

Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университеті

ӘОЖ: 544.7

Қолжазба құқығында

ТҰРҒАНБАЙ СЕЙТЖАН

Гидрофобты бөлшектердің гидродисперсиясын тұрақтандыру

6D074000 – Наноматериалдар және нанотехнология (салалар бойынша)

Философия докторы (PhD)
ғылыми дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми жетекшілері
химия ғылымдарының докторы,
профессор
Айдарова Сәуле Байлярқызы

Энергетика және Фазаралық
зерттеулер институтының PhD,
профессоры Либери Лигери
(Италия)

Ғылыми кеңесшісі
химия ғылымдарының докторы,
профессор
Қ.Б. Мусабеков

Қазақстан Республикасы
Алматы, 2013

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР	4
АНЫҚТАМАЛАР	5
БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР	6
КІРІСПЕ	7
1 ӘДЕБИ ШОЛУ	12
1.1 Элементарлы күкіртті зерттеу нысаны ретінде қарастыру	12
1.2 Күкірттің тауарлы формасы	14
1.3 Күкірттің препаративті формалары және ауылшаруашылықта қолданылуы	16
1.4 Күкірт нанобөлшектерін алудың қазіргі кездегі әдістері	21
1.4.1 Нанодисперсті күкірт ұнтағын алу әдісі	22
1.4.2 Гидрофильденген күкірттің нанобөлшектерін өндіру	23
1.5 Нанобөлшектерді алу тәсілдері	26
1.6 БАЗ-СЕП композицияларының коллоидты-химиялық қасиеттері	29
1.7 Беттік-активті заттар, суда ерігіш полиэлектролиттер және олардың композицияларының нанобөлшектердің агрегаттық тұрақтылығына әсері.....	35
2 ЭКСПЕРИМЕНТТІК БӨЛІМ	39
2.1 Зерттеу нысандары	39
2.1.1 Түйіршікті күкірт	39
2.1.2 Беттік-активті заттар мен суда ерігіш полиэлектролиттер	39
2.2 Зерттеу әдістері	41
2.2.1 Күкіртті ұнтақтау әдістемесі	41
2.2.2 Гидросуспензиядағы күкірт бөлшектерінің дисперстілігін анықтау	42
2.2.3 Фигуровскийдің таразысы арқылы седиментациялық анализ жүргізу	42
2.2.4 Беттік керілуді анықтау әдістемесі (Вильгельми әдісі) және қатты беттегі адсорбцияны анықтау	44
2.2.5 Жұғу бұрышын анықтау әдістемесі	46
2.2.6 Электрокинетикалық потенциалды электрофорез әдісімен анықтау	47
2.2.7 ИК-спектроскопия және электронды микроскопиялық түсірілімдер	47
3 АЛЫНҒАН НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ	49
3.1 Түйіршікті күкіртті диспергілеудің тиімді әдісін анықтау	49
3.1.1 Беттік-активті заттардың беттік керілуін анықтау	51
3.1.2 БАЗ-дың күкірт бөлшектерінің бетіне жұғуын, және адгезиясын анықтау	53
3.1.3 БАЗ концентрациясының күкірт нанобөлшектерінің өлшеміне әсері	57
3.1.4 БАЗ-дың қатты фазаға адсорбциялану	

ерекшеліктері	59
3.1.5 БАЗ қатысында алынған күкірттің гидросуспензияларының тұрақтылығын анықтау	66
3.2 Күкірт нанобөлшектерінің XRD and СЭМ анализдері	67
3.3 Күкірттің судағы суспензиясының тұрақтылығына суда ерігіш полиэлектролиттер (СЕП) әсері	69
3.4 Беттік-активті заттар мен суда ерігіш полиэлектролиттер композицияларының коллоидтық-химиялық қасиеттері	76
3.5 БАЗ/СЕП және БАЗ/СЕП/диатомит композициясының күкірт нанобөлшектерінің өлшемі мен тұрақтылығына әсері	84
3.6 Күкірттің нанобөлшектерінің биологиялық эффективтілігі	91
3.3.1 Асыл күкірт препаратының түрлі ауыл шаруашылығы дақылдары мен жеміс-жидектердің аурулары мен зиянкестеріне қарсы биологиялық және шаруашылық эффективтілігін анықтау	91
ҚОРЫТЫНДЫ	94
ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	96
ҚОСЫМШАЛАР	104

КІРІСПЕ

Жұмыстың өзектілігі. Көмірсутекті шикізаттар өндірісінің маңызды бір саласы, мұнай-газды өңдеу барысында қосымша өнім ретінде шығатын күкіртті терең өңдеу мен пайдаланудың қазіргі заманға сай жаңа жолдарын қарастыру өзекті мәселелердің бірі болып отыр. Жоғары күкіртті мұнайдың ең ірі кен орындары шоғырланған Батыс Қазақстан аймақтарында мұнай өндіру мен өңдеудің қарқынды дамуы нәтижесінде миллиондаған тонна күкірт – күкіртті сутектер, меркаптандар және басқа да күкіртті қосылыстар ретінде жинақталуда әрі оның мөлшері күнделікті артуда.

Қазіргі уақытта Батыс Қазақстанда күкірт өндірісі оның сұранысынан біршама артық болып тұр, осы ауданның климаттық жағдайына (температураның күрт өзгеруі, жел т.б.) байланысты, уақыт өткен сайын үлкен территориялардың күкіртпен ластануы жүруде, бұл тек қана Батыс Қазақстанда ғана емес, бүкіл әлемдік деңгейде экологиялық мәселелерді туғызуда. Сондықтан қазіргі таңда мұнай-газ өндірісі кезінде шығатын күкіртті ұзақ уақытқа консервациялау мен ауыл шаруашылығында, медицинада, ветеринарияда пайдаланудың жаңа рационалды жолдарын қарастыру маңызды мәселелердің бірі болып табылады.

Ғылыми зерттеулердің қазіргі заманғы жетістігі интердисциплинарлық саладағы жаңа бағыттардың бірі – физикалық және коллоидты-химиялық әдістер негізіндегі наноматериалдар мен нанотехнологияның дамуына тікелей байланысты. Бұл полифункционалды эффективті қасиетке ие нанодисперсті материалдарды өңдеу мен күкіртті тиімді пайдалану жолдарын табуда маңызды бағыттардың бірі болып табылады.

Сондықтан мұнай-газды өңдеу барысында шығатын қосымша өнім түйіршікті күкірттен жоғары фунгицидтік және бактерицидтік қасиетке ие, күкірттің нанобөлшектерін алумен суспензияларын агрегатты тұрақтандырудың ғылыми негіздемесін жасау, наноматериалдарды синтездеудің өзекті және перспективті бағыттарының бірі болып саналады.

Тақырыптың зерттелу деңгейі

Жоғары дисперсті күкіртті синтездеудің механикалық, физикалық және химиялық әдістерге негізделген әртүрлі жолдары белгілі, бұл әдістер агрегативті және седиментациялық тұрақсыз полидисперсті күкірттің гидросуспензияларының алынуымен ерекшеленеді.

Күкірттің нанобөлшектерін синтездеу және күкірттің гидросуспензияларын қолдану жұмыстарымен Германия, Қытай, Үнді, ТМД елдері бойынша Ресей, Өзбекстан мемлекеттеріндегі аса танымал ғылыми орталықтар айналысады. Күкіртті зерттеуде қажырлы еңбек сіңірген Samrat Roy Choudhury, Rajib Ghosh сияқты Үнді коллоидты химия мектебінің ғалымдары, күкірттің нанобөлшектерін тиосульфат натрийды әр түрлі бейорганикалық және органикалық қышқылдармен әрекеттестіру арқылы күкірттің нанобөлшектерін алған. Ал Қытай ғалымдары кері эмульция әдісін қолдана отырып, полисульфид натрийдан гидрохлорит қышқылының қатысында су/мұнай ортада күкірттің 100-200 нм аралығындағы нанобөлшектерін алғаны жайлы Yiming Guo

еңбектерінде жарияланған. Бірақ бұл әдістер күрделі әрі қосымша реагенттердің көп қолданылуы, синтез барысында адам денсаулығына зиянды күкіртті сутек газдарының шығуы сияқты қасиеттері, көрсетілген әдістерді қолдану аймағын шектейді. Ғылыми әдебиеттерге талдау жасау гидрофобты беттерді модификациялау мен гидрофобты күкірт бөлшектерін тұрақтандыруда беттік-активті заттарды, суда ерігіш полиэлектролиттерді және олардың поликомплексдерін қолдану тиімді екендігін көрсетті.

Жоғарыдағы жұмыстармен салыстырғанда, бұл жұмыста түйіршікті күкіртті ультра дыбысты диспергілеу арқылы, беттік-активті заттарды (БАЗ), суда ерігіш анионды, катионды полиэлектролиттерді (СЕП), минералды қоспаларды (диатомит) және олардың композицияларын қолдана отырып, нанодисперсті күкірт бөлшектерін алу және олардың гидросуспензиясын тұрақтандыру зерттелген.

Зерттеу тақырыбының ғылыми зерттеу жұмыстарының жоспарымен байланысы. Жұмыс Қ.И. Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университетінің ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарына сәйкес Қазақстан Республикасының Білім және Ғылым министрлігінің іргелі зерттеулер бағдарламасы: 120 «Ғылыми зерттеуді гранттық қаржыландыру» «Метастабилды полифункционалды нанодисперсті материалдардың коллоидты-химиялық қасиеттерін болжаудың ғылыми принциптерін жасау» (2012-2014ж) және «Ғылым қоры» АҚ ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарына сәйкес «Мұнай-газ шикі заттарын өңдеу барысында шығатын қосымша өнім күкірттен өсімдік ауруларына қарсы қолданылатын коллоидтық күкірттің жоғары дисперсті жұқтырғыш ұнтағын алу тәсілі», (2008-2011ж) бойынша орындалған.

Зерттеудің мақсаты мен міндеттері. Зерттеудің мақсаты мұнай-газ өнімдерін өңдеу кезінде шығатын қосымша өнім түйіршікті күкірттен – күкірттің гидрофобты нанобөлшектерін синтездеу жолымен жаңа наноматериалдар алу болып табылады.

Алға қойылған мақсатқа байланысты келесі міндеттерді шешу көзделді:

- Түйіршікті күкіртті диспергілеудің тиімді тәсілін анықтау және гидрофобты күкірттің нанобөлшектерін алу ;

- Гидрофобты күкірттің нанобөлшектерінің гидродисперсиясын Беттік-активті заттардың (БАЗ), суда ерігіш полиэлектролиттердің (СЕП), минералды қоспалардың және олардың композицияларының қатысында тұрақтандыру;

- БАЗ, СЕП және олардың композицияларының судағы ерітіндісінің су/ауа бөліну шекарасындағы беттік керілуге әсерін зерттеу;

- Модификаторлардың гидрофобты күкірттің нанобөлшектерінің бетіндегі адсорбциясын анықтау;

- Әр түрлі реагенттермен күкірттің бетін модификациялау және жұғу жұмысын анықтау;

- Алынған өнімдердің құрлысы мен қасиеттерін қазіргі заманғы физико-химиялық әдістермен (Седиментометр-тензиометр СТ-СВ-2, Bettersize-2000, тензиометр DCAT-21, гониометр-DropShape, сканерлеуші электронды микроскоп-Auriga cross-beam, ИҚ-спектрлер «Avator 370-Csl») зерттеу;

- Синтезделген нанодисперсті күкірттің гидросуспензиясының

биологиялық эффективтілігін анықтау.

Зерттеу нысаны. «Теңізшевройл» ЖШС кәсіпорнының мұнай өнімдерін өңдеу барысында қосымша өнім ретінде өндірілетін түйіршікті күкірт, ионды және ионсыз Беттік-активті заттар – SDBS (Unilever Research Laboratory Port Sunlight, Birkenhead, England), СТАВ, TX-100 (Schuchardt, ФГР), суда ерігіш полиэлектролиттер – NaКМЦ, (Unilever Research Laboratory Port Sunlight, Birkenhead, England), ПДМДААХ (маркасы – ВПК-402, ЗАО «Каустик», Россия)

Зерттеу әдістері: Седиментометр-тензиометр СТ-СВ-2, Bettersize-2000, Surface tensiometr DCAT-21, гониометр-DropShape, сканерлеуші электронды микроскоп-Auriga cross-beam, ИК-спектроскопия, планетарлы мелница Fritch Pulverisette - PM400, ультра дыбысты диспергатор KQ-600GKDV.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы

1. Алғаш рет нанодисперсті күкірттің гидрофобты бетін модификациялау және күкірттің нанобөлшектерін алудың ғылыми-негіздемесі, физико-химиялық әдістермен жүйелі түрде зерттелді.

2. Алғаш рет түйіршікті күкіртті диспергілеудің тиімді тәсілі таңдап алынып, бөлшектердің өлшемдері laser size analysis (LSA) әдісімен анықталды.

3. Алғаш рет беттік-активті заттардың (SDBS, СТАВ, TX-100) суда ерігіш полиэлектролиттердің (NaКМЦ, ПДМДААХ) және олардың композицияларының күкірт бөлшектерінің бетіне жұғуы, адгезия жұмысы және адсорбциясы анықталды.

4. Алғаш рет беттік-активті заттармен (SDBS, СТАВ, TX-100) суда ерігіш полиэлектролиттердің композицияларының су/ауа шекарасындағы беттік керілуге әсері зерттеліп, алынған изотерма негізінде адсорбцияның Γ_{max} мәні анықталды.

5. Алғаш рет нанодисперсті күкірттің сулы суспензиясының фунгицидтік, бактерицидтік қасиеттері зерттеліп, ауыл шаруашылығында қолдану үшін инновациялық патент және сынақ акттерімен расталды.

Жұмыстың теориялық құндылығы мен практикалық маңызы

Зерттеу нәтижесінде алынған мәліметтер коллоидтық-химиядағы нанодисперсті бөлшектерді алу тәсілдері, наносуспензияларды тұрақтандыру және олардың физико-химиялық қасиеттері туралы ілімді әрі қарай дамытуға көмектеседі.

Ұсынылған ғылыми зерттеуді жүргізу барысында жасалған жаңа күкірттің нанодисперсті бөлшектерін алуда қолданылған шикізаттар, негізінен, мұнай өндірісінідегі жинақталған күкіртті қолданысқа жаратуда таптырмас тәсіл. Бұл Қазақстан Республикасының коллоидты күкіртті импортына тәуелділігін жоюға мүмкіндік береді.

Осы препараттар ауылшаруашылығында өсімдіктер зиянкестерімен күресуде қолданылатын болады.

Коллоидты күкірт негізінде алынған «Асыл күкірт» препараты фунгицидтік, бактерицидтік, вирулицидтік препарат ретінде қолданылу үшін Қазақстан Республикасы Ауылшаруашылығы министрлігінің сынақты тіркеу бағдарламасына енген. Бұл сынақтар Қазақ өсімдіктерді қорғау және карантин ҒЗИЖШС («ҚазӨҚКҒЗИ» ЖШС), ҚР АШМ «Қазақ мақта шаруашылығы

ғылыми-зерттеу институты» ЖШС («ҚМҒЗИ» ЖШС), ҚР АШМ «Қазақ картоп және көкөніс шаруашылығы ғылыми-зерттеу институты» жауапкершілігі шектеулі серіктестік («ҚазККҒЗИ» ЖШС) қатарлы ғылыми зерттеу орталықтарында зерттеуден өткізілді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар

- БАЗ, СЕП және олардың композицияларының су/ауа бөліну шекарасындағы беттік активтілік пен адсорбция арасындағы байланысына әсері мен олардың күкірттің нанобөлшектерінің бетін гидрофилиздеу қасиетін зерттеу, адгезия және когезия жұмыстарын анықтау арқылы модификациялау эффективтілігін болжау;

- БАЗ, СЕП және олардың композицияларының күкірттің нанобөлшектері бетіндегі адсорбция изотермасы; нанодисперсті күкірттің сулы суспензиясының фунгицидтік, бактерицидтік қасиеттері, ауыл шаруашылығында қолдану үшін инновациялық патент және сынақ актілерімен растау.

- Күкірттің нанобөлшектерінің құрлысы мен қасиеттерін қазіргі заманғы физико-химиялық әдістермен (Седиментометр-тензиометр СТ-СВ-2, Bettersize-2000, Surface tensiometr DCAT-21, гониометр-DropShape, сканерлеуші электронды микроскоп-Auriga cross-beam) зерттеу;

- БАЗ, СЕП және олардың композицияларының сулы ерітінділерінің су/ауа бөліну шекарасындағы беттік активтілік пен адсорбция арасындағы байланысты, олардың гидрофобты күкірттің бетін гидрофилизациялау, модификациялау қасиетін зерттеу.

Жұмыстың талқылануы. Диссертациялық жұмыстың материалдары «European colloid and Interface Society» атты халықаралық ғылыми техникалық конференцияда (Берлин, 2011); “Colloids and Nanotechnology in Industry» атты I және II халықаралық ғылыми техникалық конференцияда (Алматы, 2010, 2012); Халықаралық Студентер мен жас ғалымдардың «Ғылым әлемі» атты конференцияда (Алматы, 2011, 2013); “Chemical Engineering and advanced Materials” (ICCEAM 2013) (ГуанЧжоу, КХР) халықаралық конференцияларында талқыланды.

Ізденушінің қосқан үлесі. Зерттеу нысандарын таңдау, қойылған мақсатты іс жүзінде орындау және негізгі ғылыми қорытындылар диссертанттың жан-жақты көлемді тәжірибелік материалдары негізінде жасалды. Барлық алынған нәтижелерді өңдеу, баспа бетіне шығару жұмыстарына диссертант тікелей өз үлесін қосты.

Патенттік іздеу. Тақырып бойынша «Өсімдік ауруларына қарсы қолданылатын коллоидтық күкірттің жоғары дисперсті жұқтырғыш ұнтағын алу тәсілі» атты инновациялық патент алынды. Ғылыми-техникалық талдау және патенттік әдебиеттер диссертациялық шолуда келтірілген, сілтемелері пайдаланылған әдебиеттер тізімінде берілген.

Мақалалар. 12 ғылыми жұмыс баспадан шығарылды, Scopus базасына кіретін импакт-факторлы журналға 2 мақала, ҚР Білім-ғылым министрлігі комитетінің бекітілуімен ұсынылған журналдарға 3 мақала, қалған жұмыстар Халықаралық ғылыми конференциялардың, съездердің және симпозиумдардың материалдарында баяндама және тезис түрінде жарияланды

Негзгі нәтижелер

1. Түйіршікті күкірттің перспективті жаңа түрі – күкірттің гидрофилді нанобөлшектерін алудың экономикалық тиімді әрі іс жүзінде пайдалануға оңтайлы жағдайлары анықталды. Түйіршікті күкіртті БАЗ-дар – SDBS (1.05 mM), СТАВ (1 mM), ТХ-100 (0.1 mM) қатысында ұнтақтау арқылы түйіршікті күкірттен өлшемдері 1300-1600 нм болатын, күкірттің гидрофилді нанобөлшектерін алу мүмкіндігі анықталды.

2. Диспергіленген күкірттің тұрақты гидронаносуспензиясын дайындау үшін осы жүйенің тұрақтылығына БАЗ-дар (SDBS, СТАВ, ТХ-100), суда еритін полиэлектролиттер (NaКМЦ, ПДМДААХ) және олардың композицияларының әсері зерттелді. Аталған заттардың күкірттің гидронаносуспензиясын тұрақтандырушы оңтайлы концентрациялары (SDBS-1.05 mM; СТАВ-1 mM; ТХ-100-0.1 mM; NaКМЦ-0,01%; ПДМДААХ- 0.01%) анықталды.

3. БАЗ-дар мен СЕП-тердің және олардың композицияларының күкірттің гидронаносуспензиясының тұрақтылығына әсер ету механизмін анықтау мақсатында олардың күкірттің нанобөлшектерінің бетіндегі адсорбциясы мен жұғу бұрыштары, бөлшектердің электркинетикалық және адсорбцияланған заттардың ИҚ-спектрлері алынды. Адсорбцияланған БАЗ-дар мен СЕП-тер күкірттің нанобөлшектері бетінің ζ -потенциалын едәуір өзгертіп, оның гидрофилдігін біршама арттыратындығы анықталды. ИҚС-тар адсорбцияланған БАЗ-дар мен СЕП-тер күкірттің бетіне өздерінің функционал топтары арқылы байланысатынын көрсетті.

4. БАЗ-СЕП поликомплекстерінің (SDBS- ПДМДААХ; СТАВ- NaКМЦ; ТХ-100- NaКМЦ) физика-химиялық қасиеттері анықталып, олардың күкірт бөлшектерінің өлшеміне әсері зерттелді. Келтірілген комплекстер күкірт бөлшектерінің БАЗ-дің концентрациясының жайлап артуымен кішірейетінін, Полимер/БАЗ композициясыны МТКК на жақындағанда күкірт бөлшектерінің өлшемдері ең кіші болатынын яғни ТХ-100-NaКМЦ, SDBS-ПДМДААХ, СТАВ-NaКМЦ үшін 0,035; 0,04; 0,05 mM концентрацияларда, күкірттің нанобөлшектерінің өлшемдері жеке-жеке 900, 1050, 1150 нм болатыны анықталды.

5. Алғашқы рет БАЗ-СЕП композициясы қатысында модификацияланған күкірттің бөлшектерінің өлшемдері мен суспензияларының тұрақтылығына минералды қоспа диатомиттің әсері зерттеліп, диатомитті 15 %-ке дейін қосқанда күкірттің 400-600 нм аралығындағы нанобөлшектері алынды. Сонымен қатар суспензиялары алғашқы 5 минут ішінде 5 % - ті ғана тұнатындығын, қалған 95 %- ті 3-4 тәулік бойы тұрақтылығын сақтайтындығы анықталды.

6. Күкірттің гидронаносуспензияларының өсімдік ауыруларына қарсы биологиялық эффективтілігі бірнеше институттарда зерртеуден өтіп, арнайы сынақ актілері арқылы расталды және 1 инновациялық патент алынды.

Жұмыстың құрылымы мен көлемі. Диссертацияның жалпы көлемі 143 бет. Жұмыс кіріспеден, әдеби шолудан, эксперименттік бөлімнен, алынған нәтижелер және оларды талдаудан, қорытындыдан және қосымшалардан тұрады. Онда 121 пайдаланылған әдебиеттер тізімі, 57 сурет және 3 кесте бар.