექსანში; კათოდური დენის სიმკვრივე- 70-80 ა/დმ², ძაბვა აბაზანაზე-28ვ, ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დრო $\tau_{\text{RO}}=36$ წმ; ბრუნვის სიჩქარე $v = 960$ ბრ/წთ, $T=20^\circ\text{C}$, ნანო ვერცხლის დენით გამოსავალი ზოლში $\eta=15\%$.

1.6. ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის (Ag@MnOx) სინთეზი

ელექტროსინთეზით ორშრიან აბაზანაში, მბრუნავ კათოდზე მიღებული ვერცხლის ნანონაწილაკები წარმოადგენს ბირთვი(ვერცხლი) /გარსის(ოლეინმჟავა) ტიპის ნანონაწილაკებს. ოლეინმჟავას გარსის მანგანუმის ორჟანგით ჩასანაცვლებლად ექსპერიმენტში გამოყენებულია უჯერი ორგანული მჟავების კალიუმის პერმანგანატით ძლიერი ჟანგვის უნარი.

ნეიტრალურ pH-ზე ოლეინმჟავას დაჟანგვის შედეგად მიიღება ჟანგვის პროდუქტები: აზელაინის და პერალგონის მჟავა, დიჰიდროქსი, კეტოჰიდროქსი და დიკეტო-სტერიინის მჟავებთან ერთად, ხოლო მანგანუმი აღდგება მანგანუმის ჟანგეულებამდე ($Mn^{+7} \rightarrow Mn^{+4}$; Mn^{+3} ; Mn^{+2}). პერმანგანატთან რეაქციის შედეგად ოლეინმჟავა იჟანგება და გასაპვნის რეაქციის შედეგად წარმოქმნის ნაჯერი ცხიმოვანი მჟავის ოლეატს. დაუჟანგავი, თავისუფალი ოლეინმჟავას ნაწილი ადსორბირდება ახლადწარმოქმნილ MnO_x -ზე (მაღალი სორბციული უნარის გამო) და მიიღება საკმაოდ წვრილდისპერსული ზეთოვანი მასა.

ვერცხლის ზოლის 8000ბრ/წთ 0,5სთ-იანი ცენტრიფუგირების შემდეგ ზოლში რჩება 14,4% ვერცხლი დანარჩენი გადადის ნალექში. დაცენტრიფუგებული ზოლის 100მლ-ს, რომელშიც ვერცხლის კონცენტრაცია შეადგენს 0,05გ-ს (განსაზღვრულია ფოლგარდის ანალიზური მეთოდით), ხოლო 1% ოლეინმჟავას რაოდენობა შეესაბამება 0,895გ ($\rho=0,895\text{გ/სმ}^3$) ემატება 0,2M $KMnO_4$ -ის 40მლ წყალხსნარი და ინჯღრევა მაგნიტურ სარეველაზე 1სთ.

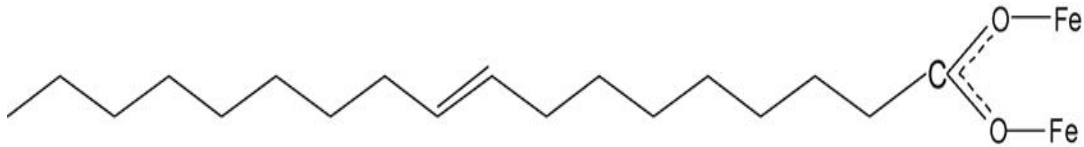
Ag-ზოლის შემცველი ოლეინმჟავას დაჟანგვისას და მანგანუმის აღდგენისას მიღებული MnO_x -ის და ვერცხლის ნარევი სეპარაციის მიზნით ცენტრიფუგირდება. ცენტრიფუგირების (8000ბრ/წთ, 0,5სთ) შემდეგ დარჩენილ ზოლში ვერცხლის და მანგანუმის ორჟანგის თანაფარდობა შეადგენს- 29,2%-Ag, 28,16 %- MnO_2 , 4,45%-K და 38,19% ოლეინმჟავას დაჟანგვის პროდუქტები. ნალექში არის 3,18% Ag -59,9% MnO_2 , 5,45%-K და 31,47გ ოლეინმჟავას დაჟანგვის პროდუქტები (განსაზღვრულია ატომურ ადსორბციული სპექტრო ფოტომეტრით).

ვერცხლის ნანონაწილაკები და ჰიბრიდული Ag/ MnO_2 ნანოკომპოზიტი დახასიათებულია Malvern Zeta Sizer, TEM (Tesla BS500), SEM (JSM – 6510LV, JEOL), რომელიც აღჭურვილია ენერგოდისპერსიული მიკრორენტგენოსპექტრალური ანალიზატორით X-Max^N, XRD (DPOH-4), UV(200-600nm, CARRY100, Varian) და FTIR (400-4000 cm^{-1} with resolution of 0,5 cm^{-1} , THERMO

Nicolet, Avatar 370, using KBr technique) და თერმოგრაფიმეტრული ანალიზის მეთოდებით.

1.7. მაგნეტიტის (Fe₃O₄) ელექტროსინთეზი

მაგნეტიტის ზოლი მივიღეთ ელექტროსინთეზით მბრუნავ კათოდზე ორშრიან აბაზანაში. ზოლის მისაღებად გამოყენებულია ფოლადის ანოდი და ალუმინის კათოდი-რკალი. ელექტროლიტის სახით გამოვიყენეთ რკინის სულფატის ხსნარი, ხოლო ორგანული ხსნარის სახით ჰექსანი, რომელშიც გახსნილი იყო ზედაპირულად აქტიური ნივთიერება - ოლეინმჟავა.

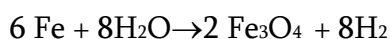
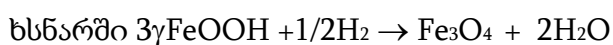
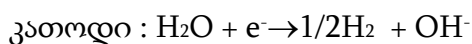
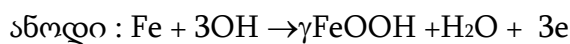


ნახ.6. ოლეინმჟავით სტაბილიზებული მაგნეტიტი

ოლეინმჟავაში რკინა დაკავშირებულია კარბოქსილის ჯგუფთან ბიდენტატური კავშირით.

მაგნეტიტის ელექტროსინთეზის ოპტიმალური პარამეტრების დასადგენად გამოყენებულია სხვადასხვა კონცენტრაციის ელექტროლიტი FeSO₄·7H₂O: გ/ლ 30; 25; 12; 5 (Fe²⁺); ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების (ოლეინმჟავა) სხვადასხვა კონცენტრაცია: % 0.8; 1.2; 1.5; 2 და სხვადასხვა ტემპერატურა: 25; 30; 45°C. კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დრო შეადგენდა τ_r=36წმ, ხოლო დენის სიმკვრივე i=70ა/დმ²

ელექტროლიზერში მიმდინარე პროცესები:



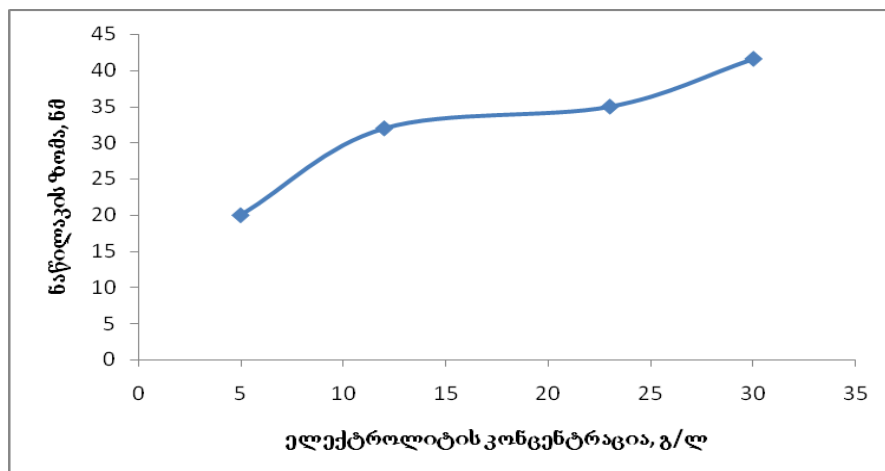
თავდაპირველად ორგანულ ფენაში მიიღება ყავისფერი შეფერილობის ხსნარი, რაც Fe(OH)₂-ის წარმოქმნაზე მიუთითებს. ელექტროლიზის დროს ანოდზე გამოყოფილი ჟანგბადი ხელს უწყობს მის დაჟანგვას და მიიღება

სამვალენტისანი FeOOH . კათოდზე წყალბადის აღდგენის შედეგად ხსნარი მდიდრდება ჰიდროქსილიონებით. მჟავიანობაც ნეიტრალურიდან ($\text{pH}=7$) ტუტე გარემოსკენ ინაცვლებს ($\text{pH}=9$), რის შედეგადაც ორვალენტისანი რკინა აქტიურად იჟანგება და მიიღება სამვალენტისანი რკინის ჰიდროჟანგი. რკინის დაჟანგვას ხელს უწყობს ჟანგბადის აქტიური გამოყოფა რკინის ანოდის ნაწილობრივი პასივაციის გამო. კათოდისპირა არეში რკინის სამვალენტისანი ჰიდროქსიდის მყარფაზური აღდგენისა და დეჰიდრატაციის შედეგად მაგნეტიტი მიიღება.

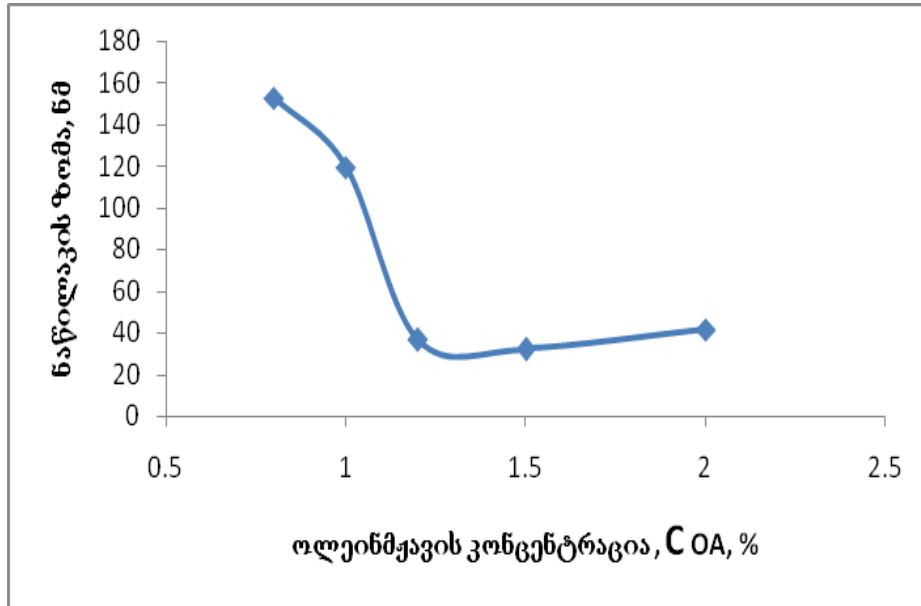
მაგნეტიტის ელექტროსინთეზის ოპტიმალური პარამეტრების დასადგენად გამოვიყენეთ სხვადასხვა კონცენტრაციის ელექტროლიტი $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 30; 20; 10; 5 გ/ლ; (Fe^{2+}); ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების (ოლეინმჟავა) სხვადასხვა კონცენტრაცია: 0.8; 1; 1.5; 2% და სინთეზის სხვადასხვა ტემპერატურა: 25; 30; 45°C.

როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს ელექტროლიტის ოპტიმალური კონცენტრაცია შეადგენს 5 გ/ლ (Fe^{2+}) (ნახ.6).

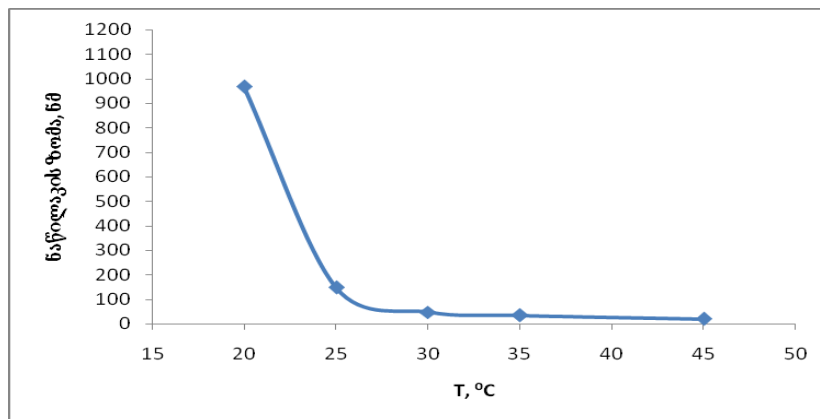
შევისწავლეთ ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე. როგორც გაზომვის შედეგებიდან ჩანს (ნახ.7) 0.8% და 1% ოლეინმჟავა საკმარისი არ აღმოჩნდა ნაწილაკების სტაბილიზაციისათვის. 1.5 % ოლეინმჟავა მაგნეტიტის ზოლის სტაბილურობისთვის ოპტიმალურია.



ნახ. 7. მაგნეტიტის (Fe_3O_4) ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე



ნახ.8. მაგნეტიტის (Fe_3O_4) ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ოლეინმჟავას კონცენტრაციაზე



ნახ.9. მაგნეტიტის (Fe_3O_4) ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება ელექტროლიზის ტემპერატურაზე

თერმოსტატორების რეჟიმში შესწავლილია ტემპერატურის გავლენა ნაწილაკის ზომაზე. ელექტროლიზი ჩატარებულია 20, 25, 30, 35 და 45 °C პირობებში. ჩვენს პირობებში (ორგანული გამხსნელი ჰექსანი) ოპტიმალური აღმოჩნდა 45 °C.

როგორც გრაფიკებიდან (ნახ.6-8) ჩანს მაგნეტიტის ნაწილაკის ზომიდან გამომდინარე (25-30 ნმ) ელექტროლიზის ოპტიმალური პარამეტრები შემდეგია: ელექტროლიზის ტემპერატურა 45°C; ელექტროლიტის კონცენტრაცია 5გ/ლ (Fe^{2+}) ოლეინმჟავას კონცენტრაცია 1.5%; ნანომაგ-

ნეტიტის დენით გამოსავალი ზოლში $\eta=15\%$; სრული დენით გამოსავალი $\eta=48\%$.

ნანონაწილაკები ზოლში დახასიათებულია დინამიკური შუქგაბნევის მეთოდით. უცვლელი იყო კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დრო $\tau_r=36$ წმ და დენის სიმკვრივე $i=70$ ა/დმ².

1.8. ფიჭური სტრუქტურის კორდიერიტის სარჩულის მომზადება

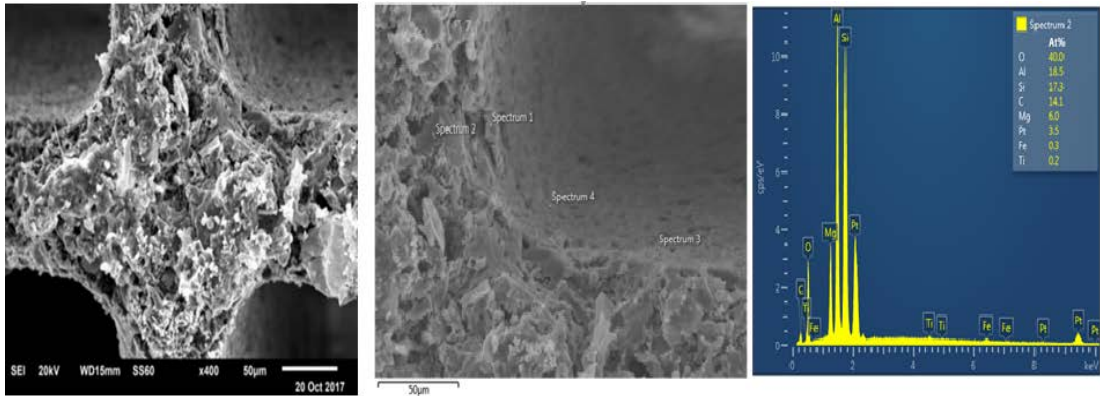
კორდიერიტის ქიმიური ფორმულაა: - $Mg_2Al_6Si_5O_{18}$, მაგნიუმი, სილიციუმი და ალუმინი(მას%) - $MgO - 13,7$; $FeO - 1,3$; $Al_2O_3 - 34,9$, $SiO_2 - 50,1$. ტემპერატურული მდგრადობა $1465^\circ C$, ხვედრითი ზედაპირი $0,7m^2/გ$. კომერციული მონოლითის უჯრედების სიმკვრივე 400 cpsi(უჯრედების რაოდენობა კვადრატულ დიუმზე - $ინჩ^2(1ინჩ^2=0,155სმ^2)$).

კორდიერიტის ფიჭური სტრუქტურის სარჩული მცირე ხვედრითი ზედაპირის გამო, აუცილებლად უნდა დაიფაროს ფოროვანი (დიდი ხვედრითი ზედაპირი) γAl_2O_3 -ით, რათა კორდიერიტში ჩაიტვირთოს ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის საკმარისი რაოდენობა.

საფილტრე მასალის მისაღებად ყველაზე მნიშვნელოვანია, მონოლითური კერამიკის დაფარვა ფოროვანი ალუმინის ოქსიდით. მიკროარხების კატალიზური მასით დასაფარავად ძირითადად გამოიყენება დანაფარის მიღების ე.წ. ჩამორეცხვის მეთოდი-Washcoating. პირველადი დიდი ხვედრითი ზედაპირის მქონე ფოროვანი ფენის γAl_2O_3 -ის (უოშკოტი) მისაღებად, თავდაპირველად მზადდება სუსპენზია. დისტილირებულ წყალს და აზოტმჟავას (HNO_3) შემკვრელად ემატება პოლივინილის სპირტი (PVA) 2%, რომელიც მუდმივი მორევის პირობებში იხსნება 85 გრადუსზე, საბოლოოდ მას ემატება გლიცერინი / $H_2O=1,9$ და γAl_2O_3 -ისა (10 მას.% γ -Alumina PURALOX SCFa-140, Sasol UK) და ($AlOOH$ 10 მას. % Pural SB) ბოემიტის ფხვნილი, ერთგვაროვანი სუსპენზიის მისაღებად ხსნარის მორევა ხდებოდა 24 სთ-ის განმავლობაში. პროცესი ხორციელდებოდა

მჟავიანობის კონტროლით pH მეტრის მეშვეობით. პირველადი ფენისა და ნანოკომპოზიციური მასალის დასაფენად განხორციელდა შემდეგი ოპერაციები: კორდიერიტის განცხიმვა, კორდიერიტის დაფარვა პირველადი ფენით (უოშკოტი) (ნახ.10).

სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის საშუალებით გადავიღეთ როგორც ცარიელი სარჩულის, ისე პირველადი შრის სურათები.



ა)

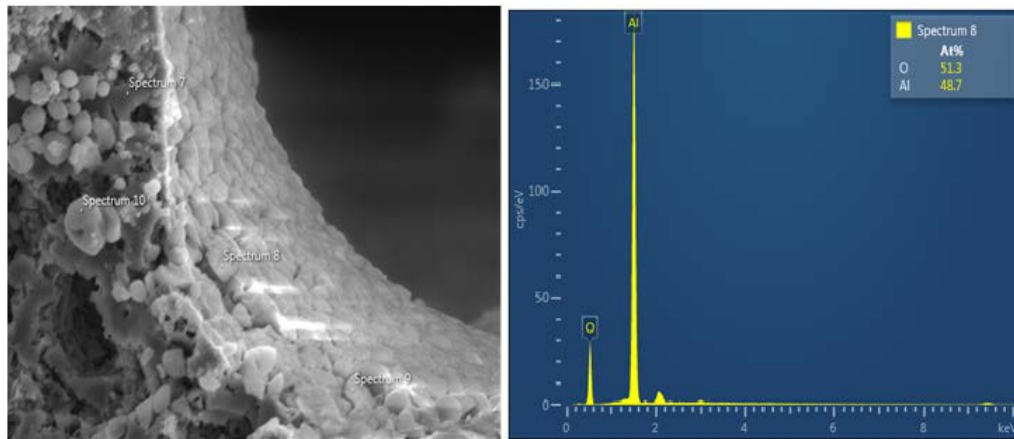
ბ)

გ)

სურათი 2. კორდიერიტი უოშკოტის გარეშე:

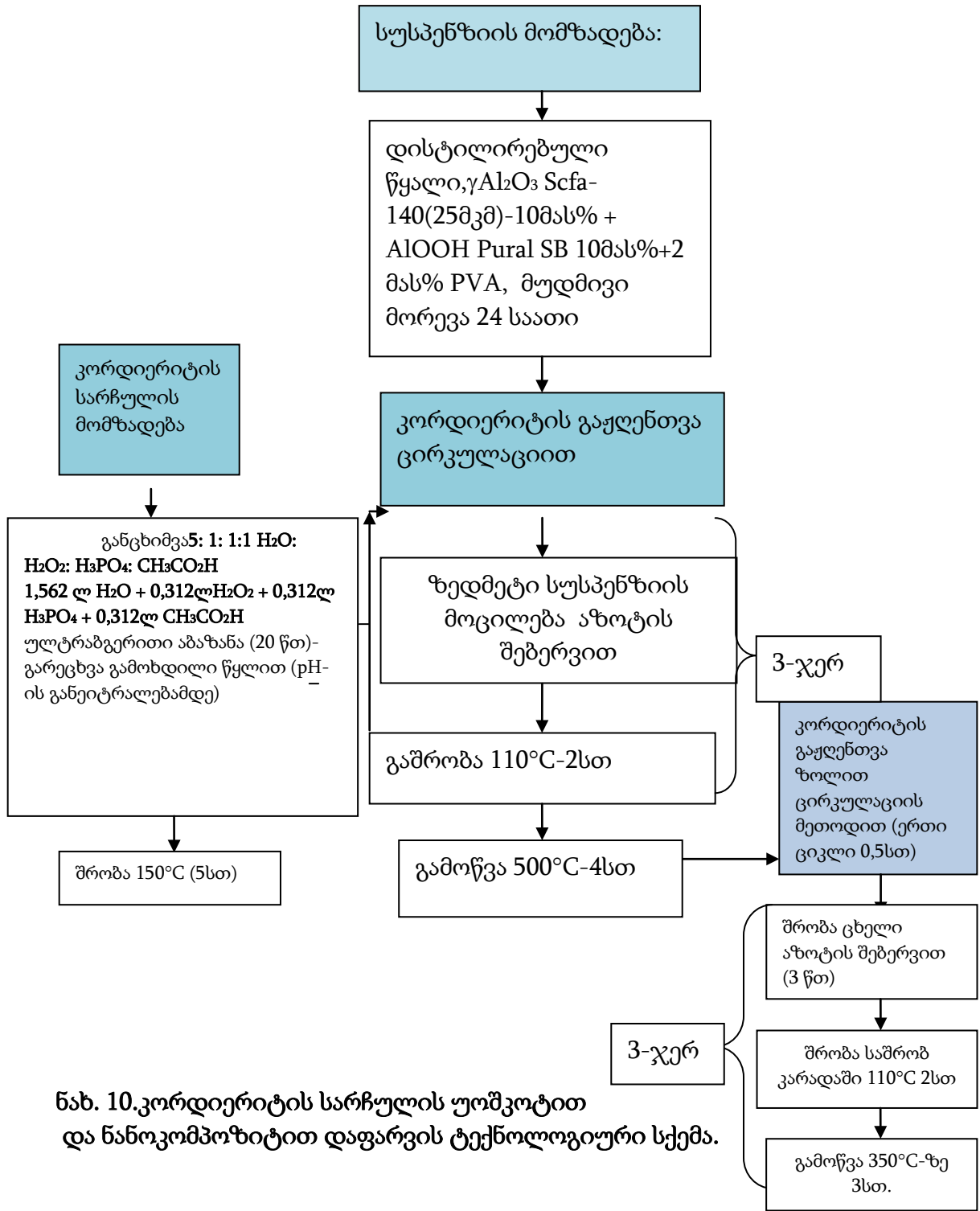
ა) და ბ) სკანირებადი ელექტრონული

მიკროსკოპის სურათი; გ) ელემენტარული ანალიზი



სურათი 3. შემკვრელის და ბოემიტის (AlOOH) დამატებით მიღებული უოშკოტი: ა) SEM სურათი; ბ) ელემენტარული ანალიზი

ყველაზე უკეთესი, როგორც დანაფარის ხარისხით, ასევე რაოდენობრივი ჩატვირთვით ბოემიტის დამატებით მიღებული დანაფარია; ფენის სისქე 18-22 მკმ, ხოლო მასა 228 მგ/გ.



ნახ. 10. კორდიერიტის სარჩულის უოშკოტით და ნანოკომპოზიტით დაფარვის ტექნოლოგიური სქემა.

2. ექსპერიმენტული ნაწილი

2.1 ბაქტერიებით (*E. coli*) დაბინძურებული მოდელოური წყლის გაწმენდა

შპს ჯანმრთელობის ცენტრის მიერ მოწოდებული ბაქტერიებით (*E. coli*-კოლიინდექსი >1100) დაბინძურებული წყალი თვითდინებით 0,1ლ/სთ გავატარეთ ჩვენს მიერ მომზადებულ ნანოვერცხლით იმპრეგნირებულ კორდიერიტზე. გამწმენდი კოლონის მახასიათებლები შემდეგია:

კორდიერიტზე ჩატვირთული ნანოვერცხლი შეადგენს 86 მგ/გ უოშკოტთან მიმართებაში.

$$r=0,045 \text{ მ}, \quad h=0,1\text{მ}; \quad V=\pi r^2 h=3,14 \times 0,045^2 \times 0,1=0,000636\text{მ}^3=0,636 \text{ ლ}$$

ფილტრაციის სიჩქარე:

$$v=0,1\text{ლ/სთ}=0,0017\text{ლ/სთ}$$

$$S= \pi r^2=3,14 \times 0,045^2=0,002025\text{მ}^2$$

$$I= v/S=0,0017/0,002025=0,839\text{ლ/წთ.მ}^2$$

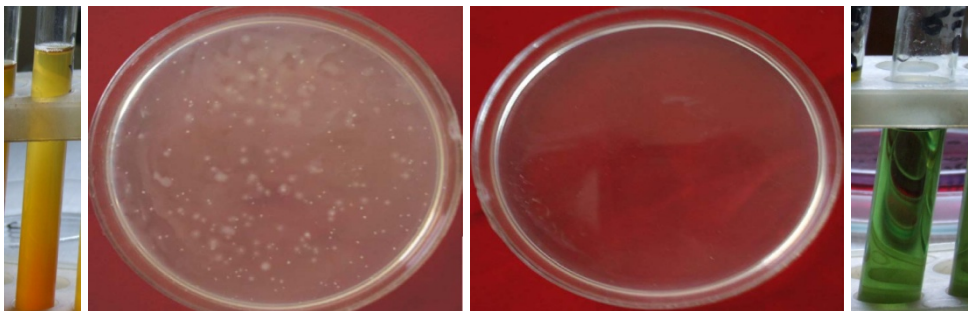
$$\text{კონტაქტის საშუალო დრო: } T_R=V/ v=0,636/0,1=6,36 \text{ სთ}$$



სურათი 4. დაბინძურებული წყლის გაწმენდა ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის გამოყენებით

შევარჩიეთ მაქსიმალური კონტაქტის დრო, რათა გვენახა გაწმენდის ეფექტურობა. 0,5 ფილტრში გატარებული წყალი ავიღეთ სტერილურ ჭურჭელში, ცეცხლით დავამუშავეთ, როგორც წყლის ონკანი, ასევე სტერილური ბოთლის ყელი. წყლის ბაქტერიოლოგიურმა კვლევამ აჩვენა, რომ წყალი გაწმენდილია კოლინდექსი 300 მლ-ში არ აღმოჩნდა. წყალში ფოლგარდის მეთოდით შევამოწმეთ ვერცხლის კონცენტრაცია. ანალიზი ემყარება ვერცხლის იონებთან -ვერცხლის როდანიდის თეთრი ფერის ნალექის და რკინა ამონიუმის შაბთან როდანიდის ნაერთის აგურისფერი ნალექის წარმოქმნას.

აღნიშნული მეთოდით დადგენილი კონცენტრაცია არ აღემატებოდა 0,05მგ/ლ (ზდკ). სავარაუდოდ მანგანუმის ჟანგეულები მაღალი სორბციული უნარის გამო ხელს უშლის ვერცხლის გადასვლას წყალში.



სურათი 5. E-coli-ით დაბინძურებული წყალი (E-coli- ინდექსი >1100)

ა) ფილტრაციამდე; ბ)ფილტრაციის შემდეგ (E-coli არ აღმოჩნდა).

E-coli-ით დაბინძურებული წყალი ნანოვერცხლის შემცველ ფილტრში 0,08 ლ/სთ სიჩქარით გატარებისას იწმინდება და შეესაბამება სასმელი წყლის სტანდარტს.

2.2. სპილენძით (Cu^{2+}) და მანგანუმით (Mn^{2+}) დაბინძურებული მოდეულური წყლის გაწმენდა.

მანგანუმის ჟანგეულების სორბციული თვისებები მრავალ ნაშრომშია აღწერილი, იგი გამოიყენება სასმელი წყლის მძიმე ლითონების იონებისგან გასაწმენდად. ჩვენს მიერ მიღებული ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტი

გამოვცადეთ სპილენძისა და მანგანუმის იონებით დაბინძურებული მოდელური წყლის გასაწმენდად. გამოხდილი წყალი დავაბინძურეთ 27 მგ/ლ კონცენტრაციის სპილენძის იონებით. დაბინძურებული წყალი თვითდინებით 0,1ლ/სთ გავატარეთ ჩვენს მიერ მომზადებულ ჰიბრიდული $Ag@MnOx$ ნანოკომპოზიტით იმპრეგნირებულ კორდიერიტზე. წყალი გავატარეთ ცარიელ (დაუფარავი) კორდიერიტში და აქტიური მასალით დაფარულ ფილტრში. ცარიელ კორდიერიტში იგივე პირობებში წყლის გატარებისას 27მგ/ლ-დან 0,5 მგ-ით მცირდება სპილენძის კონცენტრაცია, ხოლო ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტი მოცემულ პირობებში საკმარისი აღმოჩნდა სპილენძით დაბინძურებული წყლის გასაწმენდად. ანალიზი გაკეთდა რ. აგლამის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში ატომურ აბსორბციულ ანალიზატორზე ატომურ-აბსორბციული სპექტროფოტომეტრი ANALYST 200-1004 TAM, AAS-200 - Perkin Elmer. სპილენძის იონების ზღვრული დასაშვები კონცენტრაცია წყალში 1მგ/ლ-ია, ხოლო მიღებული შედეგი 0,02მგ/ლ.

ანალოგიურად დავაბინძურეთ გამოხდილი წყალი მანგანუმის იონებით (Mn^{2+}) (ზდკ-0,1მგ/ლ რუსული სტანდარტი, 0,05 მგ/ლ ევროსტანდარტი) 80 მგ/ლ. იგივე ფილტრში და იგივე პირობებში მოვახდინეთ დაბინძურებული წყლის გაწმენდა (იხ. სპილენძის იონებით დაბინძურებული წყლის გაწმენდა). გაწმენდილ წყალში მანგანუმი არ დაფიქსირდა, რაც შეეხება ფუჭ ცდას ცარიელ კორდიერიტში იგივე პირობებში წყლის გატარებისას სპილენძის კონცენტრაცია 27 მგ/ლ-დან 0,08 მგ-ით მცირდება.

სხვადასხვა მძიმე ლითონით დაბინძურებული წყლის გაწმენდა საკმაოდ კარგ შედეგს იძლევა. თითოეულ შემთხვევაში ჩატარებული იყო სამი ცდა და აღებულია საშუალო მონაცემი.

სხვადასხვა დამბინძურებლით დაბინძურებული წყლის გაწმენდა ნანო-ჰიბრიდული კომპოზიტით ($Ag@MnOx$ 86 მგ/გ) დაფარული ფილტრით მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. წყლის გაწმენდა ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის (Ag@MnOx) გამოყენებით

დამაბინძურებელი	ფილტრის შედგენილობა	დამბინძურებლის კონცენტრაცია ფილტრაციამდე	დამბინძურებლის კონცენტრაცია ფილტრაციის შემდეგ	ნორმატივი
E.coli	Ag@MnOx- 86 მგ/გ	კოლინდექსი >1100	არ აღმოჩნდა	300 მლ-ში არ დაიშვება
E.coli	-	კოლინდექსი >1100	კოლინდექსი >1100	არ დაიშვება
Mn ²⁺	Ag@MnOx- 86 მგ/გ	80 მგ/ლ	-	≤0.4მგ/ლ
Mn ²⁺	-	80 მგ/ლ	79,2მგ/ლ	≤0.4მგ/ლ
Cu ²⁺	Ag@MnOx- 86 მგ/გ	27 მგ/ლ	0,02 მგ/ლ	≤ 2 მგ/ლ
Cu ²⁺	-	27 მგ/ლ	26,5 მგ/ლ	≤ 2 მგ/ლ

სამუშაოს შემდეგ ეტაპზე შესწავლილია ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტზე (Ag@MnOx) მანგანუმის იონების (Mn²⁺) ადსორბციის კინეტიკა. კორდიერიტზე დაფენილი პირველადი ფენა შეადგენდა 30გ, ხოლო კორდიერიტზე ჩატვირთული ნანოკომპოზიტის რაოდენობა პირველად ფენასთან მიმართებაში 86 მგ/გ. ექსპერიმენტში გამოყენებული იყო Mn²⁺ 50 მგ/ლ კონცენტრაციით დაბინძურებული გამოხდილი წყალი. დაბინძურებული წყლის მჟავიანობა შეადგენდა pH=5,5 (გაზომვა ხორციელდებოდა Digital pH meter), ხოლო გაწმენდილი წყლის pH=6,5, ფილტრაციის სიჩქარე შეადგენდა 0.08ლ/სთ. ანალიზის აღება ხდებოდა ფილტრში 1ლ წყლის გავლის შემდეგ (12 სთ); გაფილტრულ წყალში მანგანუმის იონების კონცენტრაცია განისაზღვრებოდა ატომურ-

აბსორბციული სპექტროფოტომეტრზე ANALYST 200-1004 TAM, AAS-200 - Perkin Elmer. ადსორბციული ტევადობა გამოთვლილია ფორმულით:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m}$$

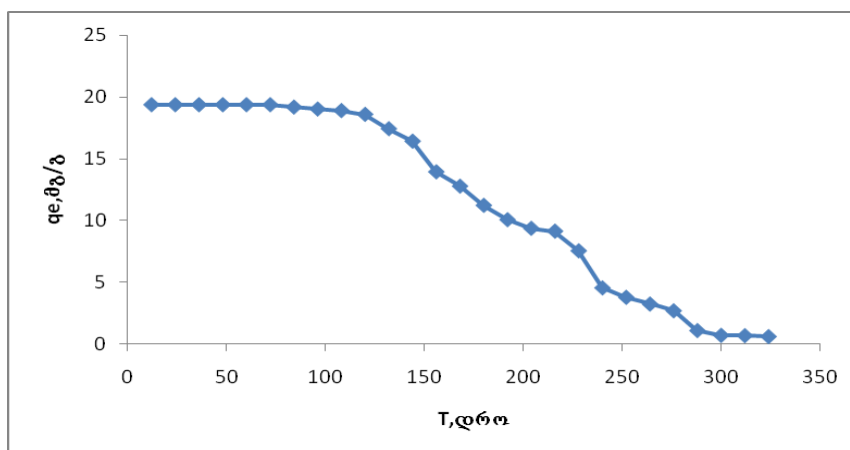
სადაც, q_e - არის ადსორბენტზე ადსორბირებული მანგანუმის იონების რაოდენობა, მგ/გ;

C_0 - მანგანუმის იონების საწყისი კონცენტრაცია, მგ/ლ;

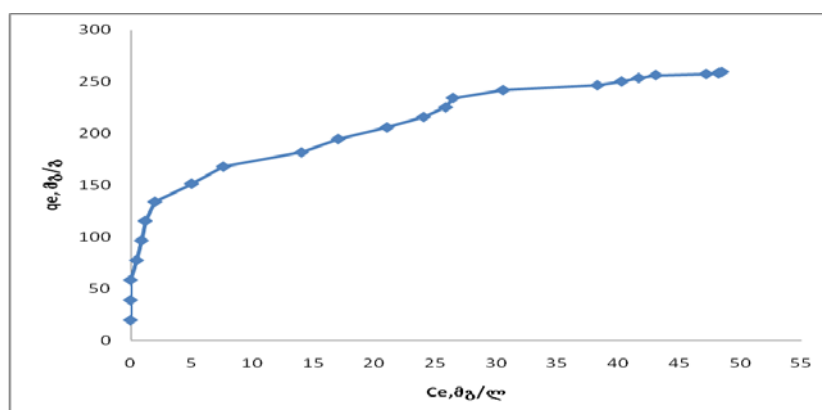
C_e - მანგანუმის იონების კონცენტრაცია ფილტრაციის შემდეგ, მგ/ლ;

V - ფილტრში გასული წყლის მოცულობა, ლ;

m - ადსორბენტის მასა, გ.



ნახ. 11. მანგანუმის იონების ადსორბციის კინეტიკა ჰიბრიდულ ნანოკომპოზიტზე (Ag@MnOx)



ნახ.12. ადსორბენტზე მანგანუმის იონების გადასვლის კინეტიკა

მანგანუმის იონების დაჟანგვა და ადსორბცია შესწავლილია არაერთ ნაშრომში და ძირითადად აღწერს სამ მექანიზმს: დაჟანგვა ხსნარში

მანგანუმის იონის ადსორბცია MnO_2 -ზე და კატალიზური დაჟანგვა სორბენტზე.

- $Mn^{2+} + O_x \rightarrow MnO_2$
- $Mn^{2+} + MnO_2 \rightarrow MnO_2 = Mn$
- $MnO_2 = Mn + O_x \rightarrow MnO_2$

O_x გულისხმობს სხვადასხვა დამჟანგველს (ClO_2 , $KMnO_4$, O_2 , O_3 და სხვა), ხოლო $MnO_2 = Mn$ სორბენტზე ადსორბირებულ Mn^{2+} -ს.

Mn^{2+} იონების ზღვრული დასაშვები კონცენტრაცია სასმელ წყალში ევროკავშირის დირექტივის თანახმად არის 0.05მგ/ლ (ppm), ხოლო ჯანდაცვის მსოფლიო ორგანიზაციის დირექტივის თანახმად - 0.1მგ/ლ ppm. Mn^{2+} იონებისაგან წყლის გაწმენდის შესწავლის ორიენტირად აღებული იყო ევროკავშირის დირექტივა და შესაბამისად, Mn^{2+} იონებისაგან წყალი ითვლებოდა გაწმენდილად, თუ მათი კონცენტრაცია არ აღემატებოდა 0.05 ppm-ს.

ნანოკომპოზიტით დაფარული ფილტრის ტევადობა მანგანუმის იონების მიმართ შეადგენს 318.17 მგ/გ, რაც იმას ნიშნავს, რომ 1გ ნანოკომპოზიტს შეუძლია ამოიღოს 318.17 მგ მანგანუმი.

2.3. წყლის გაწმენდა მდგრადი ორგანული დამბინძურებლებისგან (ფენოლი) ნანომაგნეტიტის გამოყენებით

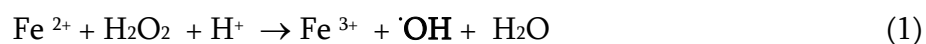
წყლის საშიშ დამბინძურებელთა რიცხვს ეკუთვნის ცეცხლგამძლე ორგანული დამბინძურებლები, რომლებიც მავნე გავლენას ახდენენ გარემოზე და ადამიანებზე. ისინი წარმოადგენს საშიშ კარცენოგენებს და მათი ზღვრული დასაშვები კონცენტრაცია მკაცრად კონტროლდება, როგორც სასმელ, ასევე ჩამდინარე წყალში. ნავთობგადამამუშავებელი, საღებავების, პლასტმასის, ტექსტილის, აგროქიმიკატების და სხვა წარმოებების ჩამდინარე წყლები შეიცავს ფენოლურ და ანილინის ნაერთებს. აღნიშნული ნაერთები, როგორც კანცეროგენები საშიშია ზოგადად გარემოსთვის და მათ გასაწმენდად მუშავდება თანამედროვე ტექნოლოგიები.

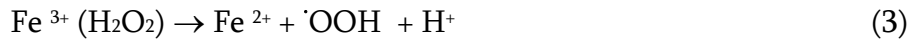
მათი გაუვნებელყოფისთვის გამოიყენება სორბციული, ელექტროქიმიური დაჟანგვის, კატალიზური დაჟანგვის, ბიოდეგრადაციისა

და ფენტონით ნეიტრალიზაციის მეთოდები. რკინა დედამიწის ქერქში ერთ-ერთი გავრცელებული ელემენტია. მას ახასიათებს ცვალებადი ვალენტობა და მისი ნაერთები ბუნებასთან თავსებადია. სიაფის და დაბალი ტოქსიკურობის გამო მათი გამოყენების ალბათობა მედიცინაში (ჰიპერთერმია, კონტრასტული მაგნიტური სითხეები, წამლის გადამტანები), გარემოსდაცვით ტექნოლოგიებსა (წყლის, ნიადაგის, ჰაერის გაწმენდა) და ჰეტეროგენულ კატალიზში ყოველდღიურად იზრდება. განსაკუთრებით ხშირად გამოიყენება ნანოკრისტალური მაგნეტიტი, რომელსაც გააჩნია მუდმივი მაგნიტურობა და შეიცავს რკინას ორვალენტიანი და სამვალენტიანი დაჟანგულობის ხარისხით, რის გამოც გამოიყენება ჟანგვის მოწინავე მეთოდებში, რომელიც გულისხმობს დაჟანგვას ფენტონის რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ჰიდროქსილ რადიკალებით ($\cdot\text{OH}$). ამ მიზნით წარმატებით გამოიყენება აგრეთვე რკინის (ჰიდრო) ოქსიდები - ფეროქსიჰიტი (δFeOOH), ფერიჰიდრიტი ($\text{Fe}^{3+}_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$), ჰემატიტი (Fe_2O_3), გოეტიტი (αFeOOH). ჰეტეროგენულ კატალიზში გამოიყენება აგრეთვე ლეპიდოკროციტი ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) - როგორც სუფთა სახით, ასევე როგორც კომპოზიტური მასალა, რომელიც დოპირებულია სხვადასხვა იონებით, თიხით, ცეოლიტებით და სხვა შემავსებლებით.

ცეცხლგამძლე ორგანული დამბინძურებლების გასანეიტრალეზად გამოიყენება სხვადასხვა დაჟანგულობის ხარისხის მქონე რკინის ჰეტეროგენური კატალიზატორები. მათ შორის ყველაზე მაღალი სორბციული უნარის გამო გამოიყენება მაგნეტიტი (Fe_3O_4). იგი გამოიყენება ფენოლის, პენტა ქლოროფენოლის, p-ნიტროფენოლის, 2,4 დიქლოროფენოლის და საღებავების გასანეიტრალეზად.

წყალბადის პეროქსიდის აქტივაცია და ჰიდროქსილრადიკალების წარმოქმნა მიმდინარეობს შემდეგი მექანიზმით:





მაგნეტიტის ჟანგვა-აღდგენის პირობებში ინარჩუნებს უნიკალურ სტრუქტურას და შესაბამისად, კატალიზურ აქტივობას ფენტონის-მსგავს ჟანგვით პროცესებში.

$\text{Ph} + \cdot\text{OH} \rightarrow$ ორგანული მჟავა (კატეხოლი, ჰიდროქინონი, O-ბენზოქინონი, P-ბენზოქინონი, ძმარმჟავა)

ორგანული მჟავა + $\cdot\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2.4. ფენოლით დაბინძურებული წყლის გაწმენდა

ფენოლი და მისი ნაერთები ფართოდ გამოიყენება ანტიოქსიდანტების, ბიოციდების, დეზინფექტანტების, პესტიციდების, პოლიმერების, საღებრების, ქაღალდის, ფარმაცევტული პრეპარატებისა და სხვა ორგანული მასალების წარმოებაში. დამბინძურებლის სახით ხშირად გვხვდება ზეთის რაფინირების, ნავთობქიმიური და ზოგადად ქიმიური მრეწველობის საწარმოო ჩამდინარე წყლებში.

ბოლო ათწლეულის განმავლობაში ჟანგვის მოწინავე, დახვეწილმა პროცესების (advanced oxidation processes - AOPs) გამოყენება წყლებიდან დამბინძურებლების ეფექტური მოცილების თვალსაზრისით ძალიან მზარდი და მოთხოვნადია. იგი გულისხმობს გარემოსთვის უვნებელ ქიმიურ, ფოტოქიმიურ და ელექტროქიმიურ მეთოდებს, რომელიც დამყარებულია სარეაქციო არეში წარმოქმნილი ძირითადი დამჟანგველის - ჰიდროქსილის რადიკალის ($\cdot\text{OH}$) მოქმედებაზე. $\cdot\text{OH}$ -ის წარმოქმნის წყაროა წყალბადის პეროქსიდი. იგი ე.წ. „მწვანე“ რეაგენტია, რომლის დაშლის პროდუქტებია ჟანგბადი და წყალი. ფართოდ გამოიყენება პულპის, ქაღალდისა და ბოჭკოს გასათეთრებლად, ელექტროტექნიკაში, მედიცინაში დეზინფექტანტად, ორგანულ სინთეზში დამჟანგველად და სხვა.

მდგრადი ორგანული დამბინძურებლების მოსაცილებლად გამოიყენება Fe^{2+} -ისა და H_2O_2 -ის ნარევი (ფენტონის რეაგენტი). აღნიშნული

მეთოდის ჟანგვითი უნარი შეიძლება საგრძნობლად გაუმჯობესდეს ულტრაიისფერი სინათლის ხელოვნური წყაროს (UV) დამატებით. (Photo-Fenton Method – PFM, ფოტო-ფენტონის), ან პროცესის მზის სინათლეზე (Solar Photo-Fenton Method – SPFM, მზის ფოტო-ფენტონის მეთოდი) განხორციელებით.

ჟანგვის მოწინავე მეთოდები გამოიყენება გრუნტის წყლებისა და ქალაქის ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად, ზესუფთა წყლის წარმოებაში, წყლის დეზინფექციისთვის, აქროლადი ორგანული ნაერთების (VOCs) გასანეიტრალებლად და სუნის მოსაცილებლად. ქიმიასა და ბიოლოგიაში $\cdot\text{OH}$ წარმოადგენს მნიშვნელოვან თავისუფალ რადიკალს. იგი წარმოიქმნება უშუალოდ მოხმარების ადგილზე და ავლენს არასელექტიური დამჟანგველის თვისებებს. ფტორის შემდეგ $\cdot\text{OH}$ სიძლიერით მეორე დამჟანგველი აგენტია, სტანდარტული აღდგენითი პოტენციალით $E^0(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O})=2.8 \text{ V}$. მას შეუძლია ორგანული და მეტალორგანული დამბინძურებლების უმრავლესობის დაჟანგვა სრულ მინერალიზაციამდე. ორგანულ მოლეკულებზე $\cdot\text{OH}$ -ის ზემოქმედების სამი შესაძლო ვარიანტი არსებობს:

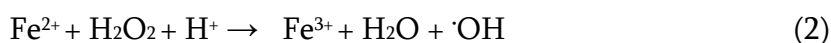
- დეჰიდროგენიზაცია, ანუ წყალბადის ატომის მოხლეჩა წყლის წარმოქმნით
- ჰიდროქსილირება
- ელექტრონის გადასვლა, ანუ ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები ფენტონზე დამყარებული პროცესების უპირატესობა:
- პროცესის პოტენციური გამოყენების ფართო არეალი
- გაწმენდის მაღალი ეფექტურობა დაბალი კონცენტრაციით ორგანული ნაერთებით დაბინძურებისას
- უსაფრთხო და ადვილად მოსაშორებელი რეაგენტების მოხმარება

ფენტონის ქიმიზმი

ფენტონის პროცესი გულისხმობს ფენტონის კლასიკური რეაქციით ჰიდროქსილის რადიკალის წარმოქმნას:



მჟავა არეში:

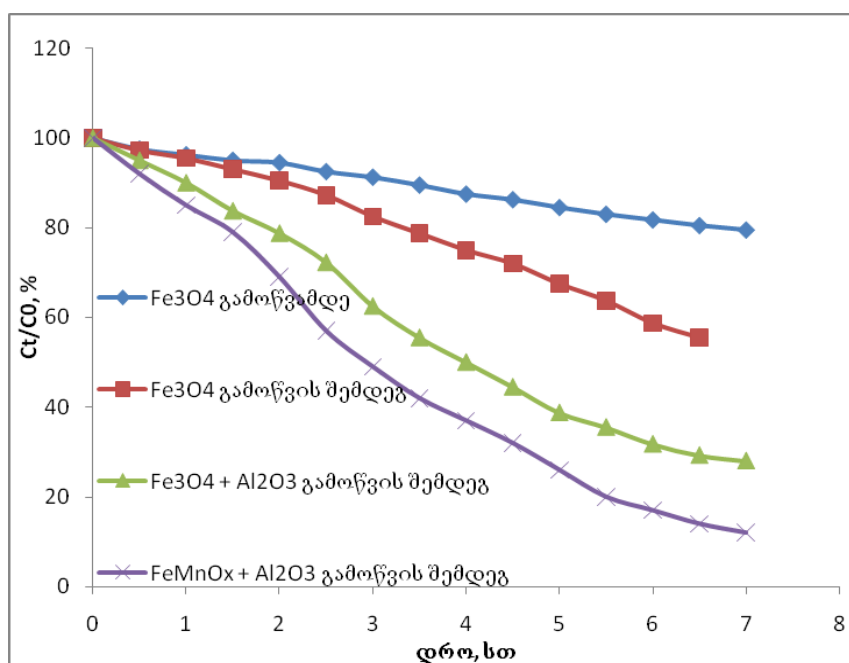


მეთოდი განსაკუთრებით ეფექტურია დაბინძურებული წყლის გასაწმენდად pH 2.8-3.0 –ის ზღვრებში. აღსანიშნავია, რომ კატალიზატორ Fe^{2+} -ის მცირე რაოდენობაც კი საკმარისია, რადგან, Fe^{3+} -სა და H_2O_2 -ს შორის მიმდინარე ე.წ. „ფენტონის მსგავსი“ რეაქციის შედეგად კვლავ მიიღება Fe^{2+} (3).



ნაშრომში შესწავლილია 100 მგ/ლ ფენოლით დაბინძურებული წყლის მაგნეტიტით გაწმენდის კინეტიკა, რომელიც გაანალიზებულია ჟანგბადის ქიმიური მოხმარების განსაზღვრის საფუძველზე.

მიღებული შედეგების საფუძველზე ავაგეთ გრაფიკი τ (დრო)-COD (ჟანგბადის ქიმიური მოხმარება) და შევაფასეთ გაწმენდის ხარისხი.



ნახ.13. ფენოლით დაბინძურებული წყლის გაწმენდის კინეტიკა

მოდელოური წყალი წარმოადგენს 100 მგ/ლ ფენოლით დაბინძურებულ გამოხდილ წყალს. წყალბადის პეროქსიდის ხსნარი კონცენტრაციით 5გ/ლ

თავსდება ბიურეტში, ხოლო ფენოლით დაბინძურებული წყალი ქიმიურ ჭიქაში, რომელსაც დამატებული აქვს ერთ შემთხვევაში 120°C-ზე გამშრალი მაგნეტიტი (1გ), მეორე შემთხვევაში 400°C-ზე გამომწვარი მაგნეტიტი. ქიმიურ ჭიქაში მუდმივი მორევის პირობებში ემატება წყალბადის პეროქსიდი და ყოველ 30 წთ-ში ხდებოდა ჟანგბადის ქიმიური მოხმარების განსაზღვრა.

როგორც გრაფიკიდან ჩანს გამომწვარი ნიმუშის აქტივობა აღემატება უბრალოდ გამშრალი ნიმუშის აქტივობას, თუმცა ფენოლის ბოლომდე დაშლა არ ხდება. 120 °C გამშრალ ნიმუშზე უდავოდ საკმაოდ რჩება ოლეინმჟავას დამცავი ფენა, რაც არ აძლევს მაგნეტიტს საშუალებას აქტიურად შევიდეს რეაქციაში დამბინძურებელთან.

ექსპერიმენტი ჩატარებულია ნეიტრალურ pH-ზე (6-6.5), რაც არ იძლევა სრულ ინფორმაციას გაწმენდის ეფექტურობაზე. ნაწილაკის გამსხვილების თავიდან ასაცილებლად მომზადდა მაგნეტიტის ზოლისა და პირველადი ფენის (უოშკოტი -10%მას % γ Al₂O₃ + 10%მასAlOOH) 24-სთ-იანი შერევით მიღებული კომპოზიტის სუსპენზია. გამოწვის შემდეგ მაგნეტიტის ნანონაწილაკები დაცულია γ Al₂O₃-სა და AlOOH-ის ნანოფორებით. მაგნეტიტი- γ Al₂O₃-ის კომპოზიტით მიღებული საფილტრე მასალა როგორც გრაფიკიდან ჩანს იძლევა უკეთეს შედეგს და ჟანგბადის ქიმიური მოხმარება იგივე დროში მკვეთრად მცირდება. სინთეზირებული FeMnO_x-ის γ Al₂O₃-ში იმპრეგნირებისა და გამოწვის შემდეგ მიღებული ნიმუში ზრდის ფენოლის მინერალიზაციას.

დასკვნა

1. შეირჩა მბრუნავი კათოდი-რკალის მასალა; დადგინდა ორშრიან აბაზანაში ალუმინის მბრუნავ კათოდზე ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღების ოპტიმალური პირობები: დენის სიმკვრივე, ტემპერატურა, ოლეინმჟავას კონცენტრაცია, ორგანულ ფაზაში კათოდის დაყოვნების დრო და კათოდის მასალა.
2. დადგინდა უოშკოტის დაფენის ოპტიმალური პირობები: ალუმინის ჟანგის ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$) და ბოემიტის (AlOOH), ასევე მყარი/თხევადთან თანაფარდობა, სიბლანტის, მჟავიანობისა და ძეკა პოტენციალის (ζ) ოპტიმალური მნიშვნელობა.
3. შეირჩა საფილტრე მასალის ფიჭური კორდიერიტის სარჩული და შემუშავდა მასზე პირველადი ფოროვანი ფენისა და ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის დაფენის ტექნოლოგია.
4. ნანოჰიბრიდული კომპოზიტის შემცველი ფილტრის გამოყენებით დაფიქსირდა ბაქტერიებით (*E.coli*) და მძიმე ლითონებით (Mn^{2+} , Cu^{2+}) დაბინძურებული წყლის გაწმენდის ძალიან კარგი ხარისხი. სამივე კომპონენტისგან წყალი გაწმენდილია და შეესაბამება სასმელი წყლის სტანდარტს.
5. ორგანული დამბინძურებლების (საღებავები, ფენოლი და სხვ.) გასაწმენდად შემუშავდა მაგნეტიტის (Fe_3O_4) ორშრიან აბაზანაში მიღების ტექნოლოგია; მის საფუძველზე მიღებულია ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტი ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnOx}$).
6. შესწავლილია მაგნეტიტით და ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტით ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnOx}$) ორგანული დამბინძურებლის- ფენოლი გაწმენდის კინეტიკა.
7. ორივე ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის შემადგენლობაში არსებული MnOx უზრუნველყოფს ვერცხლის და მაგნეტიტის იონების დამატებით სორბციას, ამიტომ გაწმენდილ ხსნარში არ ფიქსირდება მფილტრავი ნანოკომპოზიტების გამორეცხვა.

დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ შრომებში

1. მ.დონაძე, ნ.მახალდიანი ნანომაგნეტიტის ელექტროსინთეზი და გამოყენება ფენოლით დაბინძურებული წყლის გასაწმენდად ჟურნალი კერამიკა, საქართველოს კერამიკოსთა ასოციაციის ჟურნალი, 22,1(43),2020,15-22.
2. ნ.მახალდიანი Ag@MnOx ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის სინთეზი და გამოყენება ბაქტერიებითა (E.coli) და მძიმე ლითონებით დაბინძურებული წყლის გასაწმენდად, კერამიკა, ჟურნალი კერამიკა, საქართველოს კერამიკოსთა ასოციაციის ჟურნალი, 22,1(43),2020,23-36.
3. S.Khutsishvili, P.Toidze, M. Donadze, M. Gabrichidze, T.Agladze, N.Makhaldiani, Structural and Magnetic Properties of Silver Oleic Acid Multifunctional Nanohybrids, Agricultural University of Georgia. Production and hosting by Elsevier B.V ANNALS OF AGRARIAN SCIENCE, 2019,ISSN: 1512-1887.
4. Makhaldiani N., Agladze T., Donadze M., Gabrichidze M., The Synthesis of Hybrid Nanoparticles without harm to the environment, გარემოს დაცვა და მდგრადი განვითარება, შრომები, თბილისი 2020 გვ.288-292.

Abstract

Preparing safe drinking water is the biggest problem in the world. The old water treatment methods have already removed in the advanced countries of the world. For the disinfection of water, the use of traditional methods (chlorine, chloramines, ozone) is associated with the production of extremely dangerous compounds for life, including carcinogens, in drinking water.

The main components of the filter material are: Silver nanoparticles, which are characterized by bactericidal activity; nano MnO_2 - due to its oxidizing and sorption ability is used to purify contaminated water from heavy metals, and nanomagnetite (Fe_3O_4) - due to its oxidative and sorption ability is used to purify polluted water by heavy metals, paints and pesticides.

The presented new synthesis strategy for hybrid nanomaterials (AgMnOx and FeMnOx) provides for the electrochemical synthesis of a surfactant stabilized metal nanoparticles (nuclei). After chemical oxidation of the shell is formed a hybrid nanocomposite.

Nanoparticles are obtained by electrosynthesis on a rotating cathode in a two-layer bath. Cathode design is critical in the manufacture of nanoparticles. The cathode is a disk attached to a rotating shaft. The plate rotates in a two-layer bath, so that one half of it is in the aqueous phase, and the other in the organic phase. Each cathode rotation point is described by angular and linear velocities. Points located on the same line from the center are characterized by the same angular velocity, period and frequency, but differ in linear speed. A new cathode design has been developed to approximate the linear velocities of points located on different circles. Instead of the entire disk, a very narrow arc remains, which increases the monodispersity of the metal nanosol. The use of an arc instead of a disk provided an increase in the monodispersity of nanosol.

At the first stage by electrochemical synthesis were obtained with oleic acid stabilized and in hexane dispersed silver nanoparticles. The second stage involves replacing the shell of oleic acid with MnOx , which is formed with permanganate oxidation of oleic acid. The hybrid nanocomposite is used in heterogeneous catalysis, water purification, in electrode materials, and much more. Hybrid nanocomposites are characterized by various analysis methods (SEM, TEM, EDX, FT-IR, XRD, TGA, DTA), which identify the $\text{Ag} @ \text{MnOx}$ and FeMnOx composites and confirm the chemical bonding between the components.

The electrosynthesis of magnetite is described in many articles, where as electrolytes are used both simple and complex electrolytes. To produce nano-iron oxide (magnetite - Fe_3O_4) has been developed an electrochemical synthesis technology.

As a substrate was selected cellular structure cordierite coated with a primary layer (Wascot), on which a nanocomposite material was deposited. Has been developed a technology for laying the large specific surface area a primary porous layer ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ -Wascot) and impregnation with a catalytically active hybrid

nanocomposite on a cordierite honeycomb structure. A filter containing nanocomposites has been tested for purification by various water pollutants. In particular, a filter containing an Ag @ MnOx nanocomposite was tested to purify contaminated water with bacteria (E. coli), Cu²⁺, and Mn²⁺.

Due to the combined presence of FeMnOx- Fe²⁺ and Fe³⁺ ions, the nanocomposite has the ability to absorb and also high oxidation state, participates in reactions similar to fenton, and mineralizes such heavy organic compounds as phenol and its derivatives.

The active components are well protected by primary layer (γ Al₂O₃) nano and mesopores. in hybrid nanocomposites containing MnOx provide additional sorption of silver and magnetite ions, therefore, after purification in purified water ions are not observed.