

МРНТИ 61.31.40 : 70.25.17

Х.Р. Садиева¹ – основной автор,
Ш.М. Умбетова², Д.Ж. Ниязова³,
М.С. Зарбалиев⁴, М.Б. Копен⁵ | ©



¹Канд. техн. наук, ассоц. профессор, ²Канд. техн. наук, ^{3,5}Докторант,
⁴Канд. техн. наук, доцент

ORCID

¹<https://orcid.org/0000-0002-8925-8053> ²<https://orcid.org/0000-0001-7716-9822>
³<https://orcid.org/0000-0003-2698-1209> ⁴<https://orcid.org/0000-0002-4699-1335>
⁵<https://orcid.org/0000-0001-9982-0428>



¹Таразский университет им. М.Х. Дулати, г. Тараз, Казахстан
^{2,3,5}Кызылординский университет им. Коркыт Ата, г. Кызылорда, Казахстан
⁴Азербайджанский архитектурно-строительный университет,
г.Баку, Азербайджанская Республика



²umbetova-37@mail.ru

<https://doi.org/10.55956/ISZI7451>

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ НАНОСОРБЕНТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИОНОВ Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ И Al³⁺ ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД

Аннотация. В статье рассматриваются бактерицидные свойства ионов серебра и представлен обзор литературы по данной теме. В ходе эксперимента были синтезированы полимерные углеродные серебросодержащие наносорбенты путем взаимодействия раствора ионов серебра с порошком яичной скорлупы. Полученные сорбенты использовались для очистки городских сточных вод от ионов тяжелых металлов (Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ и Al³⁺). Проведенные лабораторные испытания подтвердили их высокую сорбционную способность, устойчивость к агрессивным средам и возможность многократного применения.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, серебросодержащие наносорбенты, сточные воды, ионы металлов, водоочистка, полимерные материалы.



Садиева, Х.Р. Синтез полимерных углеродных серебросодержащих наносорбентов для удаления ионов Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ и Al³⁺ из загрязненных вод [Текст] / Х.Р. Садиева, Ш.М. Умбетова, Д.Ж. Ниязова, М.С. Зарбалиев, М.Б. Копен //Механика и технологии / Научный журнал. – 2025. – №3(89). – С.138-145. <https://doi.org/10.55956/ISZI7451>

Введение. Проблема загрязнения водоемов тяжелыми металлами остается одной из наиболее актуальных экологических задач. Ионы железа (Fe²⁺, Fe³⁺), марганца (Mn²⁺), меди (Cu²⁺) и алюминия (Al³⁺), попадая в водную среду, оказывают токсическое воздействие на живые организмы и нарушают биологическое равновесие. В связи с этим возрастает интерес к разработке эффективных и экологически безопасных методов очистки сточных вод.

Одним из перспективных направлений является использование наноразмерных сорбентов, обладающих высокой удельной поверхностью и активными центрами сорбции. Особенно эффективными в этом контексте являются углеродные наноматериалы, такие как углеродные нанотрубки

(УНТ), графен и углеродные точки, которые могут быть модифицированы различными функциональными группами и металлами [1-5].

Серебро, обладающее выраженными антимикробными и каталитическими свойствами, активно используется в составе нанокмпозитов. Введение ионов Ag^+ в структуру углеродных носителей позволяет не только повысить сорбционную активность, но и обеспечить дополнительный эффект обеззараживания воды [6-11]. Коллоидные и кластерные формы серебра демонстрируют высокую стабильность и эффективность в различных pH-средах, что делает их особенно привлекательными для применения в водоочистных технологиях.

Синтез полимерных углеродных серебросодержащих наносорбентов представляет собой многоэтапный процесс, включающий формирование полимерной матрицы, введение углеродных наноструктур и закрепление серебра в виде наночастиц или ионов. Такие материалы обладают высокой механической прочностью, химической стойкостью и возможностью многократного использования [2].

Ранее проведенные исследования показали, что подобные сорбенты эффективно удаляют ионы тяжелых металлов из водных растворов, достигая степени очистки до 90-95% в зависимости от условий синтеза и состава сорбента [2]. Однако остаются открытыми вопросы, связанные с оптимизацией структуры, стабильностью нанокмпозитов и влиянием различных факторов среды на эффективность сорбции.

Настоящее исследование направлено на синтез и изучение свойств полимерных углеродных серебросодержащих наносорбентов, предназначенных для удаления ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и Al^{3+} из загрязненных вод. Особое внимание уделяется выбору природных и доступных компонентов, таких как яичная скорлупа, а также оценке сорбционной эффективности полученных материалов в лабораторных условиях.

Условия и методы исследования. В качестве исходного сырья для получения серебросодержащих наносорбентов использовался природный материал – измельченная яичная скорлупа. Синтез наночастиц серебра осуществлялся путем пропитывания скорлупы раствором нитрата серебра с последующим восстановлением с использованием тетрагидробората натрия (NaBH_4). Последний был выбран в качестве восстановителя благодаря своей высокой восстановительной способности и простоте применения, что делает его более предпочтительным по сравнению с цитрат-ионами. Как и в цитратном методе, NaBH_4 выполняет двойную функцию – восстановителя и стабилизатора наночастиц.

Механизм роста наночастиц серебра был рассмотрен с позиций модели Ла Мера-Дайнегера, согласно которой нуклеация происходит за короткий промежуток времени, а дальнейший рост частиц определяется поверхностными окислительно-восстановительными процессами с участием ионов Ag^+ [5]. Особое внимание было уделено взаимодействию коллоидных наночастиц серебра с цистеинсодержащими аминокислотами, входящими в состав яичной скорлупы. Установлено, что при этом происходит комплексообразование между ионами серебра и сульфгидрильными группами аминокислот.

Согласно литературным данным [1-3], тиолсодержащие соединения, в частности биотиолы, обладают высокой реакционной способностью благодаря наличию SH-групп, источником которых чаще всего является

аминокислота цистеин. Эти соединения легко вступают в реакции окисления, алкилирования и образования меркаптидов, а также способны к обратимому ингибированию и реактивации в присутствии слабых окислителей, включая ионы серебра. Комплексообразование с участием Ag^+ способствует стабилизации наночастиц и повышению их биологической активности.

Для изучения процессов комплексообразования серебра с цистеином были применены химические и ИК-спектроскопические методы. Синтез координационных соединений осуществлялся через промежуточное образование оксида серебра (Ag_2O) в диапазоне pH 7-9, где преобладают устойчивые комплексные формы.

Растворы координационных соединений готовились путем смешивания рассчитанных количеств растворов нитрата серебра, тетрабората натрия и порошкообразной яичной скорлупы. Смесь выдерживалась при температуре 60°C в течение 30 минут, после чего осадок фильтровался, сушился и прессовался в таблетки диаметром 1 см^2 .

Для получения углеродных серебросодержащих наносорбентов использовалась установка для выращивания углеродных нанотрубок «CN-CVD-100» производства компании ULVAC JAPAN Ltd.. Устройство включает три основные системы: камеру выращивания (внутренний диаметр 55 мм, длина 240 мм), вакуумную систему (производительность 100 л/мин) и систему подачи газов (метан, водород, азот). Исследуемые образцы размещались на металлической подложке диаметром 25 мм.

Процесс синтеза нанотрубок осуществлялся при температуре 600°C в атмосфере метана (260-280 кПа) и водорода (210-220 кПа) в течение 5-15 минут. В результате термического разложения метана происходило осаждение свободного углерода на поверхность образца, что способствовало формированию углеродных нанотрубок. Изменение цвета таблеток на черный указывало на успешное протекание процесса.

После завершения синтеза образцы охлаждались, и проводился анализ их состава. В полученных таблетках были идентифицированы оксиды серебра, натрия, кальция, а также углерод в форме нанотрубок. Химический состав и микроструктура исследовались с использованием растрового электронного микроскопа и рентгенофазового анализа [6].

Растровая электронная микроскопия проводилась в условиях высокого вакуума (10^{-5} торр), что необходимо для стабильной фокусировки электронного пучка. Дополнительно содержание серебра в наночастицах определялось дитизонным методом, основанным на образовании окрашенного комплекса серебра с дитизоном в присутствии CCl_4 при pH 1,5-2,0. Метод обладает высокой чувствительностью и позволяет определять концентрации до 1 мг/дм^3 в объеме 200 см^3 [7,8].

Результаты исследований. Количественное определение содержания серебра (X) в растворе, выраженное в мг/дм^3 , проводилось по следующей формуле:

$$X = a \cdot 1000V \cdot 1000X = V \cdot 1000a \cdot 1000 \quad (1)$$

где: a – объем раствора серебра, использованного в исследовании (мл); V – объем раствора Трилон Б, израсходованного на титрование (мл).

На основе экспериментальных данных была рассчитана массовая доля наночастиц серебра, содержащихся как в твердой, так и в жидкой фазах. Результаты приведены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1

Массовая доля наночастиц серебра в твердой и жидкой фазах

№	Концентрация раствора Ag (мг/дм ³)	Содержание Ag в твердой фазе (%)	Концентрация раствора Ag (мг/дм ³)	Содержание Ag в жидкой фазе (%)
1	0,01	0,16	0,01	0,14
2	0,02	0,15	0,02	0,17
3	0,03	0,19	0,03	0,2
4	0,04	0,25	0,04	0,22
5	0,05	0,17	0,05	0,11
6	0,06	0,13	0,06	0,07
7	0,07	0,11	0,07	0,23

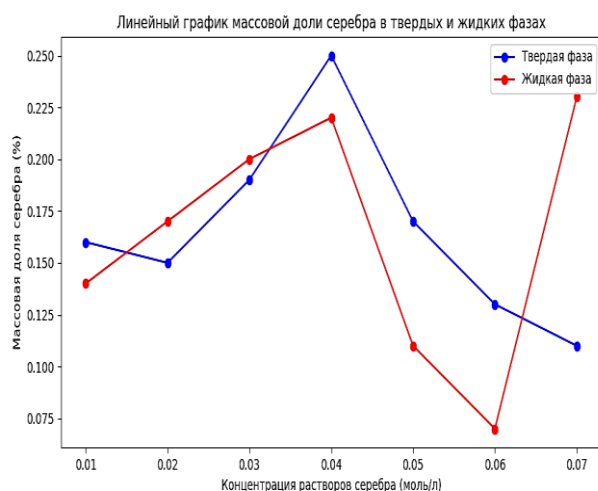


Рис.1. Массовая доля наночастиц серебра в твердой и жидкой фазах

Как видно из таблицы и рисунка, массовая доля серебра варьируется в зависимости от концентрации раствора и фазы, в которой оно содержится. Эти данные позволяют оценить эффективность сорбции серебра и его распределение между фазами. Для более глубокого анализа на рисунке 2 приведено отражение рентгенофазных спектров полимерных углеродных серебросодержащих наночастиц.

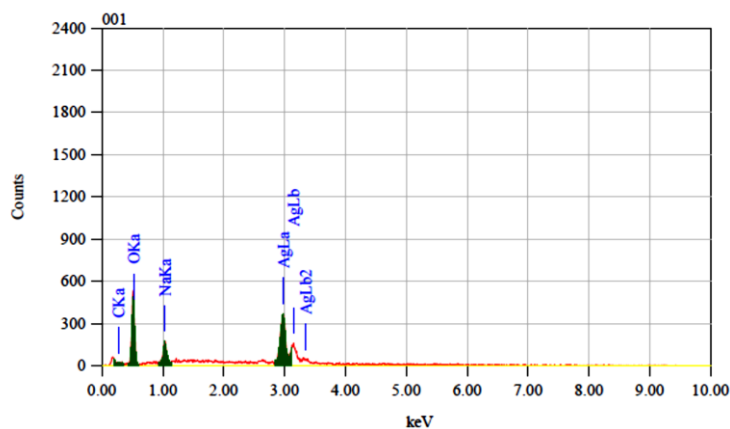


Рис.2. Рентгенофазный спектр полимерных углеродных серебросодержащих наночастиц

Как видно из рисунка 2 структура исходных полимерных серебросодержащих наночастиц изменялась при адсорбции углерода на полимерных серебросодержащих наночастицах при температуре 600°C и давлении 280 кПа в углеродных нанотрубках по методу «CN-CVD-100». Синтезированные серебряные наночастицы были заложены в полимерные основы. В этом исследовании в качестве полимерной основы использовалась цистеинсодержащие аминокислоты яичной скорлупы. После исследования в углеродной нанотрубке, данные наночастицы были исследованы ИК спектроскопическим методом.

На рисунке 3 показано изменение нитрата серебра до оксида серебра (Ag_2O) с интенсивностью 1795 см^{-1} , а также изменение тетрагидробората натрия до оксида натрия (Na_2O) с интенсивностью 2146 см^{-1} , изменение карбоната кальция до оксида кальция (CaO) показано с интенсивностью 2285 см^{-1} , 1957 см^{-1} , 2046 см^{-1} , 2345 см^{-1} [6,7].

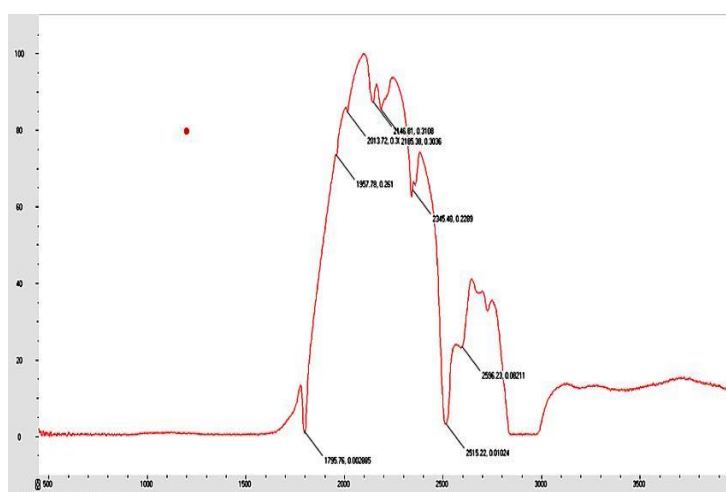


Рис. 3. ИК-спектроскопическое изображение серебросодержащих наночастицы

Обсуждение научных результатов. Полимерные углеродные серебросодержащие нанотрубки представляют собой высокоактивные наносорбенты. Полученные материалы могут эффективно использоваться в качестве фильтрующих элементов для очистки загрязненной воды [9-12]. В таблице 2 приведен сравнительный график массовых концентраций алюминия, меди и марганца.

Таблица 2

Анализ изменения концентраций алюминия, меди и марганца на этапах фильтрации

Этапы фильтрации	Алюминий, мг/дм ³	Медь, мг/дм ³	Марганец, мг/дм ³
До фильтрования	4,512	1,554	0,005
1	2,159	0,309	0,004
2	2,673	0,531	0,004
3	5,349	0,312	0,002
4	0,562	0,474	0,003

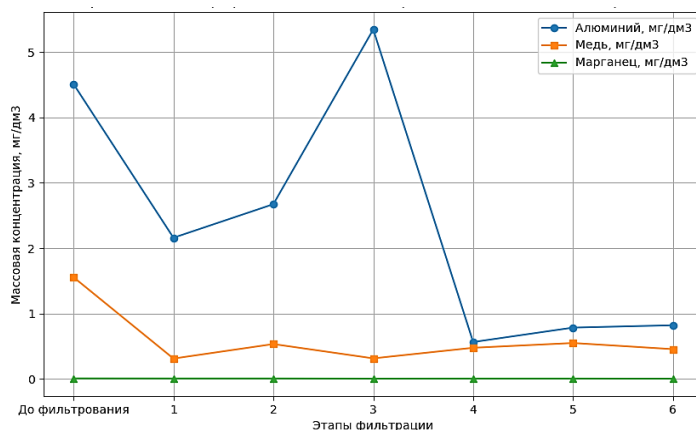


Рис. 4. Сравнительный график массовых концентраций алюминия, меди и марганца

На графике показаны массовые концентрации алюминия, меди и марганца на различных этапах фильтрации. Синие кружки представляют концентрацию алюминия, зеленые квадраты – меди, а красные треугольники – марганца.

График, отражающий динамику концентраций ионов алюминия, меди и марганца на различных этапах фильтрации, позволяет проследить эффективность работы сорбента и выявить особенности поведения каждого элемента в процессе очистки.

До начала фильтрации наблюдается наибольшее содержание алюминия – 4.512 мг/дм^3 , что значительно превышает концентрации меди (1.554 мг/дм^3) и марганца (0.005 мг/дм^3). Это указывает на доминирующее присутствие алюминия в исходной загрязненной воде.

На первом этапе фильтрации концентрация алюминия снижается до 2.159 мг/дм^3 , что свидетельствует о частичном удалении. Медь также демонстрирует заметное снижение – до 0.309 мг/дм^3 . Концентрация марганца остается практически неизменной (0.004 мг/дм^3), что может указывать на слабое взаимодействие с сорбентом на данном этапе.

На втором этапе наблюдается незначительное увеличение концентрации алюминия до 2.673 мг/дм^3 и меди до 0.531 мг/дм^3 , что может быть связано с десорбцией или перераспределением ионов в системе. Концентрация марганца остается стабильной.

Третий этап характеризуется резким ростом содержания алюминия до 5.349 мг/дм^3 , что, вероятно, связано с насыщением сорбента или его частичной деградацией. Концентрации меди и марганца при этом остаются на уровне 0.312 мг/дм^3 и 0.002 мг/дм^3 соответственно.

На четвертом этапе происходит значительное снижение концентрации всех трех элементов: алюминий – до 0.562 мг/дм^3 , медь – до 0.474 мг/дм^3 , марганец – до 0.003 мг/дм^3 . Это может свидетельствовать о восстановлении сорбционной активности материала или изменении условий фильтрации.

Вывод. Полученные данные демонстрируют, что сорбент проявляет наибольшую эффективность на первом и четвертом этапах фильтрации. Алюминий, как наиболее подвижный элемент, показывает наибольшие колебания концентрации, в то время как марганец остается на низком уровне на протяжении всего процесса. Это подчеркивает необходимость дальнейшей оптимизации условий фильтрации и структуры

сорбента для повышения стабильности и селективности удаления различных ионов.

Список литературы

1. Syaole C., Kely C., Inhao. Properties, Applications And Methods Of Nanosilver Preparation // International Students' Scientific Newsletter. – 2018. – No. 6.
2. Radzhabov U.R., Shuhrazoda M., Yermamodova S.G., Kozizonov A.U. Coordination compound of silver (I) with metrotazil // Inorganic Chemistry Journal, Abuali Ibn Sino Tadjik State Medical University. – 2018. – Vol. 61. – No. 2. – P. 176-180.
3. Sabad-e-Gul S., Waheed S., Ahmad A., Khan S.M., Hussain M., Jamil T., Zuber M. Synthesis, characterization and permeation performance of cellulose acetate/polyethylene glycol-600 membranes loaded with silver particles for ultra low pressure reverse osmosis // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. – 2015. – Vol. 57. – P. 129-138.
4. Nannelli K.G., Smith J.A., Smith M.U., Sami A. A new method of application of colloidal silver in ceramic water filters // World Environmental and Water Resources Engineering Congress, West Palm Beach, Florida, USA. – 2016.
5. El-Din L.A.N., El-Gendi A., Ismail N., Abed K.A., Ahmed A.I. Evaluation of cellulose acetate membrane with carbon nanotubes additives // J. Ind. Eng. Chem. – 2015. – Vol. 26. – P. 259-264.
6. Sadieva K.R., Sharshenalieva G.A., Iskakova A.A., Dzhumabekova G.B., Baltabayeva D.G. Absorbed intestinal research with carbon nanotubes, provided by vapor method on the installation CN-CVD-100 // Mechanics and Technologies. – 2017. – № 4. – P. 53-58.
7. Praveena S.M., Aris A.Z. Application of low-cost materials coated with silver nanoparticles as water filter in Escherichia coli removal // Water Qual. Expo. Health. – 2015. – Vol. 7. – P. 617-625.
8. Lin S., Chen L., Huang L., Cao S., Luo X., Liu K. Novel antimicrobial chitosan–cellulose composite films bioconjugated with silver nanoparticles // Ind. Crops Prod. – 2015. – Vol. 70. – P. 395-403.
9. Tikhonov N.I. et al. EPR-issledovanie formirovaniya serebrosoderzhashchikh nanokompositov pri termolize soli poliakrilonitrila [EPR study of formation of silver-containing nanocomposites during thermolysis of polyacrylonitrile salt] // High Molecular Compounds. Series B. – 2021. – Vol. 63. – № 2. – P. 152-158. [in Russian].
10. RF Patent No.2502680. Sposob ochistki vody i ustroystvo dlya ego osushchestvleniya. – Primenenie uglorodnykh nanotrubok i grafenov v fil'truyushchikh materialakh [Method of water purification and device for its implementation. – Application of carbon nanotubes and graphene in filtering materials]. – [?]. [in Russian].
11. Aistova A.A., Gol'neva P.A., Kon'kova T.V., Stoyanova A.D. Issledovanie uglorodnykh nanomaterialov dlya ochistki stochnykh vod ot organicheskikh krasiteley [Study of carbon nanomaterials for wastewater treatment from organic dyes] // Advances in Chemistry and Chemical Technology. – 2021. – Vol. 35. – No. 6. – P. 7-10. [in Russian].
12. Thesis TPU-2024-40. – [Electronic resource]. – Access mode: <https://appliedresearch.ru/ru/article/view?id=12139>.

Исследования выполнены в рамках проекта BR21882415 «Разработка технологии безопасной утилизации сточных вод для полива кормовых культур и древесных насаждений в условиях дефицита воды в Кызылординской области», профинансированного Комитетом науки МНВО РК.

Материал поступил в редакцию 27.08.25, принят 20.09.25.

Х.Р. Садиева¹, Ш.М. Умбетова², Д.Ж. Ниязова², М.С. Зарбалиев³, М.Б. Көпен²

¹М.Х. Дулати атындағы Тараз университеті, Тараз қ., Қазақстан

²Қорқыт Ата атындағы Қызылорда университеті, Қызылорда қ., Қазақстан

³Әзербайжан сәулет-құрылыс университеті, Баку қ., Әзербайжан Республикасы

**Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ ЖӘНЕ Al³⁺ ИОНДАРЫН ЛАСТАНҒАН СУЛАРДАН
ЖОЮҒА АРНАЛҒАН ПОЛИМЕРЛІ КӨМІРТЕКТІ КҮМІСҚҰРАМДЫ
НАНОСОРБЕНТТЕРДІ СИНТЕЗДЕУ**

Аңдатпа. Мақалада күміс иондарының бактерицидтік қасиеттері қарастырылып, осы тақырып бойынша әдеби шолу ұсынылған. Эксперимент барысында күміс иондары ерітіндісінің жұмыртқа қабығы ұнтағымен әрекеттесуі арқылы полимерлі көміртекті күмісқұрамды наносорбенттер синтезделді. Алынған сорбенттер ауыр металл иондарынан (Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ және Al³⁺) қалалық ағын суларды тазартуға қолданылды. Зертханалық сынақтар олардың жоғары сорбциялық қабілетін, агрессивті ортаға төзімділігін және бірнеше рет қолдануға болатынын растады.

Тірек сөздер: көміртекті нанотүтікшелер, күмісқұрамды наносорбенттер, ағын сулар, металл иондары, су тазарту, полимерлі материалдар.

Kh.R. Sadiyeva¹, Sh.M. Umbetova², D.Zh. Niyazova², M.S. Zarbaliev³, M.B. Kopen²

¹M.Kh. Dulaty Taraz University, Taraz, Kazakhstan

²Korkyt Ata Kyzylorda University, Kyzylorda, Kazakhstan

³Azerbaijan University of Architecture and Construction, Baku, Republic of Azerbaijan

**SYNTHESIS OF POLYMERIC CARBON-BASED SILVER-CONTAINING NANOSORBENTS FOR
THE REMOVAL OF Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ AND Al³⁺ IONS FROM CONTAMINATED WATER**

Abstract. This article discusses the bactericidal properties of silver ions and provides a literature review on the topic. During the experiment, polymeric carbon-based silver-containing nanosorbents were synthesized by reacting a silver ion solution with eggshell powder. The resulting sorbents were used to treat municipal wastewater contaminated with heavy metal ions (Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, and Al³⁺). Laboratory tests confirmed their high sorption capacity, resistance to aggressive environments, and reusability.

Keywords: carbon nanotubes, silver-containing nanosorbents, wastewater, metal ions, water purification, polymeric materials.